ZUM EINFLUSS VON ELEKTRONENAKZEPTOREN AUF DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT DES PHTHALOCYANINS

Teil 2: Dotierung polymorpher Formen, metallhaltiger und substituierter Phthalocyanine; Überblick über Phthalocyanine

H.-J. Uth* und D. Wöhrle**

* Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Thielallee 63-67, D-1000 Berlin-West 33

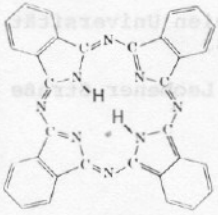
** Fachbereich 3 der Universität Bremen, Leobener Straße NW2, D-2800 Bremen 33

Nachdem im Teil 1[1] über die Dotierung von β-Phthalocyanin berichtet wurde, stehen in der vorliegenden Arbeit Ergebnisse der Dotierung verschiedener polymorpher Formen, metallhaltiger und substituierter Phthalocyanine im Vordergrund. Damit soll versucht werden, den Einfluß intermolekularer und intramolekularer Variationen am gewählten Phthalocyaninsystem auf die elektrischen Eigenschaften bei der Dotierung zu erfassen. Zum Verständnis für das im Teil 1 und 2 behandelte Phthalocyanin werden zunächst grundsätzliche Aussagen über Aufbau, Synthese und Verhalten dieses Systems gebracht.

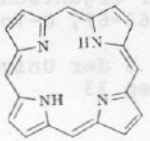
1. Überblick über Phthalocyanine

Das metallfreie Phthalocyanin (PcH_2, 1) und die durch Ersatz der Wasserstoffatome im Chelatring zugänglichen metallhaltigen Phthalocyanine (z.B. Pc Cu, 2) sind wegen ihrer vielfältigen Eigenschaften Gegenstand zahlreicher theoretischer, synthetischer und praxisbezogener Untersuchungen (s. Zusammenfassung [2-9]). Die ersten Arbeiten, bei denen Phthalocyanine (Pc) als Nebenprodukte zufällig synthetisiert wurden, gehen auf den Anfang dieses Jahrhunderts zurück. Gezielte Arbeiten zur Synthese und Strukturuntersuchungen sind besonders das Verdienst der Arbeitsgruppen um Linstead und Robertson in den 30er Jahren.

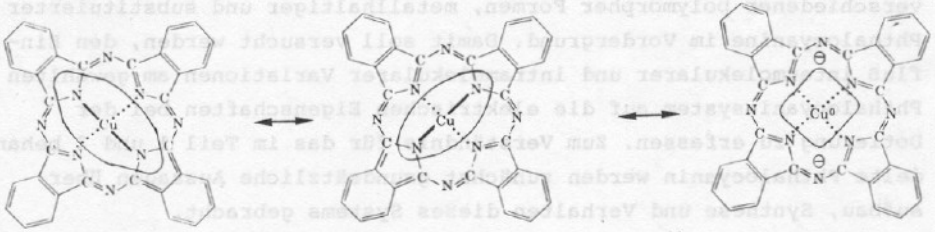
Strukturell ist das Pc-System dem Porphin-System 3 (Bestandteil des Häms im Hämoglobin, Myoglobin) vergleichbar und entsprechend als Tetrabenzotetraazaporphin zu bezeichnen. Am Beispiel des planaren PcCu (2) wird klar, daß ein Resonanzsystem zwischen verschiedenen Grenzstrukturen betrachtet werden kann. Den beiden gleichwertigen Resonanzstrukturen 2a und 2b liegt jeweils ein 18 gliedriges 18 π-System zugrunde. Genauer muß aus Bindungslängen nach Röntgenstruktur analysen und aus magnetischen Messungen ein innerer 16 gliedriger dianionischer Ring mit 18 π-Elektronen entsprechend 2c in Betracht gezogen werden.



1 (PcH_2)



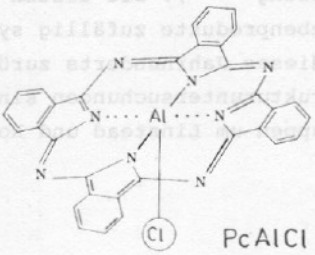
3



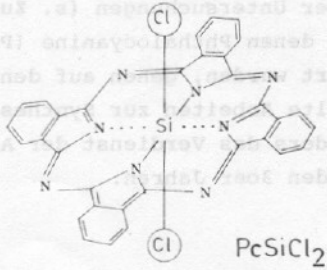
2a 2b 2c

(PcCu)

Das Pc kann nicht nur Ligandsystem für zweiwertige Metalle (z.B. 2), sondern auch für einwertige (z.B. Dilithiumphthalocyanin), dreiwertige (z.B. PcAlCl) und vierwertige (z.B. $PcSiCl_2$) Metalle und höherwertige Metalle sein.



PcAlCl



$PcSiCl_2$

Das Pc-System stellt eine meist eben gebaute Scheibe dar. Entsprechend der Hückel-Regel ist aromatischer Charakter zu erwarten und wird z.B. durch die hohe magnetische Anisotropie von der physikalisch-chemischen und das Vermögen zu S_E-Reaktionen von der synthetischen Seite her bestätigt.

Kristallaufbau

Von den unsubstituierten metallfreien und metallhaltigen Pc existieren mehrere polymorphe Formen (Tab. 1). Gesichert ist die Existenz der α- und β- Modifikation. Die metastabile α- Modifikation wird z. B. durch Lösen von 1 oder 2 in Schwefelsäure /(Konz.>68%) und Ausfällen durch Eingießen in Wasser oder Sublimation im Ultrahochvakuum erhalten. Die thermodynamisch stabile β-Form von 1 oder 2 läßt sich durch Sublimation bei 450°C und o,1 Torr, durch thermische Umwandlung (~240°C) oder Umkristallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln gewinnen. Die verschiedenen Modifikationen des Pc zeigen unterschiedliche physikalische Eigenschaften (z.B. elektrische Leitfähigkeit). Der Unterschied zwischen den beiden Hauptformen α und β liegt in der verschiedenen Kristallpackung.

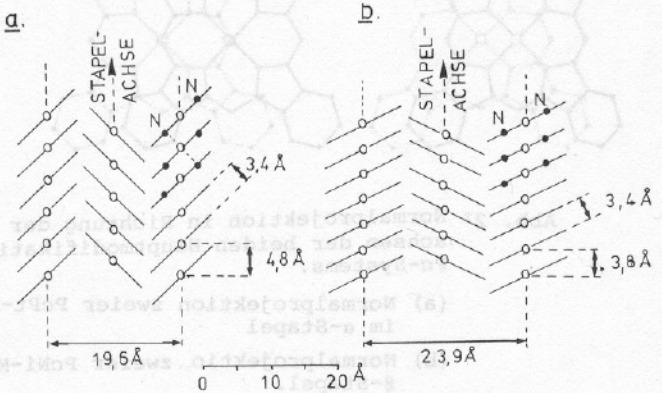


Abb. 1: Schnitt durch den Stapel der beiden Hauptmodifikationen des Pc-Systems.
(a) Schnitt durch den α-Stapel des PcPt.
(b) Schnitt durch den β-Stapel des PcCu

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch den α-Stapel des Pc-Platinkomplexes und den β-Stapel von Pc-Kupferkomplex. Die α-Modifikation stellt die dichteste Packungsmöglichkeit dar; so enthält die Einheitszelle 6 Moleküle, und der Abstand in bezug auf die Stapelachsen

beträgt 3,81 Å, während bei der β-Modifikation die Ausbildung eines oktaedrisch koordinierten Zentralatoms als treibende Kraft angesehen werden muß. Die β-Modifikation enthält zwei Moleküle pro Einheitszelle, und der Abstand in bezug auf die Stapelachsen beträgt4,81 Å. Abb. 2 zeigt die Projektion in Richtung auf die Stapelachsen von Abb. 1. Bei der β-Modifikaiton kommt jedes Zentralatom in einem symmetrischen Oktaeder von 6 Isoindolenin N-Atomen zu liegen. Die α-Modifikation zeigt die dichteste Packung in bezug auf die Zentralatome. Die β-Modifikation kristallisiert in langen Nadeln;die α-Modifikation ist mikrokristallin, was für färbetechnische Zwecke günstiger ist. Das Fixieren der thermodynamisch instabilen α-Form gelingt durch Substitution peripherer Wasserstoffe durch voluminöse Reste, etwa Chlor[13,15]. Diese provozieren die dichteste Packung. Bei der β-Form wäre die Abstoßung der Chloratome zu stark.

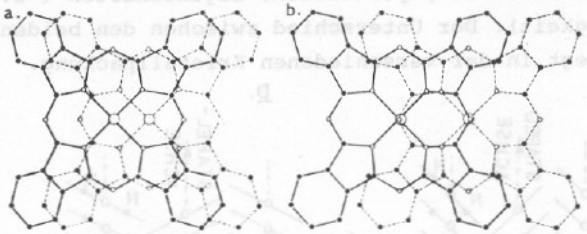


Abb. 2: Normalprojektion in Richtung der Stapelachsen der beiden Hauptmodifikationen des Pc-Systems.

(a) Normalprojektion zweier PcPt-Moleküle im α-Stapel

(b) Normalprojektio zweier PcNi-Moleküle im β-Stapel.

Als Methoden der Modifikationskontrolle kommen spektroskopische Methoden wie IR-Aufnahmen in Nujol, Röntgengoniometeraufnahmen und ESR-Aufnahmen infrage. IR-Aufnahmen in Nujol sind bei bekannten Pc eine einfache und schnelle Methode. Besondere Beachtung wird der Bande bei 783 cm^{-1} geschenkt, die für das Vorhandensein der β-Modifikation typisch ist, und bei der α-Modifikation gänzlich fehlt[16].

Röntgengoniometeraufnahmen sind sehr zuverlässig und genau. Aus den 2θ-Werten lassen sich sichere Aussagen über die vorliegenden Modifikationen treffen. Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses bei Modifikationsgemischen ist möglich. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometeraufnahmen konnte bewiesen werden, daß es im Grunde nur zwei Stapelfolgen (α und β) des Pc-Festkörpers gibt. Alle weiteren Modifikationen können als unterschiedliche Anordnung der α- bzw. β-Stapel im Kristallgefüge interpretiert werden. Diese Anordnungen sind unregelmäßig und von der Vorbehandlung des Festkörpers abhängig (Tab. 1). ESR-Spektren sind beschränkt auf Metallchelate mit ungepaarten Elektronen. Anhand der Aufspaltung der d-Niveaus der Übergangselemente im oktaedrischen Ligandenfeld und deren Ausdruck im ESR-Spektrum kann eine Unterscheidung zwischen den Modifikationen getroffen werden [19].

Tab. 1: Angaben über die polymorphen Formen des Phthalocyaninsystems

Autor	Jahr	gefundene Modifikationen	Untersuchungsmethoden [+]	Literaturzitat
EBERT	1952	α,β	Röntgen, IR	1o
FRANCIS	1952	α,β	Röntgen	11
KENDALL	1953	α,β	IR	12
SHIGEMITSU	1958	α,β,γ	Röntgen, UV	13
ASSOUR	1965	α,β	Röntgen, IR, E-Mikroskop	14
HONIGMANN	1965	αI,αIa,αIc, αII,αIIa,β,βa	Röntgen	15
HAMANN	197o	α,β,γ	Röntgen, IR, E-Mikroskop	16, 18
SHARP	1973	α,β,×	Röntgen, IR, UV, ESR	17

[+] "Röntgen" bedeutet in der Regel Röntgengoniometeraufnahmen an polykristallinen Pulvern.
"E-Mikroskop" steht für Elektronenmikroskop.

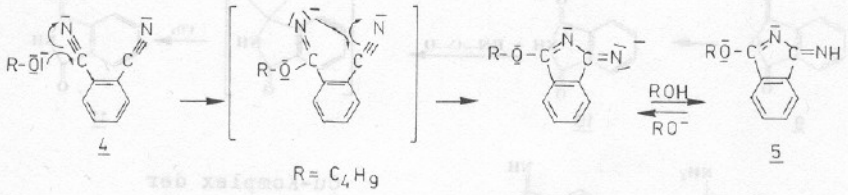
Synthese von Phthalocyaninen

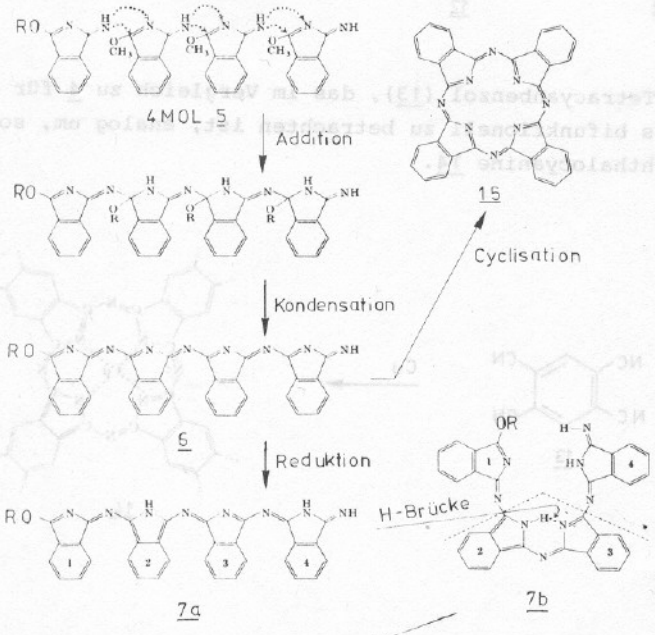
Die Synthese gelingt mit hervorragenden Ausbeuten ausgehend von Phthalsäurederivaten. Eine der Möglichkeiten besteht über eine Cyclotetramerisierung von o-Phthalodinitril (4), wobei die Nitrilgruppen cyclisch oligomerisieren. Thermodynamische Messungen bei der Umsetzung von o-Phthalodinitril mit Cu ergeben, daß die Pc-Bildung ein stark exothermer Vorgang ist (Bildung eines aromatischen Systems aus der energiereichen C≡N-Dreifachbindung):

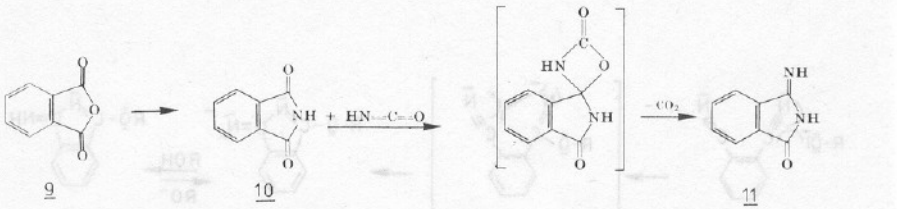
$$4\ \underset{4}{C_8H_4N_2} + Cu \longrightarrow \underset{2}{C_{32}H_{16}N_8Cu} \qquad \Delta H = -\ 827 KJ/Mol$$

Der Mechanismus der Bildung des Pc-Systems wird am Beispiel der Synthese des $PcLi_2$ (8) durch Erhitzen von 4 in Amylalkohol in Gegenwart von Lithiumamylat aufgeführt. Die im folgenden genannten nicht eingeklammerten Zwischenprodukte konnten gezielt erhalten und jeweils auch weiter zu Pc umgesetzt werden. Die Addition des nucleophilen Alkoholatanions an die polarisierte Nitrilgruppe führt zunächst zum Alkoxyiminoisoindolenin 5. Addition von 5 untereinander und anschließende Kondensation ergibt das tetramere o-Phthalodinitril 6, welches zu 7 (dabei wahrscheinlich Oxidation des eingesetzten Alkohols) reduziert wird. Wie aus der stabileren Konfiguration 7b zu ersehen ist, wird unter erneuter Kondensation das Pc-System leicht erhalten. Substitution von H^+ gegen Li^+ im Pc-System oder schon in den Vorstufen ergibt das $PcLi_2$(8). 8 kann, wie später ausgeführt wird, durch Säuren in das PcH_2(1) oder durch andere Metallionen in metallhaltige Phthalocyanine wie PcCu (2) überführt werden.

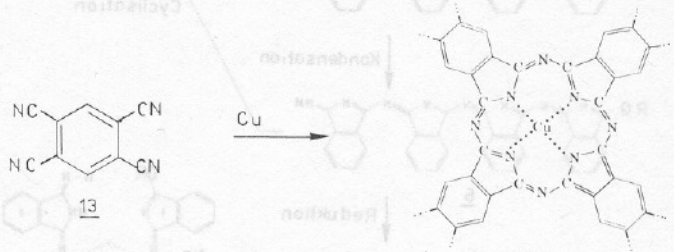
Metallhaltige Pc können aus im Vergleich zu 4 preisgünstigen Phthalsäurederivaten 9 bis 12 erhalten werden. Zur Synthese z.B. von PcCu (2) kann Phthalsäureanhydrid (9) mit Harnstoff, CuCl und wenig Ammoniummolybdat in hochsiedenden Lösungsmitteln erhitzt werden. Dabei werden die Stufen 10 bis 12 durchlaufen. Ammoniummolybdat katalysiert die Umsetzung des Harnstoffs in Isocyansäure, die wie an einem Beispiel im folgenden aufgeführt, den N-Anteil in den Phthalsäurederivaten erhöht.


R-O
4
R= C4H9
ROH
RO⁻
5

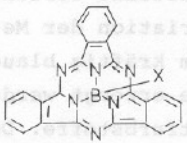

RO
4 MOL 5
Addition
15
Cyclisation
Kondensation
6
Reduktion
H-Brücke
7a
7b
-HOR
PcH2
+Li+
-H+
PcLi2 [8]



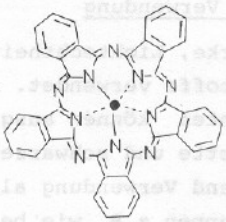
Setzt man Tetracyanbenzol (13), das im Vergleich zu 4 für die Pc-Bildung als bifunktionell zu betrachten ist, analog um, so erhält ma polymere Phthalocyanine 14.



Ausgehend von substituierten Phthalsäurederivaten lassen sich entsprechend am Benzolring substituierte Pc's erhalten. Auf einige besondere den Pc nahestehende Systeme sei hingewiesen:
Unter Vermeidung reduzierender Bedingungen lassen sich aus 4 nicht aromatische Dehydrophthalocyanine 15 synthetisieren. Borverbindungen bilden mit 4 Komplexe der Struktur 16[20]. Uranylionen geben hingegen Komplexe 17 aus 5 Einheiten von 4[21].



16

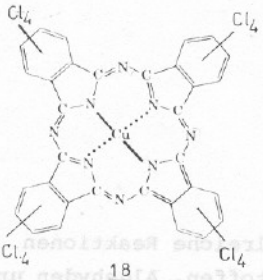


•= UO_2

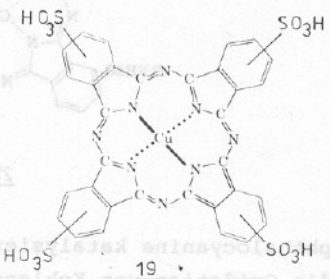
17

Reaktionen am Phthalocyanin

Das aromatische Pc neigt zu S_E-Reaktionen. Die Chlorierung von Cu-Pc (2) in einem eutektischen Gemisch aus $AlCl_3$ und NaCl unter Einleiten von Chlor bei 200°C führt bis zum perchlorierten CuPc 18. Sulfonierung in Oleum ergibt z.B. die als Natriumsalze wasserlösliche Tetrasulfonsäure 19. Der Sulfonierungsgrad kann durch Oleumkonzentration, Temperatur- und Reaktionszeit gesteuert werden.



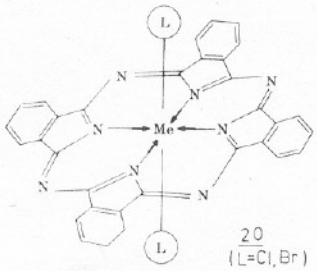
18



19

Das π-elektronenreiche Pc läßt sich reversibel oxidieren und reduzieren. Oxidation mit $SOCl_2$ oder Br_2 ergibt die Dehydro-Pc 20[22]. Die Reduktion von CuPc mit Dilithiumbenzophenon in THF führt z.B. zu [23]:

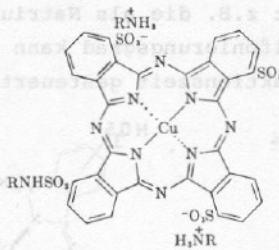
$$CuPc + Li_2\ Bzph \longrightarrow Bzph + Li_2\ [\ CuPc\ ] \cdot 6THF$$



20
(L=Cl, Br)

Eigenschaften und Verwendung

Wegen der Farbstärke, Lichtechtheit und Brillianz werden Phthalocyanine als Farbstoffe verwendet. Durch Variation der Metallionen und der Substituenten können ausgehend vom kräftig blauen PcH_2 (1) grüne, rote, violette und schwarze Farbtöne erzeugt werden. 1,2 und 18 finden vorwiegend Verwendung als Pigmentfarbstoffe. Durch Einführung ionischer Gruppen z.B. wie bei 19 lassen sich Textilfarbstoffe herstellen. Auch durch partielle Hydrolyse von Sulfonsäurechloriden und weitere Umsetzung mit Aminen zu einem gemischten Sulfonamid-Ammoniumsulfonat 21 erhält man hervorragende Textilfarbstoffe. Dehydrophthalocyanine wie z.B. 15 sind besser löslich, lassen sich einfacher auf die Faser bringen und dort zu Pc entwickeln.



21

Metallphthalocyanine katalysieren zahlreiche Reaktionen. Zu nennen sind: die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Alkoholen; Dehydrierungen; Reduktion von O_2 in der Brennstoffzelle[24]; o-p-H_2-Isomerisierung. Über die Halbleitereigenschaften der Phthalocyanine wird im Teil 1 und 2 der vorliegenden Arbeit berichtet.

2. Darstellung und Reinigung der in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine

Die verwendeten Phthalocyanine sind alle in der Literatur beschrieben. Da die Synthesebedingungen teilweise abgewandelt wurden und vereinzelt unvollständige Literaturangaben vorliegen, werden die Vorschriften im folgenden vollständig angegeben (Überblick s. Abb. 3). Die Synthesen werden meist nur bis zum Rohprodukt beschrieben. Die Reinigung der Produkte entnehme man Tab. 2. Aus den Vorschriften ist zu ersehen, daß metallfreie Pc durch Demetallierung und subst. Pc nicht durch S_E-Reaktionen aus Pc sondern aus subs. Phthalsäurederivaten hergestellt werden.

Dilithiumphthalocyanine ($PcLi_2$)[2]:
4 g Lithium werden in 300 ml absolutem Amylalkohol aufgelöst und nach Zugabe von 60 g Phtalsäuredinitril 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird zu 1 Liter mit Benzol aufgefüllt und 24 Stunden stehengelassen. Es wird filtriert und der Filterkuchen in einer SOXHLET-Apparatur mit absolutem Aceton extrahiert. $PcLi_2$ geht in Aceton in Lösung und kann durch Abziehen des Lösungsmittels erhalten werden. Ausbeute: 29,5 g (48%).

Metallfreies Phthalocyanin (PcH_2):

Phthalocyanindilithium wird in konz. Schwefelsäure p.a. unter Rühren gelöst. Die Lösung wird in feinem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das metallfreie α-Produkt. Die Reinigung entnehme man Tabelle 2. Das β-Produkt wurde durch Sublimation (500 °C, 1 Torr, 5 Std.) erhalten.

Kupferphthalocyanin (PcCu):

Das käufliche PcCu wurde nach Tabelle 3 gereinigt. Das β-Produkt konnte durch Sublimation (450 °C, 1 Torr, 5 Std.) erhalten werden.

Nickelphthalocyanin (PcNi):

5,28 g $PcLi_2$ gelöst in absolutem DMF werden mit 2,75 g Nickelacetylacetat gelöst im absolutem DMF aufgekocht. Es fällt PcNi, welches in DMF schwer löslichist, aus. Ausbeute: 1,9 g. Die Herstellung und Reinigung der α-Modifikation entnehme man Tab. 2. Das β-Produkt wurde durch Sublimation (475 °C, 1 Torr, 6 Std.) erhalten.

Zinkphthalocyanin (PcZn):

14 g $PcLi_2$ werden mit 4,8 g wasserfreiem Zinkacetat in absolutem Methanol gekocht (3 Stunden). Es fällt das in Methanol unlösliche PcZn aus. Ausbeute: 7 g (46%). Das α-Produkt wurde gemäß Tabelle 2 dargestellt. Das β-Produkt konnte durch Sublimation (450 °C, 0,01 Torr, 6 Std.) erhalten werden.

Magnesiumphthalocyanin (PcMg)[2]:

Äquimolare Mengen von Phthalsäuredinitril und metallischem Magnesium werden 5 Std. im geschmolzenen Zustand gehalten. Nach Abkühlen wird die Masse mit Benzol extrahiert und anschließend mit 1%-iger Salzsäure, Ethanol und Äther gewaschen.

4.4'.4''.4'''-Tetramethoxyphthalocyaninmagnesium (t-OCH_3PcMg):

Äquivalente Mengen von 4-Methoxy-1.3-diiminoisoindolenin werden mit Magnesiumacetylacetat in Aminoethanol gekocht. Das entstandene t-OCH_3PcMg wird aus der Lösung mit destilliertem Wasser ausgefällt und anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen.

Metallfreies 4.4'.4''.4'''-Tetramethoxyphthalocyanin (t-OCH_3PcH_2):

Tetramethoxyphthalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst, und anschließend in feinem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das t-OCH_3PcH_2.

4.4'.4''.4'''-Tetramethoxyphthalocyaninkupfer (t-OCH_3 PcCu):[2]

19,2 g 4-Nitrophthalimid werden mit 24,o g Harnstoff und 3,3 g Kupfer(II)chlorid in 1oo ml Nitrobenzol 3 Std. am Rückfluß gekocht. o,5 g Ammoniummolybdat werden als Katalysator zugesetzt. Ausbeute: 6,8 g (36%).

4.4'.4''.4'''-Tetraphenylphthalocyaninmagnesium (t-PhPcMg):

Äquivalente Mengen von 4-Phenyl-1.3-diiminoisoindolenin werden mit Magnesium (II)chlorid in Dimethylaminoethanol drei Stunden gekocht. Das in Lösung gegangene t-PhPcMg wird mit destilliertem Wasser gefällt und anschließend mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Metallfreies 4.4'.4''.4'''-Tetraphenylphthalocyanin (t-$PcPcH_2$):

Tetraphenylphthalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst und anschließend auf Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das t-$PhPcH_2$.

4.4'.4''.4'''-Tetraphenylphthalocyaninkupfer (t-PhPcCu):

31,6 g 4-Phenyl-1.3-diiminoisoindolenin werden in 1oo ml Dimethylaminoethanol mit 3,36 g Kupfer(I)chlorid bei 13o°C gekocht. Dann wird heiß filtriert, mit Aceton und Ethanol gewaschen. Ausbeute: 4,6 g (12%).

Tab. 2 Übersicht über die angewendeten Reinigungsmethoden

Mod.	Typ	Reinigungschargen)+ 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α -	PcH_2	x	x	x					x	x	
β -			x	x			x	x	x	x	
—	$t\text{-}OCH_3PcH_2$	x	x	x					x		
—	$t\text{-}NO_2PcH_2$	x		x					x		
—	$t\text{-}PhPcH_2$	x			x	x					
α -	PcNi	x	x	x					x	x	
β -								x		x	x
α -	PcCu	x	x	x					x	x	
β -			x	x				x	x	x	x
—	$t\text{-}OCH_3PcCu$	x			x	x			x		
—	$t\text{-}NO_2PcCu$		x	x					x		
—	t-PhPcCu		x	x					x		
α -	hd-ClPcCu	x	x	x					x		
—	PcMg								x		x
—	$t\text{-}OCH_3PcMg$				x	x			x		
—	$t\text{-}NO_2PcMg$				x	x			x		
—	t-PhPcMg				x	x			x		
α -	PcZn	x	x	x					x	x	
β -								x	x	x	x
—	$PcLi_2$			x					x		

)+ 1 Die Substanz wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. unter Rühren gelöst und anschließend mit dünnem Strahl auf zerstoßenes Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Der Niederschlag wird über eine G4-Fritte filtriert und anschließend mit 3% Ammoniaklösung, Wasser und Aceton gewaschen.

2 Extraktion am Soxhlet mit DMF 24 Stunden.

3 Extraktion am Soxhlet mit Aceton 24 Stunden.

4 Extraktion am Soxhlet mit Benzol 24 Stunden.

5 Extraktion am Soxhlet mit Ethanol 24 Stunden.

6 Erhitzen der Substanz im Quarzrohr auf 3oo°C im Vakuum (1 Torr) sechs Stunden lang. Dadurch wird die β-Modifikation erhalten.

7 Sublimation (Angaben über die Sublimationsbedingungen entnehme man dem Syntheseteil)

8 Trocknung über Phosphorpentoxyd bei 1oo°C im Vakuum.

9 Aufnahme eines IR Spektrums in Nujol zur Modifikationskontrolle.

1o Substanz wird sechs Stunden in Toluol am Rückfluß gekocht, man erhält die β-Modifikation.

4.4'.4''.4'''-Tetranitrophthalocyaninmagnesium (t-NO_2PcMg):

19,2 g 4-Nitrophthalimid werden mit 18.o g Harnstoff und 5,35 g Magnesiumacetat in der Schmelze bei 2oo°C behandelt. Man fügt noch o,4g Ammoniumolybdat als Katalysator zu. Nach 15 Minuten wird die Schmelze dunkelgrün. Man läßt abkühlen und gibt Benzol zu, anschließend wird eine Stunde gekocht, das Benzol abfiltriert und der Filterkuchen getrocknet. Ausbeute: 6,o g (34 %).

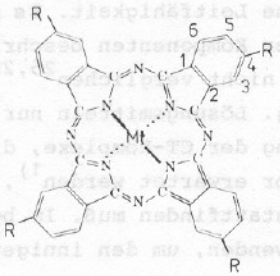
Metallfreies 4.4'.4''.4'''-Tetranitrophthalocyanin (t-NO_2PcH$_2$):

Tetranitrophthalocyaninmagnesium wird in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure p.a. gelöst und anschließend auf Eis aus destilliertem Wasser gegossen. Es entsteht das t-NO_2PcH$_2$.

4.4'.4''.4'''-Tetranitrophthalocyaninkupfer (t-NO_2PcCu)[2]:

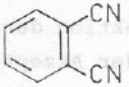
19,2 g 4-Nitrophthalimid werden mit 24,o g Harnstoff und 3,3 g Kupfer(II)chlorid in 1oo ml Nitrobenzol 3 Std. am Rückfluß gekocht. o,5 g Ammoniummolybdat werden als Katalysator zugesetzt. Ausbeute: 6,8 g (36%).

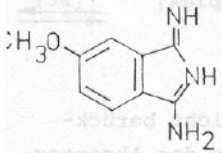
Abb.3. Übersicht der verwendeten Phthalocyanine und deren Synthese

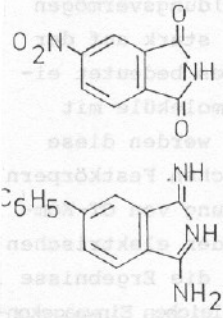


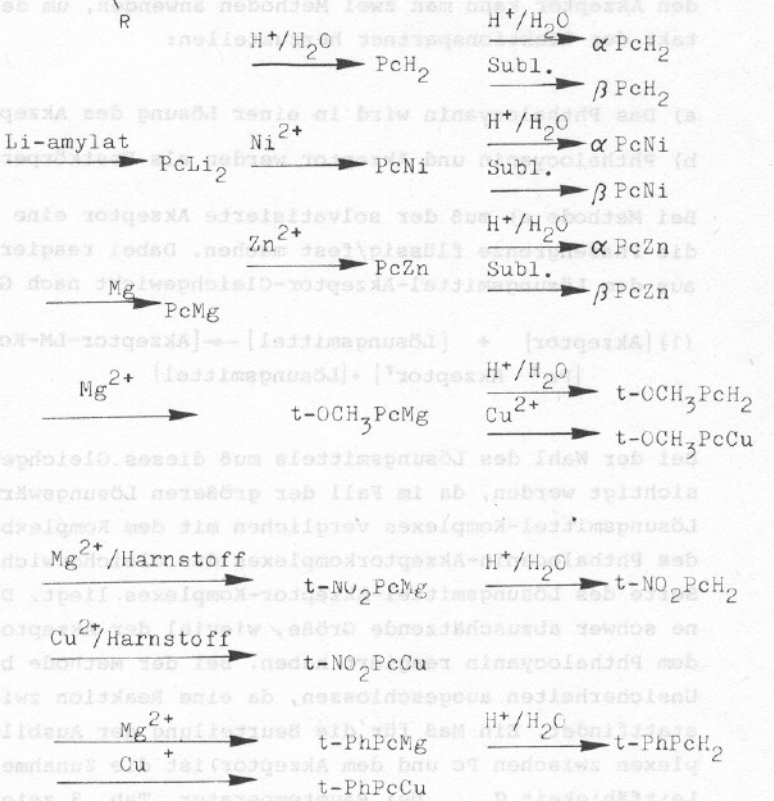
Mt = 2H, 2Li, Ni, Cu, Mg, Zn

R = H, $-OCH_3$, $-NO_2$, $-C_6H_5$









3. Präparative Methoden der Dotierung

Die Zumischung geringer Mengen an Akzeptormolekülen zu den Phthalocyaninfestkörpern erhöht die elektrische Leitfähigkeit. Es sind mehrfach Methoden zur Vermischung beider Komponenten beschrieben worden, deren Wirksamkeit wurde jedoch nicht verglichen[25,26]. Die untersuchten Phthalocyanine sind in org. Lösungsmitteln nur unzureichend löslich, so daß bei der Ausbildung der CT-Komplexe, die zwischen dem Phthalocyanin und dem Akzeptor erwartet werden[1], die Reaktion an der Pc-Festkörperoberfläche stattfinden muß. Im bezug auf den Akzeptor kann man zwei Methoden anwenden, um den innigen Kontakt der Reaktionspartner herzustellen:

a) Das Phthalocyanin wird in einer Lösung des Akzeptors suspendiert,

b) Phthalocyanin und Akzeptor werden als Festkörper innig vermischt.

Bei Methode a) muß der solvatisierte Akzeptor eine Reaktion durch die Phasengrenze flüssig/fest machen. Dabei reagiert der Akzeptor aus dem Lösungsmittel-Akzeptor-Gleichgewicht nach Gleichung (1).

(1) [Akzeptor] + [Lösungsmittel] $\rightarrow$ [Akzeptor-LM-Komplex] $\xrightleftharpoons{+[Pc]}$ [Pc^{+} Akzeptor^{-}] + [Lösungsmittel]

Bei der Wahl des Lösungsmittels muß dieses Gleichgewicht berücksichtigt werden, da im Fall der größeren Lösungswärme des Akzeptor-Lösungsmittel-Komplexes verglichen mit dem Komplexbildungsvermögen des Phthalocanin-Akzeptorkomplexes das Gleichgewicht stark auf der Seite des Lösungsmittel-Akzeptor-Komplexes liegt. Dies bedeutet eine schwer abzuschätzende Größe, wieviel der Akzeptormoleküle mit dem Phthalocyanin reagiert haben. Bei der Methode b) werden diese Unsicherheiten ausgeschlossen, da eine Reaktion zwischen Festkörpern stattfindet. Ein Maß für die Beurteilung der Ausbildung von CT-Komplexen zwischen Pc und dem Akzeptor ist die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit σ_{298K} bei Raumtemperatur. Tab. 3 zeigt die Ergebnisse des Vergleichs der Dotierungsmethoden a) und b). Bei gleichen Einwaagekonzentrationen (x_E) erweist sich Methode b) als die wirksamere.

Tab. 3: Gegenüberstellung der Dotierungsmethoden

a) Suspension des Phthalocyanins in einer Lösung des Akzeptors,
b) innige Vermischung der beiden Festkörper

Als Phthalocyanin wurde β-Pc H_2 und als Akzeptor TCNE in Aceton benutzt. x_E bedeutet Einwaagemolverhältnis, x_A das Molverhältnis der Auswaage ($x = n_{TCNE}/n_{Pc}$; n = Molzahl).

Dotierungsmethode	σ_{298K}	x_E	x_A
a)	10^{-13}	0.01	-
	10^{-10}	1.44	0.03
b)	10^{-8}	0.01	-
	10^{-7}	1.00	-

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit ist ebenfalls Methode b) vorzuziehen. Durch den Mörseprozeß werden die Festkörper in feinste Teilchen zerrieben, welches die Festkörperreaktion begünstigt. Weitere Möglichkeiten, Akzeptoren mit dem Phthalocyanin in Berührung zu bringen, ist das Aufsublimieren des Akzeptors auf Phthalocyaninfilme und das Aufsprühen einer Lösung des Akzeptors zum Pc-Festkörper. Für beide Methoden gilt entsprechend das oben gesagte. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und der Verteilung des Akzeptors im Festkörper muß vor allem die Methode der Sublimierung angezweifelt werden. Die Dotierung in dieser Arbeit erfolgt immer nach Methode b)[1].

4. Elektrische Eigenschaften dotierter Phthalocyanin-Derivate

a) Einfluß der Modifikation und des Zentralatoms auf die elektrischen Eigenschaften des Phthalocyanins.

Die Änderung der Modifikation von der β-Form in die α-Form ist bei der hier vorgenommenen Probenpräparation immer mit einer Verbesserung der Leitfähigkeit verbunden. Desgleichen beobachtet man bei dem Ersatz der Wasserstoffatome im Chelatring durch die Metallatome . Abb.4 zeigt u.a. eine schematische Übersicht des Verlaufs der Änderung der spez. Leitfähigkeit σ_{298K} der undotierten Pc.

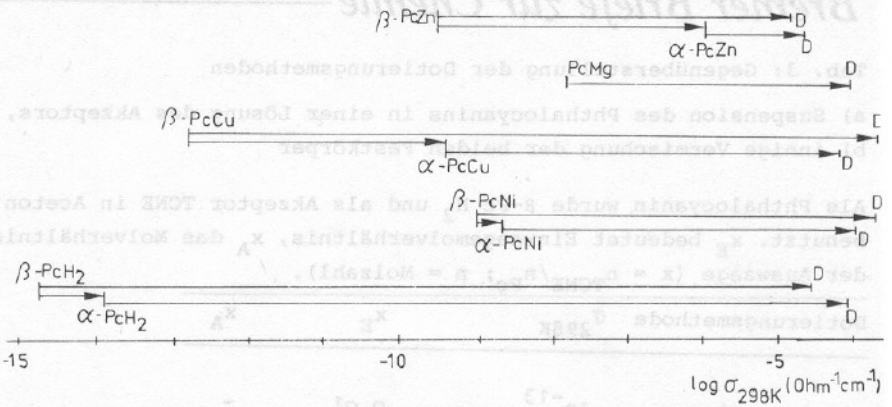


Abb.4 : Änderung der spezifischen Leitfähigkeit σ_{298K} bei Pc-Metallchelaten. D bedeutet dotiertes Produkt nach Methode b) mit o-Chloranil im molaren Verhältnis x = o,1 ($x = n_{Ak}/n_{Pc}$; n = Molzahl).

Bei der Dotierung der Pc mit dem Akzeptor o-Chloranil (o-CA) im molaren Verhältnis x=o,1 beobachtet man eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit, die unabhängig von der Modifikation und dem eingebauten Metallatom zu einem Grenzwert der Leitfähigkeit führt (Abb. 4). Die Leitfähigkeit σ_{298K} beträgt für alle dotierten Substanzen $\bar{\sigma}$ = 4,3 $\pm$ o,5 $1o^{-4}$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Das gleiche Ergebnis zeigt der Verlauf der thermischen Aktivierungsenergie ΔE, welche bei den dotierten Proben den Wert ΔE = o,28 $\pm$ o,o4 eV annimmt. Tab. 4 zeigt eine Übersicht.

Tab. 4: Der Einfluß der Modifikation und des Zentralatoms auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems. Dotiert wurde mit o-CA im Verhältnis x = o,1 ($x = n_{Ak}/n_{Pc}$; n = Molzahl). Die Dotierung erfolgte immer im Sättigungsbereich (vgl.[1]).

Substanz	undotiert			dotiert mit o-CA		
	$\log \sigma_{298K}$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (eV)	$\log \sigma_o$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	$\log \sigma_{298K}$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (eV)	$\log \sigma_o$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)
α-PcH_2	1.2-14	1.26	8.4-3	9.6-5	o.25	1.4-2
β-PcH_2	3.6-15	1.9o	39	4.5-5	o.49	o.68
α-PcNi	3.6-8	o.91	1.97	1.o-4	o.32	5.6-2
β-PcNi	1.o-8	o,79	5.2-2	3.2-4	o.23	3.3-2
α-PcCu	1.1-9	o.39	2.3-9	5,8-4	o,26	9.5-2
β-PcCu	2.5-13	1.o8	3.3-4	3.2-4	o,23	3.3-2
α-PcZn	9.7-7	o,43	4.6-3	3.4-5	o.28	8.8-3
β-PcZn	5.3-1o	1.o7	o.62	2.9-5	o.24	3.4-3
PcMg	2.2-7	o.85	3.89	9.5-5	o.25	1.4-2

b) Einfluß des Ersatzes peripherer Wasserstoffatome durch Methoxy-, Nitro- und Phenylgruppen auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems.

Die Substitution des Wasserstoffs in der 4,4',4'',4'''-Stellung an der Peripherie des Pc-Systems wirkt sich auf die Leitfähigkeit des Phthalocyanins aus. Die metallfreien Verbindungen führen stets zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit bei Substitution. Die metallhaltigen Verbindungen ergeben eine Abnahme der Leitfähigkeit durch die Substition. Abb. 5 zeigt das Schema des Verlaufs der Änderung bei Substitution peripherer Wasserstoffe durch Methoxy-, Nitro- und Phenylgruppen.

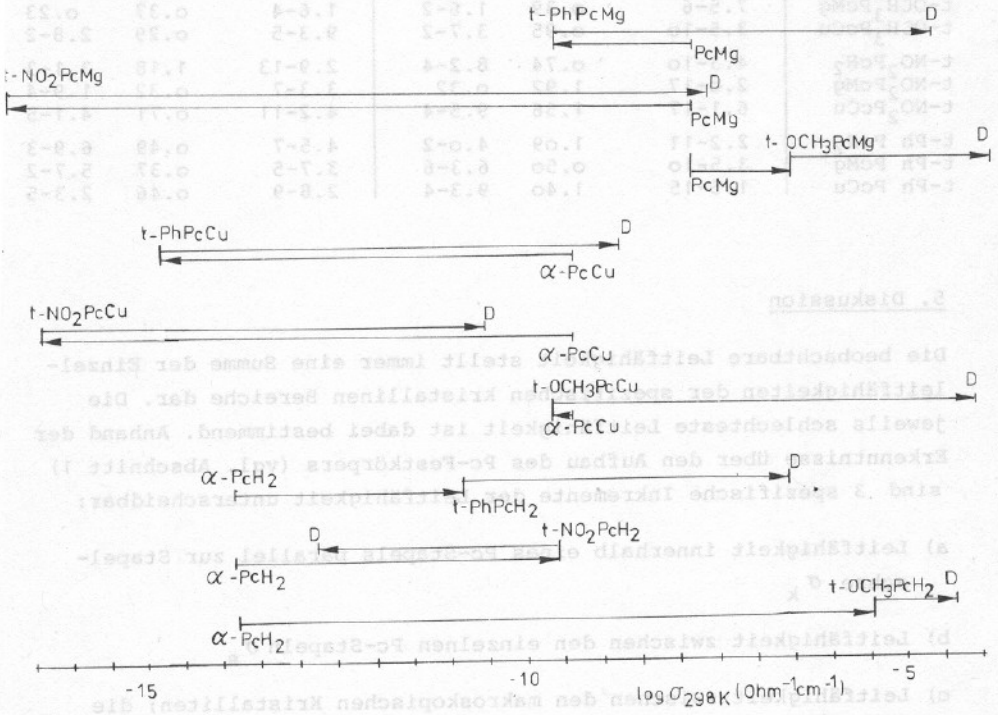


Abb. 5 : Änderung der spezifischen Leitfähigkeit σ_{298K} in Abhängigkeit von der Substitution peripherer Wasserstoffatome durch Methoxy-, Nitro- und Phenylgruppen. D bedeutet die Dotierung mit o-CA im Verhältnis x=o,1 ($X=n_{Ak}/n_{Pc}$; n=Molzahl). Da die substituierten Pc wahrscheinlich in einer α-Modifikation vorliegen 13,15,), wurden die α-Modifikationen der unsubstituierten Pc als Bezugssubstanz genommen.

Bei der Dotierung der Verbindungen mit o-CA im Verhältnis x = o,1 beobachtet man stets eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit. Eine Ausnahme ist das Tetranitrophthalocyanin, dessen spezifische Leitfähigkeit mit der Dotierung abnimmt. Tab. 5 zeigt die Übersicht.

Tab. 5: Einfluß der Substitution peripherer Wasserstoffatome durch Methoxy-, Nitro- und Phenylgruppen auf die elektrischen Eigenschaften des Pc-Systems. Dotiert wurde mit o-CA im Molverhältnis x = o,1 ($x = n_{Ak}/n_{Pc}$; n = Molzahl)

Substanz	undotiert			dotiert mit o-CA		
	$\log\sigma_{298K}$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (eV)	$\log\sigma_o$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	$\log\sigma_{298K}$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	ΔE (eV)	$\log\sigma_o$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)
t-OCH_3PcH$_2$	1.o-6	o.3o	3.8-4	6.2-5	o.27	1.3-2
t-OCH_3PcMg	7.5-6	o.39	1.6-2	1.6-4	o.37	o.23
t-OCH_3PcCu	3.5-1o	o.95	3.7-2	9.3-5	o.29	2.8-2
t-NO_2PcH$_2$	4.3-1o	o.74	8.2-4	2.9-13	1.18	3.1-3
t-NO_2PcMg	2.o-17	1.92	o.32	3.3-7	o.32	1.9-4
t-NO_2PcCu	6.1-17	1.56	9.5-4	4.2-11	o.71	4.1-5
t-Ph PcH$_2$	2.2-11	1.o9	4.o-2	4.5-7	o.49	6.9-3
t-Ph PcMg	3.5-1o	o.5o	6.3-6	3.7-5	o.37	5.7-2
t-Ph PcCu	1.5-15	1.4o	9.3-4	2.8-9	o.46	2.3-5

5. Diskussion

Die beobachtbare Leitfähigkeit stellt immer eine Summe der Einzelleitfähigkeiten der spezifischen kristallinen Bereiche dar. Die jeweils schlechteste Leitfähigkeit ist dabei bestimmend. Anhand der Erkenntnisse über den Aufbau des Pc-Festkörpers (vgl. Abschnitt 1) sind 3 spezifische Inkremente der Leitfähigkeit unterscheidbar:

a) Leitfähigkeit innerhalb eines Pc-Stapels parallel zur Stapelachse σ_k

b) Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Pc-Stapeln σ_s

c) Leitfähigkeit zwischen den makroskopischen Kristalliten; die Leitfähigkeit über die Korngrenzen σ_g

Die Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{ges.}$ setzt sich aus den Teilbeträgen a-c wie folgt zusammen. Für anisotrope Kristalle in statistischer Orientierung in einer Barrierenmatrix des Volumenanteils $x=\Delta V_g/V$ gilt [29]:

$$\frac{1}{\sigma_{ges}} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{\sigma_s} + \frac{1}{\sigma_k}\right) + x\frac{1}{\sigma_g} \qquad (x << 1) \tag{2}$$

Durch den Mörserprozeß, dem jede Substanz vor der Vermessung unterliegt, wird die Größe der makroskopischen Kristallite unabhängig von der Modifikation auf einen einheitlichen Wert gebracht. Dies konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen kontrolliert werden. Abb. 6 zeigt typische Aufnahmen. Die Teilchengröße liegt zwischen 2-8 μm. Bei konstant gehaltenen Bedingungen der Präparation der gepreßten Pulver und der Einheitlichkeit der Korngrößen wird eine einheitliche Leitfähigkeit σ_g unabhängig von der Substanz angenommen. Im beobachteten Bereich der Leitfähigkeit $1o^{-17} < \sigma_{ges} < 1o^{-3}$ ist σ_g sicherlich nicht der limitierende Faktor, so daß σ_g als Konstante in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt wird.

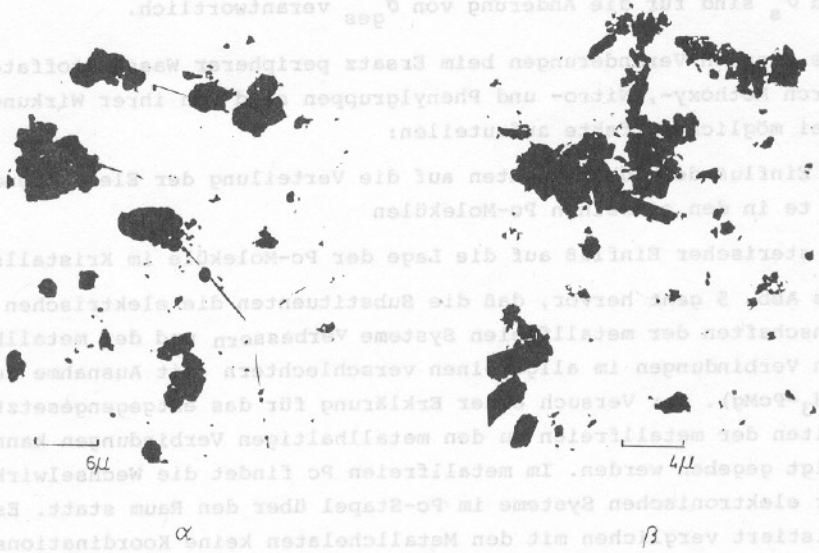


Abb.6 : Elektronenmikroskopische Aufnahmen der α- und β-Modifikation Pc H_2 (in Äthanol aufgenommen). Der Maßstab beim α-Pc H_2 entspricht 6 μm und beim β-Pc H_2 4 μm. Die Proben wurden nach Methode b) gemörsert.

Der signifikante Unterschied der beiden polymorphen Formen des Pc liegt in dem Neigungswinkel der Pc-Ebene zur Stapelachse und damit in dem Winkel zweier Pc-Moleküle benachbarter Stapel (s.Absch. 1). Für eine Wechselwirkung der elektronischen Systeme zweier benachbarter Pc-Moleküle wäre ein Winkel von 18o° optimal. In der α-Modifikation beträgt der Winkel 135°. Die β-Modifikation läßt, da die beiden Molekülebenen aufeinander senkrecht stehen, ein Minimum der Wechselwirkungsmöglichkeit erwarten. Dies wirkt sich unmittelbar auf das Leitfähigkeitsinkrement σ_s aus. Wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist, ist die Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von der β-Modifikation zur α-Modifikation nicht einheitlich. Die Größe der Leitfähigkeitsänderung unterliegt stark dem Einfluß des Zentralatoms. Beim Übergang von der β-zur α-Modifikation ändert sich sehr stark die Lage der Atome der Pc-Moleküle innerhalb des Kristallstapels zueinander. Dies bedeutet eine Veränderung der Wechselwirkung der elektronsichen Systeme, welche die Leitfähigkeit im Stapel längs der Stapelachse, σ_k, beeinflußt. Die Summe der Veränderungen von σ_k und σ_s sind für die Änderung von σ_{ges} verantwortlich.

Die starken Veränderungen beim Ersatz peripherer Wasserstoffatome durch Methoxy-, Nitro- und Phenylgruppen sind von ihrer Wirkung auf zwei mögliche Effekte aufzuteilen:

a) Einfluß der Substituenten auf die Verteilung der Elektronendichte in den einzelnen Pc-Molekülen

b) sterischer Einfluß auf die Lage der Pc-Moleküle im Kristallstapel

Aus Abb. 5 geht hervor, daß die Substituenten die elektrischen Eigenschaften der metallfreien Systeme verbessern und der metallhaltigen Verbindungen im allgemeinen verschlechtern (mit Ausnahme des OCH_3-PcMg). Der Versuch einer Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten der metallfreien zu den metallhaltigen Verbindungen kann wie folgt gegeben werden. Im metallfreien Pc findet die Wechselwirkung der elektronischen Systeme im Pc-Stapel über den Raum statt. Es existiert verglichen mit den Metallchelaten keine Koordinationssphäre. Bei der Substitution in den 4,4',4'',4'''-Positionen entsteht eine sterische Hinderung, wenn mann 2 Pc-Moleküle deckungsgleich übereinander legt. Eine energetisch günstige Anordnung kann durch Drehung der übereinanderliegenden Moleküle um die Stapelachse erfolgen, so daß die peripheren Substituenten auf Lücke stehen.

Damit können die mesomeren Effekte der Substituenten, die allgemein die elektrischen Eigenschaften org. Verbindungen verbessern, wirksam werden und die Leitfähigkeiten in den metallfreien Pc erhöhen. In den metallhaltigen Pc-Komplexen, deren elektronische Systeme über das zentrale Metallatom als Ort höchster Eelktronendichte gekoppelt sind, bedeutet die Drehung der Moleküle um die Stapelachse, damit Substituenten benachbarter Pc-Moleküle auf Lücke stehen, eine Verzerrung der Koordinationssphäre und damit Verschlechterung der Wechselwirkung und Leitfähigkeit. Diese Effekte wirken besonders auf σ_k. Aber auch die Leitfähigkeit zwischen den Stapeln σ_s muß durch die Substituenten beeinflußt werden, da die Wechselwirkung benachbarter Pc-Stapel über die Substituenten geht. In jedem Fall weisen die Methoxy-substituierten Pc (Erhöhung der Elektronendichte im Pc) bessere elektrische Eigenschaften als die Nitro-substituierten Pc (Erniedrigung der Elektronendichte im Pc) auf.

Die Dotierung der verschiedenen Phthalocyanine mit dem Akzeptor o-Chloranil im Bereich der Sättigung (vgl. [1]) bei x=o,1 erhöht in nahezu allen Fällen die Leitfähigkeit. Der Grenzwert der Leitfähigkeit ist bei den unsubstituierten metallfreien und metallhaltigen Pc innerhalb einer Zehnerpotenz konstant. Der Vergleich mit anderen Akzeptoren [1] zeigt, daß Grenzleitfähigkeit σ_{298K} ein Charakteristikum des o-CA/Pc-Systems ist. Die Wirksamkeit des Akzeptors ist auf die Ausbildung von CT-Komplexen mit dem Pc zurückzuführen, wie im Teil 1 dieser Arbeit gezeigt wurde. Die Verbesserung der Leitfähigkeit bei der Dotierung wird durch die Erhöhung der Zahl der Ladungsträger hervorgerufen. Aus der Grenzleitfähigkeit σ_{298K}.=4,3±o,5 · $1o^{-4}Ohm^{-1}cm^{-1}$ und der aus den Thermospannungsmessungen ermittelten Beweglichkeiten der dotierten Pc errechnet sich eine Ladungsträgerzahl von $n\sim1o^{19}$ cm^{-3}. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Anzahl der o-CA-Moleküle (~1,4 $1o^{2o}cm^{-3}$ bei x = o,1). Die Ladungsträgerkonzentration ist den anorg. Ladungsträgern vergleichbar[27]. Der limitierende Faktor für die Größenordnung der Leitfähigkeit ist demnach in der Begrenzung der Beweglichkeit μ [1] zu sehen. Bei den substituierten Pc ist der Dotierungseffekt abhängig von den Substituenten. Die Grenzleitfähigkeit σ_{298K} wird nur von den Methoxy-substituierten Verbindungen erreicht, da der + M-Effekt der Methoxygruppen die Donatoreigenschaften des Pc-Moleküls erhöht.-M-Effekt der

Nitrogruppe setzt die Donatoreigenschaften des Pc herab und die Phenylgruppe hindert die CT-Wechselwirkung, so daß die Effekte der Dotierung auf die Leitfähigkeit nicht so ausgeprägt, ja teilweise negativ sind.

Die Diskussion der Ergebnisse der Arbeiten dieser beiden Teile zeigen, daß manchmal keine voll befriedigenden Erklärungen der Dotierungsphänomene gegeben werden können. Dazu müssen auf der einen Seite weitere physikalisch-chemische Messungen wie z.B. Photoleitfähigkeit[27], ESR[28], dielektrische Konstante[28] und auf der anderen die Dotierung weiterer Verbindungen durchgeführt werden. Erste Untersuchungen weiterer Verbindungen ergeben, daß auch bei anderen makrocyclischen Verbindungen wie Hemiporphyrazinen, ms-Tetraphenylporphinen und Tetraazza(14)annulenen die elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung mit Akzeptoren beeinflußt wird.

6. Literaturverzeichnis

1) H.-J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie 1, (2/3) 23 (1977)

2) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Cooperation, N.Y. 1963

3) Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Urban und Schwarzenberg, München 1962, Band 13 S. 696

4) A.B.P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 27, 33 (1965)

5) K. Venkatraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Academic Press, N.Y. 1952, Band 2 S. 1118

6) G. Booth "The Chemistry of Synthetic Dyes" (Hrsg. K. Venkataraman), Academic Press, N.Y. 1971, Band 5 S. 242

7) H. Vollmann "The Chemistry of Synthetic Dyes" (Hrsg. K. Venkataraman), Academic Press, N.Y. 1971, Band 5, S. 283

8) D. Wöhrle, Adv.Polymer.Sci. 1o, 35 (1972)

9) A.A. Berlin, A.I. Sherle, Inorg. Macromol.Rev. 1, 235 (1971)

1o) A.A. Ebert, J.Amer.Chem.Soc. 74, 28o6 (1952)

11) W. Francis, J.C. Decius, J.Amer.Chem.Soc. 74, 4716 (1952)

12) Kendall, Anal.Chem. 25, 382 (1953)

13) M. Shigemitsu, Bull.Chem. Soc. Jap. 32, 6o7 (1959)

14) J.M. Assour , J.Phys.Chem. 69, 2295 (1965)

15) B. Honigmann, H.V. Lenne, R. Schrödel, Z.Kristallogr. Kristallphys. 1965, 223

16) C. Hamann, H. Wagner, Z.Anorg.Allg.Chem. 373, 18 (197o)

17) J.H. Sharp, M. Abkowitz, J.Phys.Chem. 77, 477 (1973)

18) C. Hamann, M. Starke, Phys.Stat.Sol. 4, 5o9 (1964)

19) J.M. Assour , S.E. Harrison, J.Phys.Chem. 68, 872 (1964)

2o) A. Meller, A. Ossko, Monatsh.Chem. 1o3, 15o (1972)

21) T.J. Marks, D.R. Stojakovic, J.C.S.Chem.Commun. 1975, 28

22) G.W. Canham, J.Myers, A.B.P. Lever, J.C.S.Chem. Commun. 1973, 483

23) R. Taube, A. Arfert, Z.Naturforsch. 22b, 219 (1967)

24) H.Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Topics in Current Chem. 61, 133 (1975)

25) D.R.Kearns,G.Tollin,M.Calvin, J.Chem.Phys. 32, 1o2o (196o)

26) H.Meier,W.Albrecht,U.Tschirwitz,Ber.Bunsenges.Phys.Chem.73, 795 (1969)

27) H.Meier,"Organic semicondutors", Verlag Chemie, Weinheim 1974

28) Y.Aoyagi,K.Masuda, S. Namba, J.Phys.Soc.Jap. 31, 524 (1971)

29) C.Hamann, private Mitteilung 1978.