

Tetrathiafulvalene und seine Derivate finden in der Molekülchemie, der Supramolekularen Chemie bis hin zur Makromolekularen Chemie zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten.

Neue Konzepte in der Tetrathiafulvalenchemie

José L. Segura und Nazario Martín*

Professor Michael Hanack zu seiner Emeritierung gewidmet

Tetrathiafulvalen (TTF) und seine Derivate synthetisierte man ursprünglich als starke Elektronendonoren zur Entwicklung elektrisch leitender Materialien. In diesem Aufsatz liegt der Schwerpunkt auf neuen und teils nur wenig genutzten Anwendungsmöglichkeiten von TTF und seinen Derivaten, angefangen von der Molekülchemie bis hin zur Supramolekularen Chemie und der Makromolekularen Chemie. Das Interesse an TTF geht weit über die Materialwissenschaft hinaus, wo es als wichtiger Baustein gilt für die Supramolekulare Chemie, für das Kristall-Engineering und für Systeme, die als molekulare Maschinen fungieren können. Für die Molekülchemie ist TTF leicht zugänglich. Trotz seiner ausgeprägten Elektronendonoreigenschaften hat man aber erst kürzlich begonnen, sich mit dem Einsatz als Katalysator für mehrstufige Reaktionen mit einem Übergang von einem radikalischen zu einem polaren Mechanismus zu befassen und so die Samariumdiiodid-Chemie zu modellieren. Wichtige Ziele konnten beim

Einsatz von TTF in der Makromolekularen Chemie erreicht werden. TTF enthaltende Oligomere, Polymere und Dendrimere ermöglichen die Herstellung neuer Materialien, in denen sich die einzigartigen Eigenschaften von TTF mit den Verarbeitungsmöglichkeiten und der Stabilität der Makromoleküle verbinden. Auch die Verwendung von TTF beim Aufbau redoxaktiver supramolekularer Systeme war erfolgreich. Auf diese Weise konnten aus TTF chemische Sensoren und als Redoxschalter dienende Liganden hergestellt werden, sowie aus Rotaxanen und Catenanen mit eingebauten TTF-Einheiten molekulare Shuttle und Schalter. Große Anstrengungen wurden unternommen zur Synthese so genannter organischer Ferromagnete, von denen sich viele von TTF ableiten. Die wichtigste Aufgabe bei der Herstellung solcher Systeme besteht in der Einführung einer ferromagnetischen Kopplung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten Spins. TTF spielte auch eine bedeutende Rolle in der molekularen Elektronik,

wo man aus D-σ-A-Molekülen mit eingebauten TTF-Einheiten nachgewiesenermaßen den ersten unimolekularen Gleichrichter herstellen konnte. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass TTF mit einer guten thermischen Stabilität eine erste und zweite harmonische Oberschwingung als NLO-Antwort (NLO: nichtlineare Optik) erzeugen kann. Verbindet man diese Eigenschaft mit den durch ein externes Signal ansprechbaren Redoxeigenschaften von TTF, ergibt sich daraus eine viel versprechende Strategie für das molekulare Engineering schaltbarer NLO-Materialien. Fullerene, an die TTF gebunden ist, zeigen hervorragende photophysikalische Eigenschaften, und es können daraus Zustände mit Ladungstrennung von bemerkenswerten Halbwertszeiten erhalten werden.

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Elektronentransfer • Materialwissenschaften • Supramolekulare Chemie • Tetrathiafulvalene

1. Einleitung

Schon kurz nach der von Wudl 1970 beschriebenen Synthese von Tetrathiafulvalen (TTF, 1),^[1] wurde Tetrathiafulvalen-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TTF-TCNQ) als erstes „organisches Metall“ entdeckt.^[2, 3] Der erste Supraleiter auf molekularer Basis wurde 1979 auf der Grundlage der

Bechgaard-Salze $[TMTSF]_2X$ ($X = PF_6^-$, AsF_6^-)^[4, 5] hergestellt mit Hilfe des Tetramethyltetraselenafulvalens (TMTSF), eines Selenanalogen des TTF. In den folgenden zwei Jahrzehnten bemühte man sich die Elektronendonoreigenschaften der TTF-Analoga zu erhöhen und so die Leitfähigkeit der daraus erhaltenen Salze und Charge-Transfer-Komplexe (CT) zu verbessern. TTF-Derivate dienen als Bausteine in Makromolekülen und supramolekularen Strukturen, als Verbindungen mit ferromagnetischen Eigenschaften auf Molekülbasis, als synthetische Zwischenprodukte in der Organischen Chemie, zur Herstellung flüssigkristalliner Materialien und Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen sowie als

[*] Prof. Dr. N. Martín, Dr. J. L. Segura
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química
Universidad Complutense, 28040 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-3944103
E-mail: nazmar@eucmax.sim.ucm.es

Donorteil in intramolekularen Donor(D)-Acceptor(A)-Systemen in NLO-Materialien und in Verbindung mit dem Fullerenkern. Die breite Anwendungsmöglichkeit dieser Derivate haben das TTF seit einigen Jahren zu einem der am intensivsten untersuchten Moleküle werden lassen. In den letzten Jahren erschienen darum auch mehrere Übersichtsartikel, die in Tabelle 1 aufgelistet sind, zu der Synthese und den Eigenschaften von Tetrathiafulvalenen.^[6–24]

Das Ziel des vorliegenden Aufsatzes ist es, einen Überblick über kürzlich synthetisierte TTF-Systeme zu geben und zusammenfassend deren neue Anwendungen zu beschreiben, die nicht mit der ausgiebig untersuchten elektrischen Leitfähigkeit zusammenhängen. Darum werden wir kurz die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der chemischen Modifizierung von Materialien mit eingebauten TTF-Einheiten beschreiben, um uns dann auf die neuen Anwendungen dieser einzigartigen Verbindung zu konzentrieren.

2. Gegenwärtige Trends in der Entwicklung neuer Materialien auf TTF-Basis

Tetrathiafulvalen ist ein nichtaromaticisches 14- π -Elektronensystem. Seine Oxidation zum Radikalkation und zum Dikation geschieht reversibel und stufenweise bei relativ

Tabelle 1. Neuere Übersichtsartikel über spezifische Aspekte von TTF.

Hauptautor	Titel
M. R. Bryce	Recent progress on conducting CT-salts ^[6]
V. Khodorkovsky	Molecular design of organic conductors ^[7]
M. R. Bryce	Increasing dimensionality in the solid state ^[8]
G. Schukat	TTF chemistry ^[9]
J. Garín	Reactivity of TTF and TSeF ^[10]
K. B. Simonsen	Functionalization of TTF ^[11]
T. Otsubo	TTF dimers ^[12]
M. Adam	TTF oligomers ^[13]
J. Becher	TTF oligomers ^[14]
M. R. Bryce	Macromolecular TTF chemistry ^[15]
T. Jørgensen	Supramolecular TTF chemistry ^[16]
K. B. Simonsen	Macrocyclic and Supramolecular TTF chemistry ^[17]
M. B. Nielsen	Two- and three-dimensional TTF macrocycles ^[18]
E. Coronado	Hybrid polyoxometalates-TTF materials ^[19]
J. Roncali	Linearly π -extended TTF derivatives ^[20]
P. Day	Molecular magnetic semiconductors, metals and superconductors ^[21]
M. R. Bryce	TTF as π -donors in intramolecular CT-materials ^[22]
M. B. Nielsen	Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry ^[23]
M. R. Bryce	Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile π -electron systems in materials chemistry ^[24]

niedrigen Potentialen ($E_{1/2}^1 = 0.37 \text{ V}$ und $E_{1/2}^2 = 0.67 \text{ V}$ in Dichlormethan gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode). Da das 1,3-Dithioliumkation mit seinen 6- π -Elektronen ein

Nazario Martín studierte Chemie an der Universidad Complutense de Madrid (UCM), wo er in der Abteilung für Organische Chemie bei Professor C. Seoane 1984 promovierte. Nachdem er ein Jahr in einer pharmazeutischen Firma gearbeitet hatte, forschte er als Postdoc (1987–1988) am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Professor M. Hanack über elektrisch leitende organische Materialien. 1994 wurde er Visiting Professor am Institut for Polymers and Organic Solids (IPOS) der University of California, Santa Barbara (UCSB) und arbeitete dort mit Professor F. Wudl an modifizierten Fullerenen. Seit 1989 ist er Associate Professor für Organische Chemie an der UCM. Sein Forschungsinteresse richtet sich auf elektroaktive Moleküle mit dem Schwerpunkt auf optoelektronischen Eigenschaften der Derivate des Tetrathiafulvalens (TTF) als Elektronendonoren und -acceptoren, auf die Chemie der Fulleren und insbesondere auf Design und Synthese elektroaktiver Organofullerene. Außerdem beschäftigt er sich mit der asymmetrischen Synthese von Heterocyclen und deren reaktiven Zwischenstufen. Martín hat ca. 200 Veröffentlichungen und ist Mitglied des International Advisory Editorial Board des Journal of Materials Chemistry sowie Herausgeber der Anales de la Real Sociedad Española de Química.

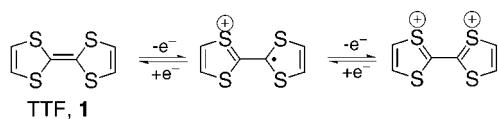
José L. Segura studierte Chemie an der UCM, wo er 1989 sein Diplom erwarb. 1994 promovierte er bei Professor N. Martín und Professor C. Seoane über die Synthese von inter- und intramolekularen Charge-Transfer-Komplexen aus TTF, TCNQ und DCNQI. Bei einem Forschungsaufenthalt 1993 in der Arbeitsgruppe von Professor W. Daily (University of Pennsylvania) beschäftigte er sich mit der Synthese gespannter organischer Ringe. Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. M. Hanack (Universität Tübingen) und Professor F. Wudl (University of California in Santa Barbara), wo er an der Synthese elektrolumineszierender konjugierter Polymere und an der Funktionalisierung von C_{60} -Fullerenen arbeitete, begann er 1995 seine Arbeit in der Abteilung für Organische Chemie an der UCM.



N. Martín

J. L. Segura

Heteroareen ist, sind das Radikalkation und das Dikation im Unterschied zum neutralen TTF Hückel-Aromaten. Folglich haben TTF^+ und TTF^{2+} eine D_{2h} -Symmetrie, das neutrale TTF hingegen eine wannenförmige Gleichgewichtstruktur mit C_{2v} -Symmetrie.^[25] Wegen des geringen Energieunterschiedes zwischen planarer und wannenförmiger Konformation ist TTF sehr flexibel und kann je nach Donor-Donor- und Donor-Acceptor-Wechselwirkungen im Kristall die verschiedensten Konformationen annehmen.



In den folgenden Abschnitten werden wir die Hauptforschungsrichtungen zur Entwicklung neuer Systeme mit TTF im molekularen, makromolekularen und supramolekularen Bereich darstellen.

2.1. Molekulare Systeme

Wie es bereits Bryce formulierte,^[22] beruht der Fortschritt bei der Synthese von TTF-Systemen hauptsächlich auf den folgenden vier Punkten:

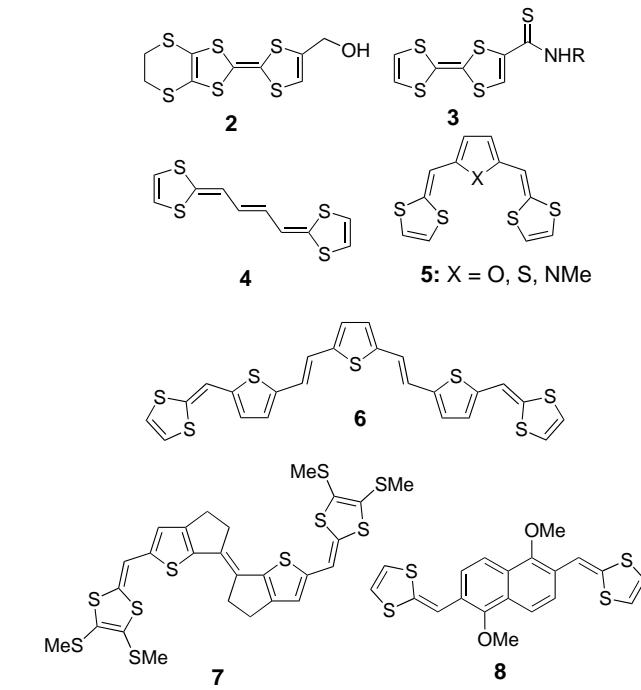
- die Möglichkeit zur Synthese von TTF in Grammmengen^[26]
- die Verfügbarkeit großer Mengen monosubstituierter TTF-Derivate durch elektrophile Substitution von lithiertem TTF^[10]
- die neue selektive Schutzgruppenchemie für die Thiolatgruppen im 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (DMIT), wodurch eine Reihe verschiedenartig einsetzbarer TTF-Bau steine zugänglich ist^[27]
- die Entdeckung der Cyanmethyl-Schutzgruppe^[11]

Wer sich einen Einblick in die vielfältige Chemie von Tetrathiafulvalen verschaffen will, dem seien die umfassenden Übersichtsartikel von Schukat et al.^[9] und Garín^[10] empfohlen.

Obwohl man in den letzten Jahren TTF auf die verschiedenen Weisen chemisch modifiziert hat, um auf der molekularen Ebene Bausteine für die Makromolekulare und Supramolekulare Chemie zu erhalten, zielen die „klassischen“ chemischen Modifizierungen am TTF-Gerüst auf eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit ab.^[6] Wie bereits beschrieben, hängen diese Modifizierungen einerseits mit der Feinabstimmung der Donoreigenschaften durch Änderung des Substitutionsmusters zusammen und andererseits mit dem Austausch von Schwefel gegen andere Chalkogene sowie der Einführung von Chalkogenen in periphere Stellen von TTF. Diese Modifizierungen erhöhen die Überlappung zwischen den Chalkogenatomen und führen zur Bildung von Dimeren, hochgradig geordneten Stapeln oder zweidimensionalen Schichten.

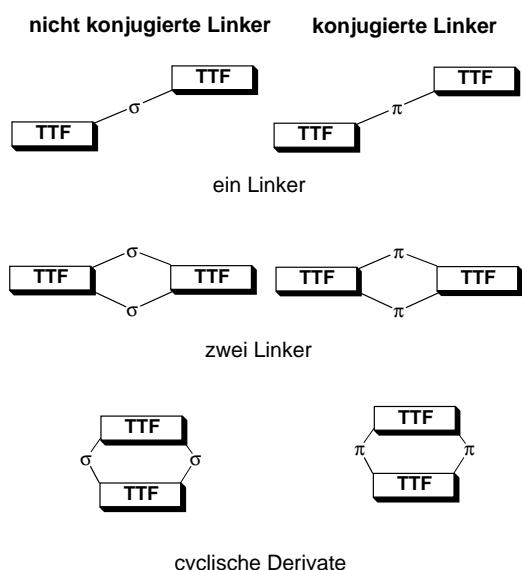
Die Zunahme der Dimensionalität der CT-Substanzen ist unter der Annahme, dass Leiter geringer Dimensionalität instabil sind und ihr metallischer Zustand bei fallender

Temperatur unterdrückt wird, besonders wichtig. Darum hat man in den vergangenen Jahren unter Nutzung der Entwicklungen in der TTF-Chemie^[9–11, 28] verschiedene alternative Wege zum Ersatz von Schwefel durch andere Chalkogenatome entwickelt, um so die Dimensionalität der Substanzen in der TTF-Chemie zu erhöhen. Einige dieser Strategien wurden 1995 von Bryce in einem Übersichtsartikel beschrieben,^[8] unter anderem auch die H-Brückenbildung in funktionalisierten TTF-Derivaten (2, 3.) und Synthesen von TTF-Analoga mit ausgedehnter π -Konjugation (4–8).^[29] Die Syn-

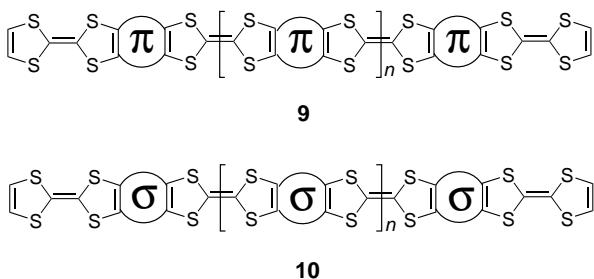


thesen und Eigenschaften von TTF-Analoga mit Polyalkenen (4), Heterocyclen (5), π -konjugierten Heterocyclen wie Oligoheteroarylenevinylen (6) und anderen starren π -konjugierten Verbindungen (7), die als Spacer dienen, wurden von Roncali detaillierter beschrieben.^[20] In jüngster Zeit wurden auch konjugierte Carbocyclen (8) als Spacer eingesetzt. Roncali wies darauf hin, dass eine genaue Steuerung der Spacerlänge ermöglichen sollte, zwischen dem „vertikalen“ Leitungsmechanismus mit gemischter Valenz der TTF-Charge-Transfer-Salze und dem „horizontalen“ Polaron/Bipolaron-Leitungsmechanismus linearer Systeme zu wählen.^[20]

Otsubo et al.^[12] berichteten wie kurz danach auch Becher et al.^[14] über verschiedene TTF-Dimere.^[30] Wegen der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den TTF-Einheiten entlang den Bindungen und über den Raum zeigt diese Art von TTF-Derivaten ein mehrstufiges Redoxverhalten, über das sich vielleicht die Stöchiometrie, die Bänderfüllung und die molekulare Anordnung der gewünschten leitenden Komplexe steuern lässt.^[12] Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxeinheiten und folglich zwischen den Stapeln oder Scheiben lässt sich je nach Art der Verbrückung der TTF-Einheiten in kontrollierter Weise modifizieren. Abbildung 1 zeigt verschiedene Arten von Bis-TTF-Derivaten.

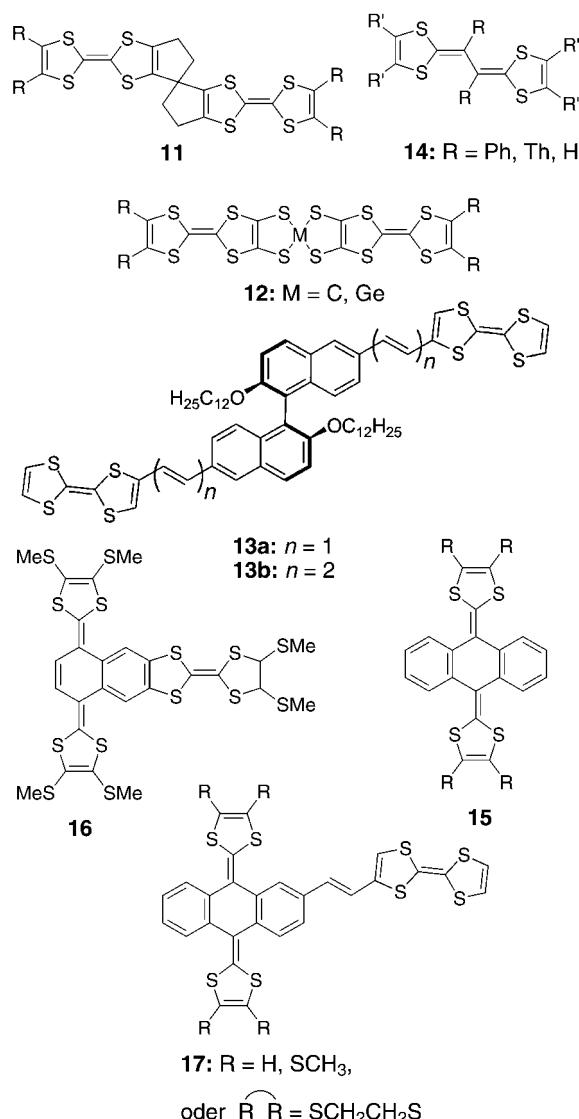
Abbildung 1. Verschiedene Arten von Bis-TTF-Derivaten.^[14]

Diese Methode wurde von Müllen et al.^[13] weiterentwickelt: Sie schlugen die Synthese monodisperser TTF-Oligomere vor durch Verknüpfung von TTF-Untereinheiten über zwei Brücken an Position 2 und 3 des Tetrathiafulvalens, und zwar über π - oder σ -Bindungen (**9** bzw. **10**). Durch Ein-



führung funktioneller Gruppen in die Oligotetrathiafulvalene lassen sich lösliche Substanzen erhalten, und es können Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen ausgeführt werden.^[13] Die entstehenden Verbindungen lassen sich als elektroaktive, leitfähige Stäbe einsetzen.^[31] Andere Arten von TTF-Oligomeren und Polymeren werden in 2.2.5 beschrieben.

Eine weitere Methode zur Erweiterung der Dimensionalität stellt schließlich die Synthese nichtplanarer TTF-Derivate dar.^[32] Obwohl über viele Jahre hinweg der Trend allgemein zum Aufbau planarer TTF-Analoga für leitende CT-Komplexe ging, um so wirksame intermolekulare Wechselwirkungen zu erhalten, sei doch erwähnt, dass CT-Komplexe aus nichtplanaren Molekülen ebenso Leitfähigkeiten von vergleichbarer Größe wie die CT-Komplexe aus entsprechenden planaren Moleküle aufweisen.^[32] **11–17** sind repräsentative Beispiele für nichtplanare TTF-Derivate. Es wurde angenommen, dass beim Aufbau organischer molekularer Materialien eine Spirokonjugation zu einer Erweiterung der Dimensionalität führen würde.^[33] Dementsprechend wurden TTF-Spirodimere wie **11**^[34] und **12**^[35] synthetisiert, in denen zwei TTF-Einheiten an einen Spirocyclus anelliert und folglich zueinander senkrecht fixiert sind.



Kürzlich beschrieben wir die ersten optisch aktiven TTF-Dimere (**13a,b**).^[36] Diese ließen sich durch Wittig- oder Wittig-Horner-Reaktionen aus dem Bis(triphenylphosphonium)salz eines Binaphthyls und dem entsprechenden Formyl-TTF erhalten. Es liegen zwar keine Röntgendiffraktionsdaten vor, die ihre Fähigkeit zur Bildung von Materialien mit erhöhter Dimensionalität bestätigen, doch können sie CT-Komplexe bilden.

Im Unterschied zum unsubstituierten Vinylogen **14** ($R = H$) haben die Derivate mit raumerfüllenden Substituenten wie der Phenyl(Ph)- oder der Thienyl(Th)-Gruppe eine hochgradig verdrillte Struktur.^[37] Diese Verbindungen lassen sich aus 1,4-Dithiafulvenen elektrochemisch synthetisieren. Es ist der Nichtplanarität dieser Verbindungen zuzuschreiben, dass bis vor kurzem von keiner Bildung ihrer Radikalkationen-^[38a] und Dikationsalze^[38b] und damit verbunden auch von keiner Verwendung als Komponenten für organische Leiter berichtet werden konnte. Erst Yamashita et al. beschrieben 1998 die ersten Beispiele von Radikalkationsalzen von TTF-Vinylogen mit Substituenten in der Vinylstellung (**14**, $R = Ph$, $R' \overset{\wedge}{\sim} R'' = (CH = CH)_2$).^[38a] Obwohl die Röntgenstrukturdaten

für dieses Phenyl-substituierte Vinyloge ein starke Verzerrung anzeigen, ändert sich interessanterweise die Molekülstruktur bei der Oxidation drastisch. So ist im Radikalkationsalz **14·PF₆** das Gerüst des TTF-Vinylogen planar, und die Arylgruppen sind aus dieser Ebene herausgedreht und stehen nahezu senkrecht dazu. Die Donormoleküle bilden eine interessante zweidimensionale Säulenstruktur.

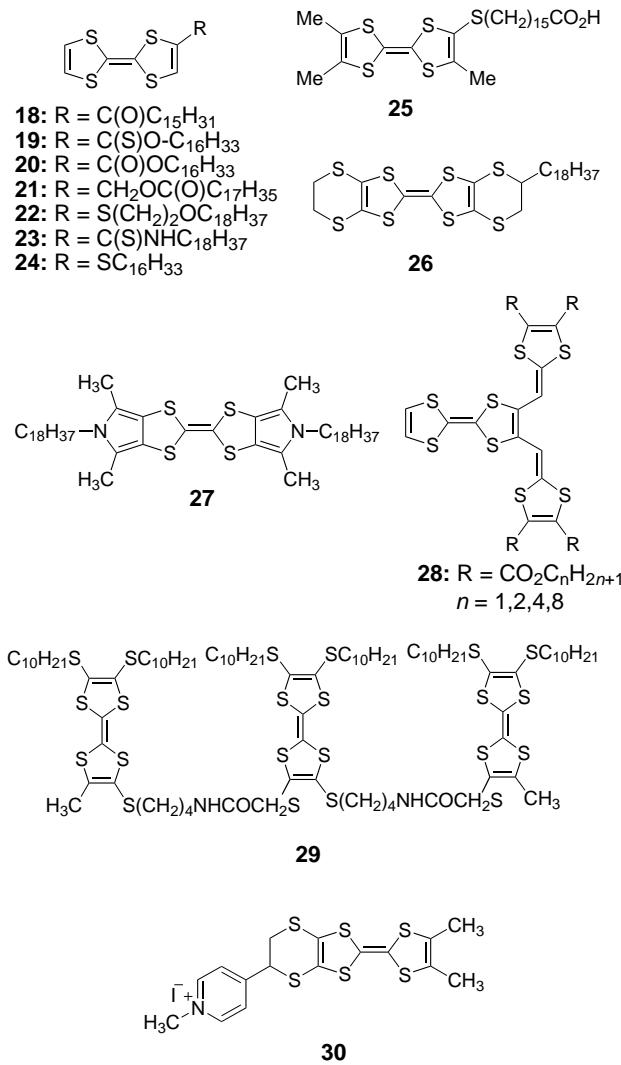
Mit dem Einbau cyclischer Gruppen als Spacer zwischen zwei 1,3-Dithiafulvenyrringen konnte man die π -Konjugation in auf TTF aufgebauten Systemen erweitern. Ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen TTF-Vinylogen **14** zeigen die Derivate **15** eine stark verzerrte Geometrie, in der der zentrale chinoide Ring in einer Wannenkonformation gefaltet ist, was zu einer sterischen Entspannung zwischen den *peri*-Wasserstoff- und den Schwefelatomen führt.^[39] Nach der Oxidation nehmen die Donoren **15** eine nahezu planare Konformation ein, in der die beiden Dithioliumkationringe fast senkrecht zur Anthracen-Einheit stehen, wodurch eine Konjugation zwischen den beiden heterocyclischen Ringen verhindert wird.^[8] Wir beschrieben kürzlich die Herstellung und Redoxeigenschaften von TTF-Analoga von **15** mit zusätzlich erweiterter π -Konjugation^[40] und von entsprechenden dimeren Verbindungen.^[41] Diese Verbindungen zeigen eine erste Oxidationswelle, die zwei Elektronen entspricht und direkt zur Bildung des Dikations führt, da das entsprechende Radikalkation aufgrund der oben aufgeführten sterischen Wechselwirkungen höchst instabil ist. Hudhomme, Gorgues et al. beschrieben die Synthese von **16**, das eine an ein π -konjugiertes System kondensierte TTF-Einheit enthält.^[42] Die Cyclovoltammetrie(CV)-Untersuchungen zeigen drei reversible Oxidationspeaks, wovon der erste einem Zweielektronenprozess im *p*-Chinodimethan-Analogon von TTF mit erweiterter π -Konjugation entspricht, während die beiden anderen zwei nachfolgenden Einelektronen-Oxidationsprozessen in der TTF-Einheit entsprechen, welche für eine Untersuchung der möglichen Bildung von Radikalkationsalzen von Interesse sind.

Kürzlich wurden neue Hybrid-TTF-Dimere **17** beschrieben, bei denen die Stammverbindung TTF **15** konjugativ an ein erweitertes π -System angebunden ist. Nach elektrochemischen Untersuchungen behalten diese Verbindungen im Wesentlichen die elektrochemischen Eigenschaften von TTF und dem TTF mit dem erweiterten π -System. Interessanterweise zeigen die CV-Untersuchungen eine intramolekulare elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Einheiten. Diese starken Elektronendonoren bilden mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) CT-Komplexe mit einer Donor:Acceptor-Stöchiometrie von 1:3.^[43]

Yamashita et al. beschrieben heterocyclische Analoga von **15**, die bei der Kondensation heterocyclischer Ringe an den zentralen Chinonkern entstehen.^[44] Ersetzt man die Benzolringe durch sterisch weniger anspruchsvolle Thiadiazolringe, erhält man planare TTF-Derivate mit erweitertem π -System. In einer weiteren Arbeit von Yamashita et al. wird die Herstellung von Derivaten mit einem anellierten Benzolring und einem Thiadiazolring beschrieben; diese haben keine planaren Strukturen und bilden metallische Radikalkationsalze.^[45] Bei CV-Messungen zeigen sie eine reversible Oxidationswelle, die zwei Elektronen entspricht, was darauf hin-

deutet, dass die Radikalkationzustände thermodynamisch instabil sind. Allerdings ließen sich ihre Radikalkationsalze als Einkristalle isolieren, wenn man die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von Bu₄NPF₆ in Tetrahydrofuran ausführte. Diese Radikalkationsalze zeigen elektrische Leitfähigkeit. Die Lösungsmittelmoleküle scheinen eine wichtige Rolle bei der Bildung der Kristallstruktur zu spielen.^[46]

Zum Abschluss dieser kurzen Zusammenfassung der neuesten Trends in der Entwicklung neuer TTF-Derivate als elektrisch leitende Materialien ist noch erwähnenswert, dass sich trotz der Tatsache, dass sich die Untersuchungen elektrisch leitender CT-Komplexe bisher fast ausschließlich auf Einkristalle konzentriert haben, doch in den letzten Jahren auch andere Alternativen aufgetan haben. Die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik bietet die Möglichkeit zur Anordnung organischer Moleküle mit einem größeren Ausmaß an struktureller Steuerung als im entsprechenden kristallinen Zustand und ermöglicht die praktische Anwendung leitender CT-Salze.^[47] Zu diesem Zweck wurden amphiphile TTF-Derivate hergestellt, indem man hydrophobe Schwänze (**18–29**) oder geladene aromatische Substituenten (**30**) an das als Kern dienende TTF bindet und damit LB-Filme von CT-Komplexen und CT-Salzen erzeugt.^[48]



Mit dem Aufdampfen organisch-chemischer Verbindungen konnte man TTF-TCNQ-Schichten züchten.^[49] Die Stöchiometrie dieser aufgedampften Schichten lässt sich durch Variation der Verdampfungstemperatur steuern. Während beim Einsatz amorpher Substrate keine Muster in der Ebene induziert werden und die Mikrokristalle eine Zufallsverteilung einnehmen, beobachtet man mit Substraten wie KCl oder KBr eine Induktion von Orientierungen in der Ebene. Folglich ist der Einfluss des Substrats auf das Muster des Films in der Ebene sehr wichtig und ermöglicht auf diese Weise die Steuerung des Wachstums von Filmen aus CT-Komplexen.^[50]

Eine Alternative zu den beschriebenen Methoden zur Herstellung ausgerichteter Anordnungen von Molekülen mit TTF beruht auf der Synthese mesogener Derivate, die man entweder dadurch gewinnt, dass man eine TTF-Einheit an einen mesogenen Flüssigkristall anbindet, oder indem man Substituenten mit mesomorphem Verhalten in die TTF-Einheit einbaut.^[51–55] Einige der ersten Arbeiten^[51] beschreiben ein Flüssigkristall-Verhalten der mesogenen Derivate, das allerdings nur unvollständig charakterisiert wurde. **31–35** sind dagegen neuere, repräsentative Beispiele von TTF-Derivaten mit „richtigen“ flüssigkristallinen Eigenschaften.

Cook et al. verknüpften die TTF-Einheit mit einem diskotischen Phthalocyanin-Flüssigkristall und erhielten so den ersten diskotischen Flüssigkristall aus einem Tetraphiafulval-

lenylphthalocyanin-Derivat (**31**). Durch UV/Vis-Spektroskopie an spin-coated Filmen konnten sie beobachten, dass sich die molekulare Architektur dieses Materials durch Oxidation mit Ioddampf und durch Zufuhr von Wärme in den Mesophasenbereich verändern lässt.^[54]

Müllen et al. beschrieben 1995 die Synthese des TTF-Derivats **32**. Obwohl das Erkennen einer nematischen oder smektischen Phase nicht möglich war, nutzte man das mesogene Verhalten von **32** und baute diese Verbindung als Seitenkette in ein Polymer ein, um so die Elektronendonoreigenschaften von TTF mit den Eigenschaften zu kombinieren, die Polymeren mit hohem Molekulargewicht generell zu Eigen sind, wie ihre Verarbeitungsmöglichkeiten und die Fähigkeit, Filme zu bilden.^[53] Leider konnte man nach der Polymerisation im Polymer **33** keine flüssigkristalline Phase beobachten, was darauf hindeutet, dass sich die TTF-Einheiten wie unabhängige Moleküle verhalten.

Bushby et al. beschrieben 1998 das enantiotrope flüssigkristalline Verhalten des TTF-Derivats **34**.^[55] Allerdings war nach p-Dotierung mit 2 Mol-% Antimonpentachlorid, bei der eine Radikalkationenkonzentration von ca. 10^{20} cm^{-3} entsteht (EPR), der Wert der Leitfähigkeit für Wechselstrom geringer als der, den man normalerweise für dotierte diskotische Flüssigkristalle findet. Dies deutet darauf hin, dass die gebildeten Radikalkationen zum größten Teil lokalisiert und/oder durch Gegenionen fixiert sind.

35 liegt als thermotrope flüssigkristalline Substanz mit monotropem Verhalten vor und bildet, wenn man CH_2Cl_2 -Lösungen von **35** mit Iod mischt, einen Komplex der Zusammensetzung **35**·I₁₀.^[52] Beobachtungen unter dem Mikroskop und Röntgenstrukturdaten zeigen zweifelsfrei eine nematische Phase für die mit Iod dotierte Verbindung an. Dass diese Verbindung nach Dotierung mit Iod ein mesomorphes Verhalten zeigt, ist für den Einsatz flüssigkristalliner TTF-Derivate auf der Suche nach hoch geordneten Supramolekülen und neuen Materialien sehr verheißungsvoll.

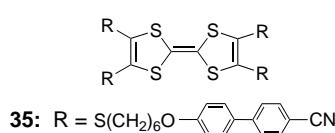
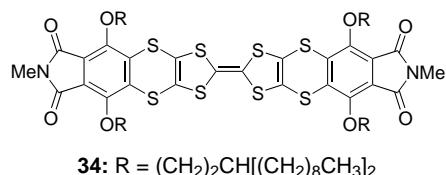
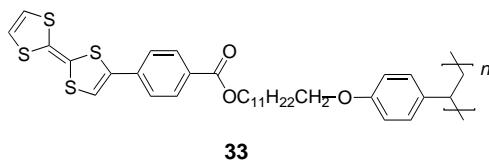
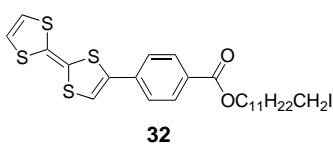
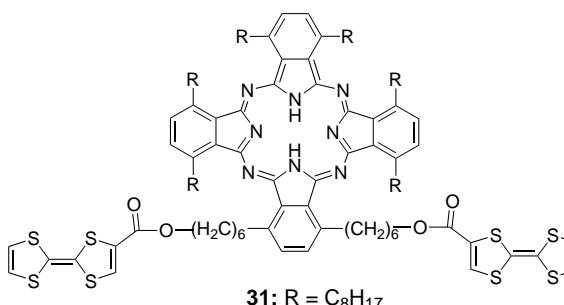
Wie wollen diesen Abschnitt nicht beenden ohne zu erwähnen, dass TTFs als π -Elektronendonoren für intramolekulare Donor-Acceptor-Materialien gewonnen werden konnten. Dieses Thema hat jedoch Bryce 1999 ausführlich beschrieben.^[22, 24] Der Leser sei, wenn er sich umfassend informieren will, auf diesen ausgezeichneten Übersichtsartikel verwiesen. Die Beschreibung einiger der interessantesten Anwendungen dieser Art von Materialien erfolgt in Abschnitt 3.2.

2.2. Makromolekulare Systeme

In diesem Abschnitt betrachten wir Dendrimere, Polymere sowie makrocyclische Systeme mit einer oder mehreren TTF-Einheiten.

2.2.1. Makrocyclen auf TTF-Basis

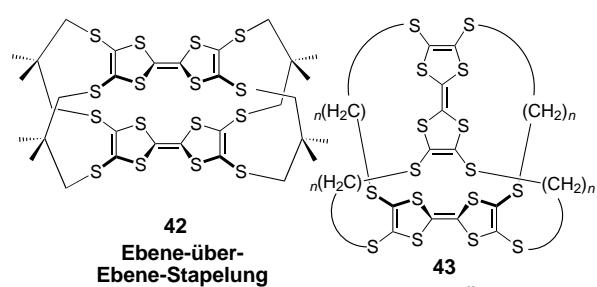
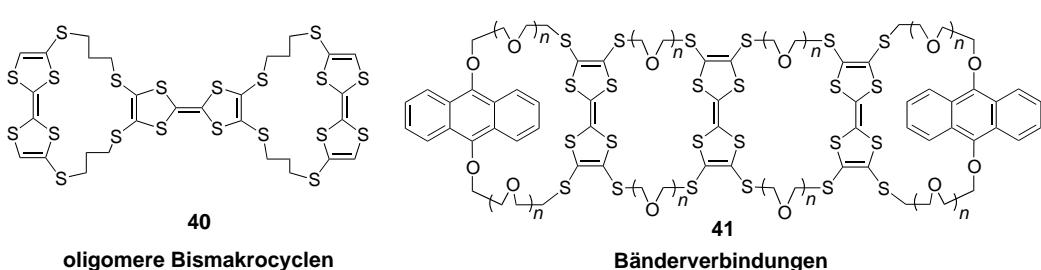
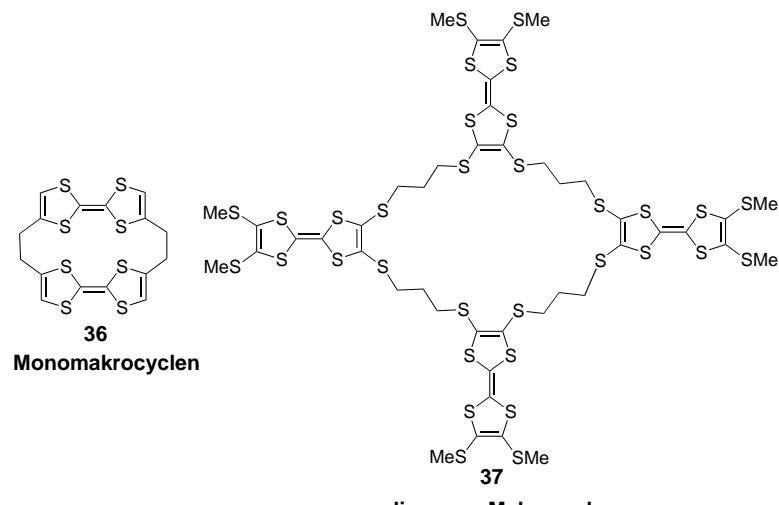
Tetrathiafulvalenophane (Cyclophane mit einer oder mehreren TTF-Einheiten) wurden ausgiebig untersucht. Das Interesse an diesen Verbindungen röhrt jedoch nicht allein



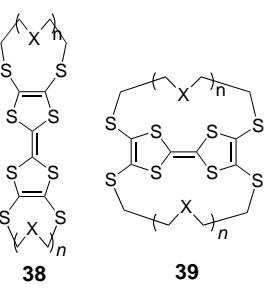
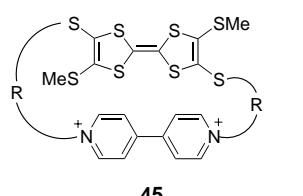
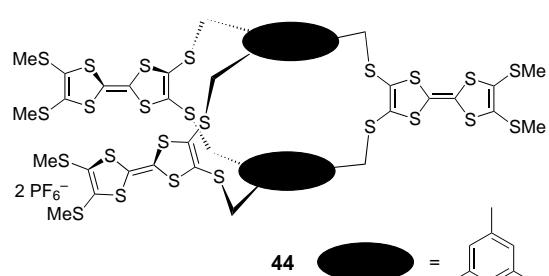
von der erweiterten Dimensionalität ihrer CT-Salze her, sondern hauptsächlich von ihrer Bedeutung in der Makro- und Supramolekularen Chemie, da sie als Rezeptoren für Elektronenmangelverbindungen wirken und darum möglicherweise in der elektroaktiven Erkennung eingesetzt werden können.

Nielsen und Becher beschrieben 1997 in einem Übersichtsartikel^[18] zwei- und dreidimensionale TTF-Makrocyclen und teilten sie in die folgenden acht Klassen ein:

1. Monomakrocyclen wie **36**, dazu gehören Verbindungen mit ein oder zwei TTF-Einheiten und verschiedenen Spacern
2. oligomere Monomakrocyclen, dazu gehören tris-, tetra- (**37**) und pentamere TTF-Monomakrocyclen
3. Bismakrocyclen, in denen die zentrale TTF-Einheit in den peripheren oder lateralen Positionen cyclisiert sein kann, dazu gehören TTF-Kronenverbindungen wie **38** und **39**, in denen zwei Kronenether-Einheiten an die zentrale TTF-Einheit anelliert sind, und oligomere Bismakrocyclen wie **40**, die den zuvor beschriebenen ähneln, aber mehr als eine TTF-Einheit enthalten
5. Bänderverbindungen wie **41**, in denen die „Vierbindigkeit“ der TTF-Einheit zur Bildung bänderartiger Systeme dient
6. vierfach verbrückte Tetrathiafulvalenophane, in denen die TTF-Einheiten sich entweder Ebene über Ebene stapeln (**42**) oder kreuz und quer überlappen (**43**)
7. Käfigmoleküle wie **44**, d.h. makrobicyclische Tetrathiafulvalenophane mit drei Brücken
8. Donor-Acceptor-Cyclophane wie **45**, in denen sich die TTF-Einheit und ein Acceptor im gleichen Cyclophan befinden^[23]



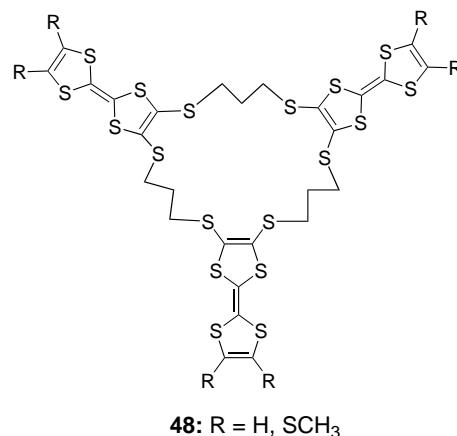
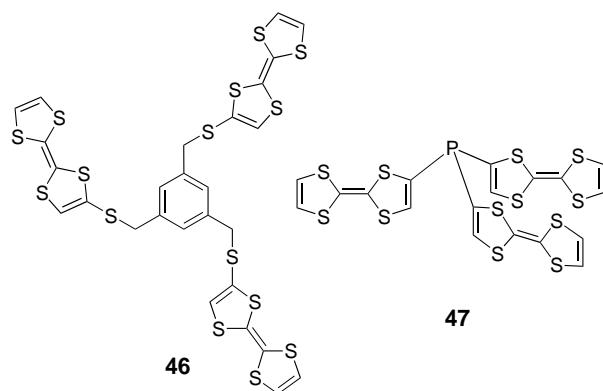
vierfach verbrückte Tetrathiafulvalenophane



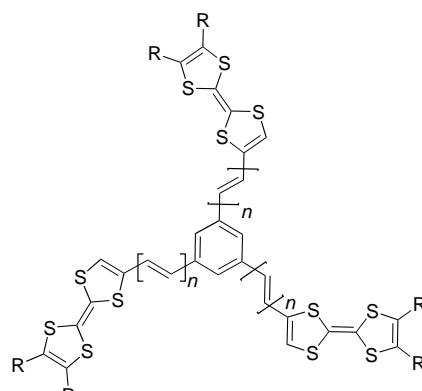
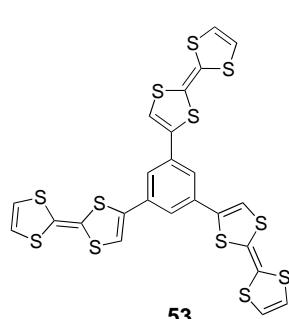
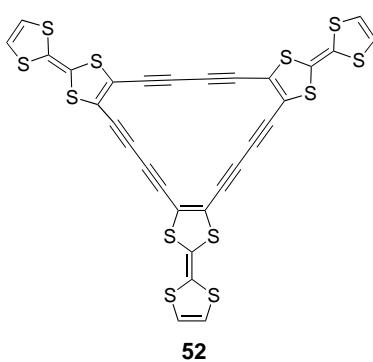
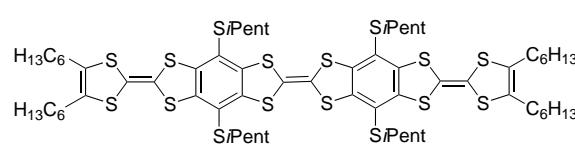
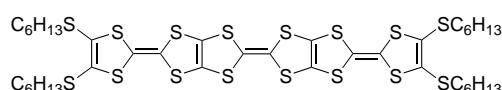
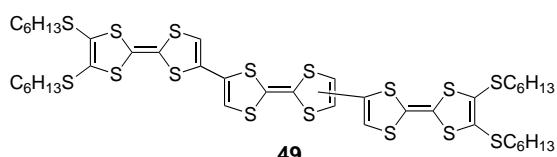
Beispiele für diese Art von Verbindungen, die kürzlich synthetisiert wurden, sind die neuen Bis(tetrathiafulvalen)-cyclophane^[56] und die kreuz und quer überlappenden Tetra-thiafulvalenophane.^[57, 58] Hierzu seien auch die von Otsubo et al.^[59] synthetisierten und charakterisierten ersten doppelt verbrückten Tetraselenafulvalenophane aufgeführt, ebenso wie die konvergente Synthese von starren Makrocyclen mit einer oder zwei TTF-Einheiten^[60] und die Synthese und Charakterisierung geometrisch gespannter Tetrathiafulvalenophane^[61] durch Becher et al. Für eine umfassende Abhandlung dieses speziellen Themas sei der Übersichtsartikel von Nielsen und Becher^[18] empfohlen.

2.2.2. TTF-Trimere

In 2.1 erwähnten wir, dass die TTF-Dimere und Oligomere deshalb von Interesse sind, weil sie ein mehrstufiges Redox-verhalten zeigen. Dadurch könnte es ermöglicht werden, in den erwünschten leitfähigen Komplexen die Stöchiometrie, die Auffüllung des Leitungsbandes und die molekulare Anordnung zu steuern.^[12] Darum liegt neben dem bereits erwähnten Interesse an TTF-Dimeren ein weiterer Schwerpunkt der Forschung auf der Synthese von Verbindungen mit drei und mehr TTF-Einheiten. Der oligomere Bimakrocyclus **40**,^[62] die Bänderverbindung **41**^[63] und das Käfigmolekül **44**^[64] sind Verbindungen mit drei nicht konjugierten TTF-Einheiten. **46**,^[65] **47**^[66] und **48**^[67] sind weitere Verbindungen mit drei nicht konjugierten TTF-Einheiten, während **49**,^[68] **50**,^[69] **51**,^[70] **52**,^[71] **53**^[72] und **54**^[73] Verbindungen mit jeweils drei konjugierten TTF-Einheiten sind.



Je nach Geometrie des Moleküls und des Spacers zwischen den TTF-Einheiten lassen sich unterschiedliche Grade der Wechselwirkung zwischen den TTF-Einheiten beobachten.



Donormoleküle mit drei redoxaktiven Einheiten sollten, da jede TTF-Einheit zwei Elektronen abgeben kann, bis zum Hexakation oxidiert werden können. Im Allgemeinen entspricht bei nicht konjugierten Derivaten das elektrochemische Redoxverhalten der TTF-Derivate der Bildung von Trikationen und Hexakationen, ohne dass man dabei Zwischenstufen bei der Oxidation beobachten kann. Diese Ergebnisse legen nahe, dass es zwischen den geladenen TTF-Einheiten keine Coulomb-Abstoßung gibt, die einzelnen TTF-Einheiten durch die Spacergruppen elektronisch isoliert sind und es keine entscheidende Wechselwirkung gibt. Folglich ließen sich für die Derivate **40**, **44**, **46** und **47** nur zwei Oxidationswellen beobachten, entsprechend der Oxidation zum Trikation und Hexakation. Erwähnenswert ist allerdings der Einfluss der Molekülgeometrie auf das elektrochemische Verhalten. Cyclovoltammetrische Untersuchungen des TTF-Phans **40** mit drei TTF-Lagen, in dem die mittlere TTF-Einheit senkrecht zu den beiden peripheren steht, zeigen zwei Redoxwellen. Die erste entspricht dabei einem Zweielektronenprozess und die zweite einem Vierelektronenprozess. Der erste Zweielektronenprozess wird der Oxidation der beiden außen gelegenen TTF-Einheiten zugeordnet. Die zweite Welle bleibt ohne Zuordnung, es scheint, dass die verbleibenden Oxidationsschritte in dieser Welle zusammenfallen.^[62] Demgegenüber zeigen CV-Messungen an der isomeren Verbindung von **40**, in der die TTF-Einheiten nicht senkrecht, sondern parallel zueinander stehen, drei Wellen. Die erste, zwei Elektronen entsprechende Welle wird der Oxidation der außen gelegenen TTF-Einheiten zugeordnet, die zweite, einem Elektron entsprechende Welle der Oxidation des im Innern gelegenen TTF, und die dritte, drei Elektronen entsprechende Welle der simultanen Oxidation aller TTFs.^[62] Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten dieser zwei Isomere deutet darauf hin, dass die Coulomb-Abstoßung zwischen den TTF-Einheiten in den senkrecht orientierten TTF-Phanen weniger wichtig ist, und es gibt einen Eindruck des Einflusses der Molekülstruktur auf das elektrochemische Verhalten.

Das Käfigmolekül **44** ist ein weiteres Beispiel, das diesen Einfluss verdeutlicht. In diesem starren Molekül sind die TTF-Einheiten jeweils über die 2,3-Positionen mit dem Spacer verbunden, wobei die drei TTF-Gruppen aus dem Käfig herausragen. Es lässt sich hierfür nur eine breite erste Redoxwelle beobachten, was auf schwache Wechselwirkungen zwischen den Redoxzentren hindeutet.^[64] Eine hierzu isomere Käfigverbindung, in der sich die TTF-Gruppen jeweils an der 2-, 7- oder 6-Position befinden, zeigt drei Redoxwellen zur Bildung des Radikalkation-Zustandes, was auf starke Coulomb-Wechselwirkungen durch den Raum hindeutet, entsprechend der engen Nachbarschaft der drei Redoxzentren.^[64]

Bei einigen konjugierten Systemen mit drei TTF-Einheiten konnten die sechs möglichen elektrochemischen Prozesse beobachtet werden, was auf die starke Wechselwirkung zwischen den konjugierten TTF-Einheiten hindeutet. Das trifft auf das Trimer **51** zu, bei dem in CV-Untersuchungen sechs Oxidationswellen beobachtet werden können. Es ist das erste Beispiel für eine vollkommen reversibile, stufenweise Oxidation eines Donors mit drei

redoxaktiven TTF-Untereinheiten bis zu einem Hexakation.^[70]

Über Einfachbindungen zu Trimeren verknüpfte TTF-Einheiten wie **49** zeigen im Cyclovoltammogramm fünf reversible Wellen, während in **50**, der analogen Verbindung mit Doppelbindungen zwischen den TTF-Einheiten, der Redoxprozess aus drei Stufen mit jeweils einem Zweielektronenübergang bis zum Hexakation besteht. Im letzten Fall ist erwähnenswert, wie die Fähigkeit dieser miteinander verbundenen TTF-Einheiten, als Elektronendonator zu wirken, mit wachsender Zahl an TTF-Einheiten abnimmt. So konnte man unter jeweils gleichen Bedingungen die erste Oxidationswelle für das tetrakishexylthiosubstituierte TTF bei +0.62 V, für **50** bei +0.67 V und für das Analogon mit nur zwei verknüpften TTF-Einheiten bei +0.65 V beobachten. Darüber hinaus entsprach die erste Oxidationswelle beim substituierten TTF und dem Analogon mit zwei verknüpften TTF-Einheiten einem Einelektronenübergang, bei **50** hingegen einem Zweielektronenprozess. Dies liegt an der geringen Orbitalenergiedifferenz zwischen HOMO und HOMO-1 in **50**, was zu einer HOMO-HOMO-1-Mischung des Dikations führen kann. Als Folge davon sollte eine Coulomb-Abstoßung innerhalb von **50²⁺** beträchtlich abnehmen, da die Ladungen aufgrund der Beteiligung von HOMO-1 (dessen Koeffizienten ihre größten Werte in den äußeren TTF-Einheiten einnehmen, Abbildung 2) hauptsächlich auf den äußeren TTF-Einheiten lokalisiert sind. Daraus folgt eine große Stabilisierung des Dikations von **48**, was den Zweielektronenübergang der ersten Redoxstufe im Cyclovoltammogramm erklärt.^[67]

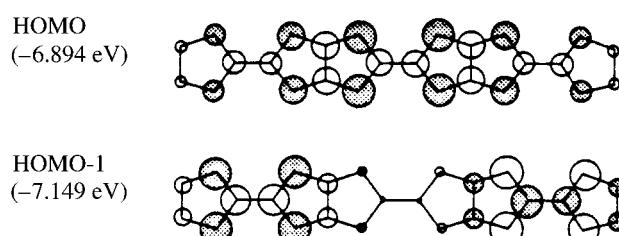


Abbildung 2. HOMO und HOMO-1 (HF/6-31G*-Niveau) von **50**. Die Radien der Kreise sind proportional zu den LCAO-Koeffizienten (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [69]).

Rubin et al. beschrieben die Synthese von Tetraethinyltetrathiafulvalenen als Vorstufen des hoch ungesättigten Tetrathiafulvalentrimmers **52**. Falls die an π -Elektronen reiche Gesamtoberfläche zu größeren lateralen Wechselwirkungen und vermehrter π -Stapelung zwischen den einzelnen Einheiten führen würde, sollte **52** CT-Salze mit erweiterter Dimensionalität bilden.^[71] Unseres Wissens wurde die Synthese von **52** bis jetzt jedoch noch nicht beschrieben.

TTF-Verbindungen mit TTF-Einheiten in den Positionen 1, 3 und 5 im Benzolring wurden ebenfalls synthetisiert, um die Wechselwirkungen des TTF-Triradikal-Trikations zu untersuchen. Für den Fall, dass eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den TTF-Einheiten im CT-Komplex oder in den Radikalkationsalzen von Verbindungen wie **53** auftreten kann, sollte man einen Quartett-Grundzustand erwarten, und

es sollte sich ein ferromagnetischer CT-Komplex bilden.^[72] **53** zeigt Oxidationspotentiale ähnlich dem eines TTF, das in zwei Dreielektronenschritten oxidiert wird, was auf geringe Wechselwirkungen zwischen den TTF-Einheiten hindeutet als Folge davon, dass über die *meta*-Positionen des Benzolrings keine Konjugation eintritt. Diese Verbindung bildet einen elektrisch leitenden CT-Komplex mit TCNQ ($\sigma_{RT} = 30 \text{ S cm}^{-1}$, Presslinge aus dem Niederschlag, 4 Proben).^[72] Unseres Wissens wurden bis jetzt noch keine Wechselwirkungen der TTF-Einheiten in der Radikalkationverbindung beschrieben.

Es wurde auch versucht die trimere Verbindung **54** ($R = H$, $n = 1$) zu synthetisieren. Das dabei erhaltene Produkt war allerdings so schlecht löslich, dass eine Charakterisierung nicht möglich war.^[73a] Kürzlich gelang es lösliche Derivate von **54** zu synthetisieren, deren magnetische und flüssigkristalline Eigenschaften zurzeit untersucht werden.^[73b]

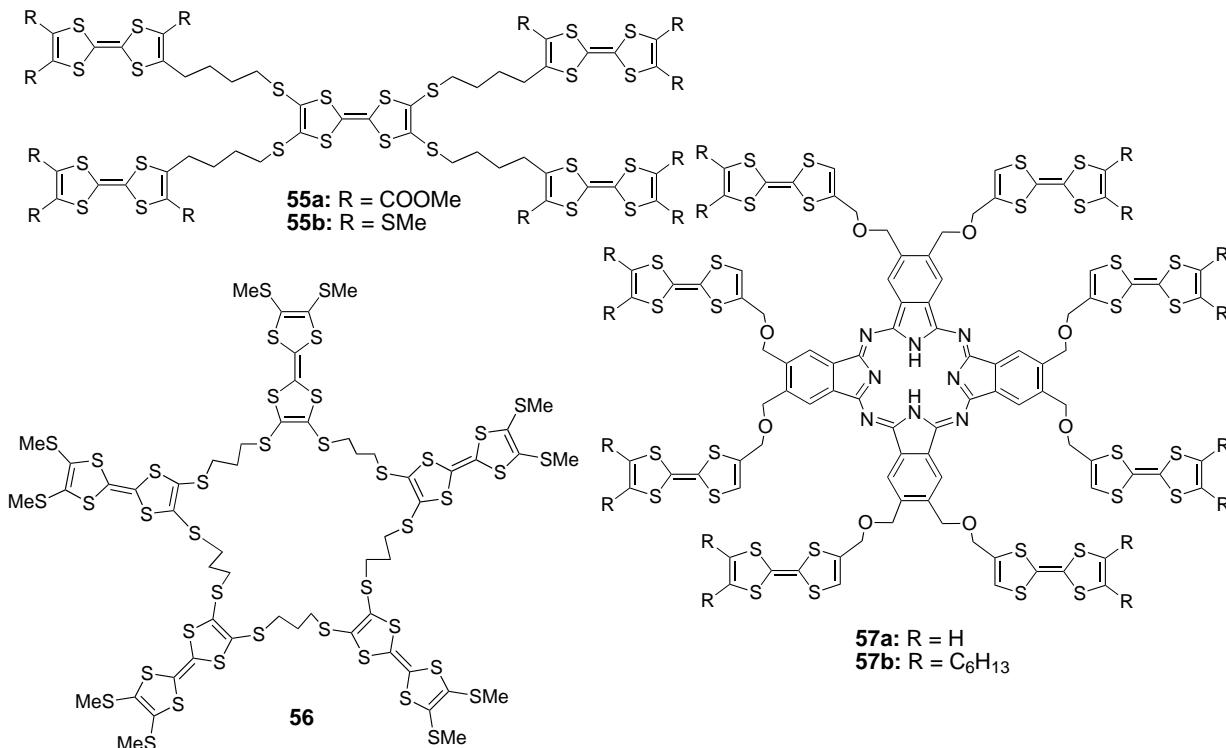
2.2.3. Donorverbindungen mit einer großen Zahl von TTF-Einheiten

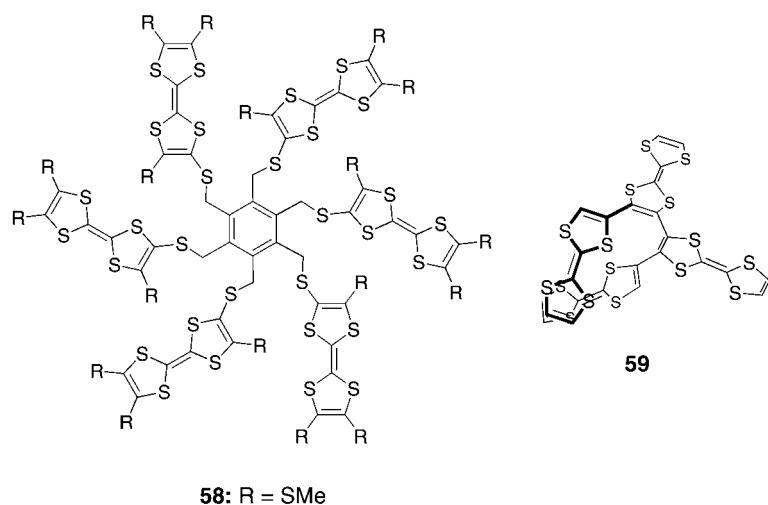
Die oben für Verbindungen mit drei TTF-Einheiten beschriebenen Trends lassen sich auch bei Verbindungen mit mehreren TTF-Einheiten verfolgen. So lässt sich in Pentakis(TTF)-Verbindungen **55**, in denen die TTF-Einheiten über Spacer ohne π -Konjugation miteinander verbunden sind, im Cyclovoltammogramm keine Wechselwirkung zwischen den TTF-Einheiten beobachten, dementsprechend zeigt **55a** ($R = CO_2Me$) vier reversible Redoxwellen.^[74] Die erste entspricht der Bildung des Radikalkations des innen gelegenen TTF. Die zweite Redoxwelle lässt sich der Bildung des Pentaradikalkations zuordnen, entsprechend der Abgabe je eines Elektrons der vier peripheren TTF-Einheiten. Die dritte Redoxwelle entspricht der Bildung des Dikations des zentralen TTF, und die vierte folgt aus der zweiten Oxidation

der peripheren TTF-Einheiten. Im Fall von **55b** ($R = SMe$) lassen sich nur zwei reversible Redoxwellen beobachten, wahrscheinlich weil das innen gelegene TTF und die peripheren TTF-Einheiten in ihrem Redoxverhalten nahezu identisch sind.

Weitere Multi-TTF-Verbindungen sind **56**^[67] und **57**^[75]. Bryce et al. beschrieben 1996 die Synthese von **57a**, das auf der Suche nach neuartigen optoelektronischen Materialien das erste Phthalocyanin mit TTF-Einheiten als Substituenten darstellt. Eine Kombination von UV/Vis- und CV-Messungen (hierbei traten erhebliche Schwierigkeiten auf, da die Verbindung in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist) zeigen, dass die Konstruktion dieses Moleküls die starke Neigung von Phthalocyanin-Einheiten zur Bildung von Assoziaten in Lösung nicht verhindert und auch das Redoxverhalten der angebundenen TTF-Einheiten nicht inhibiert. Auch andere Verbindungen mit Phthalocyanin-TTF wurden untersucht,^[76] um die vielseitigen elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Phthalocyanine sowie ihre Fähigkeiten zur Koordination mit den Redoxeigenschaften zu kombinieren, die eine Vielzahl von TTF-Einheiten der Verbindung verleiht.^[15] Bryce et al. verglichen in einem Übersichtsartikel^[15] verschiedene Phthalocyanin-TTF-Systeme mit einem Pyrazinoporphyrinzin-System, an das acht TTF-Gruppen gebunden waren.^[77]

Zwei außergewöhnliche neue Beispiele von Molekülen mit mehreren TTF-Einheiten sind das Hexakis(TTF)-Derivat **58** sowie das TTF-Tetramer **59**. **58** wurde in Kooperation von Bryce und Becher in einer Eintopsynthese hergestellt, deren sechs Reaktionsschritte den konvergenten Aufbau höherer TTF-Oligomere und -Dendrimere ermöglicht.^[78] **59** ist das erste Beispiel eines helicalen TTF-Tetramers und wurde von Iyoda et al. synthetisiert.^[79] Diese durch Kreuz- und Homokupplungsreaktionen von Derivaten des Tetrathiafulvalenyl-





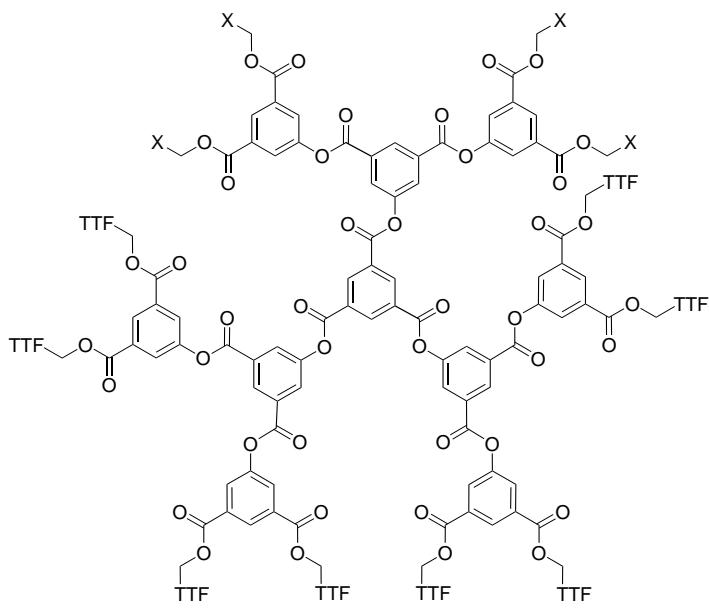
zinks gewonnenen Verbindungen zeigen im neutralen Zustand eine starre helicale Molekülkonformation mit enger Nachbarschaft der endständigen TTF-Ringe. Interessanterweise sind die positiven Ladungen im Dikation hauptsächlich in den innen gelegenen TTF-Ringen lokalisiert, und es stabilisiert sich durch intramolekulare Stapelung der Ebenen der beiden endständigen TTF-Ringe. Das gleiche trifft auf das Tetrakation zu. Im Unterschied dazu ist die dritte und vierte Oxidationsstufe durch die Abstoßung der positiven Ladungen auf den endständigen TTF-Einheiten behindert, sodass die Bildung des Hexa- und Octakations schwieriger wird.

2.2.4. Dendrimere mit TTF-Einheiten

Die in 2.2.3 beschriebenen Makrocyclen mit peripheren TTF-Einheiten kann man als Spezialfall von Dendrimeren betrachten, in denen der Makrocyclus im Innern als Kern fungiert. Im Idealfall sind Dendrimere vollkommen monodisperse Makromoleküle mit einer regelmäßigen, hochgradig verzweigten dreidimensionalen Architektur.^[80] Seit kurzem gelten diese Verbindungen nicht einfach nur als Kuriösitäten, sondern sind auch in neuen Technologien verwendbar.^[81] In den letzten Jahren sind verschiedene lösliche Dendrimere mit TTF-Einheiten wie **60** und **61** von Bryce und seiner Arbeitsgruppe synthetisiert und intensiv untersucht worden. Dendrime bieten die Möglichkeit, die Steuerung der Anzahl und des Einbauortes von TTF-Einheiten mit günstigen Löslichkeitseigenschaften zu kombinieren. So kann die Charakterisierung erleichtert werden und die einzigartigen Eigenschaften der TTF-Moleküle mit den charakteristischen Eigenschaften der Polymere, wie ihre Verarbeitungsmöglichkeiten und die Bildung von Filmen, verbunden werden.

60 ist ein Dendrimer mit einem Benzol-1,3,5-Triester als Kern und 12 TTF-Einheiten als funktionelle Gruppen an seiner Oberfläche. Es ist ein Öl, das bei Lagerung unter 0 °C stabil ist und sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut löst. Es wurde mit einer konvergenten Strategie mit einer sich wiederholenden Folge von Kupplungs-/Deblockierungs-Schritten mit 4-(Hydroxymethyl)-TTF als Startmonomer synthetisiert.^[82] Die Stabilität dieser Art von Makromolekülen nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab, was zumin-

dest teilweise auf die sterische Überladung durch den dreifach funktionalisierten Kern zurückzuführen ist. Darum hat man „offenere“ bifunktionelle Kerne (Terephthaloylchlorid, Biphenyl-4,4'-dicarbonyldichlorid, 4,4'-Oxydibenzoyldichlorid) zur Synthese vielfach verzweigter Multi-TTF-Derivate eingesetzt. Diese weisen eine gute Lagerstabilität auf, zeigen in Lösung reversible Redoxeigenschaften und bilden mit TCNQ halbleitende CT-Komplexe.^[83] Erst kürzlich konnte ein (TTF)₂₁-Dendrimer synthetisiert werden, das TTF-Einheiten nicht nur an der Oberfläche, sondern auch innerhalb der Verzweigungen aufweist.^[84] In die Verzweigungen wurden Glykolketten eingebaut, um so die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Stabilität an der Luft zu erhöhen. Des Weiteren sorgen die Glykolketten für eine Flexibilisierung der Struktur, was die Wechselwirkungen zwischen

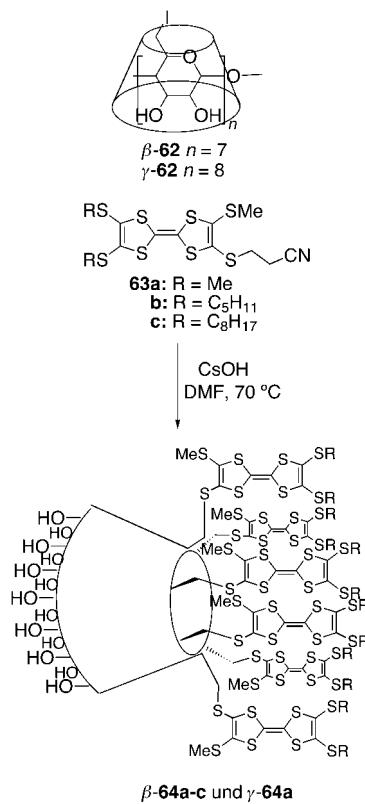


60: X = TTF

61: X = Anthrachinon

den TTF-Einheiten erleichtert.^[84] Alternativ dazu kann TTF auch selbst als Kern für Dendrimere mit TTF-Einheiten eingesetzt werden; die TTF-Einheiten befinden sich dann auf allen Ebenen der hierarchisch aufgebauten Struktur.^[85] Auch die konvergente Synthese des (TTF)_x(AQ)_y-Polyesterdendrimers **61** (AQ = Anthrachinon) wurde beschrieben.^[86] Dieses Molekül zeigt, da es TTF-Einheiten als Elektronendonoren und Antrachinone als Elektronenacceptoren enthält, ein amphoteres Redoxverhalten. Diese Art von Donor-Acceptor-Systemen ist besonders interessant, da der Einbau stärkerer π-Acceptorgruppen^[87] die Untersuchung intramolekularer CT-Wechselwirkungen innerhalb der Mikroumgebung des Dendrimers erlaubt.^[86] Für ein vertiefendes Studium von Dendrimeren mit TTF-Einheiten sei auf die Artikel von Bryce et al. verwiesen.^[15, 24]

Auch Cyclodextrin (CD) wurde schon als Träger für TTF-Einheiten eingesetzt.^[88] Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide aus sechs, sieben oder acht (α -CD, β -CD oder γ -CD) α -1,4-verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten, die einen abgeflachten Kegel bilden. Sie wurden dann als Träger für TTF-Einheiten eingesetzt, wenn sich verschiedene amphiphile β - und γ -Cyclodextrine fanden, bei denen zur Bildung von LB-Filmen die primären Hydroxygruppen mit Alkylketten funktionalisiert waren oder die sekundäre Ebene modifiziert war. So synthetisierten Sallé et al. durch Assoziation von CD und TTF-Einheiten Molekülböcke, Langmuir-Monoschichten und LB-Filme und charakterisierten sie elektrochemisch.^[88] Die Zielverbindungen **64** erhielt man in einer konvergenten Synthese über eine vollständige nucleophile Substitution des 6-Desoxy-6-iodcyclomaltooligosaccharids **62** mit **63** (Schema 1). Diese Systeme sind interessant, weil die



Schema 1. Konvergente Synthese von **64** über eine vollständige nucleophile Substitution von **62** mit dem TTF-Derivat **63**.

Fähigkeit des CD-Hohlraums zur Komplexierung mit den Redoxeigenschaften des TTF-Kerns verbunden wird. Darüber hinaus konnte die Fähigkeit des CD-Fragments, einen Filmtransfer zu unterstützen, erfolgreich auf die Bildung von LB-Filmen mit eingebauten elektroaktiven TTF-Einheiten von guter Qualität übertragen werden. Folglich kann die kovalente Bindung geeigneter elektroaktiver Einheiten an die CD-Einheit eine Möglichkeit zur Erzeugung von LB-Filmen sein. So hergestellte LB-Filme sind mit physikalischen Eigenschaften ausgestattet, die einen hohen Grad an molekularer Organisation in dem Material erfordern wie die elektrische Leitfähigkeit oder nichtlineare Optik zweiten Grades.^[88]

2.2.5. Polymere mit eingebauten TTF-Einheiten

Im letzten Teil dieses Abschnitts über die makromolekulare Chemie des Tetrathiafulvalens konzentrieren wir uns auf die allerneusten Entwicklungen von Polymeren mit TTF-Einheiten als Seitenkette oder als Teil der Hauptkette (Abbildung 3).

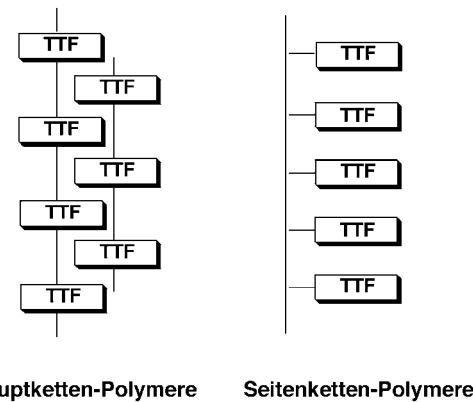
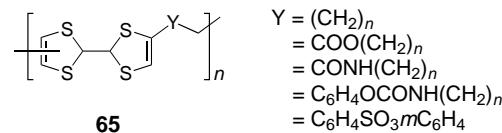


Abbildung 3. Verschiedene Arten von Polymeren mit TTF-Einheiten (nach Lit. [53]).

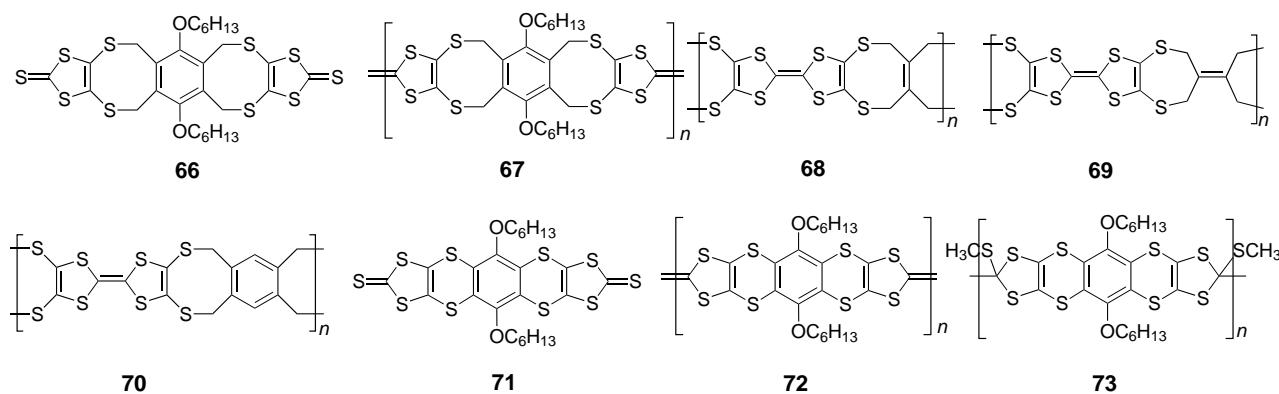
Der Einbau von TTF-Einheiten in Polymermatrices zur Verbesserung der Bearbeitungsmöglichkeiten von elektrischen Leitern auf der Grundlage von TTF wurde schon vor einigen Jahren untersucht. Dabei entwickelten verschiedene Arbeitsgruppen die Synthese von Polymeren wie **65** mit



Polyamid, Polyurethan, Polyphenylen, Polystyrol und Polyester als Spacer,^[89] und es setzte sich die allgemeine Auffassung durch, dass solche Spacers, wenngleich sie eine räumliche Nähe zu den Redoxzentren ermöglichen, eine wohl definierte Orientierung der TTF-Gruppen untereinander nicht gewährleisten können, da die freie Drehbarkeit um die verbrückenden Bindungen eine große Zahl verschiedener Konformationen erlaubt. Folglich ist die Ordnung der TTF-Untereinheiten dieser Polymere gering, und sie haben eine zu geringe Dimensionalität für den Leitungsprozess im dotierten Zustand.^[53] Die Polymere **65** sind kaum charakterisiert, und als Folge der hier aufgeführten Nachteile wurden sie für weitere Untersuchungen kaum mehr beachtet.

Ein Weg zur Einschränkung der freien Drehbarkeit bestünde in der Verbrückung der TTF-Einheiten auf jeder Seite über zwei σ -Bindungen.

Müllen et al. setzten Dithione wie **66** als Vorstufen für σ -verbrückte TTF-Oligomere und Polymere ein. Bei der durch Phosphit induzierten Kupplungsreaktion^[90] erhielt man das Polymer **67** mit Ausbeuten von weniger als 15%; stattdessen



entstand durch Kupplung beider Thiongruppen ein Makrocyclus.^[91] Allerdings kann man **67** aus dem Dithion **66** über eine vierstufige Reaktion erhalten. Setzt man nämlich jeweils unterschiedliche Konzentrationen in den vier Stufen ein, lässt sich die Bildung des Makrocyclus verhindern und das Polymer als Hauptprodukt erhalten.^[53]

Elsenbaumer et al. erarbeiteten eine andere Synthese leiterartiger Polymere auf der Grundlage von TTF, die die Bildung des TTF-Systems im letzten Schritt umgeht.^[92] Hierbei setzten sie ein Tetraanion der TTF-Verbindung ein, das man aus Tetrakis(cyanethylthio)tetrathiafulvalen erhält, sowie die beiden Bausteine Tetrakis(brommethyl)benzol und 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-dibrom-2-buten und erhielten so die Polymere **68–70**. Die Gesamtausbeute für diese neuen organischen Metalle ist sehr hoch (>90%), d.h., diese Art der Kupplung lässt sich zu einer Synthese im großen Maßstab von Materialien mit hohem Molekulargewicht einsetzen. Aus den Polymeren **68** und **70** entstehen nach Dotierung mit FeCl₃ blaue und schwarze CT-Materialien mit Leitfähigkeitswerten von 6×10^{-4} Scm⁻¹ bzw. 2×10^{-4} Scm⁻¹ von gepressten Niederschlägen.

Ein anderer Weg, um möglicherweise zu einer Ordnung in Polymeren mit TTF-Einheiten zu gelangen, bestünde in der Induktion einer regelmäßigen Anordnung von TTF-Untereinheiten in einer flüssigkristallinen Phase des Polymers, um so eine π-Stapelung in der Polymermatrix zu erzielen. Diesbezüglich beschrieben Müllen et al. die Synthese verschiedener Polymere mit TTF-Einheiten als Teil der Hauptkette oder von Seitenketten, z.B. **33**.^[53] Dabei wurde durch Reaktion von **32**, das eine TTF-Einheit enthält, mit Poly(*p*-hydroxystyrol) TTF quantitativ in die Polymerkette eingebaut. Leider gelang es nicht, eine flüssigkristalline Phase in dem Polymer zu induzieren. Es sollte aber die Möglichkeit erwogen werden, durch Komplexbildung von Donor-Acceptor-Paaren in getrennten mesogenen Einheiten smektische Phasen zu induzieren. Auf diese Weise könnten vielleicht nicht dotierte Polymere mit TTF-Einheiten flüssigkristallin werden und nach einer Dotierung mit einem Acceptor ein mesogenes Verhalten zeigen.^[53]

In den letzten Jahren lag das Hauptinteresse auf Assoziaten von elektrischen Leitern, die auf TTF basieren, mit linearen Verbindungen mit π-Konjugation.^[13, 20, 93] Hierfür gibt es unterschiedliche Gründe:^[20]

1. Die Möglichkeit der Kombination der ausgezeichneten Elektronendonator-Eigenschaften von TTF-Systemen mit

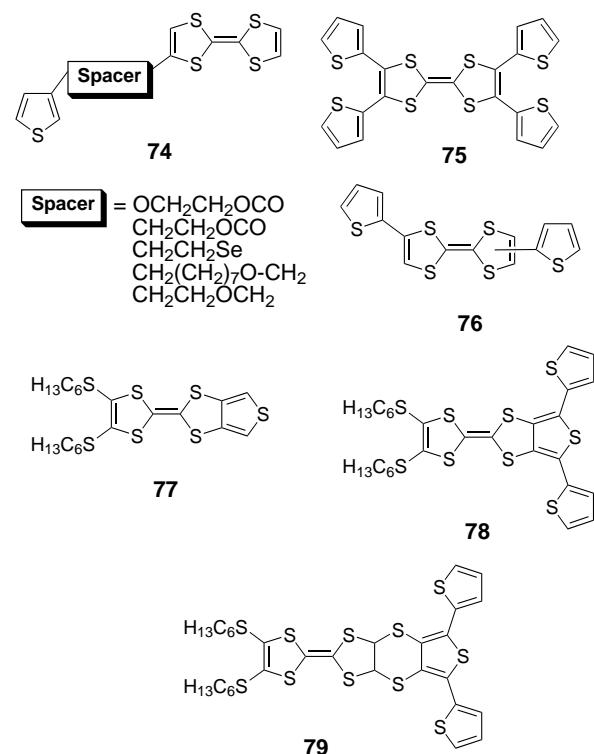
den üblichen Charakteristika von Polymeren mit hohem Molekulargewicht, wie ihre Verarbeitungsmöglichkeiten und ihre Filmbildung, um so Polymere zu erhalten, die man mit starken Aczeptoren dotieren kann.^[53]

2. Die Tendenz von TTF zur Bildung geordneter Stapel lässt sich vielleicht nutzen, um die Gesamtausrichtung eines konjugierten Makromolekülgerüsts zu steuern.
3. Kombiniert man TTF mit einer konjugierten Polymerkette, so kann dies zu einer Ausdehnung der Dimensionalität des elektrischen Leitungsprozesses führen und vielleicht zu Substanzen mit Hybrideleitfähigkeit. Dabei kann es zu zwei parallelen Ladungstransport-Mechanismen kommen, nämlich dem Transfer der Aromatizität innerhalb eines Stapels in Verbindung mit gemischtvalemten Wechselwirkungen in den TTF-Stapeln^[94] und die Polaron/Bipolaron-Leitung entlang der Kette mit π-Konjugation.^[95]

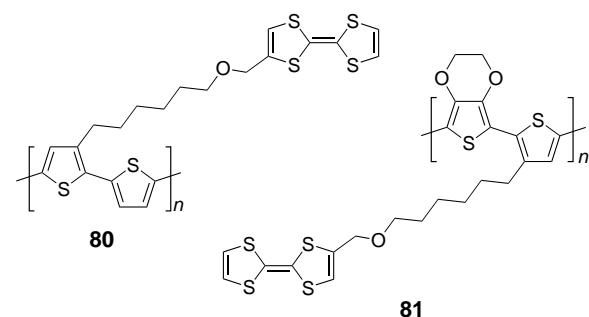
72 ist ein vollständig konjugiertes Polymer mit Bänderstruktur, für das man eine Leitfähigkeit entlang der π-Konjugation des Polymers und entlang der Stapelrichtung über π-Orbitalüberlappung erwarten kann. Man kann diese Verbindung ausgehend vom Dithion **71** in einer vierstufigen Synthese, die der von **67** ähnelt, erhalten.^[53] Das Polymer **72** ist ein orangefarbenes TTF-Material, das man mit Iod dotieren kann, wobei eine schwarz gefärbte Substanz entsteht. Wegen seiner geringen Löslichkeit bleibt die Charakterisierung auf nur wenige Methoden beschränkt. Als Alternative könnte **73** als filmbildende Vorstufe verwendet werden, um einen dünnen, sich selbst tragenden Film zu gießen, aus dem nach thermischem Extrudieren ein dünner Film des konjugierten Polymers **72** entsteht.^[53] Diese konjugierten Polymere lassen sich als elektroaktive, leitende Stäbe einsetzen, wobei die TTF-Gruppe die Biegung der Stäbe senkrecht zur Ringebene ermöglicht.^[31]

Auch andere Versuche wurden unternommen, um in ein konjugiertes Polymergerüst TTF-Einheiten einzubauen, z.B. wird bei einer Methode die TTF-Einheit an ein elektrisch polymerisierbares Monomer gebunden, und man erhält auf diese Weise konjugierte Polymere mit TTF-Gruppen. Diese Strategie wurde ursprünglich von Bryce et al. entwickelt. Sie stellt wegen der starken Neigung von TTF, zu regelmäßig angeordneten π-Stapeln zu aggregieren, eine Möglichkeit dar, indirekt die Gesamtausrichtung elektrisch erzeugter Poly(thiophene) (PTs) zu steuern.^[96] Nach der von Bryce et al. 1991 beschriebenen erfolgreichen Me-

thode wurden weitere Thiophen-Vorstufen **74–79** so synthetisiert.^[97, 98, 99]



Eindeutige Hinweise auf eine Elektropolymerisation wurden in einem Fall beschrieben,^[97] wenngleich sich die große Potentialdifferenz zwischen der ersten TTF-Oxidation (ca. 0.40 V/SCE) und dem zur Polymerisation des substituierten Thiophens nötigen Potential (1.80 V) als schwierig erwies.^[97] Das Cyclovoltammogramm des dabei entstehenden Polymers zeigt eine Aufspaltung der ersten TTF-Reduktionswelle, was typisch ist für das Auftreten des gemischvalenten Dimers (TTF_2^+)^[100] und darauf hindeutet, dass in der Verbindung bereits Eigenassoziation der oxidierten TTF-Gruppen stattfindet.^[97] Roncali et al. zeigten, dass mit TTF substituierte Bithiophene als Vorstufen dank eines viel niedrigeren Elektropolymerisationspotentials^[101] sich leicht in die mit TTF-Gruppen derivatisierte Poly(thiophene) **80** und **81** umwandeln lassen, die eine ausgedehnte π -Konjugation und interessante elektrochemische Eigenschaften aufweisen.^[102]

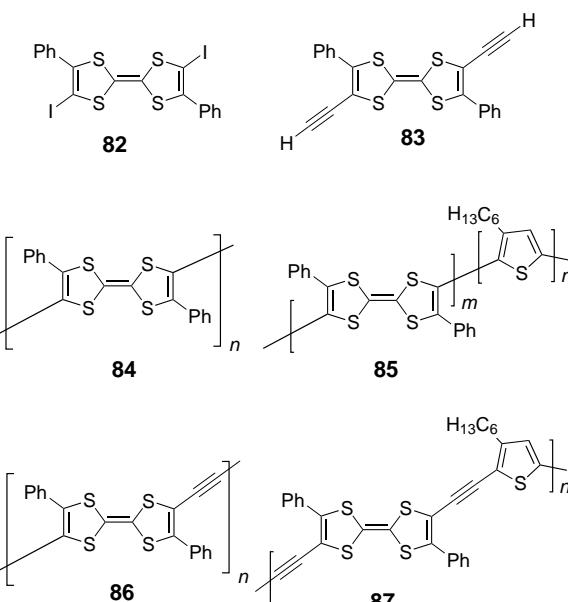


Das Cyclovoltammogramm dieser Polymere zeigte eine bis dahin unbekannte zusätzliche Oxidationswelle, die zwischen denen liegt, die der Bildung des TTF-Radikalkations und der Bildung des Dikations entsprechen.^[100] Dieses elektrochemi-

sche Verhalten wurde von Roncali et al. unter dynamischen Bedingungen an sich im Gleichgewicht befindenden Filmen mit Hilfe klassischer und zeitauf lösender spektroelektrochemischer Techniken detaillierter untersucht.^[93] Die dabei erhaltenen Ergebnisse deuten auf das gehäufte Auftreten von gemischvalenten Dimeren und von π -Dimeren in diesen Polymeren hin. Bei dem für die Elektropolymerisation der Bithiophen-Vorstufe notwendigen Potential werden die anfänglich gebildeten Dimere nach und nach in π -Dimere und Dikationen umgewandelt. Folglich müssen sich die Wechselwirkungen zwischen gemischvalenten Gruppen durch nachfolgende Aufhebung der Dotierung und kontrollierte Reoxidation des Polymers wieder aufbauen, was wahrscheinlich zu einem teilweisen Verlust der ursprünglichen Ordnung führt.^[93] Zum Design geeigneterer Vorstufen wurden von Roncali et al.^[93] verschiedene Strategien vorgeschlagen:

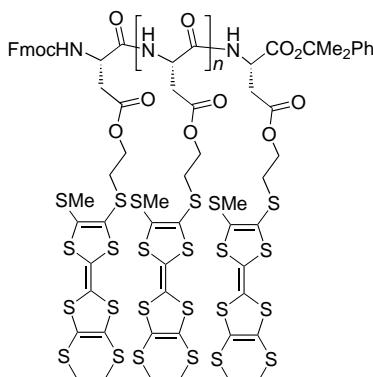
- ein noch höheres Elektropolymerisationspotential
- ein höheres erstes Oxidationspotential der TTF-Gruppe durch elektronenziehende Substituenten
- eine Erhöhung der TTF-Konzentration im Polymer durch Kondensation von mehr als einer TTF-Einheit an die Vorstufe

Yamamoto et al. beschrieben die Synthese von vier Arten von Poly(arylen)- und Poly(arylenethinylen)-Polymeren mit TTF-Einheiten in der π -konjugierten Hauptkette durch metallorganische Polykondensation.^[103] Die durch Ni^[104] und Pd^[104a, 105] katalysierten Polymerisationen und Copolymerisationen der Monomere **82** und **83** mit substituiertem Diiodthiophen führen in hohen Ausbeuten zu den π -konjugierten Polymeren **84–87**. Unter diesen Polymeren weisen die Poly(arylenethinylen)-Polymere **86** und **87** aufgrund ihrer



Acetylen-Spacer eine sehr ausgedehnte π -Konjugation auf. Wegen der eingebauten TTF-Einheiten können sie chemisch und elektrochemisch oxidiert werden, selbst wenn die Acetylengruppen stark elektronenziehend sind. Es sind die ersten Beispiele von Poly(arylenethinylen)-Polymeren, die sich elektrochemisch oxidieren lassen.

Zum Ende dieser Diskussion der Polymere mit TTF-Einheiten ist noch die Arbeit von Kilburn et al. zu erwähnen. Sie gehört in den Grenzbereich zwischen Makro- und Supramolekularer Chemie und befasst sich mit der Möglichkeit, TTF-substituierte Aminosäuren in ein Polypeptid einzubauen, wobei die Rolle des Peptidgerüsts darin bestünde, die räumliche Verteilung der TTF-Einheiten zu steuern.^[106] Die Autoren schlagen vor, dass der Einbau von TTF-substituierten Aminosäuren in eine α -helicale Struktur die Ausrichtung der TTF-Einheiten zu einem leitfähigen Stapel auf einer der Helixseiten ermöglichen könnte. Es könnte sich sogar eine helicale Anordnung leitfähiger TTF-Einheiten zu einer molekularen Magnetspule bilden. Die Packung der einzelnen helicalen Einheiten im festen Zustand und folglich das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen TTF-Einheiten benachbarter Helices sollte durch das Substitutionsmuster der TTF-Einheiten an dem Peptidgerüst beeinflusst werden.^[106] Mit diesem Ziel synthetisierten Kilburn et al. in der Natur nicht vorkommende, TTF-substituierte Aminosäurederivate und bauten sie in kleine Peptide (**88**, Fmoc = Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl) ein. Obwohl sie keine charakterisierba-

**88**

ren CT-Salze dieser Peptide erhalten konnten, deuten die elektrochemischen Untersuchungen auf die Möglichkeit konformativer Umwandlungen nach der Oxidation der TTF-Einheiten hin, vermutlich als Folge der Wechselwirkungen zwischen den oxidierten TTF-Einheiten.

2.3. Supramolekulare Systeme

Fitzmaurice et al. beschreibt die supramolekulare Chemie folgendermaßen: „Supramolecular chemistry is distinguished from large-molecule chemistry by the fact that the intrinsic properties of the molecular components are only slightly perturbed within the supermolecule, and the properties of the supermolecule are not a simple superposition of the properties of the molecular components (i.e., there exists a supramolecular function).“^[107] Lehn drückt es so aus: „Was für Moleküle Atome und kovalente Bindungen sind, sind für Übermoleküle Moleküle und zwischenmolekulare Wechselwirkungen.“^[108] Innerhalb der letzten Jahre hat die Supra-

molekulare Chemie für die Materialwissenschaften enorm an Bedeutung gewonnen.^[109] Im Hinblick auf die TTF-Einheit sind die folgenden beiden Aspekten wichtig:

- Der Aufbau supramolekularer Anordnungen im Festzustand durch Nutzung verschiedener Arten zwischenmolekularer Wechselwirkungen als ein Weg zu neuen Materialien mit besonderen Eigenschaften
- Aufbau redoxaktiver Supramoleküle zur Anwendung in verschiedenen Bereichen, z.B. als elektroaktive Sensoren, molekulare Shuttle oder molekulare Schalter

Eine der großen Herausforderungen in den Materialwissenschaften ist die Schaffung supramolekularer Verbindungen, in denen die Bauelemente sehr regelmäßig angeordnete molekulare Nanostrukturen sind. Die Erforschung der Erzeugung großer supramolekularer Einheiten und der Regeln, wie sie sich makroskopisch zu funktionellen Materialien organisieren, stellt im Hinblick auf die technische Anwendung eine faszinierende Aussicht dar.^[110] Die Art, wie ein sich bildendes Supramolekül die Anordnung seiner molekularen Bausteine steuert, ist besonders für den festen Zustand, wegen dessen Rigidität und der großen Zahl sich wiederholender Einheiten, wichtig. In diesem Sinne wurde das 1989 von Desiraju und Sharma^[111] vorgeschlagene Konzept des „Kristall-Engineering“ auf molekulare Leiter angewandt, um durch den Einsatz verschiedener Arten zwischenmolekularer Wechselwirkungen supramolekulare Anordnungen aufzubauen.^[112] Klassische Methoden, um verschiedene Motive der Donor-Packung in den CT-Komplexen und/oder -Salzen zu erhalten^[8], sind:

- die Einführung schwerer Heteroatome wie Chalkogenide^[51c, 113–116] und Halogenide^[117] in periphere Positionen der TTF-Einheiten
- die Funktionalisierung des TTF-Rings mit OH⁻^[118] und/oder NRH-Gruppen,^[119] die intermolekulare H-Brücken bilden können

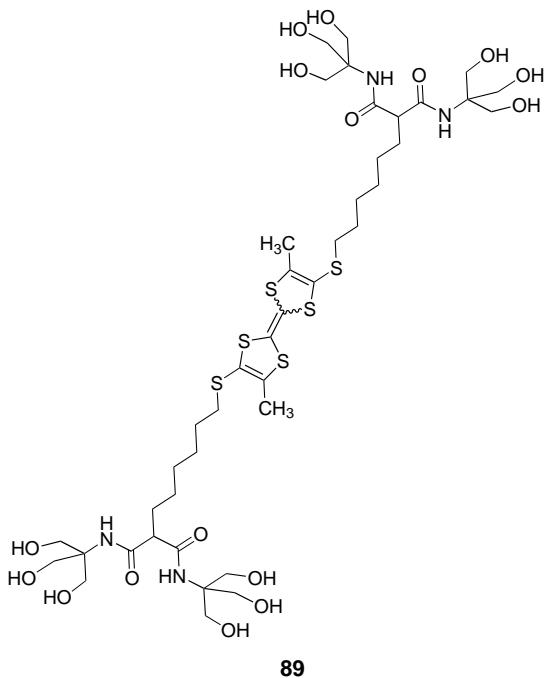
Daneben versuchte man es auch mit anderen, weniger konventionellen Methoden wie der Bildung supramolekularer Anordnungen. So baute man TTF-Einheiten in Calix[4]-arene ein, die in der supramolekularen Chemie als Gerüst für verschiedene Arten von Substituenten wohl bekannt sind.^[120] Erst kürzlich entwickelten Yamamoto et al. ebenfalls eine Art Kristall-Engineering-Ansatz. Hierbei sollten supramolekulare Mehrkomponenten-Leiter durch Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen zwischen Anionen und neutralen Molekülen, die Iod enthalten, entstehen.^[121] Auf diesem Weg erhielten sie Radikalkationsalze mit neuen Arten der Anordnung von Donoren. Die Autoren meinen, dass die Erforschung verschiedenster Arten von Anordnungen den Aufbau maßgeschneiderter Anionen-Netzwerke erlaubt, um so die erwünschte Donoranordnung zu erhalten.

Der Einsatz der alten, aber eleganten LB-Technik ist ein ganz anderer Weg zur Anordnung von Molekülen zu organisierten Aggregaten. So können mit der LB-Technik nicht zentrosymmetrische Strukturen aufgebaut werden, um nicht-lineare optische Eigenschaften in diesen Materialien zu erzeugen.^[47, 122]

Auch erwähnenswert ist die Herstellung mesogener Derivate durch Bindung einer TTF-Einheit an ein mesogenes, flüssigkristallines Zentrum oder durch Einbauen von Substituenten mit mesomorphem Verhalten in die TTF-Einheit;

diese Verfahren können alternativ zu den eben beschriebenen eingesetzt werden, um so eine Anordnung geordneter Reihen von Molekülen mit TTF-Einheiten zu erhalten.^[51–55]

Jørgensen et al. nutzten 1994 die Gesetzmäßigkeiten der Selbstorganisation und Gelbildungstechniken zur Herstellung eines Prototyps eines „molekularen Drahtes“.^[123] Gelbildung lässt sich gewöhnlich am besten als Ergebnis miteinander konkurrierender Vorgänge verstehen, nämlich der Neigung des Gelbildners zur Auflösung im Lösungsmittel und zur Selbstorganisation und Kristallisation.^[124] Jørgensen et al. entwickelten für **89** eine Synthese unter Berücksichtigung der Arbeit von Newkome et al. Letztere hatten die so genannten Bisarborole hergestellt, die in Wasser leicht aus seilartigen Aggregaten bestehende Gele bilden.^[125] **89** ist ein Gelbildner aus seil- oder bandartigen Strukturen mit einer Länge von mehreren zehn Mikrometern und Durchmessern im Bereich von 300–1000 Å. UV/Vis-NIR-Spektroskopie am oxidierten Gel zeigt eine für gestapelte TTF-Moleküle typische CT-Bande.



Eines der herausforderndsten Projekte auf dem Gebiet der molekularen Optoelektronik ist die Selbstorganisation von Monoschichten elektroaktiver molekularer Systeme auf fes-

ten Trägern.^[126] Die Monoschicht stellt eine zweidimensionale Anordnung auf einer festen Unterlage dar. Von TTF-Verbindungen mit vier Thiolgruppen wurde berichtet, dass sie auf Gold sehr robuste selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) bilden, die auch noch nach mehreren Voltammetriecyclen stabil sind.^[127] Echegoyen et al. nutzten diesen Vorteil der Verankerung von SAMs auf Metalloberflächen mit Hilfe von Derivaten der Liponsäure.^[128] Sie synthetisierten Bisliponsäureester, die mit an Kronenether anellierten TTF-Einheiten derivatisiert waren (**90–93**) und durch Selbstorganisation stabile Monoschichten auf Goldelektroden bilden (Abbildung 4).^[129] Auf diese Weise stellten sie elektrochemisch aktive SAMs her, die nahezu unbegrenzt haltbar und viel versprechend sind als mögliche Dünnschichtsensoren für elektrochemisch inaktive Metallionen.^[129]

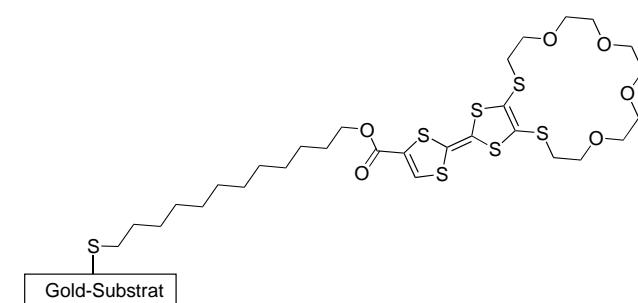
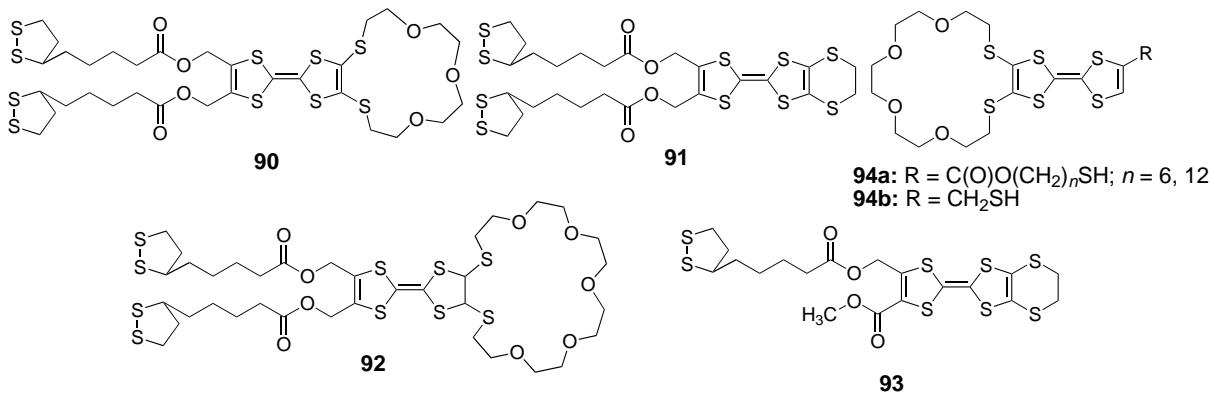


Abbildung 4. Wahrscheinliche Anordnung der SAM von **94a** auf einer Goldoberfläche.

Ähnliche TTF-Derivate (**94**) mit Alkylketten, von denen einzelne an ihren Enden Thiolgruppen tragen, wurden von Bryce et al. beschrieben.^[130] Monoschichten aus **94** bildeten sich auf Gold- oder Platinoberflächen aus gesättigten Acetonitril- oder Acetonitril/Benzol-Lösungen. Abbildung 4 zeigt die wahrscheinliche Orientierung einer SAM aus **94a** ($n = 12$). Im CV erhielt man ähnliche Signale von Metallionen für SAMs und Acetonitrillösungen (elektrochemische Erkennung von Na^+ , Ba^{2+} und Ag^+ mit dem größten Signal für Ag^+). Dies ist ein wichtiger Schritt zur Entwicklung molekularer Geräte aus dünnen Schichten, die als elektrochemische Detektoren für Metallkationen verwendbar sind.^[130] Kürzlich berichtete Bryce in einem Übersichtsartikel über materialwissenschaftliche Aspekte dieser SAMs.^[24]



Die Entwicklung von redoxaktiven supramolekularen Systemen mit verschiedenartigen Anwendungen sowie die Entwicklung supramolekularer Anordnungen im festen Zustand sind ein weiterer wichtiger Bereich der supramolekularen TTF-Chemie. Becher et al. beschrieben in einem Übersichtsartikel den größten Teil der Arbeit, die sich mit kationsensitiven TTF-Einheiten befasst, einschließlich Derivaten von TTF-Kronenethern und TTF-Thiakronenethern, makrocyclischen und bimakrocyclischen TTF-Einheiten, also Systemen mit einem redoxaktiven TTF in Verbindung mit einem zur Kationbindung fähigen Wirt. Von diesen TTF-Derivaten und solchen, bei denen die TTF-Einheit in supramolekulare Systeme wie Rotaxane oder Catenane eingebaut ist, gingen einige der interessantesten neuen Anwendungen aus, die man mit Molekülen mit TTF-Einheiten bisher gefunden hat.^[23] Im nächsten Abschnitt werden wir diese Art von TTF-Derivaten diskutieren und uns dabei mit ihren nichtkonventionellen Anwendungen befassen.

3. Nichtkonventionelle Anwendungen von TTF-Derivaten

Obwohl schon dreißig Jahre vergangen sind, seit Wudl die erste TTF-Synthese beschrieben hat,^[1] nahmen erst im letzten Jahrzehnt die Aktivitäten auf dem Gebiet der TTF-Chemie stark zu. Das liegt an dem Interesse an verschiedenen Bereichen, in denen man sich die einzigartigen Vorteile oder Eigenschaften von TTF im Festkörper und in Lösung zunutze macht.

Während nahezu zwanzig Jahren lag der Schwerpunkt der Untersuchungen hauptsächlich auf den TTF-CT-Komplexen und den CT-Salzen im Festkörper. Es ist auch weiterhin ein Bereich sehr aktiver Forschung, in dem Woche für Woche neue TTF-Salze mit verbesserten Eigenschaften im Festzustand beschrieben werden. Da aber die Untersuchungen der CT-Salze in der Literatur beschrieben sind,^[131, 132] werden sie hier nicht weiter behandelt. Stattdessen befassen wir uns mehr mit den weniger bekannten, aber sehr verheißungsvollen, „nichtkonventionellen“ Anwendungen der TTF-Derivate.

3.1. TTF als elektroaktive Einheit in chemischen Sensoren und in Redoxschalter-Liganden

Wie bereits erwähnt, erlangte der Aufbau von Makrocyclen mit TTF-Einheiten mit der Kenntnis, dass solche Moleküle als Wirtmoleküle fungieren können, beträchtliche Beachtung.^[133] Abbildung 5 zeigt schematisch a) ein durch eine Redoxreak-

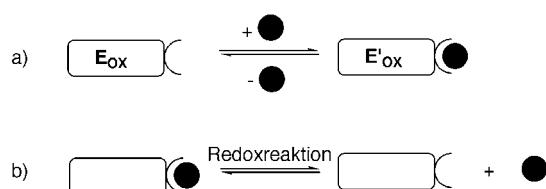
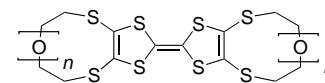


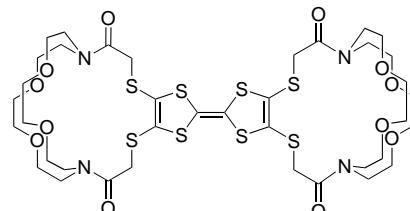
Abbildung 5. a) Durch eine Redoxreaktion detektiertes Sensormolekül und b) redox-kontrolliertes Ligandsystem (nach Lit. [16]).

tion detektiertes Sensormolekül und b) ein durch eine Redoxreaktion gesteuertes Ligandsystem. Im ersten Fall antwortet ein in das Molekül eingebauter „Umwandler“ auf die Komplexierung im Wirtmolekül mit einer Änderung seiner physikalischen Eigenschaften. In dem durch eine Redoxreaktion gesteuerten, als Schalter verwendbaren Ligandsystem sind die Rollen der beiden Teile vertauscht, sodass ein externes Signal eine Änderung der physikalischen Eigenschaften der „Umwandler“-Einheiten bewirkt. In solchen Systemen mit TTF-Einheiten entsteht durch Oxidation eine positive Ladung, die durch ihren induktiven Effekt bewirkt, dass die Fähigkeit der Wirteinheit zur Kationbindung abnimmt.^[16] Wenn dieses System nach der Metallbindung auch nur ein recht kleines voltammetrisches Signal gibt (< 100 mV), so besteht doch der Vorteil der TTF-Einheit darin, dass sich nur das erste Oxidationspotential ändert, während das zweite unverändert bleibt und als interner Standard dienen kann.^[134] Darüber hinaus liegen beide Redoxstufen für TTF in einem günstigen Potentialbereich.

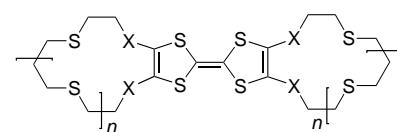
Da Jørgensen et al. für die Zeit bis 1994 einen umfassenden Überblick über die Literatur kationsensitiver TTF-Einheiten gegeben haben,^[16] berichten wir nur kurz von neueren Beispielen, die in den letzten Jahren zu Verbesserungen geführt haben. Wir verwenden die gleiche Klassifizierung wie Jørgensen et al.,^[16] nach der sich kationsensitive TTF-Gruppen in planare TTF-Derivate mit anellierten makrocyclischen Einheiten und in verzerrte makrocyclische TTF-Systeme einteilen lassen. Zu den planaren Derivaten gehören TTF-Kronenether **95** und TTF-Thiakronenetherderivate **97** sowie der TTF-Kryptand **96**. Diese Verbindungen wurden im Hinblick auf einen möglichen Einsatz als elektroaktive Kation-



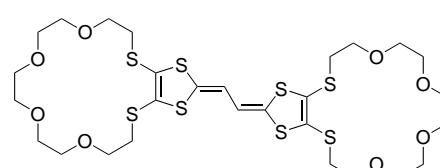
95: $n = 1-5$



96



97: $X = S, Se; n = 1-3$



98

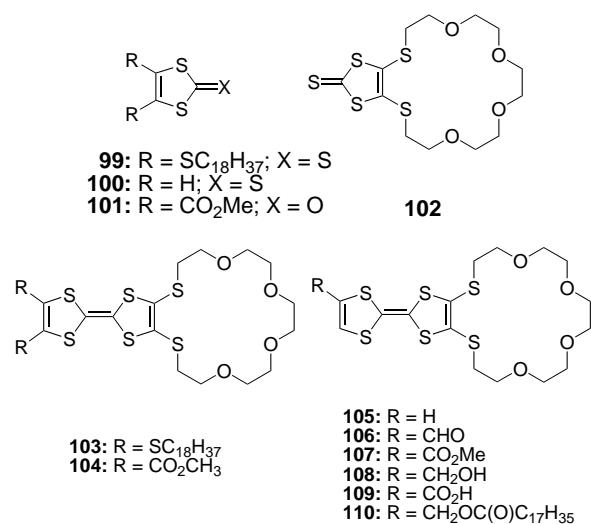
sensoren untersucht.^[16, 23] Die Ringgröße des Makrocyclus und die Ausdehnung des π -Systems der TTF-Einheit (**98**)^[16] waren ebenfalls Gegenstand der Untersuchung.

Zur Messung der Stärke der Metallbindung in den Kronenethern benutzte man die Änderungen im ^1H -NMR-Spektrum des makrocyclischen Liganden und die durch Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxeigenschaften. Gibt man Metallsalze ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Ag}$) zu einer Lösung eines TTF-Kronenethers, beobachtet man eine Verschiebung des ersten Oxidationspotentials zu positiveren Werten, was eine Komplexierung des Metalls anzeigt. Zur Untersuchung des Anwendungsbereichs von Systemen mit TTF-Einheiten wurden die folgenden, bereits früher in der TTF-Chemie eingesetzten Synthesearnsätze verwendet^[10]:

1. Kreuzkupplungsreaktionen zur Herstellung funktionalsierter TTF-Kronenverbindungen, wie der amphiphilen TTF-Kronenverbindung **103** und des Diesters **104**
2. elektrophile Substitution an TTF-Kronenverbindungen über lithiierte Zwischenstufen zum Derivat **106**
3. Umwandlung und Entfernung funktioneller Gruppen zur Herstellung von **107–109** und ebenfalls von **106**; diese Derivate enthalten für weitere chemische Umwandlungen geeignete funktionelle Gruppen^[16, 23]

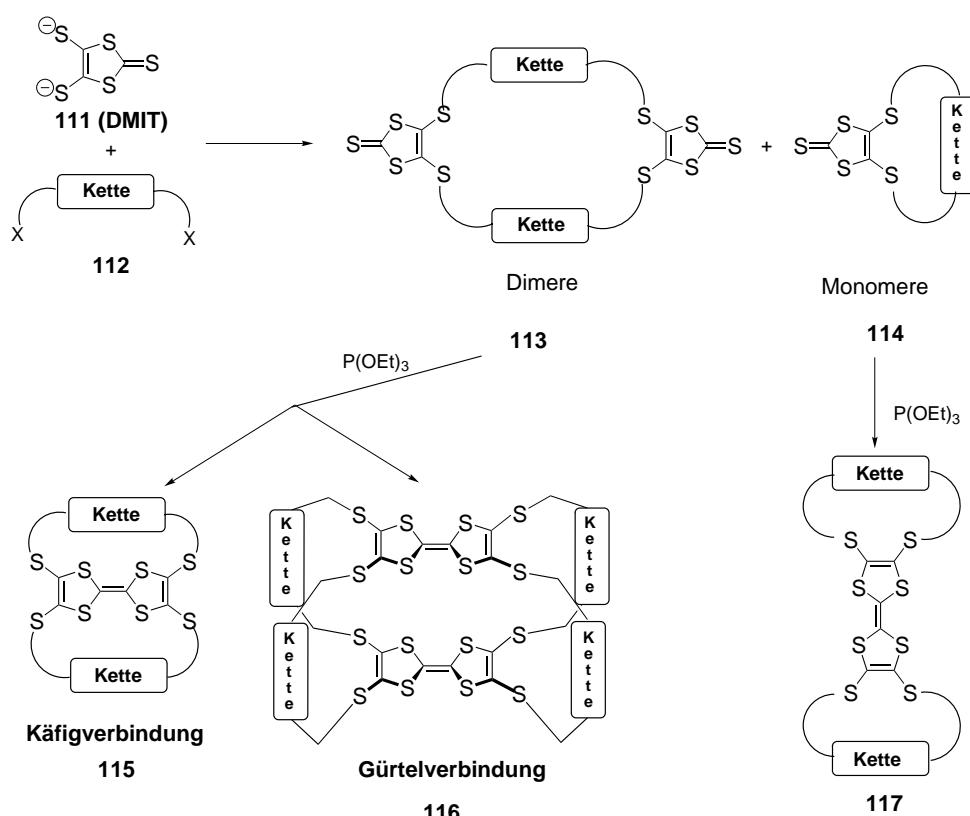
Ein großer Teil dieser Art von TTF-Derivaten wurde allerdings aus dem an Makrocyclen kondensierten 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat (DMIT, **111**) synthetisiert (Schema 2).^[26] Die leicht zugängliche Verbindung **111** lässt sich mit einer Vielzahl von an einer Kette hängenden Elektrophilen (**112**) zur Reaktion bringen. Dabei erhält man die verschiedensten monomeren (**114**) oder dimeren Thione (**113**). Kupplung der monomeren Thione mit sich selbst oder an andere Thione durch die Standard-Kupplungsreaktion mit Trialkylphosphiten ergibt die entsprechenden symmetrischen (**95–97**, **117**) und unsymmetrischen (**103–110**) TTF-Derivate mit anellierten makrocyclischen Einheiten.

Derivate von DMIT **111** sind auch in der zweiten Klasse von Systemen mit TTF-Einheiten mit Kationbindungsähnlichkeit beteiligt. Es handelt sich in diesem Fall um die verzerrten makrocyclischen Derivate.^[28] Mit Hilfe von Hochverdünnungstechniken ist es möglich, die Ausbeute für das dimere Thionderivat **113** bei der Reaktion von DMIT mit an Ketten gebundenen Elektrophilen zu maximieren. Die nachfolgende Kupplung durch Phosphit verläuft normalerweise intramolekular und führt zu monomeren Käfigmolekülen **115**. Gelegentlich konnte man auch eine intermolekulare Kupplung beobachten mit niedrigen Ausbeuten an, als „Gürtelverbindungen“ bezeichneten Makrocyclen.^[16] Ob



inter- oder intramolekularen Cyclisierungen stattfinden, scheint von der Länge des Bindeglieds zwischen den beiden Dithioleinheiten abzuhängen. Sehr kurze Bindeglieder, d.h. zwei,^[135] drei,^[135] vier^[136] oder fünf^[137] Atome führen zur intermolekularen Kupplung, mit längeren Spacern tendiert die Reaktion hingegen zur intramolekularen Variante.

Besondere Aufmerksamkeit gilt der von Becher et al. entwickelten effektiven Methode zur Herstellung von Tetra-thiafulvalen-Thiolaten (TTFTT) mit der Cyanethylgruppe als einer vielseitigen Schutzgruppe für die TTF-Thiolatgruppe, die auch den Einbau von gezielt substituierten TTF-Derivaten in makrocyclische Verbindungen erlaubt.^[11, 17, 18, 23] Da

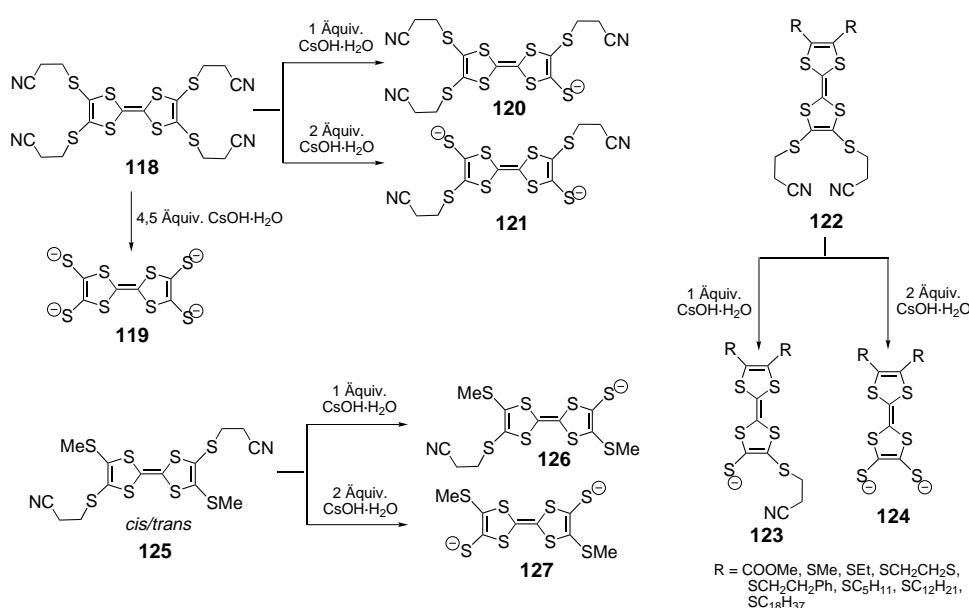


Schema 2. Synthesen von makrocyclischen TTF-Derivaten aus DMIT **111**.

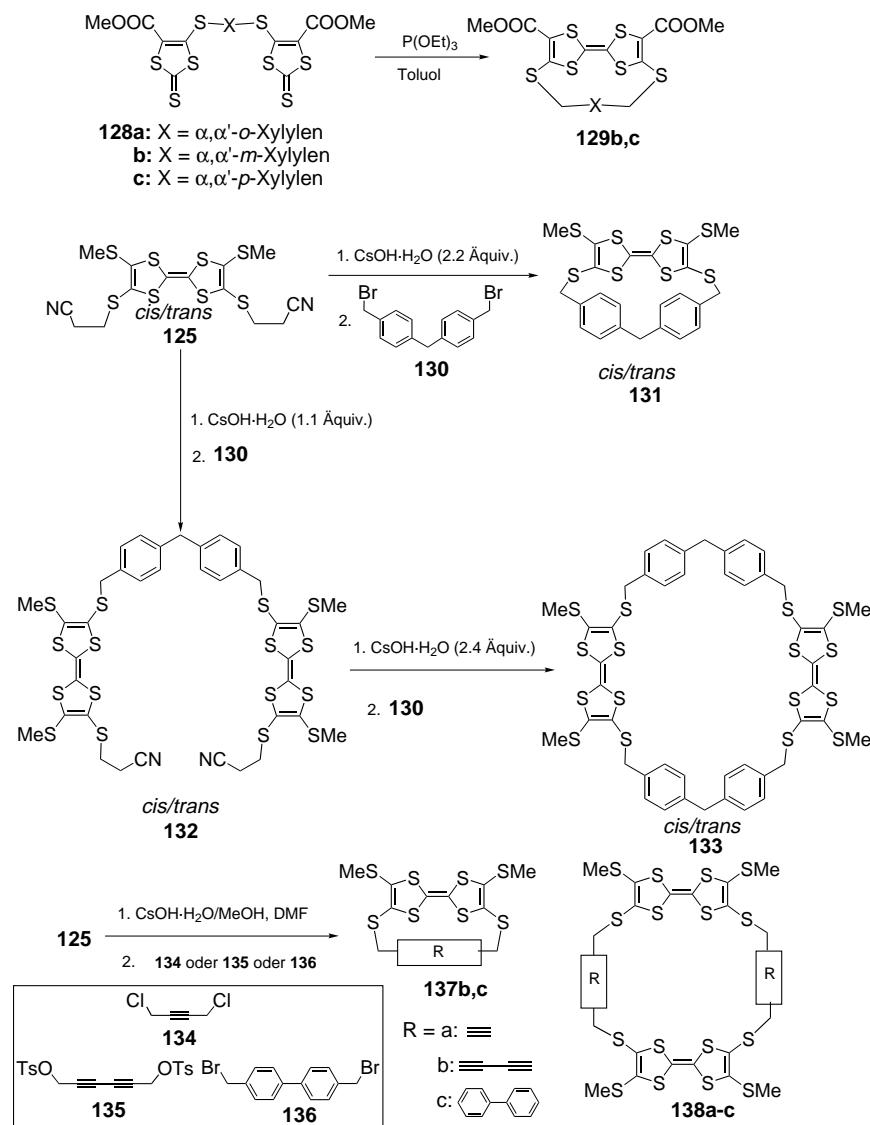
eine selektive Mono-Deblockierung möglich ist, kann eine stufenweise Deblockierung mit Cäsiumhydroxid für TTF mit verschiedenen Cyanethylthiogruppen durchgeführt werden. Auf diese Weise kann man aus nur drei verschiedenen TTF-Einheiten (**118**, **122**, **125**) eine Reihe verschiedener TTF-Thiolate mit ein bis vier Thiolatgruppen herstellen (Schema 3).^[17] Die Vorteile der eben beschriebenen Reaktionen erlaubten die Herstellung einer Vielfalt von Makrocyclen mit TTF-Einheiten mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Kürzlich führten Becher et al. die Triethylphosphitkupplung nochmals mit einigen Bistrithiocarbonaten aus, um den Einfluss der Linker auf den Verlauf der Reaktion zu untersuchen.^[61] Kuppelte man die Bis-1,3-dithiol-2-thione **128b,c** mit Triethylphosphit, konnte man die *m*- und *p*-Cyclotetrathiafulvalenophane **129b** und **129c** isolieren (Schema 4). Behandelt man hingegen **128a** mit Triethylphosphit, entsteht ein nicht weiter bearbeitbarer Feststoff. λ_{\max} für **129b** ist 414 nm, λ_{\max} für **129c** ist hingegen 424 nm. Dies zeigt an, dass die TTF-Gruppe im *m*-Cyclophan verzerrter und damit die π -Delokalisierung geringer ist. Mit der Cyanethylgruppe als Schutzgruppe und nachfolgender partieller Deblockierung ließ sich aus **125** ein TTF-Bis-Thiolat erhalten, das bei der Reaktion mit **130** das orangefarbene Pulver **131** ergibt. Wird **132** nochmal mit **130** umgesetzt, entsteht das dimere Produkt **133**, das allerdings im Plasmadesorptions-Massenspektrum (PD-MS) nicht nachgewiesen werden kann.

Gibt man zu **125** nach der Deblockierung bei hoher Verdünnung 1,4-Dichlorbut-2-in **134**, ließ sich nur das [2+2]-Additionsprodukt **138a** isolieren, vermutlich weil in diesem Fall der Spacer beträchtlich kürzer ist als der Thiolat-Thiolat-Abstand im TTF.^[60] Ist die Länge der Spacer



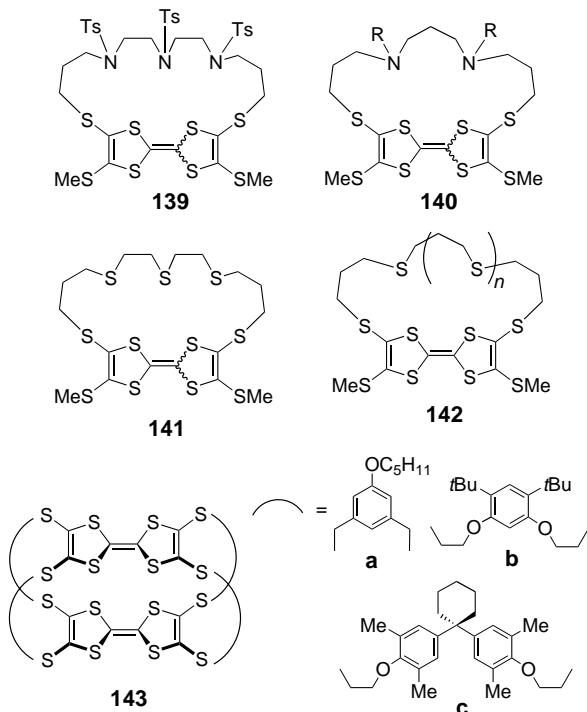
Scheme 3. Herstellung verschiedener TTF-Thiolate mit einer, zwei oder vier Thiolatgruppen.



Scheme 4. Synthesen von Makrocyclen mit TTF-Einheiten.

wie 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl **136** und Hexa-2,4-diin-1,6-diolditosylat **135** ähnlich wie der Thiolat-Thiolat-Abstand im TTF, lassen sich die beiden Reaktionsprodukte **137b,c** und **138b,c** chromatographisch isolieren.^[60] Folglich kann man schließen, dass 1. die Länge des Bindeglieds und seine Geometrie den Verlauf der Kupplungsreaktion von Bis-1,3-dithiol-2-thion stark beeinflussen und dass 2. eine allgemeine Methode zur Herstellung von Tetrathiafulvalenophanen mit mehr als einer TTF-Einheit Strategien mit einem gezielt substituierten TTF-Baustein erfordert.^[61]

Die Makrocyclen **139** und **140** sind Käfig-Verbindungen ($\text{Ts} = \text{Toluol-4-sulfonyl}$), deren Design darauf abzielt, dass der



komplexierende Kronenteil sich unmittelbar neben dem TTF-Kern befindet und der Hohlraum hinreichend groß ist, um so die strukturellen Verzerrungen der TTF-Einheit, wie man sie zuvor in kleinen Kronenverbindungen beobachten konnte, möglichst gering zu halten.^[138] Verglichen mit den kürzeren, an Kronenverbindungen anellierten TTF-Derivaten, bei denen der erste Oxidationsschritt entweder irreversibel ist oder wegen der Verzerrung des TTF-Kerns bei weit positiveren E_{pa} -Werten liegt, zeigen **139** und **140** zwei reversible Oxidationstufen ähnlich wie die von planaren, substituierten TTF-Derivaten. Gibt man zu **139** eine Lösung von Ag^+ , bildet sich ein im FAB-Massenspektrum beobachtbarer 1:1-Komplex. Interessanterweise scheinen nur 70 % von **139** komplexiert zu werden. Dies und die Tatsache, dass für **139** in NMR-Messungen ein Z/E-Verhältnis von 70:30 bestimmt wird, deuten darauf hin, dass Ag^+ nur vom Z-Isomer komplexiert wird.^[138]

Andere Kronenether-TTF-Derivate mit längeren Ketten als die von früher beschriebenen Thiakronenether-TTF-Derivaten sind **141** und **142**.^[139] Entsprechend des quasi-planaren TTF-Gerüsts, beobachtet man zwei reversible Einelektronen-

stufen bei der Oxidation. Auf die Zugabe von Ag^+ zu **142** erfolgt keine Veränderung im CV. Gibt man hingegen eine kontrollierte Menge Silbertriflat zu **141**, entsteht eine positive Verschiebung von E_1^{ox} . Auf Zugabe von Metallionen aus der ersten oder zweiten Gruppe des Periodensystems oder von Übergangsmetallionen ($\text{Na}^{\text{I}}, \text{K}^{\text{I}}, \text{Cs}^{\text{I}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Ba}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$) verschiebt sich E_1^{ox} nicht, was die gute Selektivität des Liganden **141** für Ag^+ anzeigen.

Wie bereits in den vorigen Abschnitten diskutiert, wurden Bistetrathiafulvalenophane (TTF-Phane) wie **42** und **43** darum untersucht, weil die beiden TTF-Einheiten eine Sandwich-Struktur einnehmen können, die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Redoxeinheiten ermöglicht und starke nichtkovalente inter- und intramolekulare Wechselwirkungen wahrscheinlich macht.^[12, 13, 14] Die meisten TTF-Gürtel, die von Otsubo et al.^[12, 58, 137b] beschrieben wurden, bilden sich bei der Kupplung von Bis-2,3-dithiol-Vorstufen, wobei der TTF-Kern im letzten Syntheseschritt entsteht. Kürzlich wurde aber auch die oben beschriebene, von Becher et al. entwickelte Reaktionsfolge von Deblokkierung und nochmaliger Alkylierung mit den Tetrathiafulvalenthiolaten zur Synthese von Gürtelverbindungen genutzt. So wurde 1999 die stufenweise Synthese der neuen TTF-Gürtel **143** mit wohldefinierten, großen Hohlräumen beschrieben.^[140] Je nach eingesetztem Spacer werden die stabilen, isolierbaren Gürtelmoleküle löslich oder starr. Angeichts der Tatsache, dass sich in der Struktur von **143c** im Kristall im Innern des geräumigen Hohlraums zwei Moleküle Chloroform befinden, sind die Verbindungen viel versprechende Wirtmoleküle (Abbildung 6). Bis jetzt wurden jedoch noch keine Untersuchungen zur Komplexierung für diese interessanten Verbindungen beschrieben.

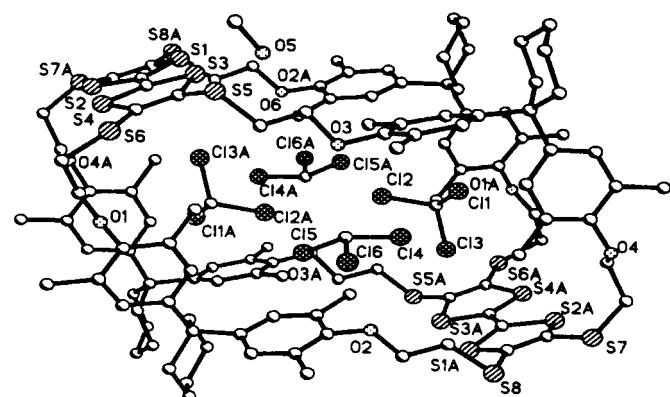


Abbildung 6. Molekülstruktur von **143c** im Kristall mit eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [140]).

3.2. Molekulare Shuttles und Schalter mit TTF-Einheiten

TTF kann man chemisch und elektrochemisch reversibel zum Radikalkation oxidieren, es ist darum ein idealer Baustein für supramolekulare Systeme, die sich durch externe Signale steuern lassen.^[141] Solche Verbindungen kann man als molekulare Geräte einsetzen, die unter der Voraussetzung, dass sie auf molekularer Ebene Informationen speichern und

verarbeiten können, bei einer Energiezufuhr von außen als Maschinen funktionieren.^[108, 142] Rotaxane, Catenane und andere, ineinander verwobene Strukturen und Überstrukturen (Abbildung 7)^[143, 144] sind die idealen Bausteine für integrierte, modulare Systeme aus mehreren Komponenten.^[145]

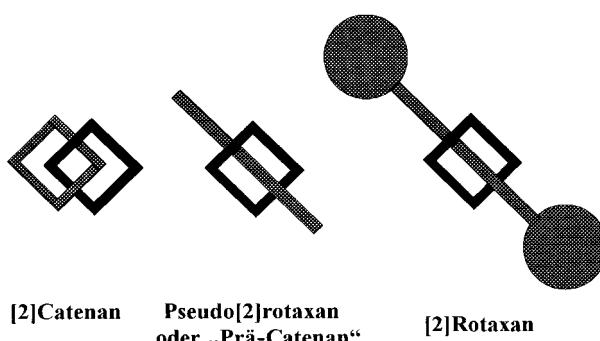
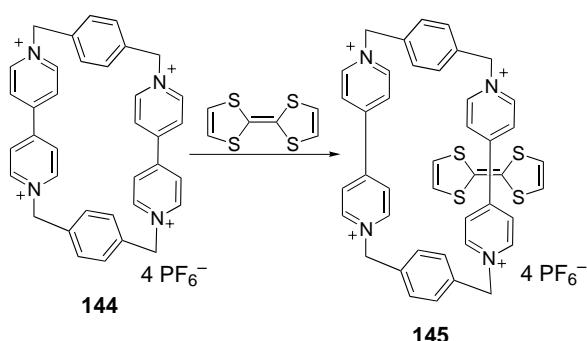


Abbildung 7. Schematische Darstellung eines [2]Catenans, eines Pseudo[2]rotaxans und eines Rotaxans.

Einige dieser supramolekularen Systeme wurden unter Anwendung der Kenntnisse aus der Synthese von Makrocyclen mit TTF-Einheiten und der von Stoddart et al. entwickelten Strategie der Selbstorganisation hergestellt, bei der die Fähigkeit des Bis(benzyl)-4,4'-bipyridiniumdikations genutzt wird, sich zusammen mit einer Vielfalt elektronenreicher Verbindungen selbst zu organisieren.^[143] Erst vor kurzem beschrieben Becher et al. in einem ausgezeichneten Übersichtsartikel dieses Themas, wobei sie die TTF-Einheit als Baustein der supramolekularen Chemie behandelten.^[23] Bissher wurden verschiedene TTF-Derivate hergestellt, in denen die TTF-Einheit kovalent an Pyridinium- und Bipyridinium-Acceptoren gebunden ist. Die Literatur, die sich mit diesen an TTF über σ -Bindungen geknüpften Acceptorien aus Pyridinium- und Bipyridiniumkationen befasst, ist 1999 detailliert in einem Übersichtsartikel von Bryce dargestellt worden, der TTF-Gruppen als Donoren in intramolekularen CT-Verbindungen behandelt.^[22]

Stoddart et al. berichteten 1991, dass der Rezeptor Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) **144** mit TTF einen Komplex bildet,^[146] der in einer Geometrie ähnlich dem Pseudorotaxan kristallisiert (**145**, Schema 5). Weitere Untersuchungen dieses



Schema 5. Bildung einer Pseudorotaxan ähnlichen Struktur durch Komplexierung von TTF mit Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) **144**.

Komplexe von Bryce et al. zeigen, dass die elektrochemische Oxidation von TTF zum Radikalkation zu einer Dekomplexbierung führt, mit der eine sichtbare Farbveränderung der Lösung einhergeht.^[147] Darüber hinaus ist dieser Prozess über zahlreiche Redoxcyclen hinweg reversibel. Die Kombination des TTF-Restes mit der Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Einheit scheint darum eine ideale Wahl zu sein für den Einbau in „molekulare Shuttles“ mit möglichen Anwendungen als elektrochemisch gesteuerte molekulare Schalter.^[143a]

Sind zwei unterschiedliche, π -elektronenreiche Gruppen („Stationen“) in einer hantelartigen Kette miteinander verbunden und von einem Ring mit einem Elektronenmangel (Shuttle) umgeben, sodass sie ein [2]Rotaxan bilden, dann kann eine chemische, elektrochemische oder photochemische Stimulation die Gleichgewichtslage von Translationsisomeren stören, und das [2]Rotaxan kann sich wie ein molekularer Shuttle verhalten (Abbildung 8). Obwohl man schon früher

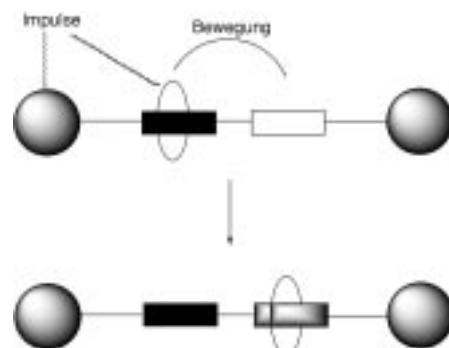
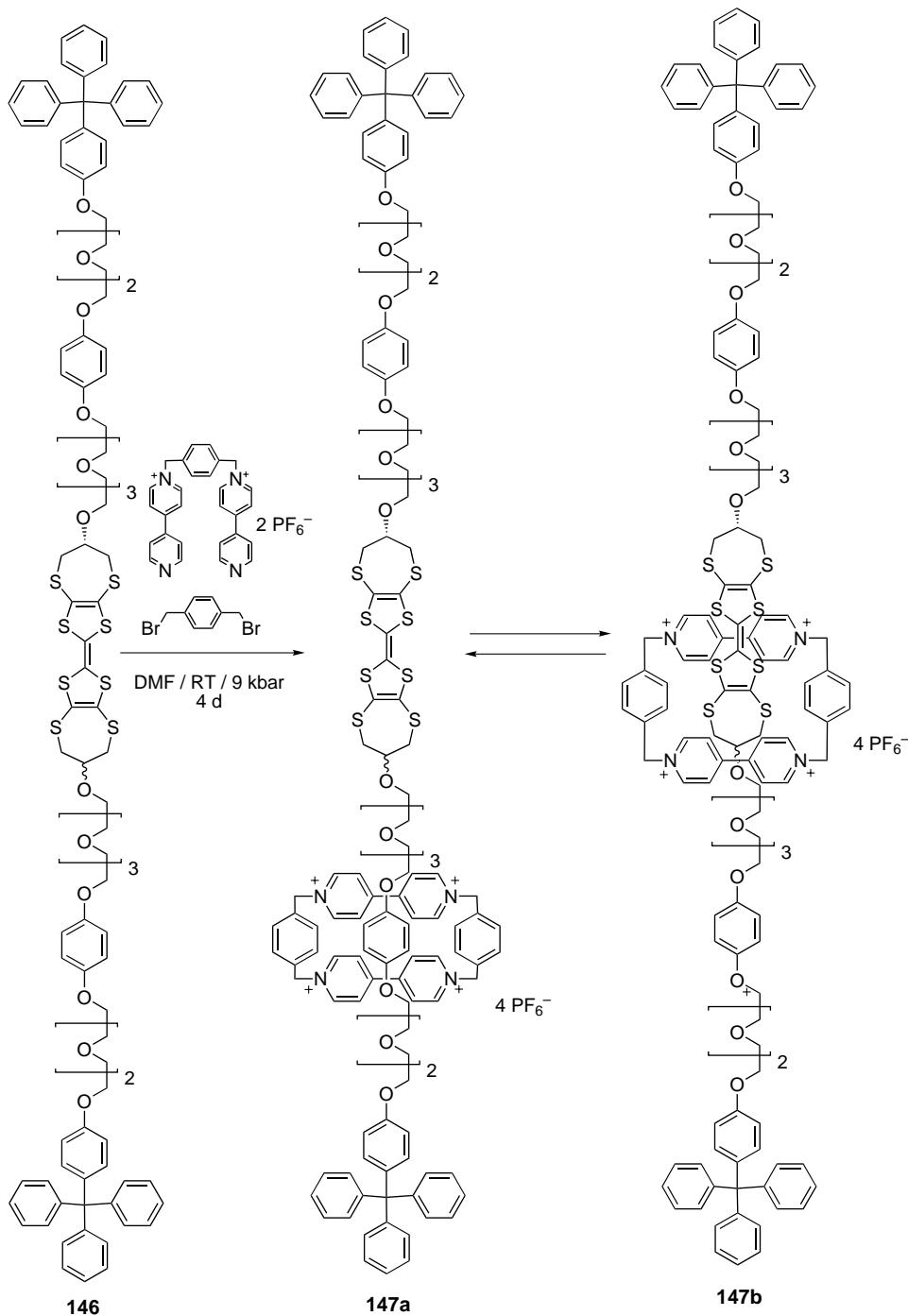


Abbildung 8. Molekularer Shuttle aus einem [2]Rotaxan. Die zwei ungleichen elektronenreichen Einheiten (Stationen) sind über eine hantelförmige Kette miteinander verbunden und von einem Ring (Shuttle) mit Elektronenmangel umgeben.

andere Schalter^[148] auf Rotaxan-Basis und Gatter^[149] in Lösung entwickelt hat, ist die TTF-Einheit für den Bau neuer Arten von Catenanen von besonderem Interesse. Entscheidend ist, dass die TTF-Einheit prinzipiell vier mögliche Stellen zur Funktionalisierung hat, im Unterschied zu den bisherigen Bausteinen für Catenane, die meistens nur zwei Stellen zur Funktionalisierung haben, z.B. Hydrochinon, Phenyl-1,4-diamin, Benzidin und Bipyridin.

Mit dem Ziel, einen molekularen Shuttle zu bauen, konstruierten Stoddart et al. mit dem [2]Rotaxan **147** ein selbstorganisierendes System.^[146] Je ein Hydrochinonring befindet sich auf den beiden Seiten der TTF-Einheit, um sicherzustellen, dass das Cyclophan mit π -Elektronenmangel die thermodynamisch günstigste Stellung einnehmen kann. Zwei 4-Tritylphenylether-Einheiten dienen zum Kettenabbruch. Das Cyclophan lagert sich vorwiegend an die TTF-Einheit an. Nach selektiver Oxidation des TTF erfolgt durch die positive Ladung am TTF^+ **147b** über Coulomb-Kräfte eine Abstoßung des vierfach positiv geladenen makrocyclischen Acceptors, wodurch der Shuttle von TTF auf eine der Hydrochinon-Einheiten **147a** geschoben wird (Schema 6).

Auch andere molekulare Systeme mit der TTF-Einheit und dem Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) als π -Elektronen aufnehmendes Cyclophan ließen sich mit der von Stoddart et al.



Schema 6. Ein molekularer Shuttle mit einer zentralen TTF-Einheit und zwei Hydrochinonringen als elektronenreiche Reste.

entwickelten Strategie der Selbstorganisation synthetisieren.^[23, 59, 63] Einige Beispiele dieser Art aus neuerer Zeit (**148–151**) sind in Schema 7 aufgeführt. Da Becher et al. erst kürzlich diese Systeme in einem ausgezeichneten, aktuellen Übersichtsartikel beschrieben haben, verweisen wir hierauf.^[23]

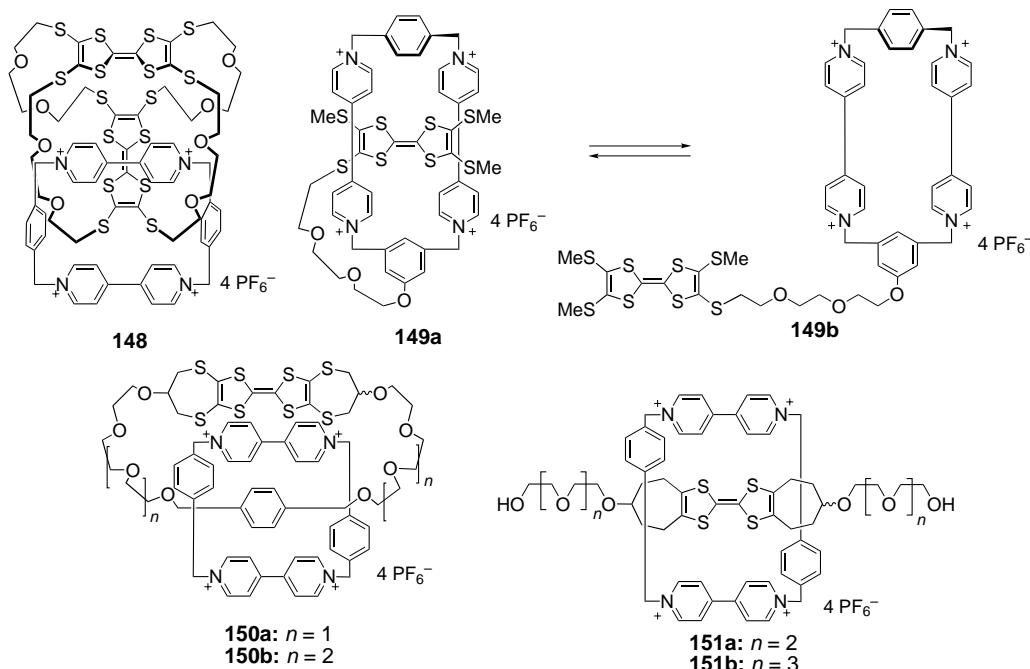
Wir möchten hier kurz das Pseudorotaxan **151** diskutieren. Beim Mischen eines Polyethers, an den (2-Oxy-1,3-propylenedithio)-TTF gebunden ist, mit dem π -Acceptor Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) entsteht ein Komplex mit einer Geometrie wie der für **151**.^[141] Nach der Zugabe von drei Moläqui-

valenten I₂ wird die TTF-Einheit zum Radikalmonokation oxidiert und der Komplex dissoziiert, weil die CT-Wechselwirkungen nicht weiter bestehen und die vierfach positive geladene Wirtseinheit und die einfach positiv geladene Gasteinheit sich elektrostatisch abstoßen. Mit der Reduktion der Monokation-Einheiten zu den neutralen Verbindungen geht der Einbau der regenerierten Gastmoleküle in den Hohlraum der Wirt-Einheit einher. Dies ist folglich ein neues Beispiel für den Prototyp von molekularen Maschinen, die durch externe Redoxstimulation gesteuert werden können.^[141]

Von Ashton et al. wurden 1999 auch ein supramolekulares System untersucht, in dem man durch elektrochemische Manipulation der Redoxeigenschaften einer Gasteinheit in Gegenwart von zwei Wirtseinheiten mit unterschiedlichen π -Donor/ π -Acceptor-Fähigkeiten zwischen drei verschiedenen Zuständen hin- und herschalten kann.^[150] In diesem neuen supramolekularen System dienten der π -Acceptor Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (CBPQT) als Gasteinheit und der π -Donor und makrocyclische Polyether 1,5-Dinaphtho[38]krone-10 (1/5DN38C10) und TTF als Wirtseinheiten (Abbildung 9).

In dieser Untersuchung wird ein neues Konzept eingeführt: der Rollentausch der TTF-Einheit. Das bei der Oxidation entstehende TTF²⁺ könnte in Komplexen mit Elektronendonatoren (ED), die als Wirtseinhei-

ten fungieren, die Rolle des Elektronenacceptors (EA) und der Gasteinheit einnehmen. In diesem Fall sollte es möglich sein, TTF als Gasteinheit einzusetzen, die man zwischen ED und EA schalten kann, sodass die Assoziation mit EA/ED-Gasteinheiten elektrochemisch steuerbar wird. Abhängig vom Potentialbereich kann in diesem supramolekularen System TTF 1. als Radikalkation TTF⁺ ungebunden vorliegen, 2. in seinem TTF(0)-Zustand mit CBPQT⁴⁺ einen Komplex bilden oder 3. als TTF²⁺ durch 1/5DN38C10 komplexiert sein. Die Autoren beschreiben dieses als Dreipolsystem der zweiten Generation. Zusätzlich zu den drei eben genannten



Schema 7. **148:** Catenan mit *cis/cis*-konfiguriertem Tetrathiafulvalenophan; **149:** Makrocyclus mit einer TTF-Einheit, hier findet eine „anchimere Komplexbildung“ statt; **150:** [2]Catenane mit einer TTF-Einheit; **151:** [2]Pseudorotaxane als Prototyp für molekulare Maschinen.

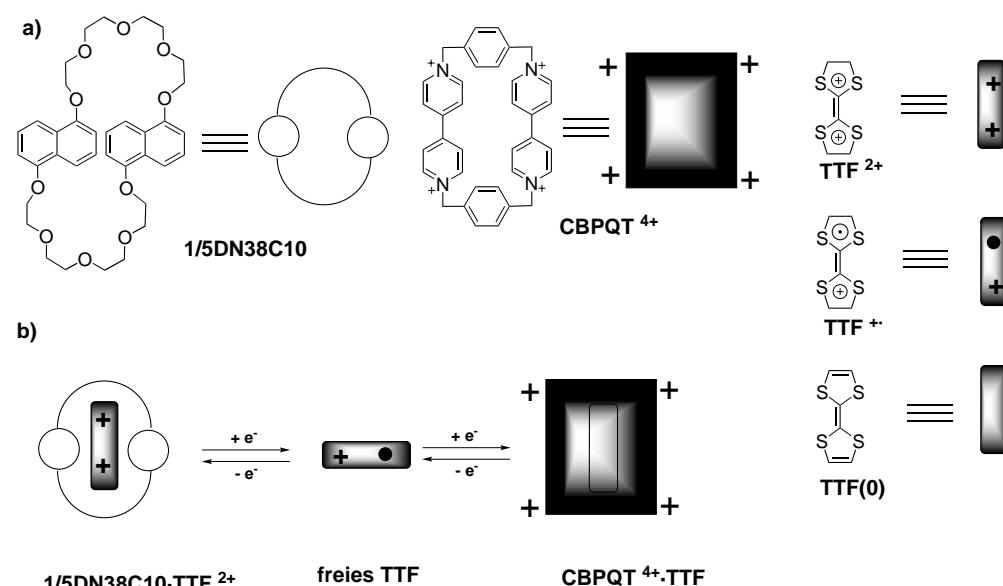


Abbildung 9. a) Strukturformeln und schematische Darstellung der Komponenten des dreipoligen supramolekularen Schalters, der in Lit. [150] beschrieben ist. b) Schema des elektrochemisch reversiblen dreipoligen supramolekularen Schalters aus der Kombination der drei Komponenten CBPQT⁴⁺-1/5DN38C10-TTF (nach Lit. [150a]).

Bindungsmöglichkeiten des TTF können auch die auftretenden Energie- und Elektronentransferprozesse durch elektrochemisch getriebene molekulare Bewegungen koordiniert werden. Dies könnte zur Anwendung in Signalverarbeitungsgeräten, die auf molekularer Ebene fungieren.^[150]

Heath und seine Arbeitsgruppe an der University of California sowie Williams in den Laboratorien von Hewlett-Packard in Palo Alto beschrieben neue elektrisch konfigurierbare, logische Gatter, die auf molekularer Basis fungieren. Diese bestehen aus einer Monoschicht redoxakti-

ver Rotaxane, die sandwichartig zwischen Metallelektroden eingeklemmt sind.^[151] Die Schalter werden dadurch gelesen, dass man den fließenden Strom bei reduzierten Spannungswerten registriert. Dieser Demonstrationsschaltkreis ist nicht sehr flexibel, da die Rotaxane, wenn sie erst einmal oxidiert, nicht mehr in ihren ursprünglichen Zustand zurück können, sodass ein Abschalten bei einem dieser Zustände jeweils irreversibel ist. Das genügt aber für Lesespeicher und bestimmte Arten logischer Schaltungen.^[152] Angesichts des besonderen Redoxverhaltens der TTF-Einheit und des in den letzten Jahren gewonnenen breiten Wissens über die supramolekulare TTF-Chemie scheinen Rotaxane, die auf TTF basieren, für solche Untersuchungen sehr geeignet zu sein. Hier könnte sich die Möglichkeit ergeben, ein System mit zwei Schaltzuständen zu entwickeln, als neuartige Version eines Computerspeichers, den man mehrmals lesen und wieder löschen kann.^[152]

3.3. TTF-Derivate mit magnetischen Eigenschaften

Einer der gegenwärtigen Trends in der Wissenschaft molekularer Maschinen ist die Untersuchung von Verbindungen, die, wenn mög-

lich in synergistischer Weise, mehrere physikalische Eigenschaften aufweisen wie elektrische Leitfähigkeit und magnetische Wechselwirkungen, Spin-Crossover und Magnetismus, optische und magnetische Eigenschaften usw.^[153] Solche Moleküle zum Design neuer Materialien zu wählen und so die Eigenschaften miteinander zu verbinden, die ein einzelnes Material normalerweise nicht aufweisen kann, ist deshalb eine besondere Herausforderung.^[154, 155] Lange Zeit glaubte man, dass elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus einander nachteilig beeinflussen.^[156] Es wurden jedoch einige

Versuche unternommen, um in aus Molekülen aufgebauten Verbindungen Leitfähigkeitseigenschaften und magnetisches Verhalten zu verbinden.^[157] So versuchte man mit verschiedenen Methoden, neue TTF enthaltende organische Leiter mit ortsgebundenen magnetischen Momenten zu entwerfen und zu synthetisieren.

1992 konnten zum ersten Mal lokalisierte und leitende Elektronen nebeneinander in einem metallischen CT-Salz von Day et al. nachgewiesen werden.^[158] Seitdem wurden verschiedene Arten metallischer TTF-haltiger Radikalkationensalze mit paramagnetischen Anionen hergestellt, um neue physikalische Phänomene zu untersuchen, die vielleicht aus der Wechselwirkung zwischen delokalisierten Leitungselektronen und lokalen magnetischen Momenten resultieren.^[157, 159] Umfassende Übersichtsartikel erschienen kürzlich über magnetische TTF-CT-Komplexe und TTF-CT-Salze, deren Magnetismus von magnetischen Ionen herrührt. Day und Kurmoo beschrieben 1997 verschiedene molekulare magnetische Halbleiter, Metalle und Supraleiter mit magnetischen Anionen, die auf Bis(ethylendithio)(BEDT)-TTF-Salzen basieren.^[21] Coronado und Gómez-García sammelten in einem umfassenden Übersichtsartikel neuere Ergebnisse über organisch-anorganische-Hybridsalze mit TTF-Verbindungen als organische Elektronendonoren und Polyoxometallate als Elektronenacceptoren, die auch als Liganden dienen können, in die ein oder mehrere magnetische Übergangsmetallionen eingebunden werden können.^[19] Kürzlich beschrieb auch Ouahab den Einsatz von Materialien aus organisch-anorganischen-Molekülen, in denen die anorganische Komponente aus Koordinationskomplexen (Tetracyanometallate, Hexacyanometallate, Metallbis(dithiolate), Metallbis(dithiolene), Metalloceniumkomplexe und Polyoxometallate) und die organische Komponente aus TTF- und BEDT-TTF-Derivaten besteht.^[153] In dieser Art von Materialien ist es wegen der π -Elektronen des organischen Netzwerkes möglich, ferromagnetisch isolierte Spins mit lokalisierten Spins auf Übergangsmetallen des anorganischen Netzwerkes zu verbinden. Rovira beschrieb die Struktur und magnetischen Eigenschaften von kürzlich entdeckten Quantenspin-Leitern.^[160] Auch molekulare Spinleitern mit TTF-Derivaten, nämlich aus Dithiophentetrathiafulvalen- (DT-TTF) und BEDT-TTF-Salzen, sind bekannt. Für einen umfassenden Überblick sind die oben aufgeführten Übersichtsartikel sehr zu empfehlen.^[19, 21, 153, 160]

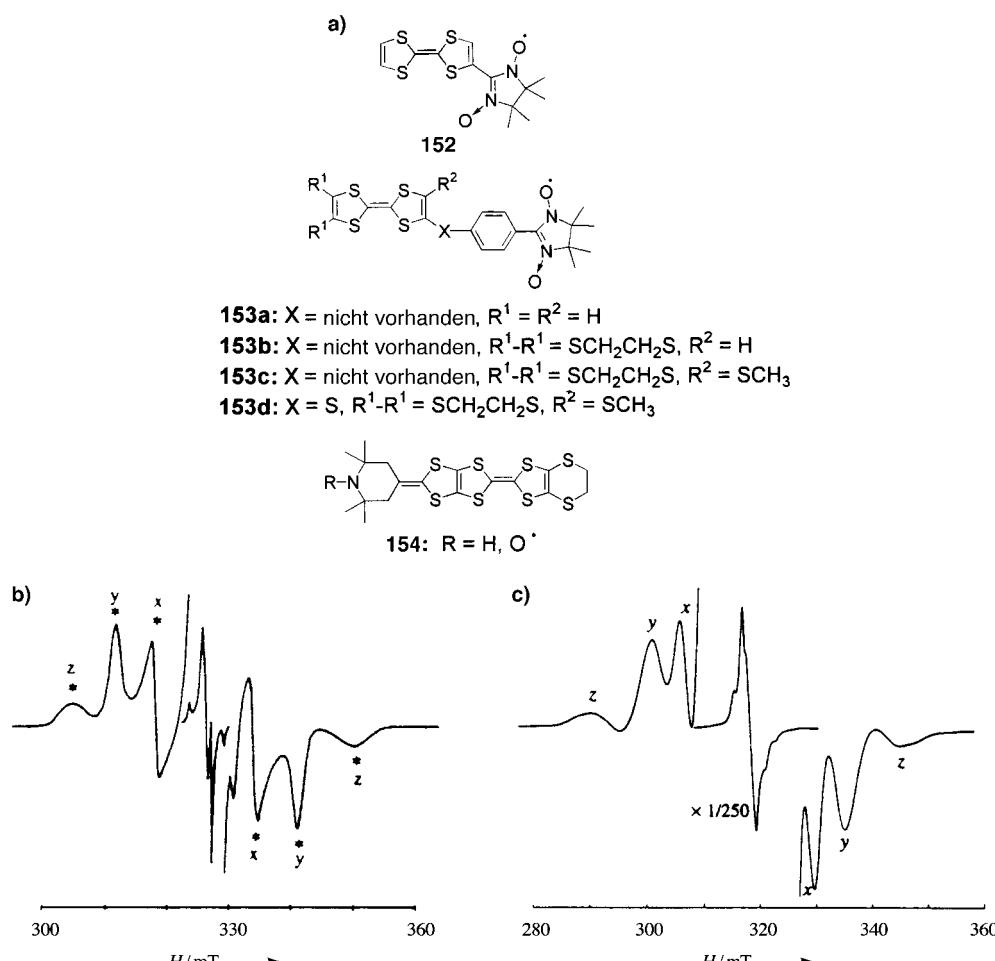
Eine zweite Art von TTF-Derivaten mit magnetischem Verhalten sind die so genannten organischen Ferromagnete, die ausschließlich aus organischen Verbindungen bestehen.^[161, 162] In den letzten Jahren wurde verstärkt an der Herstellung magnetischer aus Molekülen oder Polymeren bestehender organischer Materialien geforscht. Hierfür gibt es viel versprechende Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen, magnetischen und/oder photonischen/photoni schen Geräten im Bereich der Informationsspeicherung und magnetischen Bildgebung bis hin zur statischen und niederfrequenten magnetischen Abschirmung.^[163, 164] Ziel dieser Forschung sind organische Verbindungen, in denen die den organischen Verbindungen eigenen mit magnetischen Eigenschaften kombiniert sind. Mögliche Vorteile organischer und polymerer Materialien gegenüber herkömm-

lichen Materialien wurden neulich von Veciana aufgezeigt:^[165]

- 1) Da sie in vielen spektralen Bereichen optisch transparent sind und man sie in optisch aktiver Form gewinnen kann, kann man sie als magnetooptische Schalter einsetzen und zur Manipulation von polarisiertem Licht in optischen Geräten nutzen.
2. Organisch-polymere Verbindungen sind wegen ihrer Flexibilität und Löslichkeit leicht zu verarbeiten, weshalb man aus ihnen magnetisch aktive Filme und kolloidale Dispersionen mit ferrofluiden Eigenschaften erhalten kann.
3. Aufgrund der möglichen Biokompatibilität magnetischer organischer Verbindungen ist es denkbar, sie als selektive Kontrastmittel für die NMR-Bildgebung zu verwenden.
4. Die ungeheure Vielseitigkeit in der organischen Chemie ermöglicht maßgeschneiderte Materialeigenschaften durch geringe strukturelle Veränderungen, was in den herkömmlichen anorganischen Materialien schwieriger ist.

Eine Reihe organischer Ferromagnete ist bisher beschrieben worden,^[166] allerdings liegen ihre Übergangstemperaturen noch sehr tief. Ein Möglichkeit, diese zu erhöhen, ist die oben bereits erwähnte Strategie mit Leitungselektronen, die entlang eines Stapels organischer Donorradikale wandern.^[167] Entscheidend ist hierbei die Einführung einer ferromagnetischen Kopplung zwischen den Leitungselektronen und lokalisierten Spins. Zur Einführung einer ferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen dem am Radikal lokalisierten Spin und einem π -Spin, der auf dem Donor erzeugt wird, schlugen Sugawara et al. einen Donor mit nicht vollständig besetzter Valenzelektronenschale vor, wobei der π -Donor und die als π -Radikale dienenden Einheiten über eine Kreuzkonjugation miteinander verbunden sind.^[168] Sie synthetisierten **152**, ein Derivat des Nitronylnitroxids (NN) mit einer TTF-Einheit, die an das C-Atom im NN gebunden ist, an dem sich der Knoten befindet (Abbildung 10). Oxidiert man **152** mit einem Iod-Überschuss in 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF), dann zeigt das ESR-Spektrum der oxidierten Verbindung in einer erstarnten Matrix von MTHF bei 100 K eine Tripletteinstruktur neben einem Signal ($g = 4.030$) mit $\Delta m_s = 2$ im Bereich halber Feldstärke (Abbildung 10). Die Temperaturabhängigkeit der Signalintensität in dem THF-Glas wurde im Bereich 50–150 K gemessen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Grundzustand des Radikalkations von **152** ein Singulettzustand ist, dass das beobachtete Triplettsignal von einem thermisch besetzten Zustand herröhrt und zwei Spins miteinander antiferromagnetisch wechselwirken.^[168a] Sugawara und Fujiwara et al. beschrieben 1999 die Synthese der neuen Donorradikale **153** und **154** mit jeweils einer TTF-Einheit (Abbildung 10).^[169] Oxidiert man diese Radikale ebenfalls mit einem Iod-Überschuss in THF, dann zeigen die ESR-Spektren einen Satz von Feinstruktur signalen eines Triplettzustandes. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Grundzustand dieser Diradikalkationen ein Triplet ist, was im Gegensatz zu den Ergebnissen für **152** steht. Trotz der Kreuzkonjugations-Verbindung der TTF- und NN-Einheit in **152** sind die beiden Einheiten aufgrund sterischer Abstoßung beträchtlich gegeneinander verdrillt, sodass vermutlich die Delokalisierung des HOMO oder SOMO' zum Radikal hin unterdrückt ist. Dies führt dazu, dass die

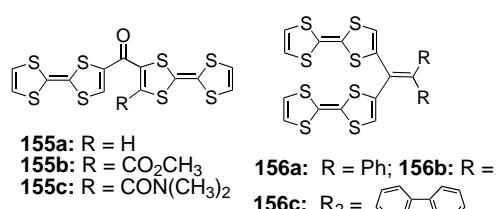


elektronischen Gegebenheiten für einen Spin-polarisierten Donor nicht mehr vorliegen. Diese ungünstige sterische Hinderung lässt sich durch den Einbau einer *p*-Phenylen- oder einer *p*-Thiophenylengruppe (**153**) aufheben, wie aus ESR-Messungen hervorgeht. Gelänge eine säulenartige Stapelung dieser Donorradikale, die nach einer Einelektronen-oxidation zu Radikalkationen im Triplett-Grundzustand führen, könnte ein leitender organischer Ferromagnet erhalten werden.^[169a]

Die gekreuzt-konjugierten dimeren TTF-Einheiten **155**^[170] und **156**^[171] bieten ebenfalls die Möglichkeit eines stabilen Triplett-Grundzustandes und können in diesem Fall als einfache Modellverbindungen für **157**, ein System mit hoher Spinnmultiplizität, betrachtet werden. Mizouchi et al. sagten für die Radikalkationen von **157** einen Grundzustand mit hoher Spinnmultiplizität voraus.^[172]

Das Radikaldikation von **155a** liegt vermutlich aufgrund einer recht guten Stabilisierung im Singulett-Grundzustand vor, was im Widerspruch zu theoretischen Berechnungen steht, die einen Triplett-Zustand vorhersagen. Die Berechnungen sagen tatsächlich die in **155a²⁺** beobachtete, im Vergleich zu anderen Bis(tetrathiafulvalenyl)vinylen- und Bis(tetrathiafulvalenyl)thioketon-Dikationen kleinere Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand voraus.

Außerdem mag die Polarisation einer Carbonylgruppe zur Stabilisierung des Singulett-Zustandes beitragen.^[170] Deshalb synthetisierten Iyoda et al. die Derivate **156a–e**, um die Spin-Spin-Wechselwirkung im oxidierten Zustand überprüfen zu können.^[171] Das Redoxverhalten dieser dimeren TTF-Verbindungen zeigt im Cyclovoltammogramm, vermutlich wegen der schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden TTF-Einheiten, keine Auftrennung der beiden Zweielektronenübergänge. Diese schwache Wechselwirkung spiegelt die Verdrillung in der Struktur wider, die man durch Röntgenstrukturanalyse von **156a** aufklären konnte. Behandelt man **156a** mit Iod, erhält man das entsprechende Radikalkationsalz, das ein auffälliges magnetisches und elektrisches Verhalten zeigt. Das ESR-Spektrum einer Pulverprobe des Radikalkationsalzes von **156a** zeigt ein breites Signal in der Mitte und eine Feinstruktur ($g = 2.0074$, $D = 108$ G bei 163 K) zusammen



mit den einem Triplett-Zustand entsprechenden Signalen mit $\Delta m_s = 2$. Der Abstand (6.36 Å) zwischen den beiden Spins, den man aus den D -Werten mit Hilfe der Punktdipol-Näherung berechnet, scheint vergleichbar zu sein mit dem Abstand

zwischen den beiden TTF-Einheiten im CT-Salz. Dieses Ergebnis ist hilfreich für die Synthese polymerer Analoga mit dem erstrebenswerteren Triplett-Grundzustand.

Eine dritte Art magnetischer Materialien mit TTF-Einheiten gehört in den Grenzbereich zwischen den beiden zuvor beschriebenen. Es sind Substanzen aus TTF-Derivaten mit eingebauten magnetischen Ionen.

McCullough et al. beschrieben 1994 die erste Synthese und Charakterisierung von Metallkoordinationskomplexen mit TTF als Bausteine (**158–161**, Abbildung 11a) für neue elektronische, optische und magnetische Materialien.^[173] Es sind homobimetallische Koordinationskomplexe früher und später Übergangsmetalle mit Tetrathiafulvalentethiolat (TTFS_4), wobei das TTFS_4 -Gerüst eine Spinwechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren über einen Superaustausch ermöglicht (Abbildung 11b).^[174] Darüber hinaus sollte

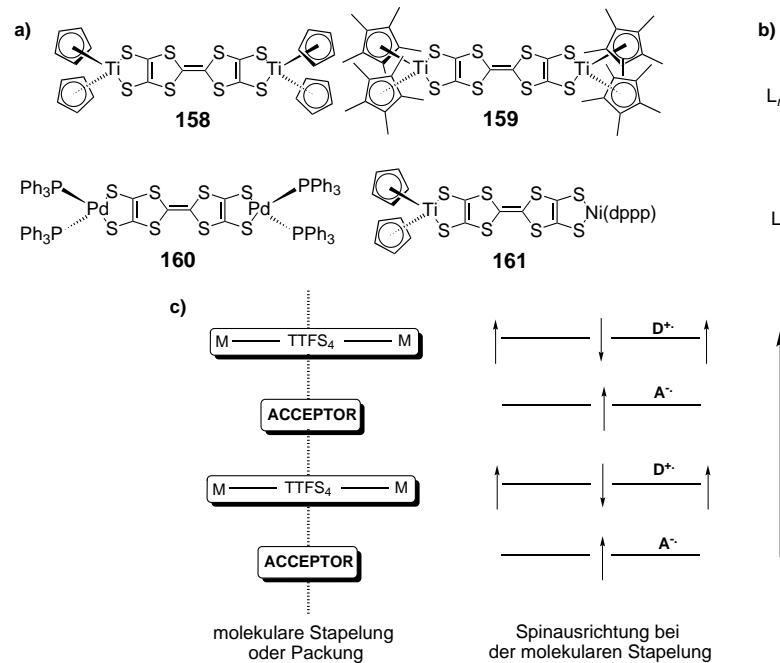
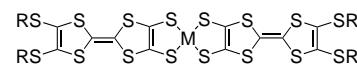


Abbildung 11. a) Neue Metallkoordinationskomplexe **158–160** mit Tetrathiafulvalenthioiat. b) Spin-Wechselwirkung in bimetallischen TTFS_4 -Komplexen. In den aufgeführten Komplexen ist der elektronische Grundzustand des Metalls (M) $S=1/2$. c) Mögliche Anordnung in molekularen Ferromagneten aus CT-Komplexen in gemischten Stapeln. (Nach Lit. [173a].) dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.

eine Einelektronenoxidation zur einer Spinausrichtung des Moleküls durch intramolekulare antiferromagnetische Kopplung von Spins führen (Abbildung 37c). Die elektrochemische Charakterisierung von **158** zeigt zwei reversible Oxidationen der TTF-Einheit zusammen mit einer Reduktion des $\text{Ti}^{IV}/\text{Ti}^{III}$ -Redoxpaars bei -0.85 V. **158** bildet CT-Komplexe mit Tetracyan-p-chinodimethan (TCNQ), was für die Bildung gemischter Stapel aus Komplexen von Bedeutung ist, die man für magnetische Materialien benötigt.^[175] Wenn auch das wichtigste Ziel bei der Synthese dieser Verbindungen die Herstellung ferrimagnetischer Materialien aus gemischten Stapeln der CT-Komplexe der bimetallischen TTSF_4 -Komplexe war, so ist doch unseres Wissens bis jetzt über ihre magnetischen Eigenschaften nicht berichtet worden.

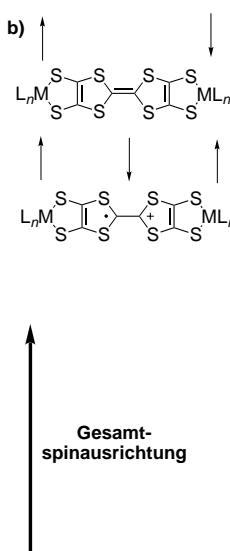
Einen ähnlichen Ansatz verfolgten kürzlich Sugimoto et al.^[176] Sie synthetisierten eine neue Art organischer Komplexe mit TTF-Einheiten (**162**), indem sie in das durch die



162: M = Cu, Zn, Ni
R = Me, Et oder R' = CH_2CH_2

TTF-Einheiten aufgebaute zwei- oder dreidimensionale Netzwerk mit π -Leitung magnetische Metallionen über kovalente Bindungen einbauen.

Hiermit sollten einzigartige organische Feststoffsysteme mit leitenden π -Elektronen und ortsgebundenen Spins von d-Elektronen, die miteinander in Wechselwirkung treten, erzeugt werden. Doch entgegen der Erwartung findet hauptsächlich ein intramolekularer Elektronentransfer von Cu^{II} auf die TTF-Radikalkationliganden statt,



so dass auf dem entstehenden Cu^{III} nahezu keine Spindichte zu finden ist. Da der Einelektronenübergang von Cu^{II} mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf den einen wie auf den anderen TTF-Radikalkationliganden erfolgen kann, ist jeder TTF-Ligand zu 50% ein Radikalkation, sodass man auf diese Weise einen gemischten Valenzzustand erhält. Tatsächlich zeigen die vorliegenden neutralen Kupferkomplexe eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit (im Einkristall ist $\sigma_{RT}=10^{-4}-10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) ohne jegliche Dotierung. Die Autoren schlagen den Einsatz anderer magnetischer Metallionen statt Cu^{II} zur Herstellung ähnlicher neutraler Komplexe vor, z.B. Cr^{III} ($S=3/2$), Mn^{II} ($S=5/2$ oder $1/2$), Co^{II} ($S=1/2$) und Fe^{III} ($S=5/2$ oder $1/2$). Diese neuen Komplexe könnten eine andere elektrische Leitfähigkeit und andere magnetische Eigenschaften aufweisen.

3.4. Molekulare Gleichrichter in Materialien mit TTF- σ -Acceptoren

Aviram und Ratner schlugen 1974 für die Gleichrichtung von elektrischem Strom ein einzelnes D- σ -A-Molekül vor, in dem ein starker Donor kovalent über eine gesättigte σ -Brücke an einen starken Acceptor gebunden ist.^[177] Als Prototyp

hierfür wählte man **163** mit TTF und TCNQ als ausgezeichnetem Donor bzw. Acceptor. Damit das Molekül als Gleichrichter verwendet werden kann, sollte es anisotrope elektrische Eigenschaften aufweisen. Wenn man also solche Materialien zwischen zwei Elektroden (M_1 und M_2) gleichförmig ausrichtet, sollten Elektronen von der Kathode M_2 auf den Acceptor fließen können und von dort durch die σ -Brücke durchtunneln, so auf den Donor gelangen und von dort auf die Anode M_1 . Abbildung 12 b zeigt die Asymmetrie eines solchen Gerätes, die daher kommt, dass das HOMO von D relativ tief liegt und das LUMO von A relativ hoch. Das Gerät funktioniert dann, wenn die Wahrscheinlichkeit für das nicht elastische Tunneln durch die Bindung größer ist als das elastische Tunneln durch den Raum, das von Molekülorbitalen nicht beeinflusst wird.^[178]

In den letzten beiden Jahrzehnten wurden von den Arbeitsgruppen von Panetta und Metzger viele Versuche unternommen, dieses theoretische Projekt in die Praxis umzusetzen.^[179–181] Bislang konnte unseres Wissens jedoch noch keine solche D- σ -A-Struktur wie **163** synthetisiert werden. Allerdings wurde ein systematischer Plan zur Synthese einer Reihe von Modellverbindungen mit verschiedenen Donoren, Aczeptoren und σ -Brücken entwickelt,^[179b, 180] so konnten verschiedene D- σ -A-Moleküle und einige D⁺- π -A⁻-Verbundungen mit zwitterionischem Grundzustand erhalten werden. An einer dieser Verbindungen konnte zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass ein einzelnes Molekül als Gleichrichter fungiert.^[182] **164–170** sind D- σ -A-Moleküle mit TTF-Einheiten, die man für eine molekulare Gleichrichtung vorgeschlagen hat.

Die beiden zuerst hergestellten D- σ -A-Produkte **164** und **165** enthalten TTF als starken Donor und TCNQ als starke Acceptor und sind metastabil. Es sind amorphe Materialien, die nur schwer zu reinigen sind und sich leicht zersetzen. In den ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen sind sehr viele Signale breit, was auf paramagnetische Moleküle oder CT-Komplexe hindeuten könnte.^[179a] Aufgrund eines breiten intensiven Signals im ESR-Spektrum einer Pulverprobe von **165** bei 300 K wurde ein diradikalischer Grundzustand für diese Verbindungen vorgeschlagen. Zur Vermeidung der oben genannten Probleme wurden andere Gruppen (Dialkylamin, Pyren, Anthracen) als schwächere Donoren über verschiedene Brücken (Ester, Carbamat) kovalent an TCNQ gebunden, wobei man stabile D- σ -A-Systeme erhielt, von denen einige als Gleichrichter fungierten.^[180] Auch weniger starke Aczeptoren wie Triptycenchinon wurden anstelle von TCNQ eingesetzt und so stabile D- σ -A-Systeme mit TTF-Gruppen erhalten (**166**, **167**).^[183] Versuche **166** und **167** in die Triptycen-dicyanochinondiimine (stärkere Aczeptoren) zu überführen, scheiterten.

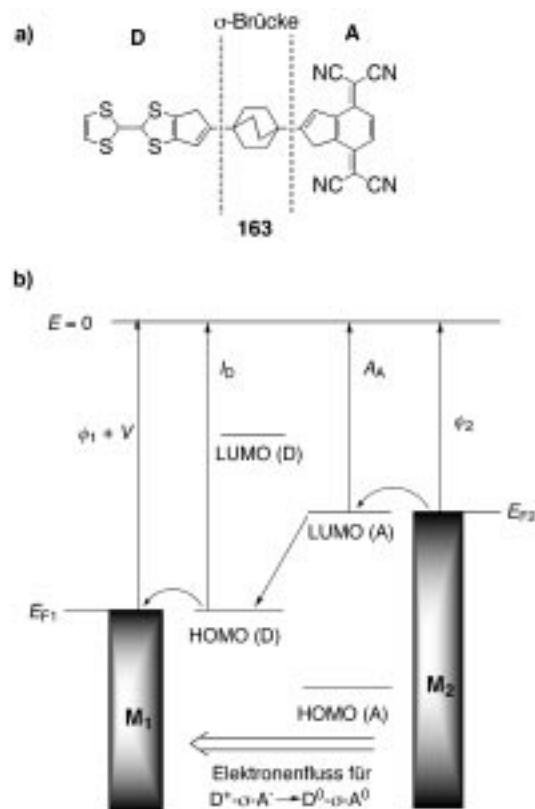
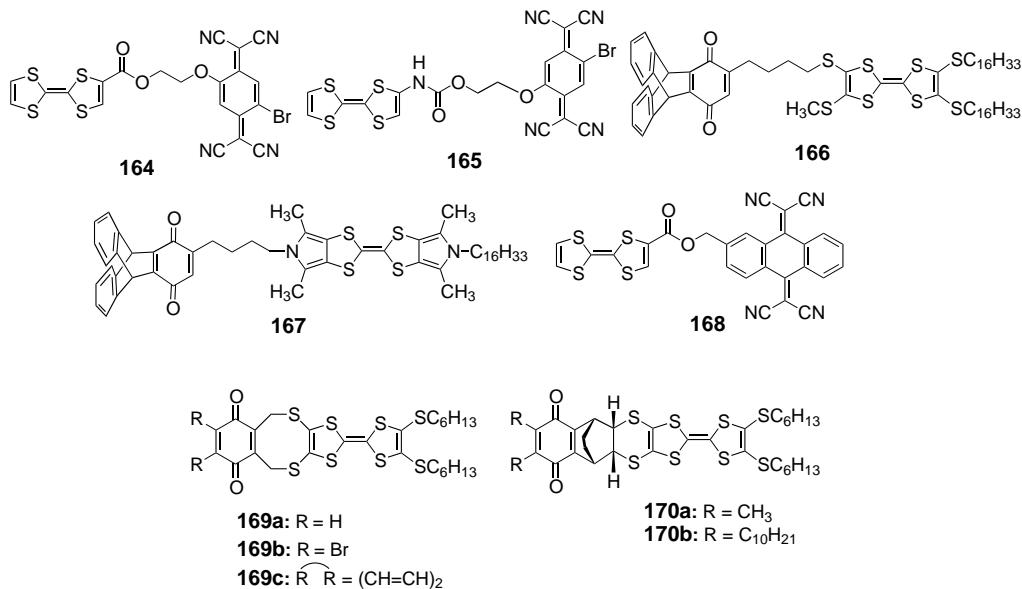


Abbildung 12. a) Von Aviram und Ratner ursprünglich vorgeschlagene D- σ -A-Struktur **163** für einen molekularen Gleichrichter. b) Aviram-Ratner-Mechanismus, nach dem der Elektronenfluss durch das Moleköl vom angeregten Zwitterionenzustand D⁺- σ -A⁻ zum Grundzustand D⁰- σ -A⁰ erfolgt.^[180]

ten.^[87, 180, 184] Die Gegenwart langer Alkylketten in **166** und **167** ermöglicht die Bildung von Pockels-Langmuir(PL)-Filmen an der Wasser-Luft-Grenzfläche, die fast vollständig auch als LB-Filme auf feste Träger überführt werden können. In den LB-Filmen konnte man keine CT-Bande beobachten.

Bryce et al. beschrieben 1998 die Synthese und die Untersuchung von **168** und einer ähnlichen Triade, TTF- σ -TCAQ- σ -



TTF, in der TTF als starker Donor kovalent an den weniger starken Acceptor TCAQ gebunden ist.^[185] Diese Verbindungen erwiesen sich als die ersten leicht zugänglichen analytisch reinen, stabilen TTF-Spacer-TCNQ-Derivate. Die ESR-(kein Signal) und IR-Daten von Pulverproben von **168** deuten im Unterschied zu **165** auf einen neutralen Grundzustand. Elektrochemische und parallele ESR-Messungen weisen darauf hin, dass die SpindichteVerteilung im Radikalkation von **168** durch die intramolekular benachbarte TCAQ-Gruppe moduliert wird. Dieses Verhalten ist deutlich anders als das einer Mischung aus Modellderivaten von TTF und TCAQ, die unter gleichen experimentellen Bedingungen in Lösung nicht miteinander wechselwirken. Derivate von **168** sollten darum zur Herstellung makroskopischer Filme gut geeignet sein, deren Verhalten als mögliche Gleichrichter untersucht werden soll.

Auch die Synthese neuartiger Donor-Acceptor-Verbindungen (**169**) aus *p*-Benzochinon-TTF als einzigm Baustein wurde beschrieben.^[186–187] Die Substituenten im *p*-Benzochinonring haben einen entscheidenden Einfluss auf die Acceptorstärke. Deshalb konnte durch Einführung verschiedener Substituenten die Acceptorstärke der chinoiden Gruppe variiert werden. Sind lange Alkylketten an die TTF-Gruppe gebunden, so sind die Verbindungen in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, was für eine leichte Charakterisierung und Verarbeitung sehr wichtig ist. Die CV-Daten zeigen die Gegenwart der Donor- und Acceptorgruppen an, die voneinander unabhängig sind und ihre eigenen Redoxeigenschaften behalten. Gegenwärtig wird an der Verbesserung der Acceptorstärke der chinoiden Gruppe durch Austausch von *p*-Benzochinon mit den stärkeren Aczeptoren TCNQ und DCNQI gearbeitet. Die Herstellung von LB-Filmen aus **169** und anderen Bisdodecyl-substituierten Derivaten wird ebenso untersucht wie ihr Verhalten als mögliche Gleichrichter.

Khodorkovsky et al. beschrieben ein ähnliches TTF-*p*-Benzochinon-System **170**.^[188] Die Röntgenstrukturanalyse

von **170** zeigt eine gebogene Konfiguration des Moleküls, in der *p*-Benzochinon als Acceptorinheit über dem Dimethylthio-TTF als Donoreinheit liegt. Wegen des kurzen intramolekularen Abstandes zwischen den Ebenen von Donor und Acceptor kann man im Grundzustand von **170** einen schwachen Ladungstransfer beobachten. Bestrahlt man mit Sonnenlicht, findet ein photoinduzierter intramolekularer Elektronentransfer statt, und bei ESR-Messungen lässt sich ein breites Signal beobachten. Dies ist eines der ersten Beispiele für einen dem Molekül eigenen intramolekularen Ladungstransfer durch den Raum.^[188]

3.5. TTF-Derivate als neue organische Materialien mit elektrooptischen Eigenschaften

3.5.1. TTF-Derivate als NLO-Materialien

Neuere Fortschritte bei polymeren elektrooptischen Materialien und bei Techniken zur Geräteherstellung sind wichtig für eine mögliche Anwendung dieser Materialien und Geräte in der Breitband-Telekommunikation (mit Kabel und drahtlos), der Informationsverarbeitung und der Radartechnik.^[189] Push-Pull-Systeme der allgemeinen Struktur D- π -A werden zurzeit ausgiebig als NLO-Chromophore untersucht,^[190] da der quadratische Term der molekularen Hyperpolarisierung sehr groß ist. Es handelt sich hier um elektrooptische Materialien, deren Refraktion sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes verändern lässt und die wegen ihres möglichen Einsatzes bei der optischen Modulation, bei optischen Schaltern, optischen Speichern und bei der Frequenzverdopplung von Interesse sind.^[191]

1988 beschrieben wir die ersten NLO-Materialien mit der TTF-Einheit als Donorgruppe in D- π -A-Systemen (**171**, **172**, Tabelle 2).^[192] Um die NLO-Antwort dieser Materialien zu optimieren, untersuchten wir den Einfluss verschiedener

Tabelle 2. UV/Vis-Absorption [nm] und $\mu\beta$ -Werte [10^{-48} esu] ausgewählter NLO-Materialien mit TTF-Einheiten.

			$\lambda_{\max}^{[a]}$	$\mu\beta^{[b]}$	$\mu\beta_0^{[b]}$	Lit.	
171	A = CHO		n = 1	486	80	35	[192]
172	A =		a: n = 1	636	470	190	[192]
			b: n = 2	628	630	320	[193]
173	A =		a: n = 1	512	135	135	[194]
			b: n = 2	500	270	180	
			c: n = 3	500	315	205	
174	A =		a: n = 0	798	–	–	[196]
			b: n = 1	726	700	259	
			c: n = 2	690	1350	570	
175	A =	R = H, X = O	a: n = 0	641	80	39	[195]
176	A =	R = CH ₃ , X = O	b: n = 1	597	190	104	
177	A =	R = CH ₃ -CH ₂ , X = S	a: n = 0	650	142	67	
			b: n = 1	609	290	154	
			c: n = 2	716	480	180	
			a: n = 1	661	760	347	
			c: n = 2	646	960	455	

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂. [b] Messung mit der EFISH-Technik bei 1907 nm; R = H, SCH₃ oder RR' = S(CH₂)₂S.

Acceptoren und Spacer.^[193–196] Tabelle 2 zeigt die $\mu\beta$ -Werte ausgewählter NLO-Materialien (**171**–**177**) mit TTF-Einheiten. $\mu\beta$ -Werte erhält man als Messwerte dadurch, dass ein elektrisches Feld die harmonische Oberschwingung bei 1907 nm induziert (EFISH-Technik).

Setzt man TTF-Einheiten ein, an die stärkere Elektronenacceptoren gebunden sind, beobachtet man eine Zunahme der NLO-Eigenschaften dieser Materialien. Während für **171** mit der Formylgruppe als schwachem Elektronenacceptor niedrige $\mu\beta$ -Werte beobachtet werden,^[192] konnte man eine Verbesserung der $\mu\beta$ -Werte erzielen, wenn die Formylgruppe durch stärkere Elektronenacceptoren wie Dicyanmethylen **172**,^[192, 193] Nitrobenzol (**173**)^[194] und (Thio)barbitursäure (**175**–**177**)^[195] ersetzt wird. Die besten Werte ($\mu\beta = 1350 \cdot 10^{-48}$ ESE) erhielt man mit dem starken Acceptor 3-(Dicyanmethyliden)indan-1-on.^[196]

Wie in anderen NLO-Materialien nehmen die $\mu\beta$ -Werte in der Reihe **a** < **b** < **c** zu, was den günstigen Einfluss der Kette mit ausgedehnter Konjugation auf die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit anzeigt.^[190c] (Tabelle 2)

Die UV/Vis-Absorptionen der neuartigen Verbindungen wurden im gleichen Lösungsmittel aufgenommen, in der auch die EFISH-Messungen durchgeführt wurden. Bei allen Verbindungen wurde im sichtbaren Bereich zu langen Wellenlängen hin eine nur wenig intensive CT-Bande beobachtet. Bei größerer Acceptorstärke erfolgt eine bathochrome Verschiebung. Bei höherer Substitution am TTF-Gerüst nehmen die $\mu\beta$ -Werte zu, und trotz einer Ausweitung der π -Konjugation beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung, wenn man von der **a**-Verbindung zur **c**-Verbindung dieser Reihe geht. Damit lässt sich die wohlbekannte Einbuße in der NLO-Transparenz aufheben.

Die Natur dieser CT-Bande, die eine Voraussetzung für hohe β -Werte ist,^[197, 198] wurde mit quantenmechanischen Methoden untersucht. Abbildung 13 zeigt die Topologie des

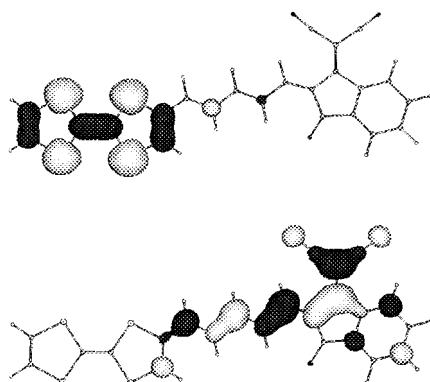


Abbildung 13. Molekülorbitale (PM3) von **174c**.

mit Hilfe der semiempirischen PM3-Methode berechneten HOMO und LUMO von **174c**. Diese Topologie steht stellvertretend für die Werte, die man für die anderen NLO-Materialien mit TTF-Einheiten berechnet hat. Man sieht, dass sich das HOMO hauptsächlich auf der TTF-Einheit befindet, während sich das LUMO über die Acceptor-Einheit und den Ehtylen-Spacer erstreckt. Die Aufteilung der beiden Orbitale auf verschiedene Bereiche zeigt den CT-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs an, ebenso wie die Notwendig-

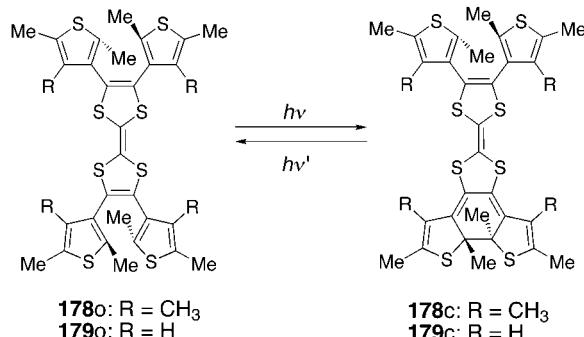
keit der HOMO-LUMO-Überlappung für gute NLO-Antworten.^[197]

Aufgrund dieser viel versprechenden Ergebnisse kann man für Materialien mit TTF-Einheiten, die polarisierbarere Spacer und stärkere Acceptoren enthalten, bessere $\mu\beta$ -Werte erwarten. Außerdem sind auf TTF aufgebaute NLO-Chromophore thermisch stabil, sodass man sie für den Einbau in gepolte Polymere in Erwägung zieht.

Die NLO-Eigenschaften von TTF-Derivaten scheinen nicht auf die Effekte zweiter Ordnung beschränkt zu sein. Nakano et al.^[199] berichteten 1999, dass das Radikalkation von TTF eine einzigartige optische Nichtlinearität dritter Ordnung zeigt, d.h. einen großen negativen γ -Wert (zweite Hyperpolarisierbarkeit) entsprechend einer von seiner Arbeitsgruppe entwickelten Regel für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.^[200] Das Vorzeichen von γ ist in der Quantenoptik wichtig:^[201] Die positiven Werte verursachen eine Selbstfokussierung eines einfallenden Lichtstrahls, während der negative Wert zu einer Defokussierung führt. Da Systeme mit negativen γ -Werten im allgemeinen seltener sind und ihr Einsatz als „steuerbare NLO-Materialien“ denkbar wäre, sind die hohen negativen γ -Werte des Radikalkations besonders reizvoll für weitere Untersuchungen dieser Eigenschaft. Da das TTF-Radikalkation außerdem in den molekularen Stälpeln einiger elektrisch leitender CT-Komplexe in Kombination mit einem entsprechenden Acceptor vorliegt, könnte dies eine Möglichkeit für die Herstellung von multifunktionellem Material sein, in dem sich eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit der einzigartigen optischen Nichtlinearität dritter Ordnung ($\gamma < 0$) verbindet.

3.5.2. TTF-Derivate als photochrome Materialien

Photochrome organische Verbindungen, bei denen eine gegebene elektronische Eigenschaft, z.B. die Konjugation, mit einem externen Trigger wie Licht reversibel moduliert werden kann, sind für die optische Informationsspeicherung und verschiedene andere Anwendungen interessant.^{[203], [202]} Eine wichtige Klasse dieser Verbindungen enthält die Diarylethen-Einheit, deren Widerstand nachlässt und deren thermische Reaktivität irreversibel ist.^[204] Verbindungen dieser Art zeigen bei Bestrahlung eine reversible elektrocyclische Umwandlung (Schema 8) von einem farblosen, nicht konjugierten offenen (o) zu einem farbigen, konjugierten Zustand (c).



Schema 8. Photochemische Umwandlung von **178** und **179**, (o)=geöffneter, (c)=geschlossener Ring.

Uchida et al. synthetisierten 4,4',5,5'-Tetrakis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)tetraphiafulvalen **178** und 4,4',5,5'-Tetrakis-(2,5-dimethyl-3-thienyl)tetraphiafulvalen **179** mit den Dithienylethen-Einheiten.^[205] Bestrahlst man die farblose Lösung von **178** mit UV-Licht, so wird sie gelb, und bestrahlst man diese gelbe Lösung wiederum mit sichtbarem Licht ($\lambda > 450$ nm) wird sie wieder farblos. Anders als beim photochromen Verhalten von **178** zeigt **179** keinerlei Farbänderung bei UV-Bestrahlung. Dieser zusätzliche dritte bemerkenswerte Unterschied wird der sterischen Behinderung durch die Methylgruppe in **178** zugeschrieben, die in **179** ausbleibt und dort zu einer Konformation ohne photochromes Verhalten führt.

Bei CV-Untersuchungen der lichtgesteuerten Elektrochemie von **178** zeigte sich, dass bei Bestrahlung dieses TTF-Derivats mit UV-Licht ein direkter Elektronentransfer auf die Elektrode stattfindet, Bestrahlung mit sichtbarem Licht senkt hingegen den Faraday-Strom ab. Folglich ist mit der Photochromie dieser Verbindung auch eine elektrochemische Schaltfunktion verbunden. Sicherlich ist es lohnenswert, solche multifunktionalen Systeme intensiver zu untersuchen.

3.5.3. Anwendungen von Fullerenen mit TTF-Gruppen in der Photovoltaik

Mit dem Design und der erfolgreichen Synthese organischer Moleküle mit zwei Chromophoren, nämlich einem elektroaktiven Donor, der über einen Spacer mit einem elektroaktiven Acceptor verbunden ist, was zur Ladungstrennung führt, ist eine wichtige Aufgabe in der Chemie erfüllt worden: Diese Verbindungen kann man als künstliche photosynthetische Systeme zur Umwandlung von Sonnenlicht in chemische Energie einsetzen.^[206]

In den letzten Jahren entdeckte man bei den Fullerenen und besonders beim [60]Fullerenen ihre im Hinblick auf den Bau photovoltaischer Geräte viel versprechenden photophysikalischen Eigenschaften.^[207] So ist eine der herausragenden Eigenschaften von [60]Fullerenen, dass es bei Elektronentransferprozessen die photoinduzierte Ladungstrennung beschleunigt und in Abwesenheit von Licht die Rekombination der Ladungen verzögert.^[208] Deshalb sind C₆₀ und seine Derivate interessante Verbindungen im Hinblick auf die Herstellung künstlicher photosynthetischer Systeme und photovoltaischer Geräte und vermutlich eine der realistischsten und hervorragendsten Anwendungen der Fullerenen.

Seit man von 1990 an C₆₀ in Grammmengen herstellen kann,^[209] wurde die Chemie von C₆₀ ausgiebigst

untersucht. Darum wurden in den letzten Jahren im Hinblick auf die Untersuchung seiner Elektronentransfereigenschaften zahlreiche C₆₀-Donorsysteme hergestellt. Dieses Thema ist von uns in einem Übersichtsartikel zusammen mit der Synthese zahlreicher, verschiedener intermolekularer und intramolekularer Komplexe mit C₆₀ beschrieben worden.^[210]

Erwähnenswert ist, dass die meisten Donormoleküle, die man zur Herstellung von C₆₀-σ-Donor-Systemen verwendete, einen aromatischen Grundzustand hatten, der bei der Oxidation zum Radikalkation ganz oder teilweise aufgehoben wurde.^[210] Im Unterschied hierzu sind TTF und seine Derivate nichtaromatisch und erhalten bei der Oxidation zum 1,3-Dithioliumkation aromatischen Charakter (Schema 1). Dass TTF bei der Oxidation zum Radikalkation und zum Dikation aromatisch wird, führt zu einer deutlichen Stabilisierung des Zustandes mit Ladungstrennung (Abbildung 14).

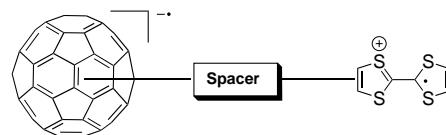
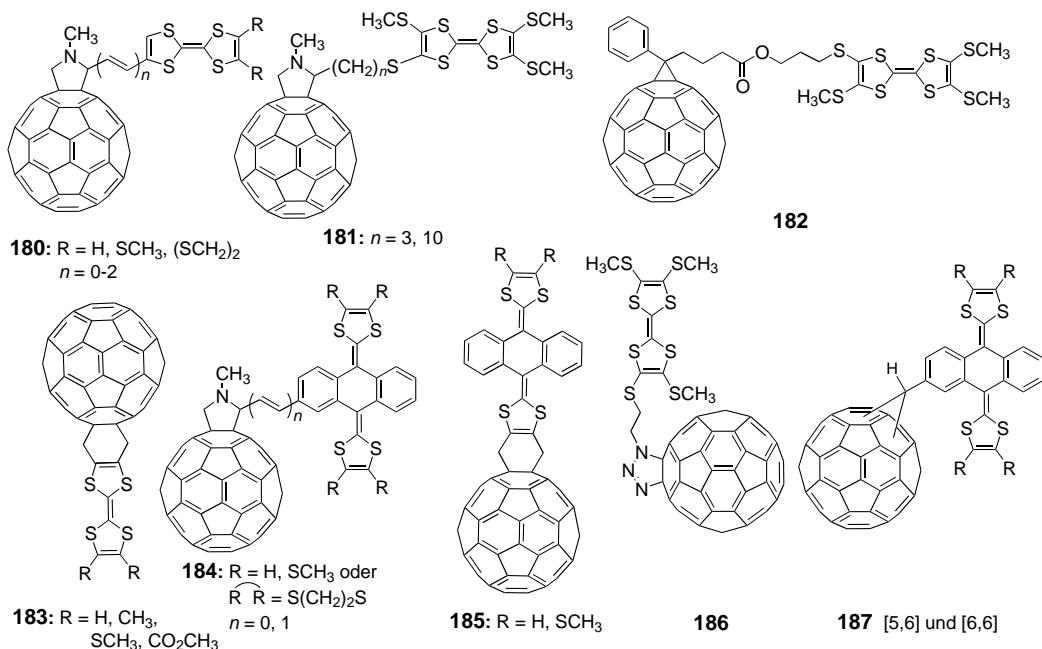


Abbildung 14. Konzept zur Synthese von Molekülen mit einem langlebigen CS-Zustand: Die eingebundene TTF-Einheit wird bei der Oxidation aromatisch.

Die erste C₆₀-TTF-Dyade **180** wurde 1996 gleichzeitig und unabhängig voneinander von Prato et al.^[211] und uns^[212] beschrieben. Danach wurden im Zusammenhang mit photoinduzierten Elektronentransferprozessen noch andere C₆₀-TTF-Derivate wie **181**,^[213] **182**,^[214] **183**,^[215] **184**,^[216] **185**^[217] und **186**^[218] beschrieben.

183 wurde durch eine Diels-Alder-Cycloaddition des *o*-Chinodimethan-Analogons von TTF an C₆₀ gewonnen.^[215] Bei der Blitzlichtphotolyse mit einer Auflösung im Nanosekundenbereich beobachtet man an diesen Systemen eine rasche



Lösung des angeregten Triplett-Zustandes und die Bildung einer kurzlebigen Zwischenstufe, in der Ladungen getrennt sind und nicht vollständig gefüllte Valenzelektronenschalen vorliegen. Halbwertszeiten liegen typischerweise um $75\text{ }\mu\text{s}$.^[219] Diese Werte sind weit entfernt von den Halbwertszeiten, die man für Dyaden wie **180** und **185–187** misst.

Die Art und die Länge des Spacers, der die beiden elektroaktiven Gruppen verbindet, haben einen starken Einfluss auf Geschwindigkeit und Zustandekommen der intramolekularen Elektronentransferprozesse.^[220] Darum wurden von uns Dyaden (**180**) hergestellt, in denen die TTF-Einheit als Donor über eine einzelne σ -Bindung zusammen mit einem ($n=1$) oder zwei ($n=2$) Vinylspacern an den C_{60} -Kern gebunden sind. Kürzlich wurde auch die Photophysik der Dyaden mit TTF-Einheiten, **180**^[221] und **186**^[218], beschrieben. Absorption von Licht führt in diesen Dyaden zur Bildung des angeregten Singulett-Zustandes von Fullerenen, von dem aus ein intramolekularer Elektronentransfer stattfindet, bei dem sich ein Zustand mit Ladungstrennung (CS) bildet (Abbildung 14). Hinweise auf den Elektronentransfer erhält man aus stationären und zeitaufgelösten Photolysemessungen.^[221, 222] Es ist erwähnenswert, dass die Stabilität des CS-Zustandes zunimmt, wenn man durch Oxidation der TTF-Einheit einen aromatischen Zustand erzeugt.

Rekombination der getrennten Ladungen geschieht hauptsächlich über die Bildung des angeregten Triplett-Zustandes von Fullerenen aufgrund der starken vibratorischen Spin-Bahn-Kopplung zweiten Grades durch die Schwefelatome in der TTF-Einheit. Diese Art der Rekombination der getrennten Ladungen unter Bildung eines Triplett-Zustandes des Fullerenes unterscheidet sich von den meisten zuvor beschriebenen Dyaden aus C_{60} und anderen Donorgruppen (Abbildung 15).^[221]

Die Halbwertszeiten der Zustände mit Ladungstrennung liegen für alle diese C_{60} -TTF-Dyaden im Bereich von 1–2 ns. Vergleichbare Werte findet man auch für andere C_{60} -Tetraphenylporphyrin-Dyaden mit ähnlichen Spacern (ca. 0.5 ns).^[223]

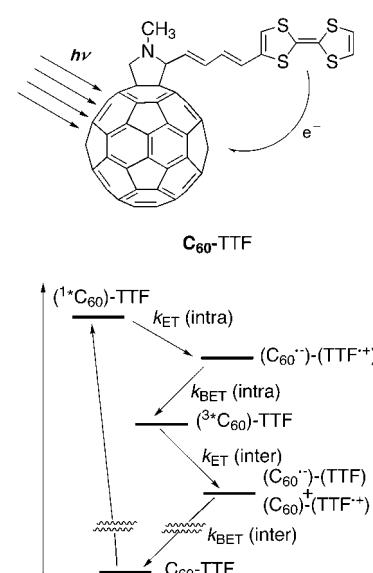
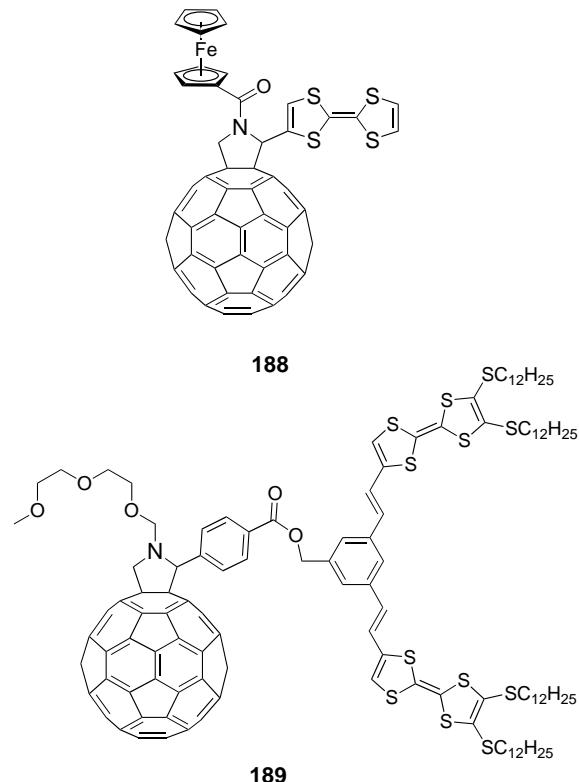


Abbildung 15. Desaktivierung des angeregten Singulett-Zustandes von C_{60} -TTF-Dyaden.

Erst kürzlich haben wir für Dyaden aus C_{60} und einem TTF-Fragment mit erweiterter π -Konjugation (**187**), das bei der Oxidation ein sehr stabiles Kation bildet, eine bemerkenswerte Stabilität des CS-Zustandes gefunden. Seine Halbwertszeit ist nämlich im Vergleich zu anderen C_{60} -TTF-Dyaden um etwa zwei Größenordnungen verlängert.^[224]

188^[225] und **189**^[226] sind komplexere elektroaktive Systeme mit C_{60} und TTF-Gruppen. Sie wurden synthetisiert bei der Suche nach einem Gradienten in den Redoxzentren, der den gebildeten CS-Zustand stabilisieren könnte. Die Untersuchungen dieses Verhaltens sind noch nicht abgeschlossen.

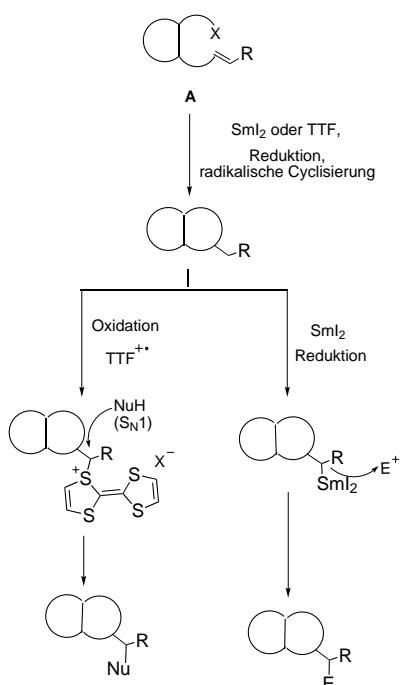


Diese Ergebnisse machen C_{60} -TTF-Dyaden zu viel versprechenden Verbindungen im Hinblick auf den künftigen Bau von Geräten zur Umwandlung von Solarenergie. Die Suche nach neuartigen photovoltaischen Geräten und künstlichen Photosynthesystemen ist gegenwärtig eine Hauptaufgabe in der Chemie. Die Dyaden mit TTF-Gruppen und TTF-Gruppen mit erweiterter π -Konjugation zählen wegen ihrer photophysikalischen Eigenschaften zu den geeignetesten Verbindungen, die man bisher für diesen Zweck gefunden hat. Derzeit arbeiten wir an dem Bau von Solarenergiezellen mit TTF-Derivaten als Donor-Gruppe in Dyaden zusammen mit C_{60} .

3.6. Tetrathiafulvalen als Katalysator für mehrstufige Reaktionen, bei denen ein Wechsel vom radikalischen zum polaren Mechanismus stattfindet

Trotz ausgiebiger Untersuchungen der Chemie von TTF als einer Vorstufe für neue elektrische Leiter und Halbleiter wurde diese Verbindung in der Synthese wenig genutzt. Da

TTF ein ausgezeichneter Donor ist, gingen Murphy et al. davon aus, dass man diese Verbindung als Katalysator einsetzen könnte, der in mehrstufigen Reaktionen als Einelektronendonator fungieren sollte.^[227] Tietze und Beifuss^[228] beschrieben in einem Übersichtsartikel 1993 die Vorteile sequentieller Transformationen für die organische Synthese, und später untersuchte Skrydstrup neue Beispiele für diese Art von Reaktionen mit Einelektronendonoren und fand ergiebige Synthesen für eine Reihe polycyclischer Verbindungen.^[229] Murphy et al. zeigten, dass im Unterschied zu den herkömmlichen, durch SmI_2 induzierten radikalisch/polaren Reaktionen^[230] radikalische, durch TTF vermittelte Cyclisierungen durch eine $S_{\text{N}}1$ -artige nucleophile Substitution am neuen exocyclischen Zentrum beendet werden können (Schema 9). Einelektronenreduktion eines geeigneten Sub-

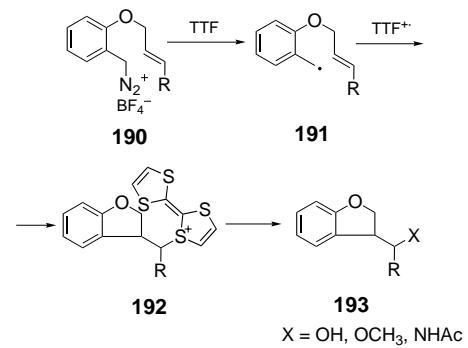


Schema 9. Vergleich der durch SmI_2 induzierten radikalisch-polaren Reaktionen mit radikalischen durch TTF vermittelten Cyclisierungen, die durch eine $S_{\text{N}}1$ -artige nucleophile Substitution am neuen exocyclischen Zentrum beendet werden können.

strats A durch TTF und nachfolgende radikalische Cyclisierung analog den durch SmI_2 induzierten Reaktionen ergibt ein C-Radikal, das mit dem TTF-Radikalkation oxidiert werden kann. Während bei den durch SmI_2 vermittelten Reaktionen das C-Radikal durch ein zweites SmI_2 -Molekül weiter reduziert wird, entsteht bei der durch TTF vermittelten Reaktionssequenz ein Sulfoniumion. Substitution des Sulfoniumions an einem Kohlenstoffzentrum durch Nucleophile (z.B. durch H_2O , MeOH oder CH_3CN als Lösungsmittel) folgt einer $S_{\text{N}}1$ -Kinetik.

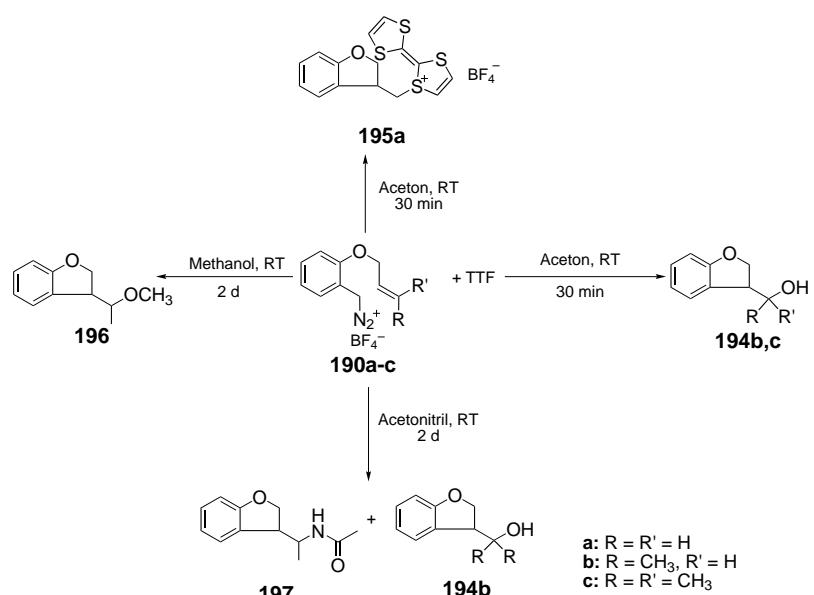
Bei diesen Reaktionen wurden bis jetzt meistens Aryldiazoniumsalze eingesetzt, und darum sind sie

auf Cyclisierungen von Arylradikalen beschränkt. In der ursprünglichen Veröffentlichung von Murphy et al.^[227a] wird die Umwandlung von Aryldiazoniumsalzen **190** in Arylradikale **191** beschrieben, die dann weiter cyclisierten. Die sich dabei bildenden Alkyradikale gehen eine C-S-Bindung mit dem TTF-Radikalkation ein. Solche Salze reagieren in einer schnellen unimolekularen Substitution in feuchtem Aceton, in Methanol oder in Acetonitril unter Bildung von Alkoholen, Ethern bzw. Amiden (Schema 10, **193**). Die Solvolyse der TTF-Salze **192**, bei denen $\text{R} = \text{H}$ ist,^[231] war so verzögert, dass man sie unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachten konnte.



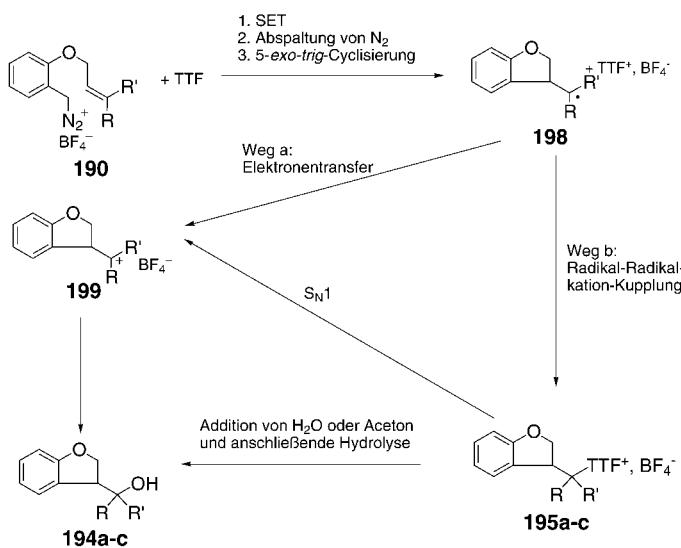
Schema 10. Reaktionen von Aryldiazoniumsalzen (**190**) über radikalische Zwischenstufen (**191**) und anschließende Reaktionen mit TTF-Radikalkationen.

Die 2-Allyloxybenzoldiazoniumsalze **190b–c** reagieren mit TTF in feuchtem Aceton bei Raumtemperatur zu den Alkoholen **194b–c**. Das Arendiazoniumsalz **190b** reagiert mit TTF in Methanol zu dem Methylether **196** und in Acetonitril zu dem Amid **197**. Aus dem Diazoniumsalz **190a** entsteht hingegen mit TTF in Aceton das Sulfoniumsalz **195a** als Mischung der beiden Diastereomere. Eine Überführung in den Alkohol **194a** gelang nicht (Schema 11).^[232]



Schema 11. Reaktionen der 2-Allyloxybenzoldiazoniumsalze **190a–c**.

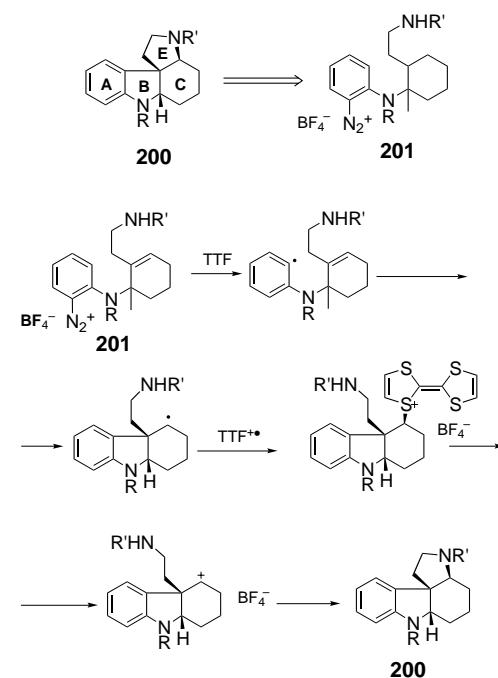
Für diese Reaktionen wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen,^[233] am wahrscheinlichsten erscheint der von Murphy et al.^[232] beschriebene und in Schema 12 dargestellte.



Schema 12. Reaktionsmechanismen der Umsetzungen der 2-Allyloxybenzoldiazoniumsalze **190** nach Murphy et al.^[232]

Die Reaktion beginnt mit einem Einelektronentransfer (SET), auf den die Abspaltung molekularen Stickstoffs und eine 5-exo-trig-Cyclisierung folgt unter Bildung der radikalischen Zwischenstufe **198** und des Tetrathiafulvalenium-Radikalkations. Die weitere Reaktion kann dann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Beim Weg a erfolgt die Oxidation durch SET auf ein zweites Diazoniumion oder, was weniger wahrscheinlich ist, auf das TTF-Radikalkation. Das entstandene Carbokation **199** kann mit dem im Aceton noch vorhandenen Wasser zu den Alkoholen reagieren. Alternativ dazu könnte beim Weg b das Alkyradikal mit dem TTF-Radikalkation kuppeln und **195** als Zwischenprodukt bilden, aus dem sich dann unter Substitution die Alkohole **194** bilden würden.

Der stereokontrollierte Aufbau komplexer Polycyclen ist eine Herausforderung für die präparative Organische Chemie. Deshalb untersuchten Murphy et al., ob diese durch TTF eingeleiteten sequentiellen Transformationen, die von einem radikalischen zu einem polaren Mechanismus wechseln, eine neue stereoselektive Methode zur Herstellung von Alkaloiden sein könnte,^[234] bei der intramolekulare Nucleophile eingesetzt werden.^[235] Viele *Aspidosperma*-Alkalioide (*Aspidospermidin* und *Strychnin*) enthalten die tetracyclische ABCE-Substruktur **200**, die eine definierte Stereochemie an drei benachbarten Zentren vorgibt. Nach einer Synthesestrategie von Murphy et al. sollte aus dem Diazoniumsalz **201** stereospezifisch **200** entstehen (Schema 13); so konnte eine ganze Gruppe tetracyclischer Vorstufen für die Synthese komplexer Alkalioide hergestellt werden.^[234a-c] 1999 wurde ein neuer Syntheseweg für (\pm)-*Aspidospermidin* beschrieben, bei der zum ersten Mal eine durch TTF vermittelte sequentielle Transformation, bei der ein Wechsel vom radikalischen zum



Schema 13. Stereospezifische Synthese der tetracyclischen ABCE-Substruktur **200** aus dem Diazoniumsalz **201**.^[234a-c]

polaren Mechanismus stattfindet, auf eine Totalsynthese angewandt wurde.^[234d]

Bei einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Murphy und Bashir zur Rolle der Nachbargruppenbeteiligung in diesen Reaktionen konnten zum ersten Mal sekundäre Alkyradikale abgefangen und damit der vorgeschlagene Mechanismus bestätigt werden. Außerdem konnte man beobachten, dass neben Arenen auch andere Gruppen an der Solvolyse beteiligt sein können, was den Anwendungsbereich dieser Reaktionen erweitert.^[236]

4. Zusammenfassung und Ausblick

In den beiden ersten Jahrzehnten nach der ersten Synthese von Tetrathiafulvalen im Jahre 1970 war die TTF-Chemie vor allem von der Suche nach Materialien mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit geprägt. Während der 90er Jahre wandte man sich hingegen mit wiedererwachtem Interesse dem TTF-Molekül zu, weil es noch andere interessante Eigenschaften zeigte. Wir unterscheiden in diesem Aufsatz über die neuesten Fortschritte der TTF-Chemie zwischen der molekularen, der makromolekularen und der supramolekularen Ebene, die strukturell sehr verschieden sind.

Wichtige Fortschritte in der TTF-Chemie auf der molekularen Ebene waren die Synthese der TTF-Stammverbindung in Grammmengen und besonders die Entdeckung der Cyanmethygruppe als neuer, selektiver Schutzgruppe für die Thiolatfunktion.

Alternativ zur Untersuchung von Einkristallen wurden die Bildung von LB-Filmen und das Aufdampfen chemischer Verbindungen zur Herstellung von Schichten aus CT-Komplexen untersucht. Auch die Synthese mesogener Derivate,

bei der das TTF-Molekül an ein mesogenes flüssigkristallines Zentrum gebunden ist, wurde zur Bildung von geordneten Reihen von TTF-Einheiten eingesetzt. Obwohl diese Strategien hinsichtlich der Leitfähigkeit mit Einkristallen nicht vergleichbar sind, bringen sie doch bessere Möglichkeiten zum Einbau in optoelektronische Geräte mit praktischen Anwendungen.

Auf makromolekularer Ebene untersuchte man Moleküle mit TTF-Einheiten systematisch und synthetisierte hierzu Dimere, Trimere, Oligomere und Polymere. Außerdem wurden Dendrimere aus TTF-Einheiten und aus TTF-Einheiten mit Aczeptoren hergestellt. Diese Riesenmoleküle sind jedoch lediglich Elektronendonoren oder zeigen amphoteres Redoxverhalten. Die Dendrimere bieten die Möglichkeit, die Steuerung der Zahl und den Ort des Einbaus von TTF-Einheiten mit guten Löslichkeitseigenschaften zu kombinieren. Damit lassen sich die Redoxeigenschaften von TTF mit der Filmbildung und den Bearbeitungsmöglichkeiten von Polymeren verknüpfen. In gleicher Weise wurden auch Cyclodextine als Träger für TTF-Einheiten eingesetzt.

Der Einbau von TTF in Polymermatrices ist schon seit einigen Jahren bekannt. Wegen der großen Zahl verschiedener Konformationen der Polymere kann man jedoch die Ausrichtung der TTF-Gruppen zueinander nicht steuern. Darum bemühte man sich in den letzten Jahren, durch den Einsatz von leiterartigen Polymeren mit der TTF-Einheit als Teil der Hauptkette, die Zahl der möglichen Konformationen zu begrenzen. Dotiert man diese Polymere, zeigen sie beträchtliche Werte für die elektrische Leitfähigkeit.

In den letzten Jahren hat sich das Interesse hauptsächlich auf die Assoziation von elektrischen Leitern mit TTF-Einheiten mit linearen π -konjugierten Strukturen gerichtet, da hier bessere Bearbeitungsmöglichkeiten und eine bessere Leitfähigkeit erwartet werden. In diesen Materialien werden Ladungen möglicherweise nach zwei Mechanismen transportiert, nämlich durch Wechselwirkungen von TTF-Einheiten innerhalb eines Stapels und durch die Polaron/Bipolaron-Leitung in der π -konjugierten Kette.

Wenn auch Makromoleküle mit zahlreichen eingebauten TTF-Einheiten nicht mit anderen typischen leitenden Polymeren konkurrieren können, kann man sie doch als viel versprechende elektroaktive Systeme mit vielen Anwendungsmöglichkeiten betrachten, sodass genauere Untersuchungen sinnvoll erscheinen.

Auf supramolekularer Ebene konnte man aufgrund der verschiedensten Arten von zwischenmolekularen Wechselwirkungen neuartige supramolekulare Anordnungen erhalten. So konnte man bei Calix[4]arenen mit eingebauten TTF-Einheiten durch Kristall-Engineering oder Gelbildung geordnete Reihen von Molekülen mit TTF-Einheiten erhalten. Eine der Herausforderungen der molekularen Optoelektronik ist die Anordnung von Monoschichten (SAMs) von elektroaktiven molekularen Systemen auf festen Trägern. Es wurden einige SAMs mit TTF-Einheiten beschrieben, die eine nahezu unbegrenzte Stabilität aufweisen und die zur Herstellung von Dünnfilm-Sensoren eingesetzt werden können.

Im Laufe der letzten zehn Jahre nahm die Forschung über TTF-Derivate hinsichtlich der Suche nach nichtkonventionellen Anwendungen gewaltige Ausmaße an. So ermöglichten Makrocyclen und supramolekulare Systeme mit TTF-Einheiten die Herstellung chemischer Sensoren, molekularer Shuttles und neuer molekularer Schalter.

Das Interesse an dem faszinierenden Konzept der molekularen Schalter ist in der letzten Zeit aufgrund verschiedenster Perspektiven stark gestiegen;^[237] so können NLO-Chromophore auf der Basis von TTF als molekulare Schalter dienen. Die Herstellung von Materialien mit elektronischen/photonischen Eigenschaften mit der Möglichkeit der Umschaltung auf molekularer und/oder makroskopischer Ebene durch Änderung eines Signals ist nach wie vor eine Herausforderung für die TTF-Chemie.

Um einen Schalteffekt zu erzielen, muss es für die D- π -A-Moleküle zwei verschiedene stabile Zustände mit sehr unterschiedlichen NLO-Eigenschaften geben. Für praktische Anwendungen sind auch eine vollständige Reversibilität und eine schnelle Einstellung der Antwort wichtig.^[238] Tetrathiafulvalen genügt aufgrund seiner einzigartigen Redoxeigenschaften diesen Anforderungen. Folglich sind D- π -A-Systeme auf der Basis von TTF für Redoxschalter mit NLO-Antwort geeignet, da sich auf die Oxidation der TTF-Einheit hin die β -Werte ändern.

Das Schalten von NLO-Antworten mit Redoxreaktionen als Signale wird als Strategie zum molekularen Engineering schaltbarer NLO-Materialien gegenwärtig weniger untersucht. Es würde sich aber lohnen, das Verhalten von TTF in solchen Materialien gründlicher zu erforschen.

Bei der Suche nach Materialien mit magnetischen Eigenschaften hat man bedeutende Fortschritte erzielt und eine Reihe organischer Ferromagnete wurde kürzlich beschrieben, doch ihre Übergangstemperaturen sind immer noch äußerst niedrig. Die vielseitigen Möglichkeiten in der Organischen Chemie zur Herstellung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften sind ein Vorteil gegenüber den herkömmlichen anorganischen Materialien. Doch im Augenblick liegen höhere Übergangstemperaturen, die für Anwendungen in Geräten benötigt würden, noch in weiter Ferne.

Absorptionsmessungen von Zwischenstufen aus Dyaden von TTF und C₆₀ mit einer Auflösung im Pico- und Nanosekundenbereich zeigen eine schnelle Umwandlung des sich zu Beginn bildenden angeregten Singulett-Zustandes des Fullerens zu einem Radikalpaar mit Ladungstrennung. Die Halbwertszeit (einige Hundert Nanosekunden) dieses Radikalpaares wird der Bildung eines aromatischen Zustandes bei der Oxidation der TTF-Einheit zugeschrieben. Dies ist eine wichtige Eigenschaft, die TTF zu einer sehr interessanten Verbindung hinsichtlich der weiteren Entwicklung von Geräten zur Elektronen- oder Energiespeicherung macht. Diesbezüglich werden zurzeit multichromophore Redoxsysteme als Modelle des primären Photosynthesystems intensiv erforscht. Mit dem TTF-Molekül und besonders dessen Derivaten mit erweiterter π -Konjugation könnten die bisher hergestellten künstlichen Photosynthesesysteme verbessert werden.

Tetrathiafulvalen ist ein Molekül mit besonderen elektronischen Eigenschaften, das die Kreativität und den Forschergeist von Chemikern aus der Organischen Chemie, der Polymerchemie, den Materialwissenschaften und der Supra-

molekularen Chemie herausfordert. Das in den letzten dreißig Jahren seit der ersten TTF-Synthese gewonnene Wissen bahnte den Weg zur Entwicklung von TTF-Derivaten mit ausgezeichneten Eigenschaften. Deshalb wird es für TTF in Zukunft sicherlich viele Anwendungsmöglichkeiten geben.

Wir danken der DGES in Spanien (Projekt PB98-0818) für finanzielle Unterstützung. Die Autoren bedanken sich bei den Kollegen, die an der Entwicklung dieser Chemie beteiligt waren und deren Namen im Literaturverzeichnis aufgeführt sind, insbesondere bei den Forschungsgruppen in Saragossa (Prof. J. Garín), Valencia (Prof. E. Ortí) und Notre Dame (Prof. D. M. Guldi) für ihre fruchtbare Zusammenarbeit.

Eingegangen am 20. Dezember 1999,
ergänzte Fassung am 7. September 2000 [A377]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453.
- [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
- [3] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125.
- [4] A. Andrieux, C. Duroire, D. Jérôme, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1979**, 40, 381.
- [5] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, 41, L 195.
- [6] M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 355.
- [7] V. Khodorkovsky, J. Y. Becker in *Organic Conductors* (Hrsg.: J.-P. Farges), Marcel Dekker, New York, **1994**, Kap. 3.
- [8] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 148.
- [9] a) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1987**, 7, 155; b) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, 14, 245; c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1.
- [10] J. Garín, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, 62, 249.
- [11] K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis* **1996**, 407.
- [12] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203.
- [13] M. Adam, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 439.
- [14] J. Becher, J. Lau, P. Mørk in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 198–233.
- [15] M. R. Bryce, W. Davenport, L. M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* **1998**, 945.
- [16] T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 41.
- [17] K. B. Simonsen, J. Becher, *Synlett* **1997**, 1211.
- [18] M. B. Nielsen, J. Becher, *Liebigs Ann.* **1997**, 2177.
- [19] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.
- [20] J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307.
- [21] P. Day, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1997**, 8, 1291.
- [22] M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1.
- [23] M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 153.
- [24] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 589.
- [25] a) C. Katan, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1407; b) I. Hargittai, J. Brunvoll, M. Kolonits, V. Khodorkovsky, *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, 273.
- [26] A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1997**, 407.
- [27] Übersichtsartikel zur Chemie von DMIT: N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis* **1995**, 215.
- [28] J.-I. Yamada, H. Nishikawa, K. Kikuchi, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 617, zit. Lit.
- [29] Neuere Beispiele von TTF-Derivaten mit erweiterter π-Konjugation: a) A. J. Moore, M. R. Bryce, P. J. Skabara, A. S. Batsanov, L. M. Goldenberg, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 3443; b) S. González, N. Martín, L. Sánchez, J. L. Segura, C. Seoane, I. Fonseca, F. H. Cano, J. Sedó, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3498; c) S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4267; d) T. Finn, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Commun.* **1999**, 1835; e) C. A. Cristensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, J. O. Jeppesen, J. Becher, *Chem. Commun.* **1999**, 2433.
- [30] Neuere Beispiele für TTF-Dimere: a) S. González, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3051; b) M. Formigué, C. Mézière, E. Canadell, D. Zitoun, K. Bechgaard, P. Auban-Senzier, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 766; c) M. Iyoda, K. Hara, C. R. V. Rao, Y. Kuwatani, K. Takimiya, A. Morikami, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5729; d) K. Ueda, Y. Kamata, T. Kominami, M. Iwamatsu, T. Sugimoto, *Chem. Lett.* **1999**, 987; e) J.-I. Yamada, M. Watanabe, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 810; f) N. Gautier, N. Mercier, A. Riou, A. Gorgues, P. Hudhomme, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5997; g) D. E. John, A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1273.
- [31] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863.
- [32] H. Kato, T. Kobayashi, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 750.
- [33] P. Maslak, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 405.
- [34] a) E. Nishikawa, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.* **1986**, 2131; b) H. Tatemitsu, E. Nishikawa, Y. Sakata, S. Misumi, *Synth. Met.* **1987**, 19, 565.
- [35] K. Ueda, M. Yamanoha, T. Sugimoto, H. Fujita, A. Ugawa, K. Yakushi, K. Kano, *Chem. Lett.* **1997**, 461.
- [36] R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1585.
- [37] D. Lorcy, R. Carlier, A. Robert, A. Tallec, P. Le Maguerès, L. Ouahab, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2443.
- [38] a) Y. Yamashita, M. Tomura, M. B. Zaman, K. Imaeda, *Chem. Commun.* **1998**, 1657; b) C. Rimbaud, P. Le Margures, L. Ouahab, D. Lorcy, A. Robert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 679.
- [39] a) M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synth. Met.* **1988**, 25, 203; b) M. R. Bryce, A. J. Moore, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 473.
- [40] a) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1268; b) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, C. Fernández, *Synth. Met.* **1996**, 78, 137.
- [41] N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 870.
- [42] C. Boulle, O. Desmars, N. Gautier, P. Hudhomme, M. Cariou, A. Gorgues, *Chem. Commun.* **1998**, 2196.
- [43] I. Pérez, S.-G. Liu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3796.
- [44] a) Y. Yamashita, K. Ono, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 295; b) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1991**, 1213; c) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5517.
- [45] a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, *Synth. Met.* **1995**, 71, 1965; b) K. Imaeda, Y. Yamashita, S. Tanaka, H. Inokuchi, *Synth. Met.* **1995**, 73, 107.
- [46] Y. Yamashita, M. Tomura, K. Imaeda, *Chem. Commun.* **1996**, 2021.
- [47] M. R. Bryce, M. C. Petty, *Nature* **1995**, 374, 771.
- [48] Eine neuerer, ausführlicher Übersichtsartikel über elektrisch leitende LB-Filme: T. Nakamura in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1 (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, **1997**, S. 727–780.
- [49] J. Caro, S. Garelík, A. Figueras, *Chem. Vap. Deposition* **1996**, 2, 251.
- [50] J. Caro, J. Fraxedas, A. Figueras, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, 3, 263.
- [51] a) U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, R. J. Cox, A.-M. Giroud, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 497; b) A. Babeau, N. H. Tinh, H. Gasparoux, C. Polycarpe, E. Torreilles, L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 72, 171; c) N. B. Chanh, M. Cotrait, J. Gauthier, Y. Haget, N. H. Tinh, C. Polycarpe, E. Torreilles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 101, 129; d) C. Polycarpe, E. Torreilles, L. Giral, A. Babeau, N. H. Tinh, H. Gasparoux, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 1741; e) G. Saito, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 999; f) A. J. Seed, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *Abstr. Pap. 58 Proc. 15th Int. Liq. Cryst. Conf.* (Budapest, Ungarn) **1994**; g) M. A. Fox, H.-L. Pan, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6519.
- [52] a) R. Andreu, J. Barberá, J. Garín, J. Orduna, J. L. Serrano, T. Sierra, P. Lerche, M. Sallé, A. Riou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.*

- 1997**, **86**, 1869; b) R. Andreu, J. Barberá, J. Garín, J. Orduna, J. L. Serrano, T. Sierra, P. Leriche, M. Sallé, A. Riou, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Mater. Chem.* **1998**, **8**, 881.
- [53] S. Frenzel, S. Arndt, R. M. Gregorius, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1995**, **5**, 1529.
- [54] M. J. Cook, G. Cooke, A. Jafari-Fini, *Chem. Commun.* **1996**, 1925.
- [55] R. A. Bissell, N. Boden, R. J. Bushby, C. W. G. Fishwick, E. Holland, B. Movaghfar, G. Ungar, *Chem. Commun.* **1998**, 113.
- [56] D. E. John, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, *Synthesis* **2000**, **6**, 824.
- [57] K. Takimiya, Y. Shibata, K. Imamura, A. Kashihara, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, **36**, 5045.
- [58] a) J. Tanabe, T. Kudo, M. Okamoto, Y. Kawada, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1995**, 579; b) K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Synth. Met.* **1997**, **86**, 1891; c) K. Takimiya, K. Imamura, Y. Shibata, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1997**, **62**, 5567; d) M. B. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1998**, 1305.
- [59] K. Takimiya, A. Oharuda, A. Morikami, Y. Aso, T. Otsubo, *Angew. Chem.* **1998**, **110**, 640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, **37**, 619.
- [60] K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis* **1997**, 1399.
- [61] J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1997**, **62**, 4936.
- [62] S. Yunoki, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.* **1997**, **38**, 3017.
- [63] M. B. Nielsen, Z.-T. Li, J. Becher, *J. Mater. Chem.* **1997**, **7**, 1175.
- [64] a) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Becher, *Chem. Commun.* **1996**, 615; b) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1743.
- [65] M. R. Bryce, G. J. Marshallsay, A. J. Moore, *J. Org. Chem.* **1992**, **57**, 4859.
- [66] M. Formigué, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1370.
- [67] a) J. Lau, S. Becher, *Synthesis* **1997**, 1015; b) T. Akutagawa, Y. Abe, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, K.-I. Sugiura, Y. Sakata, C. A. Christensen, J. Lau, J. Becher, *J. Mater. Chem.* **1999**, **9**, 2737.
- [68] K. Sako, M. Kusakabe, T. Watanabe, H. Tatemitsu, *Synth. Met.* **1995**, **71**, 1949.
- [69] H. Nishikawa, S. Kawauchi, Y. Misaki, T. Yamabe, *Chem. Lett.* **1996**, 43.
- [70] M. Adam, E. Fanghänel, K. Müllen, Y.-J. Shen, R. Wegner, *Synth. Met.* **1994**, **66**, 275.
- [71] D. Solooki, T. C. Parker, S. I. Khan, Y. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, **39**, 1327.
- [72] a) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2369; b) M. Iyoda, M. Fukuda, S. Sasaki, M. Yoshida, *Synth. Met.* **1995**, **70**, 1171.
- [73] a) M. Formigué, I. Johannsen, K. Boubekeur, C. Nelson, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**, 3752; b) A. González, J. L. Segura, N. Martín, *Tetrahedron Lett.* **2000**, **41**, 3083.
- [74] J. Lau, O. Simonsen, J. Becher, *Synthesis* **1995**, 521.
- [75] M. A. Blower, M. R. Bryce, W. Devonport, *Adv. Mater.* **1996**, **8**, 63.
- [76] C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, C. F. Stanley, A. Beeby, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1671.
- [77] C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, *Chem. Eur. J.* **1997**, **3**, 1679.
- [78] C. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher, *Chem. Commun.* **2000**, 331.
- [79] M. Iyoda, K. Hara, Y. Kuwatani, S. Nagase, *Org. Lett.* **2000**, **2**, 2217.
- [80] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, **99**, 1665.
- [81] a) O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, **23**, 1; b) Ein Übersichtsartikel über redoxaktive Dendrimere: M. R. Bryce, W. Devonport in *Advances in Dendritic Macromolecules*, Vol. 3 (Hrsg.: G. R. Newcome), JAI Press, London, **1996**, S. 115.
- [82] M. R. Bryce, W. Devonport, A. J. Moore, *Angew. Chem.* **1994**, **106**, 1862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, **33**, 1761.
- [83] a) M. R. Bryce, W. Devonport, *Synth. Met.* **1996**, **76**, 305; b) W. Devonport, M. R. Bryce, G. J. Marshallsay, A. J. Moore, L. M. Goldenberg, *J. Mater. Chem.* **1998**, **8**, 1361.
- [84] C. A. Christensen, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.* **1998**, 509.
- [85] C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, L. M. Goldenberg, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **1997**, **7**, 1189.
- [86] M. R. Bryce, P. de Miguel, W. Devonport, *Chem. Commun.* **1998**, 2565.
- [87] a) N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, *J. Mater. Chem.* **1997**, **7**, 1661; b) V. Kampar, O. Neilands, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, **55**, 334; c) S. Hüning *J. Mater. Chem.* **1995**, **5**, 1469.
- [88] Y. Le Bras, M. Sallé, P. Leriche, C. Mingotaud, P. Richomme, J. Möller, *J. Mater. Chem.* **1997**, **7**, 2393.
- [89] Übersicht über die ersten TTF-Polymerie siehe Lit. [9].
- [90] G. Scherowsky, J. Weiland, *Chem. Ber.* **1974**, **107**, 3155.
- [91] J. Röhrig, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **1992**, **57**, 2374.
- [92] R. L. Meline, I. T. Kim, J. Chen, S. Basak, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Prepr.* **1998**, **39**, 341.
- [93] L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem. B* **1998**, **102**, 7776.
- [94] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, **89**, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, **16**, 519.
- [95] a) J. L. Brédas, B. Thémans, J. M. André, R. R. Chance, R. Silbey, *Synth. Met.* **1984**, **9**, 265; b) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, **781**, 60.
- [96] M. R. Bryce, A. D. Chissel, J. Gopal, P. Kathirgamanathan, D. Parker, *Synth. Met.* **1991**, **39**, 397.
- [97] C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *Macromolecules* **1993**, **6**, 4094.
- [98] a) A. Charlton, A. E. Underhill, G. Williams, M. Kalaji, P. J. Murphy, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Chem. Commun.* **1996**, 2423; b) A. Charlton, A. E. Underhill, G. Williams, M. Kalaji, P. J. Murphy, K. M. Abdul Malik, K. M. Hursthouse, *J. Org. Chem.* **1997**, **62**, 3098.
- [99] a) P. J. Skabara, K. Müllen, *Synth. Met.* **1997**, **84**, 345; b) P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, D. M. Roberts, I. F. Perepichka, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Org. Chem.* **1999**, **64**, 6418; c) P. J. Skabara, D. M. Roberts, I. M. Serebryakov, C. Pozo-Gonzalo, *Chem. Commun.* **2000**, 1005.
- [100] F. B. Kaufman, A. H. Shroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, **102**, 483.
- [101] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, **97**, 173.
- [102] L. Huchet, S. Akoudad, J. Roncali, *Adv. Mater.* **1998**, **10**, 541.
- [103] T. Yamamoto, T. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **1997**, **7**, 1967.
- [104] a) T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, **17**, 1153; b) T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, T. Kanbara, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, **118**, 3930.
- [105] a) T. Yamamoto, W. Yamada, M. Tagaki, K. Kizu, T. Maruyama, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, *Macromolecules* **1994**, **27**, 6620; b) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, **57**, 752.
- [106] S. Booth, E. N. K. Wallace, K. Shingal, P. N. Bartlett, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1467.
- [107] X. Marguerettaz, G. Redmond, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1996**, **2**, 420.
- [108] J.-M. Lehn *Angew. Chem.* **1988**, **100**, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, **27**, 89.
- [109] D. N. Reinhoudt, J. F. Stoddart, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1998**, **4**, 1349.
- [110] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, **276**, 384.
- [111] C. V. K. Sharma, G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [112] G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, Chichester, **1995**.
- [113] D. O. Cowan, A. Kini in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1987**, Kap. 12.
- [114] a) D. Jérôme, *Science* **1991**, **252**, 1509; b) J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, **252**, 1501; c) H. Mori, *Int. J. Mod. Phys. A* **1994**, **8**, 1; d) J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. K. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1311; e) Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem.* **1995**, **107**, 1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34,

- 1222, zit. Lit.; f) J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 233; g) M. C. Rovira, J. J. Novoa, J. Tarrés, C. Rovira, J. Veciana, S. Yang, D. O. Cowan, E. Canadell, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1023; h) M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Formigué, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1196; i) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 417; j) P. Hudhomme, P. Blanchard, M. Sallé, S. Le Moustardier, A. Riou, M. Jubault, A. Gorgues, G. Duguay, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 878; k) C. Durand, P. Hudhomme, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Chem. Commun.* **1998**, 361; l) E. Ojima, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 758.
- [115] a) R. Ketcham, A. B. Hörfeldt, S. Gronowitz, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1117; b) C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 644; c) T. Jigami, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8865.
- [116] a) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, J. A. R. P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6277; b) J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. Shahal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1048; c) J. Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, A. Ellern, L. Shahal, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 758; d) C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8489; e) C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Y. Becker, J. Bernstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2115.
- [117] a) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, L. Shahal, S. S. Shaik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 92; b) B. W. Knight, S. T. Purrington, R. D. Beremen, P. Singh, *Synthesis* **1994**, 460; c) C. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 983; d) T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, *Synth. Met.* **1997**, 86, 1883; e) Y. Kuwatani, E. Ogura, H. Nishikawa, I. Ikemoto, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1997**, 817; f) R. Andreu, M. J. Blesa, J. Garín, A. López, J. Orduna, M. Savirón, *Synth. Met.* **1997**, 86, 1897.
- [118] a) P. Blanchard, K. Boubekeur, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, J. D. Martin, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, P. Batail, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 579; b) C. Guillot, P. Hudhomme, P. Blanchard, A. Gorgues, M. Jubault, G. Duguay, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1645.
- [119] a) J. M. Fabre, J. Garín, S. Uriel, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6407; b) J. M. Fabre, J. Garín, S. Uriel, *Tetrahedron* **1992**, 48, 3983; c) A. S. Batsanov, M. R. Bryce, G. Cooke, A. S. Dhindsa, J. N. Heaton, J. A. K. Howa, A. J. Moore, M. C. Petty, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1419; d) A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, C. W. Lehmann, J. A. K. Howard, *Synth. Met.* **1997**, 86, 1901; e) K. Heuzé, M. Formigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2373; f) K. Heuzé, M. Formigué, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2971.
- [120] J.-B. Regnouf-de-Vains, M. Sallé, R. Lamartine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2461.
- [121] H. M. Yamamoto, J.-I. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5905.
- [122] *Langmuir-Blodgett Films* (Hrsg.: G. Roberts), Plenum, New York, **1990**.
- [123] M. Jørgensen, K. Bechgaard, T. Bjørnholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen, K. Schaumburg, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5877.
- [124] Übersichtsartikel über Gelbildner: P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133.
- [125] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, R. K. Beherra, G. H. Escamilla, M. J. Saunders, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 917; b) G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, L. E. Rogers, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
- [126] I. Willner, B. Willner, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2543.
- [127] I. Fujihara, H. Nakai, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Chem. Commun.* **1999**, 737.
- [128] a) Q. Cheng, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1998; b) Y. Wang, A. E. Kaifer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 9922; c) R. Blonder, I. Willner, A. F. Buckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9335.
- [129] a) H. Liu, S. Liu, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1999**, 1493; b) S.-G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3292.
- [130] a) A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, A. P. Monkman, C. Marencio, J. Yarwood, M. J. Joyce, S. N. Port, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 395; b) WO 58246, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 75509jj].
- [131] J. M. Williams, J. R. Ferraro, P. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice-Hall, Englewood, **1992**.
- [132] *Organic Conductors. Fundamentals and applications* (Hrsg.: J.-P. Farges), Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [133] J. Becher, Z.-T. Li, P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Lau, M. B. Nielsen, P. Lerche, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 465.
- [134] L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1957.
- [135] J. Ippen, C. Tao-Pen, D. Schweitzer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 67.
- [136] K. Takimiya, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **1995**, 735.
- [137] a) A. Bertho-Thoraval, A. Robert, A. Souizi, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 843; b) K. Matsuo, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1995**, 523.
- [138] F. Le Derf, M. Sallé, N. Mercier, J. Becher, P. Richomme, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1861.
- [139] F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garín, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Commun.* **1999**, 1417.
- [140] K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, N. Thorup, J. Becher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1417.
- [141] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, G. Mattersteig, S. Menzer, M. Montalti, F. M. Raymo, C. Ruffilli, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 985.
- [142] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 978, zit. Lit.
- [143] a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154; c) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643.
- [144] G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5265.
- [145] M.-J. Blanco, M. C. Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 293.
- [146] D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584.
- [147] W. Devonport, M. A. Blower, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 885.
- [148] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 405.
- [149] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2679.
- [150] a) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3951; b) V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Mathews, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1924.
- [151] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **1999**, 285, 391.
- [152] R. F. Service, *Science* **1999**, 285, 314.
- [153] L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 180, 1501.
- [154] M. Clemente-León, E. Coronado, P. Delhaes, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud in *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials: NATO ASI Ser. C, Vol. 518* (Hrsg.: J. Veciana, C. Rovira, D. Amabilino), Kluwer, Dordrecht, **1999**, S. 291–313.
- [155] *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices: NATO ASI Ser. E, Vol. 321* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaës, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer, Dordrecht, **1996**.
- [156] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthorne, J. L. Caulfield, J.-S. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12209.

- [157] P. Cassoux, H. Kobayashi in Lit. [154], S. 313–327.
- [158] P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722.
- [159] a) C. J. Gómez-García, C. Giménez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaes, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4139; b) E. Coronado, L. R. Falvello, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, V. N. Lauhkin, A. Pérez-Benítez, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 984; c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, S. Triki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4671; d) E. Ribera, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, E. Canadell, R. Rousseau, E. Molins, M. Mas, J.-P. Schoeffel, J.-P. Pouget, J. Morgado, R. T. Henriques, M. Almeida, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2025; e) N. Yoneyama, A. Miyazaki, T. Enoki, G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 639; f) E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5581; g) C. Rovira in Lit. [154], S. 377–392; h) P. Delhaes, L. Ducasse in Lit. [154], S. 473–502.
- [160] C. Rovira, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1723. Spinkleitern sind definiert als magnetische Quantensysteme niedriger Dimension aus einer begrenzten Zahl von Spinketten mit starker magnetischer Kopplung; diese Systeme befinden sich im Übergangsbereich zwischen ein-dimensionalen und zweidimensionalen Systemen.
- [161] C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 259.
- [162] M. Kinoshita in *Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1 (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**, S. 781–800.
- [163] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Eng. News* **1995**, *73*, 30.
- [164] a) R. Wood, *Understanding Magnetism*, Tab Books, Blue Ridge Summit, **1988**, Kap. 2; b) D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Springer, New York, **1981**, Kap. 1; c) A. L. Robinson, *Science* **1984**, *223*, 920; d) K. H. J. Buschow, *Mater. Sci. Rep.* **1986**, *1*, 1; e) M. Cohen in *Advancing Materials Research* (Hrsg.: P. A. Psaras, H. D. Langford), National Academy Press, Washington, **1987**, S. 91; f) J. J. Croat, J. F. Herbst, *MRS Bull.* **1988**, *13*, 37; g) R. M. White, *Science* **1985**, *229*, 4807; h) W. E. Wallace, *J. Less Common Met.* **1984**, *100*, 85; i) P. Chaudhari, M. Flemings, *Materials Science and Engineering for the 1990s*, National Academy Press, Washington, **1989**, S. 94.
- [165] a) J. Veciana in Lit. [155], S. 425–448; b) „Organic Magnetic Materials: Intramolecular Magnetic Interactions“: J. Veciana in *Proc. 4th Escuela Nacional de Materiales Moleculares* (Hrsg.: N. Martín, T. Torres), San Lorenzo de El Escorial, **1999**.
- [166] a) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1225; b) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147; c) T. Nogami, T. Ishida, H. Tsuboi, H. Yoshikawa, H. Yamamoto, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, M. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1995**, 635; d) T. Sugawara, M. M. Matsushita, A. Izuoka, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1723; e) J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. L. Panthou, J. Laugier, J. G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira, J. Veciana, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 709; f) K. Mukai, K. Konishi, K. Nedachi, K. Takeda, *J. Magn. Mater.* **1995**, *140*–*144*, 1449; g) A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. Lirzin, M. A. Novak, E. Rentschler, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 476.
- [167] a) K. Yamaguchi, H. Nishimoto, T. Fueno, T. Nogami, Y. Shirota, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 408; b) K. Yamaguchi, M. Okumura, T. Fueno, K. Nakasaji, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 3631.
- [168] a) R. Kumai, M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4523; b) R. Kumai, H. Sakurai, A. Izuoka, T. Sugawara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *279*, 133; c) H. Sakurai, R. Kumai, A. Izuoka, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1996**, 879.
- [169] a) J. Nakazaki, M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5027; b) H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1999**, 2417.
- [170] T. Sugimoto, S. Yamaga, M. Nakai, H. Nakatsuji, J. Yamauchi, H. Fujita, H. Fukutome, A. Ikawa, H. Mizouchi, Y. Kai, N. Kanehisa, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 741.
- [171] M. Iyoda, S. Sasaki, M. Miura, M. Fukuda, J. Yamauchi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2807.
- [172] a) H. Mizouchi, A. Ikawa, H. Fukutome, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 127; b) H. Mizouchi, A. Ikawa, H. Fukutome, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3260.
- [173] a) R. D. McCullough, J. A. Belot, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1396; b) R. D. McCullough, J. A. Belot, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9913.
- [174] a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguér, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782; b) O. Kahn, *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 89.
- [175] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79.
- [176] a) K. Ueda, M. Goto, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, K. Yamamoto, H. Fujita, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1679; b) K. Ueda, M. Goto, M. Iwamatsu, T. Sugimoto, S. Endo, N. Toyota, K. Yamamoto, H. Fujita, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2195.
- [177] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *9*, 2271.
- [178] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1.
- [179] a) C. A. Panetta, N. E. Heimer, C. L. Hussey, R. M. Metzger, *Synlett* **1991**, *301*; b) R. M. Metzger, C. A. Panetta, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 209; c) H. Nadizadeh, D. L. Mattern, J. Singleton, X.-L. Wu, R. M. Metzger, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 268; d) A. C. Brady, B. Hodder, A. S. Martin, J. R. Sambles, C. P. Ewels, R. Jones, P. R. Briddon, A. M. Musa, C. A. Panetta, D. L. Mattern, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2271.
- [180] Übersichtsartikel über unimolekulare Gleichrichter: R. M. Metzger, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2027, zit. Lit.
- [181] R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 950.
- [182] R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. LakshmiKantham, D. Villaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455.
- [183] R. M. Metzger, H. Tabibana, X. Wu, U. Höpfner, B. Chen, M. V. LakshmiKantham, M. P. Cava, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1359.
- [184] S. Scheib, M. P. Cava, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1198.
- [185] P. de Miguel, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. Beeby, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, A. Niemz, A. O. Cuello, V. Rotello, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 71.
- [186] J. L. Segura, N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2503.
- [187] M. González, B. Illescas, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2853.
- [188] E. Tsiperman, T. Regev, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Chem. Commun.* **1999**, 1125.
- [189] L. R. Dalton, W. H. Steier, B. H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fitfield, G. Phelan, C. Kinkaid, J. Amend, A. Jen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1905.
- [190] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effect in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; b) D. S. Chemla in *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals* (Hrsg.: J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**; c) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845.
- [191] a) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99; b) T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155; c) R. G. Denning, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 365.
- [192] a) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4655; b) R. Andreu, A. I. de Lucas, J. Garín, N. Martín, J. Orduna, L. Sánchez, C. Seoane, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1817.
- [193] M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3269.
- [194] M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, im Druck.
- [195] J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3577.
- [196] M. González, N. Martín, J. L. Segura, C. Seoane, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, C. Sánchez, B. Villacampa *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8599.

- [197] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
- [198] a) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446; b) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
- [199] M. Nakano, S. Yamada, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 3103.
- [200] a) M. Nakano, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 285; b) M. Nakano, S. Kiribayashi, S. Yamada, L. Shigemoto, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 66.
- [201] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Academic Press, New York, **1984**.
- [202] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 8; b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [203] a) M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *227*, 263; b) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267; c) J. Whittall in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Durr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 467.
- [204] a) S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1011; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275; c) M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1998**, *53*, 803; d) S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136; e) A. Fernández-Acebes, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 910.
- [205] K. Uchida, G. Masuda, Y. Aoi, K. Nakayama, M. Irie, *Chem. Lett.* **1999**, 1071.
- [206] a) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971; b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163; c) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849.
- [207] C. S. Foote, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 347; b) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695.
- [208] P. A. Liddell, J. P. Sunida, A. N. McPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537.
- [209] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [210] N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
- [211] M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoná, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221.
- [212] N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979.
- [213] K. B. Simonsen, V. V. Konovalov, T. A. Konovalova, T. Kawai, M. P. Cava, L. D. Kispert, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 657.
- [214] S. Ravaine, P. Delhaës, P. Leriche, M. Sallé, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 93.
- [215] a) P. Hudhomme, C. Bouillé, J. M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.* **1998**, *94*, 73; b) C. Bouillé, J. M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3909; c) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.* **1997**, 659.
- [216] a) N. Martín, L. Sánchez, I. Pérez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690; b) M. A. Herranz, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, D. M. Guldi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 2.
- [217] M. A. Herranz, N. Martín, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2005.
- [218] D. M. Guldi, S. González, N. Martín, A. Antón, J. Garín, J. Orduna, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978.
- [219] J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J. L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5201.
- [220] a) V. Balzani *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, **1987**; b) D. Gust, T. A. Moore in *Photoinduced Electron Transfer* (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, **1991**; c) F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, **1987**.
- [221] N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4648.
- [222] N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, S. González, M. A. Herranz, D. M. Guldi, *Carbon* **2000**, *38*, 1577.
- [223] a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537; H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [224] N. Martín, L. Sánchez, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 113.
- [225] M. A. Herranz, B. Illescas, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728.
- [226] J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martín, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7737.
- [227] a) C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 295; b) C. Lampard, J. A. Murphy, F. Rasheed, N. Lewis, M. B. Hursthouse, D. E. Hibbs, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8675; c) M. E. Begley, J. A. Murphy, S. J. Roome, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8679; d) J. A. Murphy, S. J. Roome, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1349.
- [228] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131.
- [229] T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 345.
- [230] a) G. A. Molander, L. S. Harring, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6171; b) D. P. Curran, T. L. Fevig, M. L. Totleben, *Synlett* **1990**, 773; c) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 872; d) G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3705; e) G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4059.
- [231] O. Callaghan, X. Franck, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **1997**, 1923.
- [232] R. J. Fletcher, C. Lampard, J. A. Murphy, N. Lewis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 623.
- [233] N. Bashir, O. Callaghan, J. A. Murphy, T. Ravishanker, S. J. Roome, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6255.
- [234] a) R. J. Fletcher, D. E. Hibbs, M. Hursthouse, C. Lampard, J. A. Murphy, S. J. Roome, *Chem. Commun.* **1996**, 739; b) M. Kizil, C. Lampard, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2511; c) R. Fletcher, M. Kizil, C. Lampard, J. A. Murphy, S. J. Roome, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2341; d) O. Callaghan, C. Lampard, A. R. Kennedy, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 161.
- [235] J. A. Murphy, F. Rasheed, S. J. Roome, N. Lewis, *Chem. Commun.* **1996**, 737.
- [236] N. Bashir, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **2000**, 627.
- [237] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121.
- [238] B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464.