

Moleküle mit sehr kleiner HOMO-LUMO-Energielücke**

Dmitrii F. Perepichka* und Martin R. Bryce*

Stichwörter:

Elektrochemie · Elektronentransfer · Fullerene · HOMO-LUMO-Energielücken · Tetrathiafulvalene

Die chemische Synthese π -konjugierter heteroaromatischer Polymere mit kleinen Energielücken ist in den vergangenen 20 Jahren intensiv untersucht worden. Im Vordergrund stand dabei die Suche nach Materialien mit maßgeschneiderten optoelektronischen Eigenschaften^[1] wie intrinsischer Leitfähigkeit sowie die Eignung als Ladungsspeicher oder für IR-empfindliche elektrochrome Displays.^[2] Die beiden erfolgreichsten Ansätze bestehen in 1) einer Abstimmung der Bindungslängenalternanz im π -System durch die Stabilisierung der Chinoid-Struktur (Polyisothionaphthalin (PITN) ist das klassische Beispiel^[3]) und 2) alternierenden heteroaromatischen Donor- und Acceptor-einheiten.^[1,4] Bei den meisten dieser Materialien handelt es sich um modifizierte Thiophenderivate, die durch chemische oder elektrochemische Polymerisierung hergestellt wurden. Energielücken von 0.5 eV und weniger wurden

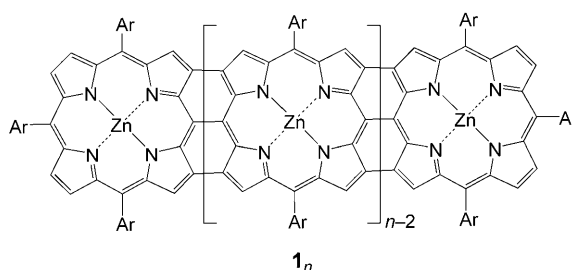
erzielt,^[1] wobei die Werte meist aus dem Einsetzen der Absorption bestimmt wurden oder aus der Differenz der Potentiale, bei denen Oxidation und Reduktion beginnen. Betrachtet man allerdings die Maxima der Absorptionsbanden oder Redoxpeaks anstelle der schlecht definierten Einsetzwerte, dann findet man nur wenige Polymere mit elektrochemischen oder optischen Energielücken unter 1.0 eV.^[4]

Molekulare Systeme sind attraktiv, denn ihre chemische Struktur ist genau bekannt. Zudem sind die Grenzorbitalenergien besser definiert, da sie nicht von supramolekularer Bandbildung beeinflusst werden. Dies macht sie sowohl zu idealen Modellsystemen für grundlegende Untersuchungen von Elektronentransferphänomenen als auch zu potenziellen Materialien für die molekulare Elektronik.^[5] Es gibt hauptsächlich zwei Ansätze zur Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke (HOMO-LUMO gap, HLG) eines Moleküls: Einerseits kann das konjugierte System ausgedehnt werden, andererseits kann man das Elektronendonor- (hohe HOMO-Energie) und das Elektronenacceptor-Fragment (niedrige LUMO-Energie) kovalent verbinden. Allerdings sind das Design und die Synthese von Systemen mit sehr kleinen HLG-Werten (< 0.5 eV) immer noch schwierige Aufgaben.

Frühere Vorhersagen, wonach sich große Polyacene (konjugierte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (polyaromatic hydrocarbons, PAHs) mit linear kondensierten Benzolringen) wie ein-

dimensionale Leiter mit einer Energielücke von null verhalten könnten, sind kürzlich durch Rechnungen widerlegt worden.^[6] Für die HOMO-LUMO-Energielücke von Hexacen erhält man sowohl aus UV/Vis-Spektren als auch aus Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen einen Wert von etwa 1.8 eV; für höhere Homologe wurde ein offensichtlicher Singulett-Grundzustand berechnet.^[6] Auch für die aromatische Stabilisierung in PAHs vom Graphen-Typ wird selbst für große Moleküle (mit mehr als 200 Kohlenstoffatomen) ein HLG-Wert über 1 eV vorhergesagt,^[7] allerdings senkt die Bandstruktur den Wert für den PAH C₂₂₂H₄₂ im festen Zustand auf ca. 0.6 eV (bestimmt aus dem Einsetzen der Absorption).^[8]

Andererseits wurde gezeigt, dass die Konjugation der π -Elektronen in der Molekülebene der dreifach verknüpften, kondensierten Porphyrinketten **1** zu



außerordentlich kleinen HLG-Werten führt, die beträchtlich rotverschobene Absorptionen zur Folge haben.^[9] Im längsten dieser kondensierten Moleküle, dem Dodecamer **1**₁₂ von ca. 10 nm Länge, liegt die langwelligste Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 2900$ nm ($\tilde{\nu} = 3500$ cm⁻¹; Abbildung 1), was einem

[*] Prof. D. F. Perepichka
INRS-ÉMT
Université du Québec
Varennes, J3X1S2 (Kanada)
Fax: (+1) 450-929-8102
E-mail: perepichka@emt.inrs.ca
und
Institute of Physical Organic and Coal
Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine
Donetsk 83114 (Ukraine)
Prof. M. R. Bryce
Department of Chemistry
University of Durham
Durham, DH1 3LE (Großbritannien)
Fax: (+44) 191-374-3848
E-mail: m.r.bryce@durham.ac.uk

[**] Wir danken der Royal Society of Chemistry für ein Journals Grant for International Authors, das den Aufenthalt von D.F.P. in Durham ermöglichte.

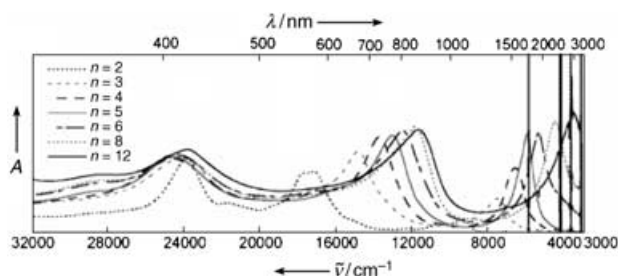
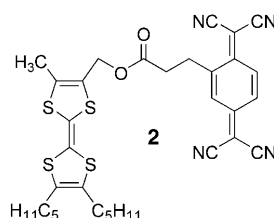


Abbildung 1. Elektronenabsorptionsspektren von Porphyrinketten **1** mit unterschiedlich vielen Untereinheiten ($n = 2\text{--}12$).^[9b]

Wert von 0.45 eV für die Elektronenübergangsenergie entspricht. Das Potential der Einelektronenoxidation nimmt mit zunehmender Zahl von Porphyrineinheiten stufenweise ab, die elektrochemische Reduktion dieser Moleküle, die bei leicht zugänglichen Potentialen erfolgen sollte, ist bisher jedoch nicht untersucht worden. Überraschenderweise sind die Verbindungen trotz ihrer niedrigen Oxidationspotentiale offenbar nicht luftempfindlich, und mögliche Anwendungen in Nah-IR- und IR-Sensoren sowie in leitfähigen molekularen Drähten wurden ins Gespräch gebracht.

Ein anderer Weg zu kleinen HLG-Werten besteht in der kovalenten Verknüpfung von Elektronendonoren (hohes HOMO) und Elektronenakzeptor-Fragmenten (niedriges LUMO) in einem einzelnen Molekül. Ein wichtiger Unterschied zu den oben beschriebenen konjugierten Systemen (die sich in ein breiteres Konzept für Materialien mit kleiner Energielücke einfügen) liegt in der räumlichen Trennung von HOMO und LUMO, die einen Elektronenübergang zwischen diesen Orbitalen verhindert. Für ein Donor-Akzeptor-Molekül wird daher selbst bei einem HLG-Wert von null keine metallische (nicht aktivierte) Leitfähigkeit erwartet. Diese beschränkte HOMO-LUMO-Wechselwirkung könnte aber für andere Anwendungen interessant sein: Gemäß einem Vorschlag von Aviram und Ratner sollte ein hypothetisches TTF- σ -TCNQ-Molekül (TTF = Tetrathiafulvalen; TCNQ = Tetracyanquinodimethan) mit einem HLG-Wert von 0.3 eV wie ein molekularer Gleichrichter wirken.^[10] Seitdem haben viele Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet geforscht, aber die Synthese eines derartigen, elektrochemisch hoch amphoteren Moleküls gelang erst vor

kurzem: Die kovalente Kupplung durch Veresterung eines TTF-Lithiumalkoholats mit einem TCNQ-Säurechlorid zu der TTF-TCNQ-Dyade **2** war bei -100°C gegenüber Elektronentransferprozessen begünstigt.^[11,12]



Im Cyclovoltammogramm kennzeichnen zwei reversible Oxidationen und zwei reversible Reduktionen die TTF- bzw. TCNQ-Anteile, und aus der Differenz zwischen E_{ox}^0 und E_{red}^0 ergibt sich ein HLG-Wert von nur 0.17 eV (Abbildung 2a). Diese niedrige Barriere

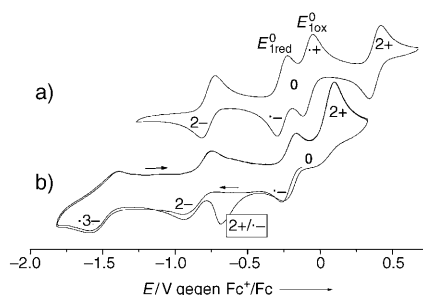
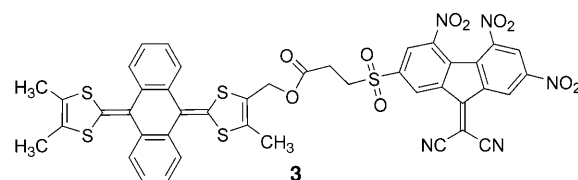


Abbildung 2. Cyclovoltammetrie (CV): a) amphoteres Redoxverhalten von **2**; b) Erzeugung eines ladungstrennten Zustands $2^{+/-}$ von **3** bei -15°C . $\text{Fc} = [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$.

re ermöglichte zum ersten Mal die Beobachtung eines thermisch angeregten Elektronentransfers in einem organischen Molekül: Das ESR-Signal von **2** in Lösung wird bei Temperaturerhö-

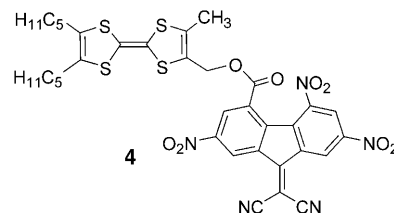
hung stärker (bei Raumtemperatur liegt ca. 1% der Moleküle als Diradikal $\text{TTF}^{\bullet+}\text{-}\sigma\text{-TCNQ}^{\bullet-}$ vor).

Moleküle mit kleinen HLG-Werten könnten weitere neuartige Elektronentransferphänomene zeigen. Durch Kombination eines um ein π -System erweiterten TTF-Donors (TTFAQ) mit einem Polynitrofluoren-Akzeptor erhält man die Dyade **3**, in der die kleine Lücke



zwischen Oxidations- und Reduktionspotential in Verbindung mit der quasi-reversiblen TTFAQ-Oxidation (die Rückreduktion von TTFAQ^{2+} erfordert ein niedrigeres Potential als die ursprüngliche Oxidation) zu einer bemerkenswerten Eigenschaft führt.^[13] Erhöht man das Potential zunächst in der positiven Region (Bildung des Dikations) und kehrt dann die Richtung um, so tritt der Reduktionspeak für die Bildung des Fluorenon-Radikalanions vor der Rückreduktion des TTFAQ-Dikations zur neutralen Spezies auf (Abbildung 2b). Folglich wurde ein sehr ungewöhnlicher ladungstrennter Zustand von **3** gebildet: $\text{D}^{2+}\text{-}\sigma\text{-A}^{\bullet-}$ ($\text{D} = \text{Donor}$, $\text{A} = \text{Akzeptor}$).^[13]

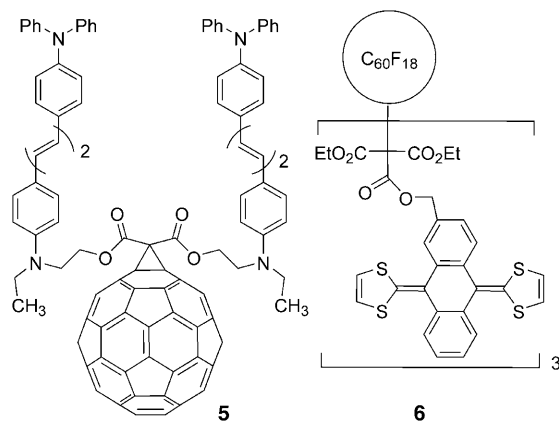
Eine Anwendung von TTF-basierten Donor-Akzeptor-Dyaden mit kleinen HLG-Werten in der molekularen Elektronik wurde kürzlich für die TTF-Fluoren-Dyade **4** (HLG 0.3 eV) be-



schrieben. Bei der Immobilisierung von **4** in Langmuir-Blodgett-Filmen zwischen Elektrodenpaaren aus n-dotiertem Silicium und Titan oder Gold und thiolgeschütztem Quecksilber zeigten

sich asymmetrische Gleichrichterkennlinien.^[14] Die Ursache der Strom-Spannungs(*I-V*)-Asymmetrie liegt in der Ausrichtung der Moleküle: Bei Monoschichten, die in entgegengesetzter Orientierung auf die Elektrode aufgetragen wurden (*X*- und *Z*-Abscheidung), kehrt sich die Gleichrichtung um.

Buckminsterfulleren ist ein bekannter molekularer Elektronenacceptor, allerdings ist sein Reduktionspotential (-1.06 V gegen Fc/Fc^+) zu niedrig, um kleinere Energielücken als ca. 1 eV in Dyaden mit luftstabilen Elektronendonoren zu erhalten (Donoren mit einem Oxidationspotential unter -0.1 bis -0.2 V gegen Fc/Fc^+ werden normalerweise an der Luft dotiert). Zahlreiche Donor- C_{60} -Dyaden mit Energielücken von 1–2 eV waren einerseits Gegenstand grundlegender Untersuchungen zu photoinduzierten Elektronentransferprozessen und wurden andererseits in Photovoltaik-Anwendungen eingesetzt.^[12,15] Die Fulleren-Arylamin-Verbindung **5** mit einer elektrochemischen Energielücke von ca. 1 eV wurde kürzlich als molekularer Gleichrichter verwendet.^[16] Elektrische Kontakte aus



Langmuir-Schaefer-Filmen (horizontale Übertragung) zwischen zwei Goldelektroden waren bis ± 5 V sehr stabil; bei hohen Spannungswerten wurde ein Gleichrichtungsverhältnis von etwa 16:1 erhalten (mit einem symmetrischen *I-V*-Verhalten bei niedriger Spannung). Interessanterweise erfolgt die Gleichrichtung ebenso wie bei anderen D- σ -A-Molekülen (**4**), aber in entgegengesetzter Richtung wie bei D- π -A-Molekülen.

Der HLG-Wert in Fullerenensystemen kann unter 1 eV gesenkt werden, indem man fluoridierte C_{60} -Derivate als weitaus

stärkere Acceptoren verwendet. So zeigt das Cyclovoltammogramm des TTF- $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ -Konjugats **6** (Abbildung 3) ausgeprägte elektrochemisch

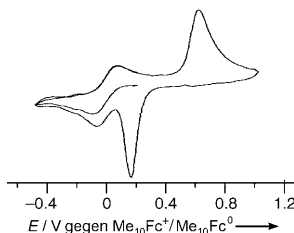
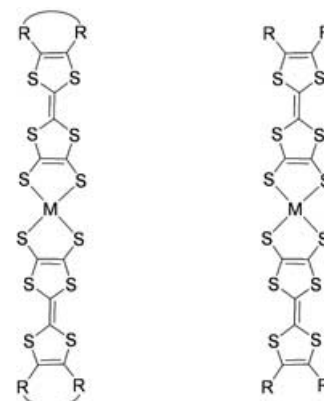


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm von **6**.^[17] $\text{Me}_{10}\text{Fc} = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$.

amphotere Eigenschaften mit einer reversiblen Reduktion des Fulleren-Anteils und einer quasireversiblen Zweielektronenoxidation des TTF- $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ -Anteils, wobei die Lücke zwischen den Oxidations- und Reduktionspeaks des Zweielektronenschritts nur etwa 0.5 eV beträgt.^[17] Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen legen die Existenz eines ladungstrennten Zustands ($\text{TTF}^+\text{-}\sigma\text{-}(\text{C}_{60}\text{F}_{18})^-$) nahe, dessen niedrige Energie zu einer sehr langen Lebensdauer von ca. 1 μs führt.

Die TTF-Dithiolat-Metallkomplexe **7** sind Beispiele für einen Ansatz, der die Konzepte der Konjugationserweiterung und der Donor-Acceptor-Moleküle vereint (Abbildung 4). Die neutralen Nickelkomplexe **7**, deren elektronische Übergänge im IR-Bereich liegen, sind molekulare Verbindungen mit bemerkenswert kleinen Energielücken im Festkörper.^[18] Der erste elektronische Übergang der (Di-alkyl-TTF)-Komplexe **7A** und **7B** im festen Zustand liegt im mittleren IR-Bereich bei $h\nu_{\text{max}} = 0.27$ eV, und

ausgehend vom Wert für das Einsetzen der Absorption kann man eine Energielücke von nahezu null erwarten (Abbildung 4). Bandstrukturechnungen auf der Grundlage der experimentellen Spektren ergaben einen HLG-Wert von 0.14 ± 0.06 eV für das Molekül. Zwar könnte man die Genauigkeit der Extended-Hückel-Rechnungen infrage stellen, aber eine D-A-Komplexierung im Festkörper könnte dazu führen, dass die optisch bestimmte Energielücke größer ist als der HLG-Wert für das Molekül. Elektrochemische Messungen für



7A, R-R = $(\text{CH}_2)_3$, M = Ni
7C, R-R = $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$, M = Ni
7B, R = Me, M = Ni
7D, R = H, M = Pd

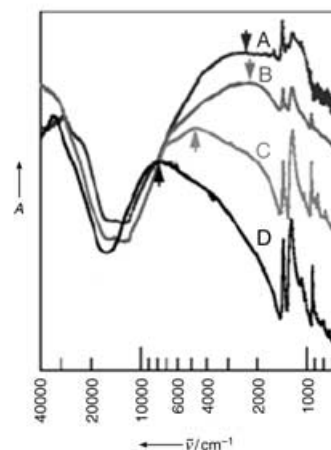


Abbildung 4. Elektronenabsorptionsspektren der TTF-M-Komplexe **7A–D**.^[18]

das Anion von **7C** zeigen überdies eine Differenz von 0.3 V zwischen dem ersten und zweiten Oxidationspotential;^[19] dieser Wert sollte dem HLG-Wert der neutralen Komplexe entsprechen und ist ebenfalls kleiner als der Wert der optischen Energielücke von **7C** im festen Zustand ($h\nu_{\text{max}} = 0.58$ eV).^[18]

Bei Polymeren mit kleiner Energielücke wurde eine intrinsische Leitfähigkeit zwar angestrebt aber nie beobachtet; TTF-Metallkomplexe mit sehr kleinen HLG-Werten verhalten sich dagegen wie einkomponentige molekulare Metalle und weisen hohe Leitfähigkeiten bei Temperaturen bis hinab zu 0.6 K auf ($\sigma_{\text{RT}} = 400 \text{ Scm}^{-1}$ für **7A**, 350 Scm^{-1} für **7B**).^[20] Entsprechend führen die höheren HLG-Werte der Komplexe **7C** und **7D** (optische Energielücken von 0.58 bzw. 0.97 eV) zu Halbleitereigenschaften ($\sigma_{\text{RT}} = 7 \text{ Scm}^{-1}$ bzw. 0.5 Scm^{-1}).^[18]

In den vergangenen Jahren gelang die Synthese von Molekülen mit außerordentlich kleinen HOMO-LUMO-Energielücken (unter 0.5 eV). Diese Verbindungen zeigen eine Vielfalt ungewöhnlicher optoelektronischer Eigenschaften und Elektronentransferphänomene, die sie interessant für weitere physikalische Untersuchungen und elektronische Anwendungen erscheinen lassen.

Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

- [1] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [2] G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4923.
- [3] F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3382.
- [4] A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Zanelli, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3667.
- [5] Aufsatz: R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.
- [6] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7416; Berichtigung: *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10493.
- [7] D. Moran, F. Stahl, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6746.
- [8] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1424.
- [9] a) A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, 293, 79; b) H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14642.
- [10] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- [11] D. F. Perepichka, M. R. Bryce, C. Pearson, M. C. Petty, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4635.
- [12] Eine Übersicht zu Einflüssen auf die HOMO-LUMO-Energielücke in TTF-Derivaten: M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891.
- [13] D. F. Perepichka, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, S. B. Lyubchik, N. Godbert, C. A. Christensen, A. S. Batsanov, E. Levillain, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14227.
- [14] G. Ho, J. R. Heath, M. Kondratenko, D. F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2914.
- [15] Übersicht: N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527.
- [16] A. Honciuc, A. Jaiswal, A. Gong, K. Ashworth, C. W. Spangler, I. R. Peterson, L. R. Dalton, R. M. Metzger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 857.
- [17] G. A. Burley, A. G. Avent, O. V. Boltalina, I. V. Gol'dt, D. M. Guldi, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. Paolucci, R. Taylor, *Chem. Commun.* **2003**, 148.
- [18] A. Kobayashi, M. Sasa, W. Suzuki, E. Fujiwara, H. Tanaka, M. Tokumoto, Y. Okano, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 426.
- [19] M. Kumasaki, H. Tanaka, A. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 301.
- [20] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* **2001**, 291, 285.


WILEY InterScience®
 DISCOVER SOMETHING GREAT
 Access some of the finest full text journals, reference works, books, and databases from around the globe. It's just what you need to make some important discoveries of your own.



Manage your access easily with "MY PROFILE"

Simply register. Registration is fast and free to all internet users.

Easy Access

- Save Titles, Articles & Queries for quick access
- Set up roaming access to access content outside of your institutions network
- Get free online sample copies
- Get free online trial subscriptions
- View a complete list of your subscriptions and accessible products

Enhanced Tools

- Receive E-Mail Alerts when new content is available
- Purchase Article Select Tokens online
- Purchase individual articles online with Pay-Per-View


WILEY InterScience®
 DISCOVER SOMETHING GREAT



www.interscience.wiley.com