

Hohe elektrische Leitfähigkeit einzelner Moleküle – eine Herausforderung in der Reihe der konjugierten Oligomere

Herbert Meier*

Elektronische Kopplung · Konjugation · Ladungstransfer · Leitfähige Materialien · Oligomere

Konjugierte Oligomere und Polymere spielen wegen ihrer elektrischen, optischen und optoelektronischen Eigenschaften eine wichtige Rolle in den Materialwissenschaften. Besondere Aufmerksamkeit wird Oligomeren mit terminaler Donor-Akzeptor-Substitution D- π B-A gewidmet.^[1] Die elektronische Kopplung zwischen Donor D und Akzeptor A durch eine π -konjugierte Brücke π B umfasst einen weiten Bereich vom Resonanzfall D- π B-A \leftrightarrow D $^+$ - π B-A $^-$ bis zur Existenz eines zusätzlichen zwitterionischen Zustands A- π B-D \leftrightarrow D $^+$ - π B-A $^-$. Eine schwache Kopplung kann in einer Triade von großen Diederwinkeln zwischen den π -Ebenen von D und A und der π -Ebene der Brücke herrühren. Wenn z. B. Pentacen in 6-Position an der 4-Position eines terminalen Benzolrings einer Oligo(1,4-phenylenvinylen)-Kette hängt, kann ein Diederwinkel von 70° erwartet werden.^[2] Dies vermindert die Resonanzenergie um den Faktor $\cos^2 70^\circ = 0.12$. Ein anderer Grund für eine schwache Kopplung ist durch eine große Energielücke zwischen den Brückenzuständen und den Termini D/A gegeben. Gut getrennte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Partialstrukturen sind ein verlässlicher Hinweis auf eine schwache Kopplung. In vielen Fällen müssen jedoch überlappende Banden zu diesem Zweck aufgeschlüsselt werden.

Die elektronische Kopplung V_{DA} vom Superaustauschtyp^[3,4] nimmt exponentiell mit dem Abstand R zwischen D und A ab. In starren Stäbchensystemen ist R eine lineare Funktion der Zahl n von Wiederholungseinheiten.^[5] Der Abklingfaktor wird üblicherweise mit β bezeichnet [Gl. (1)].

$$V_{DA} \propto e^{-0.5\beta R} \quad (1)$$

Entsprechende Exponentialgesetze werden für die Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} des Transports von Elektronen (Löchern) in molekularen Ladungstrennungs- oder Ladungsrekombinationsprozessen [Gl. (2)] und für die elektrische Leitfähigkeit σ_M von molekularen Drähten [Gl. (3)]

[*] Prof. Dr. H. Meier
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-5396
E-Mail: hmeier@mail.uni-mainz.de
und
South China University of Technology, Kanton (China)

$$k_{ET} \propto e^{-\beta R} \quad (2)$$

$$\sigma_M \propto e^{-\beta R} \quad (3)$$

verwendet. Halblogarithmische Darstellungen der Gleichungen (1)–(3) zeigen ein lineares Verhalten. Ein alternativer oder zusätzlicher Mechanismus ist durch Elektronenhüpfprozesse gegeben. Im Unterschied zum Superaustausch D- π B-A \rightarrow D $^+$ - π B-A $^-$, in dem die Brücke den Elektronentransfer nur vermittelt, schließt der Hüpfprozess geladene Brückenzustände ein: D- π B-A \rightarrow D $^+$ - π B-A $^-$ -A \rightarrow D $^+$ - π B-A $^-$. Die exponentielle Abstandsabhängigkeit gilt nicht für Hüpfprozesse, für die eine algebraische Funktion [Gl. (4)] für die Geschwindigkeitskonstante des Ladungstransfers verwendet wird.^[6]

$$k_{ET} \propto m^{-\eta} \quad m = \text{Zahl der Hüpfsschritte für die Distanz } R \quad (4)$$

$$1 \leq \eta \leq 2$$

Die Abklingfaktoren β üben einen sehr starken Einfluss auf V_{DA} , k_{ET} oder σ_M aus. Ein metallischer Draht hat $\beta = 0$, sodass eine Konduktivität (Leitfähigkeit pro Einheitsquerschnitt und Einheitslänge des Drahtes) definiert werden kann. Für Moleküle ist $\beta > 0$. Wenn R z. B. von 10 auf 100 Å vergrößert wird, nimmt die Leitfähigkeit σ_M gemäß Gleichung (3) für $\beta = 1.0, 0.1$ oder 0.01 Å^{-1} um einen Faktor von ungefähr $8.2 \times 10^{-40}, 1.2 \times 10^{-4}$ bzw. 4.1×10^{-1} ab. Ursprünglich wurde der β -Wert als spezifisch für eine bestimmte Brücke angenommen. Gesättigte Brücken (σ_B) haben β -Werte um 1 Å^{-1} , für π -Brücken (πB) wurden gewöhnlich β -Werte zwischen 0.5 und 0.1 Å^{-1} gefunden. Es stellte sich jedoch heraus, dass β auch vom Donor und Akzeptor abhängt.^[7] Kleine β -Werte ($\beta < 0.1 \text{ Å}^{-1}$) sind für alle Anwendungen von molekularen Drähten wichtig, aber sehr selten.^[6–8]

Kürzlich fanden Anderson et al.^[6] nun ein ultraniedriges Abklingverhalten von σ_M bei Oligo(ethinylen-10,20-porphyrindylethinylenen) **1_n**, die Zink als Zentralatom, solubilisierende 3,5-Bis(octyloxy)phenyl-Gruppen in 5- und 15-Position sowie 4-(Acetylsulfanyl)phenyl-Endgruppen E tragen (Abbildung 1). Über die Schwefelsubstituenten ist ein Kontakt zu Goldoberflächen möglich.

Der präparative Zugang zu den monodispersen Verbindungen **1_n** beruhte auf der verwandten Oligomerenserie **2_n**. Entschüttung (Tetrabutylammoniumfluorid/CH₂Cl₂, CaCl₂)

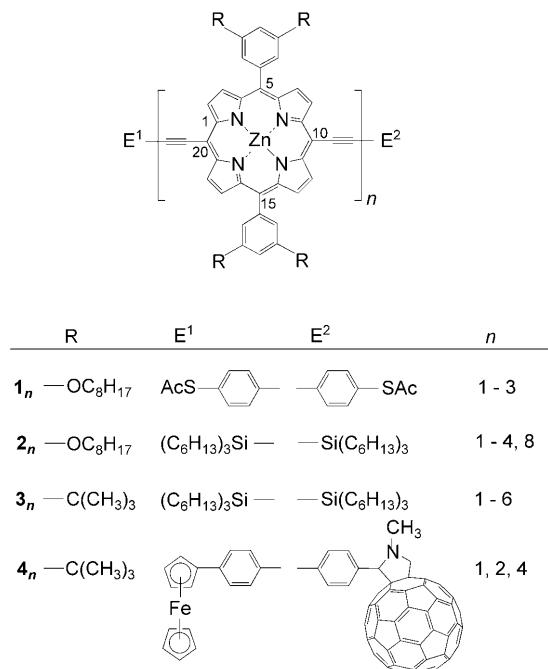


Abbildung 1. Zink-komplexierte Oligo(ethynylene-10,20-porphyrindiylen-ethynylene) 1_n – 4_n .

und Sonogashira-Kreuzkupplung ($[\text{Pd}(\text{dba})_3]$ (CuI)/ PPh_3 /THF, Toluol/ NEt_3) mit Thioessigsäure-S-(4-iodphenyl)ester überführten 2_n in 1_n ($n=1$ –3). Die Vorstufenserie 2_n war zuvor durch wiederholte Protodesilylierungen und Glaser-Hay-Kupplungen erzeugt worden.^[8,9]

Die σ_M -Messung von 1_n ($n=1$ –3) nach den von Haiss et al.^[10] entwickelten Methoden nutzte die Rastertunnelmikroskopie (STM).^[6] Substratoberfläche und STM-Spitze bestanden aus Gold. Die Moleküle 1_n bildeten gestreckte Drähte im STM-Spalt. Die Strom-Abstand-Abhängigkeit $I(s)$ wurde durch Ziehen der Spitzte ermittelt. Bei der alternativen $I(t)$ -Technik wurde die stochastische Bildung molekularer Brücken im fixierten STM-Spalt durch Stromsprünge gegen die Zeit aufgezeichnet. Die beiden Methoden lieferten fast identische Ergebnisse. Abbildung 2 zeigt die resultierende Leitfähigkeit σ_M von 1_n ($n=1$ –3) in Abhängigkeit vom S-S-Abstand $R(n)$, der durch Molecular Modeling (SPARTAN) berechnet wurde.

1,4-Bis(4-acetylsulfanylphenyl)-1,3-butadiin als Standard konnte in die lineare Korrelation von $\ln \sigma_M$ gegen R aufgenommen werden. Als Abklingfaktor wurde der äußerst niedrige Wert $\beta=(0.04 \pm 0.006) \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt. Die doppelte Registrierung linearer Graphen $\ln \sigma_M(R)$ bedeutet nicht, dass Hüpfprozesse völlig ausgeschlossen werden können. Super-austausch- und Hüpfprozesse können innerhalb ein und desselben Systems stattfinden, wenn sie ähnliche Aktivierungsbarrieren haben.^[11]

Die zusammengesetzte Wiederholungseinheit aus einem Zink-10,20-porphyrindiylen-Fragment und zwei Ethindiylen-Segmenten stellt einen idealen Draht aus konjugierten Oligomeren zur Verfügung. Die Porphyrin-Ringsysteme mit ihrer ausgedehnten Konjugation können prinzipiell eine coplanare Anordnung einnehmen, da sie sich gegenseitig sterisch nicht

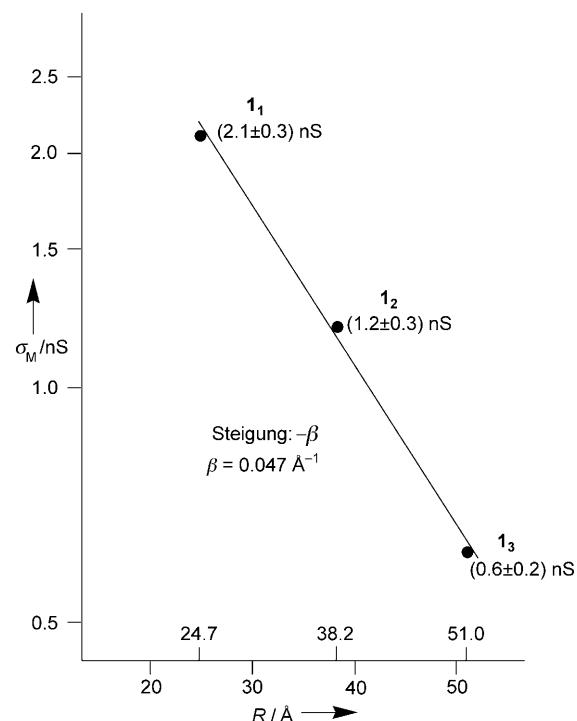


Abbildung 2. Halblogarithmische Auftragung der Einzelmolekül-Leitfähigkeit σ_M ($I(s)$ -Methode, $U_{\text{Vorspannung}}=0.6 \text{ V}$) gegen den berechneten Abstand R zwischen den Schwefelatomen der Oligomere 1_n ($n=1$ –3).

hindern. Die Oligomerserien 1_n ,^[6] 2_n ,^[9] und 3_n ,^[12] haben langwellige Absorptionsmaxima (Q-Bande) an der Vis/NIR-Grenze (630–820 nm) und zeigen mit zunehmender Zahl n von Wiederholungseinheiten eine monotone, konvergente Rotverschiebung zu λ_∞ . Interessanterweise ist ihr totaler Konjugationseffekt ($\bar{v}_1 - \bar{v}_\infty$)^[11] relativ klein – ein Merkmal, das einer flachen Mulde der Energiehyperfläche $E_{\text{pot}}(a, \theta, \dots)$ für kleine Deformationen der 180°-Bindungswinkel α und kleine Winkel θ zwischen benachbarten Porphyrinebenen zugeordnet werden kann.^[13] Die effektive Konjugationslänge n_{ECL} ^[1] beträgt 8–9 bei 2_n und 3_n und sollte bei 1_n ähnlich sein.

Ein Vergleich der Abklingfaktoren β ist schwierig, wenn Oligomerserien mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Dennoch müssen die Triaden 4_n hier in die Diskussion eingeschlossen werden. Photoelektronentransfer (PET) generiert von 4_n Zustände $\text{D}^+ - \pi\text{B} - \text{A}^-$ mit Ferrocen als D^+ und C_{60} als A^- . Die durch exzellent leitende π -Brücken vermittelte Ladungsrekombination (CR) wurde durch eine Geschwindigkeitskonstante k_{CR} charakterisiert, die für $n=2$ und $n=4$ fast gleich war.^[8] Dieser Befund ist ein unabhängiger Beweis für ultraniedrige β -Werte der Oligo(zink-10,20-diethynylene-porphyrine). Die hoch liegenden HOMOs dieser Oligomere begünstigen die Bildung von positiven Polaronen als Ladungsträgern, aber die intramolekulare Ladungsrekombination in einem Zwitterion und die Ladungsübertragung durch ein Molekül zwischen Goldkontakte können verschiedene Mechanismen haben.

Ausgedehnte, konjugierte Oligomere, wie das 372 Å lange 96-mer eines 2,5-Thienylens,^[14] sind wünschenswert für die molekulare Elektronik. Ihre elektrische Leitfähigkeit σ_M sollte jedoch einen niedrigen Abklingfaktor ($\beta \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$)

haben. Die von Anderson et al. untersuchten Systeme sind ein neuer, vielversprechender Einstieg in dieses Gebiet.

Online veröffentlicht am 25. März 2009

- [1] H. Meier, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2536–2561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2482–2506.
- [2] Kraftfeldrechnung MM2, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508–515.
- [4] Obwohl ursprünglich gesättigte Brücken in α,ω -Diphenyloligomethylenen betrachtet wurden,^[3] wird Gleichung (1) auch für konjugierte Systeme verwendet.
- [5] H. Meier in *Carbon-Rich Compounds: From Molecules to Materials* (Hrsg.: M. M. Haley, R. R. Tykwiński), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 476–528.
- [6] G. Sedghi, K. Sawada, L. J. Esdaile, M. Hoffmann, H. L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S. J. Higgins, P. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582–8583.
- [7] M. P. Eng, B. Albinsson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5754–5757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5626–5629.
- [8] H. U. Winters, E. Dahlstedt, H. E. Blades, C. J. Wilson, M. J. Frampton, H. L. Anderson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4291–4297, zit. Lit.
- [9] P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538–11545; M. Drobizhev, Y. Stepanenko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12432–12433.
- [10] W. Haiss, R. J. Nichols, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, D. J. Schiffrian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4330–4337; W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrian, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294–15295.
- [11] C. Lambert, G. Noll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69–73.
- [12] P. N. Taylor, J. Hunskonen, G. Rumles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 909–910.
- [13] Ein cyclisches Hexamer offenbarte, dass reguläre Deformationen der linearen/coplanaren Anordnung sogar eine bessere Konjugation hervorrufen können als die normalen, stochastischen Deformationen der Kette. Siehe M. Hoffmann, J. Kärnbratt, M. H. Chang, L. M. Herz, B. Albinsson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5071–5074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4993–4996.
- [14] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286–5287. Zur Leitfähigkeit von Oligo-(2,5-thienylenen): R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka, H. Tada, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1237–1240.

The world of colloids in 6 volumes

Vol. 1:
Colloid Stability – Part I
ISBN: 978-3527-31462-1, 2006

Vol. 2:
Colloid Stability – Part II
ISBN: 978-3527-31503-1, 2006

Vol. 3:
Colloid Stability and Application in Pharmacy
ISBN: 978-3527-31463-8, 2007

Vol. 4:
Colloids in Cosmetics and Personal Care
ISBN: 978-3527-31464-5, February 2008

Vol. 5:
Colloids in Agrochemicals
ISBN: 978-3527-31465-2, December 2008

Vol. 6:
Colloids in Paints
ISBN 978-3527-31466-9, Summer 2009

**Colloids and Interface Science
6-Volume Set**
ISBN 978-3527-31461-4, Summer 2009

www.wiley-vch.de

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Germany
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

410018026

 **WILEY-VCH**