

Ein positiver Spin für molekulare Brücken**

Dirk M. Guldi*

Elektronenakzeptoren · Ladungstransfer ·
Molekulare Drähte · Spin

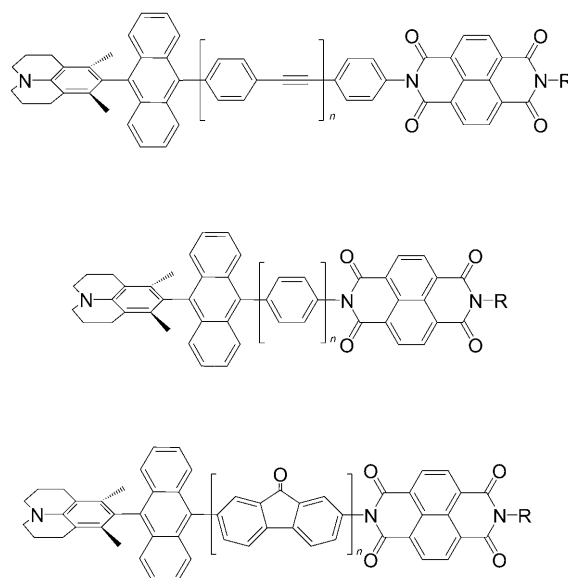
Professor David I. Schuster
zum 75. Geburtstag gewidmet

Konstruktion, Messung und Verständnis der Reaktionen auf Strom- und Spannungseinflüsse von elektronischen Schaltungen, in denen molekulare Konjugate als leitfähige Elemente eingesetzt werden, sind einige der Schwerpunkte in der Elektronik.^[1] Dabei haben sich Elektronendonator/Elektronenakzeptor-Architekturen als geeignete Modelle für die Untersuchungen von Ladungstransferprozessen auf molekularer Ebene herausgestellt. Man nimmt an, dass molekulare Brücken – die Elektronendonoren und -akzeptoren miteinander verbinden – eine Rolle als Ladungsvermittler zwischen Donor- und Akzeptoreinheit spielen. Die aktuelle Arbeit von Wasielewski und Mitarbeitern^[2] ist ein Durchbruch auf dem Gebiet der molekularen Konjugate. Diese herausragenden Untersuchungen einer Reihe von Elektronendonator/Elektronenakzeptor-Konjugaten (Schema 1) anhand ihrer Magnetfeldabhängigkeit geben umfassend Aufschluss über die Wege der Ladungsrekombinationen bei Singulett- und Triplett-Zuständen.

Folgende Eigenschaften sind wichtig, damit molekulare Bausteine (also Donor, Brücke und Akzeptor) als Kandidaten für elektronische Bauteile geeignet sind:^[3]

- 1) Einstellbarkeit der Struktur, die durch eine große Zahl von Synthesemethoden ermöglicht wird und eine größere Steuerung und mehr Flexibilität als bei metallischen oder halbmolekularen Leitern erlaubt;
- 2) ein Energiegradient zwischen den Molekülorbitalen, der eine Bewegung von Ladungsträgern innerhalb des Moleküls in eine Richtung ermöglicht;
- 3) eine bestimmte Elektronendichteverteilung in den Molekülen, die festlegt, ob Ladungstransport mit Spinerhalt oder unter Spinerhalt erfolgt.

Ladungstransfer ist eigentlich ein nichtadiabatischer Prozess. Das Maß des Transfers ist dabei abhängig von mehreren Komponenten: Tunneln (stark abstandsabhängig) und unzusammenhängende Transportereignisse (schwach abstandsabhängig).^[4,5] Das Tunneln tritt aufgrund eines Super-



Schema 1. Chemische Struktur von 3,5-Dimethyl-4-(9-anthracenyl)jolidin/Naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) als Elektronendonator/Elektronenakzeptor-Konjugate, die durch Fluorenon- (oben), *p*-Phenylethynylen- (Mitte) und *p*-Phenylene-Brücken (unten) miteinander verbunden sind.

austauschmechanismus auf, bei dem Ladungen vom Donor über eine energetisch isolierte Brücke auf den Akzeptor übertragen werden.^[6,7] Andererseits gibt es beim unzusammenhängenden oder sequenziellen Ladungstransfer echte Zwischenzustände, die an innere Kernbewegungen der molekularen Brücke und des umgebenden Mediums koppeln. Dieser Mechanismus ist definiert als thermisch aktiviertes, unzusammenhängendes Hopping.^[8,9]

Den Dämpfungsfaktor β nutzt man für Aussagen über die Qualität der molekularen Brücke, da er das Abklingen der Ladungstransfer-Geschwindigkeitskonstante k abhängig vom Abstand r_{DA} beschreibt.^[10] Mithilfe von β kann man auch eine Entscheidung treffen, ob Elektronendonator/Elektronenakzeptor-Architekturen als molekulare Drähte geeignet sein könnten. β quantifiziert also die Fähigkeit der Brücke, als Ladungsträger zu agieren, und wird daher zu einem brückenspezifischen Parameter, der sowohl von der Stärke der Kopplung zwischen Donor und Akzeptor als auch von der auf jeder Seite lokalisierten Energie der Ladungstransferzustände abhängt. Ebenso wichtig ist die Verbindung zwischen

[*] Prof. Dr. D. M. Guldi
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Department Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for Molecular Materials
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: guldi@chemie.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die EC FP7 ITN „FUNMOLS“ (Projekt-Nr. 212942) und den Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ unterstützt.

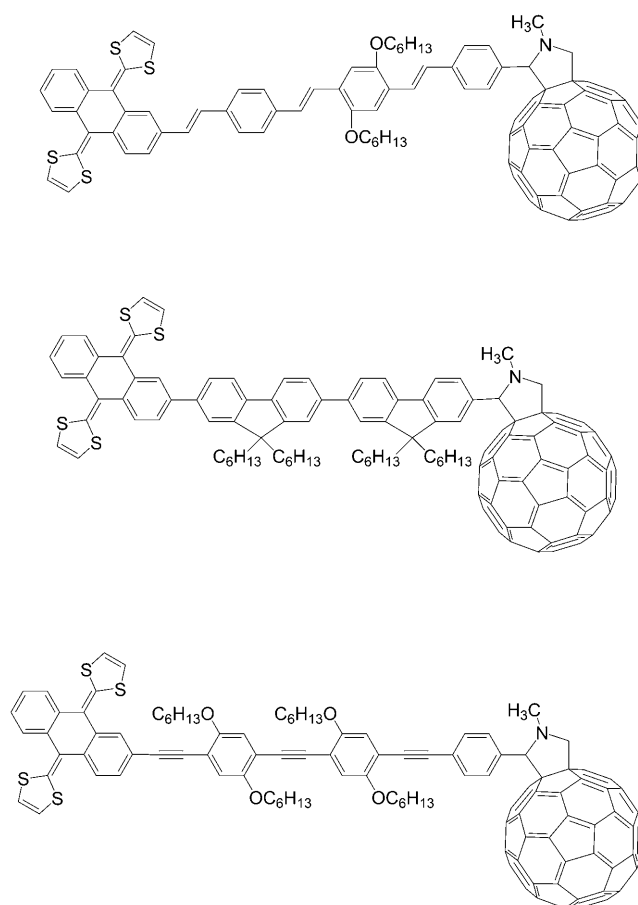
Donor, Brücke und Akzeptor, die einen starken Einfluss auf die Ladungstransfargeschwindigkeiten hat. Bei einem kleinen β -Wert werden Ladungen über größere Entfernungen weitergeleitet. Wichtig dabei ist, dass eine derartige Definition von β nur auf exponentiell abklingende Prozesse zutrifft. Zusätzlich entspricht die Grenze eines sehr kleinen β -Wertes dem Bandtransport – einem so genannten „ π -Elektronenpfad“, über den Ladungen kontinuierlich fließen können. Typische Werte von β liegen bei $1.0\text{--}1.4\text{ \AA}^{-1}$ für Proteinstrukturen (Abbildung 1)^[11] und $0.01\text{--}0.04\text{ \AA}^{-1}$ für stark π -



Abbildung 1. Aquaporin als Beispiel eines Zellmembranproteins.

konjugierte Brücken (Schema 2).^[12–19] Im Vakuum liegen die Werte von β bei $2.0\text{--}5.0\text{ \AA}^{-1}$ und sind damit relativ hoch.^[20] Auch einige andere Parameter beeinflussen die Ladungstransfargeschwindigkeit.^[21–24] Dies sind insbesondere die zugrunde liegenden Kräfte ($-\Delta G^\circ$), die entsprechenden Reorganisationsenergien (λ) und die elektronischen Kopplungen (V), die zwischen Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren existieren. Insgesamt ermöglicht der Einsatz von starren Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren mit unterschiedlichen Brückenlängen die Messung von abstandsabhängigen Ladungstransfargeschwindigkeiten, womit die Strukturabhängigkeit des Superaustausch- und Hopping-Ladungstransfers in Molekülsystemen aufgeklärt werden kann.

Die Besonderheit der Arbeiten von Wasielewski und Mitarbeitern^[2] bestand darin, dass sie Komponenten, die das Verhalten von molekularen Drähten zeigten, in Elektronendonoren/Elektronenakzeptor-Architekturen einsetzten, um deren Leistungsfähigkeit zu verbessern – von den Dynamiken der Ladungstrennung und Ladungsrekombination bis hin zu den Quantenausbeuten bei Ladungstrennung. Im Mittelpunkt ihrer Untersuchungen stand ein Vergleich von stark π -konjugierten Brücken, die aus Fluorenonen ($n=1\text{--}3$), p -Phenylethynylenen ($n=1\text{--}3$) und p -Phenylenen ($n=1\text{--}5$) bestanden, die einen Elektronendonoren (3,5-Dimethyl-4-(9-anthracenyl)julolidin) mit einem Elektronenakzeptor (Naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid)) verbanden (Schema 1). Diese Moleküle spielen eine bedeutende Rolle bei elektrischen Leitern, Photovoltaikzellen, elektrolumineszenten Einheiten usw., bei denen Ladungs- und Energietransferprozesse über größere Entfernungen nicht ungewöhnlich sind. Die wichtigste Schlussfolgerung dieser Arbeit ist, dass



Schema 2. Chemische Struktur π -erweiterter Tetrathiafulvalen(exTTF)/ C_{60} -Elektronendonoren/Elektronenakzeptor-Konjugate, die durch Oligo- p -phenylenevinylene- (oben), Oligofluorene- (Mitte) und Oligo- p -phenyleneethynylene-Brücken (unten) miteinander verbunden sind.

der Wert von β in diesen stark π -konjugierten Brücken eine Funktion der spinselektiven Ladungsrekombinationen ist.

Das anfänglich gebildete Singulett-Radikalenpaar durchläuft dabei ein durch Elektronen-Kern-Hyperfeinkopplung induziertes Intersystem Crossing unter Bildung eines Triplett-Radikalenpaars. Von grundlegender Bedeutung ist, dass die anschließende Ladungsrekombination spinselektiv ist: Das Singulett-Radikalenpaar rekombiniert in einen Singulett-Grundzustand, und das Triplett-Radikalenpaar ergibt bei Rekombination einen angeregten Triplett-Zustand, der entweder beim 3,5-Dimethyl-4-(9-anthracenyl)julolidin oder beim Naphthalin-1,8:4,5-bis(dicarboximid) lokalisiert ist. Indem sie die lokale Triplett-Ausbeute als Funktion des angewendeten Magnetfelds B aufzeichneten, konnten Wasielewski et al. die Stärke der Spin-Spin-Austauschwechselwirkungen ($2J$) messen und dadurch Einblicke in das elektronische Koppeln (V) erhalten. Um die Geschwindigkeitskonstanten für die spinselektiven Ladungsrekombinationen zu trennen, wurde eine kinetische Analyse der Magnetfeldeffekte durchgeführt. Dadurch konnten die Autoren Rückschlüsse darauf ziehen, dass der Triplett-Pfad bei den Fluoren- und p -Phenylethynylene-Brücken für spinselektive Ladungsrekombination effizienter ist – genauso

wie bei den größeren Brückenlängen in den *p*-Phenyl-Reihen. Die Abhängigkeit der beiden Ladungsrekombinationswege von der Energiebandlücke zeigt, dass die Beiträge des Triplett-Pfads in der normalen Marcus-Region lokalisiert sind, während sich die der Singulett-Pfade in der invertierten Marcus-Region befinden. Die β -Werte für Fluorenon- und *p*-Phenylethynyl-Brücken sind vergleichbar – dieser überraschende Befund spricht dafür, dass β in erster Linie vom System abhängt und weniger brückenspezifisch ist.

Solch eine systematische Untersuchung des Verhaltens von molekularen Drähten spielte bereits relativ früh eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung von sinnvollen molekularen Bausteinen.^[25,26] Wenn die technischen Probleme gelöst werden können, kann man sich ein beinahe unbegrenztes Feld von Anwendungen vorstellen, und molekulare Drähte könnten schlussendlich wichtige Bausteine für neue Technologien werden. So könnten diese molekularen, nanoskaligen Bausteine irgendwann dazu beitragen, die Abmessungen von Computerschaltkreisen zu minimieren und deren Leistung zu verbessern.

Eingegangen am 15. April 2010

Online veröffentlicht am 27. August 2010

-
- [1] a) J. Jortner, M. Ratner, *Molecular Electronics*, Blackwell, London, **1997**; b) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541.
- [2] A. M. Scott, A. Butler Ricks, M. T. Colvin, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2904.
- [3] *Electron Transfer in Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley, Weinheim, **2001**.
- [4] J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 4860.
- [5] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [6] K. H. Kramers, *Physica* **1934**, 1, 182–192.
- [7] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **1950**, 79, 350.
- [8] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 681.
- [9] Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, *Chem. Phys.* **2002**, 275, 61.
- [10] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111.
- [11] J. R. Telford, P. Wittung-Stafshede, H. B. Gray, J. R. Winkler, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 755.
- [12] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60.
- [13] G. Pourtis, D. Beljonne, J. Cornil, M. A. Ratner, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4436.
- [14] F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340.
- [15] C. Atienza, N. Martin, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2006**, 3202.
- [16] C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, D. M. Guldi, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martin, *Chem. Commun.* **2007**, 5164.
- [17] R. H. Goldsmith, L. E. Sinks, R. F. Kelley, L. J. Betzen, W. Liu, E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 3540.
- [18] B. Albinsson, M. P. Eng, K. Pettersson, M. U. Winters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5847.
- [19] A. A. Kocherzhenko, S. Patwardhan, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5522.
- [20] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 767.
- [21] D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. Atienza-Castellanos, M. Wielopolski, N. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1587.
- [22] T. Sagawa, S. Yoshikawa, H. Imahori, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 1020.
- [23] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1890.
- [24] F. D'Souza, O. Ito, *Chem. Commun.* **2009**, 4913.
- [25] E. A. Weiss, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257, 103.
- [26] *Charge and Exciton Transport Through Molecular Wires* (Hrsg.: F. C. Grozema, L. Siebbeles, Y. Berlin), Wiley, Weinheim, **2010**.
-