

# Photoschaltbare Charge-Transfer Systeme

## Nicht-kovalente Wechselwirkungen in schaltbaren optisch aktiven Systemen

**F. Witte, B. Paulus**, Institut für Chemie und Biochemie - Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin

### Kurzgefasst

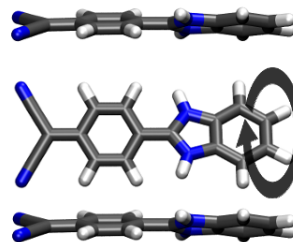
- Diaminodicyanochinodimethane (DADQ) sind aussichtsreiche Kandidaten für die Anwendung als schaltbare Materialien in optisch aktiven Komponenten aufgrund hoher Dipolmomente – bedingt durch einen starken Charge-Transfer Charakter – und photoschaltbarer struktureller Eigenschaften.
- Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Monomere sind weitestgehend bekannt. So wurden beispielsweise intramolekulare Torsionen beobachtet, die in Grund- und erstem angeregten Zustand unterschiedliche Barrieren besitzen.
- In diesem Projekt wollen wir die Schaltmechanismen aufklären, die zu den strukturellen Änderungen in oligomeren Systemen (Dimere und Trimere) von homomeren DADQ-Derivaten durch Photoanregung führen.

Seit fünf Jahrzehnten beschäftigen sich Forscher mit dem Konzept der molekularen Elektronik.[1] Einer der ersten Vorschläge zur Realisierung eines elektronisch arbeitenden Systems bestehend aus einfachen organischen Molekülen als aktive Komponenten war der molekulare Gleichrichter von Aviram und Ratner aus dem Jahre 1974 basierend auf einem Einzelmolekülsystem aus TTF (Tetrathiafulvalen) und TCNQ (Tetracyanochinodimethan) verbunden über eine Alkylkette.[2]

An diese Ansätze anknüpfend wurden in den hiesigen Laboren der FU Berlin schaltbare TCNQ-basierte Moleküle dargestellt, die durch Einbau von Amingruppen einen starken Charge-Transfer Charakter und hohe Dipolmomente aufweisen. Diese Diaminodicyanochinon-Systeme (DADQ) weisen einige interessante optische Eigenschaften wie photoinduzierte intramolekulare Torsionen[3] und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel auf. Dies eröffnet die Möglichkeit schaltbare Aggregate durch dipolare Kopplung mehrerer DADQs darzustellen und zu untersuchen.

Aus diesem Grund beschäftigt sich dieses Projekt mit der Untersuchung von oligomeren Systemen (Dimere und Trimere) in verschiedenen Konformationen. Dimere und Trimere werden in Form von linearen,

gestaffelten und ekliptischen Aggregaten untersucht, insbesondere um die potentielle Anwendung der DADQ-Derivate als schaltbare Materialien zu evaluieren (siehe **Abb. 1** für ein ekliptisches Trimer). Dazu werden Geometrieoptimierungen und Potentialflächenscans auf TD-DFT (*time-dependent density functional theory*) Niveau [4] für alle genannten Konformationen durchgeführt. Interessante Fragen sind dabei, ob und wie sich Potentialflächen schneiden und ob es zu Kreuzungsphänomenen (ISC, *inter-system crossing*) kommt, was einen entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Moleküle haben kann. Darüber hinaus werden sol-



**Abbildung 1:** Beispiel Trimere: Ein zu scannender Parameter ist der Diederwinkel in gestaffelter Konformation. Grau, Blau und Weiß stehen für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

vatochrome Effekte mithilfe der *direct* COSMO-RS (*Conductor-like screening model for realistic solvation*) Methode [5] untersucht, um die Wechselwirkungen mit der Solvathülle und dessen Einfluss auf die optische Schaltbarkeit und Fluoreszenzquantenausbeuten der Substanzen aufzuklären. Implizite Modelle zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten liefern oftmals schlechte Energieprofile, da in vielen Fällen die explizite Beschreibung von Wasserstoffbrücken oder der Wechselwirkung von stark polarisierten elektrostatischen Oberflächen von entscheidender Bedeutung ist.

### WWW

<http://userpage.fu-berlin.de/~agppaulus/>

### Weitere Informationen

- [1] J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular Electronics*, World Scientific, **2010**. doi:10.1142/7434
- [2] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277-283. doi:10.1016/0009-2614(74)85031-1

- [3] P. Srujana, T. Gera, T. P. Radhakrishnan, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 6510-6515. doi: 10.1039/C6TC01610C
- [4] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997-1000. doi:10.1103/PhysRevLett.52.997
- [5] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2235-2245. doi:10.1021/jp056016z

#### Förderung

SFB 765 – Multivalenz als chemisches Organisations- und Wirkprinzip: Neue Architekturen, Funktionen und Anwendungen