



Polycykliske aromatiske kulbrinter – multi-redox systemer

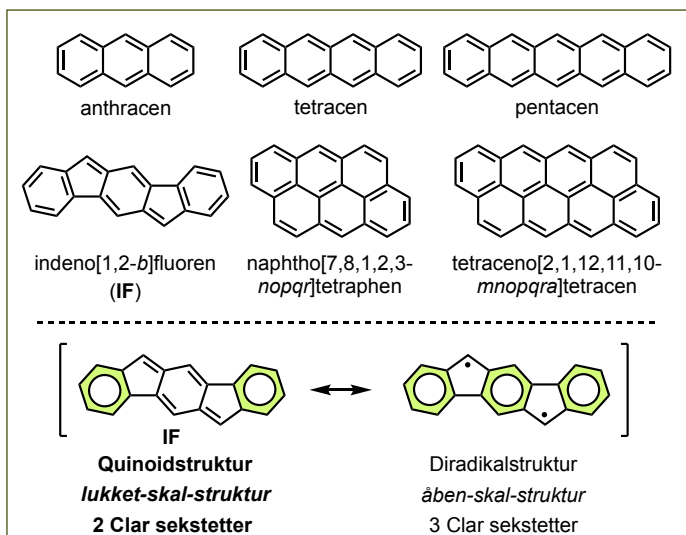
Kombinationen af polycykliske aromatiske kulbrinter og den organiske svovlforbindelse tetrathiafulvalen giver nye multi-redox systemer. De har potentiel anvendelse inden for materialekemi som elektrisk ledende materialer, elektrokrome materialer eller som komponenter i batterier.

Af Mogens Brøndsted Nielsen,
Kemisk Institut,
Københavns Universitet

PAH'er er polycykliske aromatiske kulbrinter (hydrocarboner) bestående af annelerede ringe af sp^2 -hybridiserede kulstof-atomer (figur 1) [1]. De har

fundet stor interesse inden for materialekemi; for eksempel udviser derivater af pentacen med sine fem seksleddede ringe halvledende egenskaber, der kan udnyttes i organiske tyndfilms- og felt-effekt-transistorer [2]. Indenofluoren[1,2-*b*]fluoren (**IF**) har samme antal ringe som pentacen,

men er opbygget af skiftevis seks- og femleddede ringe. Derivater af denne forbindelse beskrives bedst ved den quinoide struktur vist i figur 1 snarere end som et diradikal [3]. Denne præference forekommer, selvom strukturen dermed indeholder én Clar sekstet mindre (se faktaboks).



Figur 1. Eksempler på PAH'er og resonansformer af IF.

TTF - et redox-aktivt molekyle

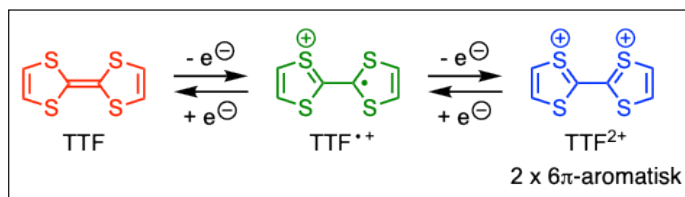
Tetrathiafulvalen (TTF) er en elektron donor, som kan oxideres reversibelt i to trin (figur 2). De optiske og redox-egenskaberne kan justeres ved at indsætte en π -konjugeret enhed imellem de to 1,3-dithiolringe [4].

Kombination af IF og TTF

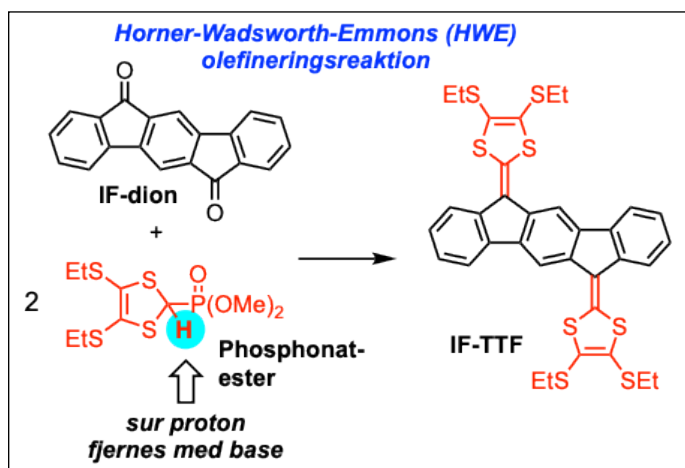
PAH'er, som kan tage flere ladningstilstande ved oxidation og/eller reduktion, er interessante som komponenter i elektrisk ledende eller elektrokrome materialer eller som enheder i batterier [5]. En tilgang til at opnå sådanne er at kombinere en PAH med TTF.

IF kan placeres imellem TTF's to ringe ved at reagere en IF-dion med to phosphonatester afledt af 1,3-dithiol-2-thion i en såkaldt Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) reaktion (figur 3) [6]. Produktet IF-TTF har et plant π -system og undergår to reversible oxidationer (figur 4). Elektronspinsonans (ESR) spektroskopiske studier viste, at dikationen har quinoidstruktur ligesom IF. Uparrede elektroner ville have givet anledning til et ESR-signal, men et sådant sås netop ikke.

Det var muligt at gro krystaller af radikalkationen (med TaF₆ som modion) ved elektrokrystallisation – en metode, hvor krystaller gros på en elektrode, samtidig med at der sker elektrolyse. Disse krystaller udviste halvledende egenskaber [6]. Kationerne associerer i opløsning, men disse molekyllære



Figur 2. Reversible oxidationer af TTF.



Figur 3. Syntese af IF-TTF.

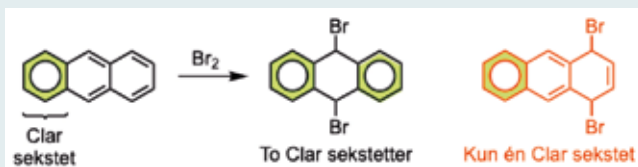
samlinger ødelægges ved oxidation til dikationerne. Systemet kan derved bruges til redox-kontrolleret selvsamling/adskillelse.

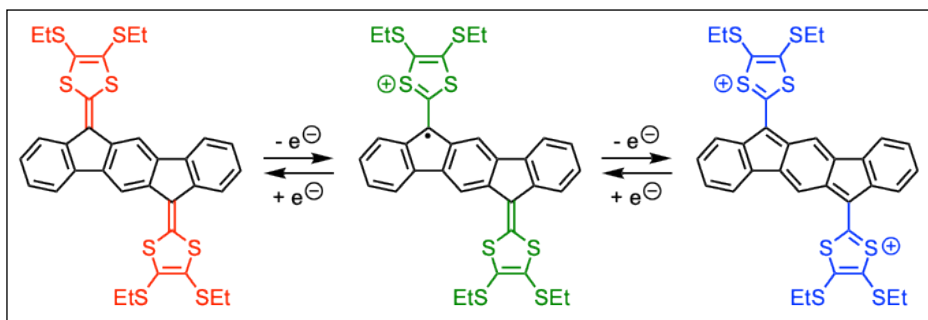
IF-TTF udviser en intens absorption omkring 475 nm. Ved oxidation fås nye absorptioner i det nær-infrarøde område; forbindelsen udviser elektrokrome egenskaber [6]. Absorption af synligt lys gør den ydermere attraktiv som redox-aktiv lyshøster i organiske solceller. Et donor-acceptor dyade-system med IF-TTF er blevet integreret i en farvestof-sensibiliserede



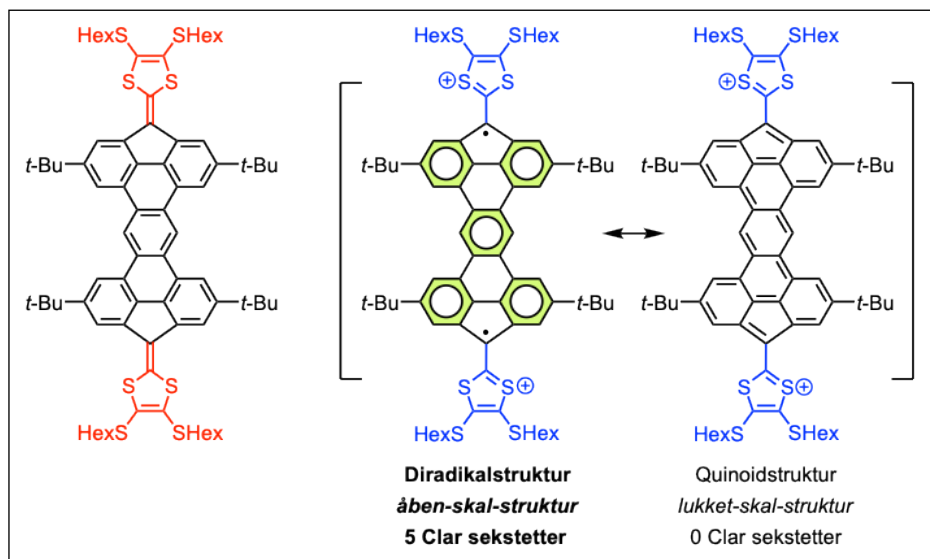
Fakta

En PAH beskrives bedst ved den resonansform, der har flest aromatiske 6π -benzenoide enheder, såkaldte Clar sekstetter (vises med en cirkel). Hvis elektroner er talt med i én ring, må de ikke tælles med i den næste. Reglen kan udsige noget om reaktivitet. Anthracen vil for eksempel addere brom i den centrale ring og ikke i de yderste. Her ved fås to Clar sekstetter og ikke blot bibeholdelse af én.





Figur 4. Reversible oxidationer af IF-TTF.



Figur 5. TTF udvidet med to-dimensionel PAH og dennes dikation.

solcelle udvisende en effektivitet på 6,4 procent [7].

En udfordring er dog manglende stabilitet af IF-TTF over tid, da de exocykliske dobbeltbindinger kan reagere med singlet oxygen. Herved kløves molekylet til en PAH-ke-ton og en 1,3-dithiol-2-on [8]. Nedbrydningen kan dog mindskes ved at placere elektrontiltrækkende cyano-grupper på PAH'en.

Hvordan fremmes en diradikalstruktur?

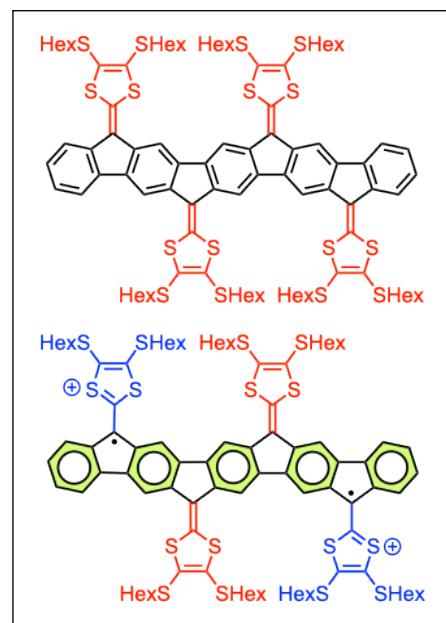
Molekyler med diradikalstruktur har i de senere år vakt særlig interesse. Når de spændes imellem to elektroder som "molekylære ledninger", udviser de *anti-Ohmisk* opførsel: ledningsevnen øges, jo længere molekylet er. Det muliggør elektrontransport over længere afstande [9].

Vi hypotiserede, at diradikal karakter kan opnås ved at øge antallet af favorable Clar sekstetter. For den to-dimensionelle PAH-TTF's dikation vist i figur 5 vil parring af alle elektroner ikke give en eneste Clar sekstet, mens et diradikal vil have ikke færre end fem. Studier viste, at forbindelsen kan oxideres trinvis og tage fem ladningstilstande: 0, +1, +2, +3, +4 [10]. Et tydeligt

ESR-signal observeredes for dikationen, og beregninger peger samtidigt på en triplet-grundtilstand med to uparrede elektroner af samme spin. Hypotesen blev bekræftet.

Flere redox-aktive enheder langs PAH'en

For nyligt har vi lavet en PAH med fire 1,3-dithioler (figur 6) via HWE-reaktioner på en PAH-tetraon [11]. Tetraonen måtte først fremstilles (figur 7). De seks-

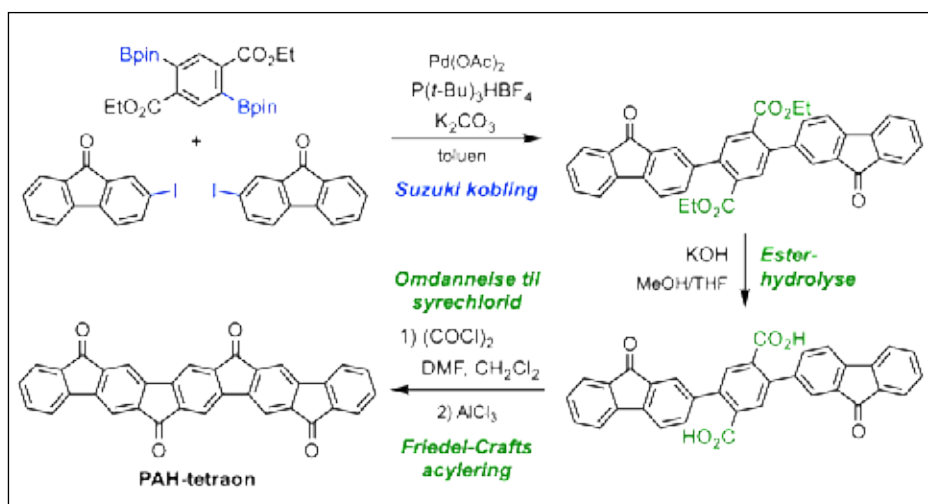


Figur 6. PAH-TTF med fire dithiol-enheder og dens dikation.

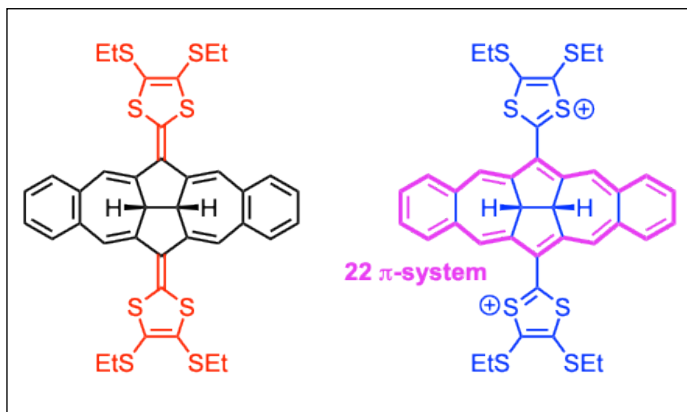
leddede ringe blev forbundet ved Suzuki-koblinger. De to estergrupper blev hydrolyseret og de resulterende carboxylsyrer omdannet til syrechlorider. De to centrale femleddede ringe blev til slut dannet ved Friedel-Crafts acyleringer. PAH-TTF'ens dikation viste sig at være ESR-aktiv. En mulig forklaring er, at det er mest favorabelt at danne en positiv dithioliumring i hver ende af molekylet for at mindske Coulomb-frastødning (figur 6). Dette lokaliserer samtidigt en uparret elektron i hver ende, adskilt af en central IF-TTF enhed.

Aromaticitet langs periferien

Figur 8 viser en udvidet TTF med en central kerne, der indeholder fem-, seks- og syvleddede ringe [12]. Dette molekyle har en "sommerfuglelignende" geometri. Ved oxidation til dikationen fås et centralt π -system, der er tæt på at være



Figur 7. Syntese af PAH-tetraon.



Figur 8. PAH-TTF indeholdende syvleddede ringe og dens dikation.

plant. Antallet af π -elektroner langs den ydre periferi er 22 og opfylder Hückel's aromaticitetsregel om $4n+2$ π -elektroner ($n = 5$). Aromaticitet støttes af beregninger samt en betydelig udligning af bindingslængdeforskelle langs periferien.

Konklusion

Redox-aktive PAH'er, der kan eksistere i flere ladningstilstande, kan opnås ved at placere dithiol-ringe langs kanten. Der kan tændes og slukkes for PAH-kernernes aromaticitet ved oxidation/reduktion. Opnåelse af Clar sekstetter eller aromaticitet langs en større periferi kan bruges til at kontrollere diradikalstruktur vs parring af elektroner. Denne artikel har fokuseret på oxidation af TTF-PAH'er, men ved mindre modifikationer kan TTF-PAH'er opnås, der også kan reduceres – for eksempel ved at introducere en pentalen-enhed (to annelerede femleddede ringe) [13].

Tak til

Novo Nordisk Fonden for økonomisk støtte og til nuværende og tidligere gruppemedlemmer, kollegaer på KU, samt nationale/internationale samarbejdspartnere, alle hvis navne fremgår fra de citerede artikler.

E-mail:

Mogens Brøndsted Nielsen: mbn@chem.ku.dk

Referencer

1. X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203.
2. Y. Yunus, N.A. Mahadzir, M.N.M. Ansari, T.H.T.A. Aziz, A. M. Afdzaluddin, H. Anwar, M. Wang, A.G. Ismail, *Polymers* **2022**, *14*, 1112.
3. D.T. Chase, A.G. Fix, B.D. Rose, C.D. Weber, S. Nobuse, C.E. Stockwell, L.N. Zakharov, M.C. Lonergan, M.M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11103.
4. V.B.R. Pedersen, M.B. Nielsen, *Chem. Asian. J.* **2025**, *20*, e202500356.
5. H. Ueda, S. Yoshimoto, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2411.
6. M.A. Christensen, C.R. Parker, T.J. Sørensen, S. de Graaf, T.J. Morsing, T. Brock-Nannestad, J. Bendix, M.M. Haley, P. Rapta, A. Danilov, S. Kubatkin, O. Hammerich, M.B. Nielsen, *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 10428.
7. J. Mogensen, H. Michaels, R. Roy, L. Broløs, M.D. Kilde, M. Freitag, M.B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6127.
8. P. Henke, C. Rindom, U.K. Aryal, M.F. Jespersen, L. Broløs, M. Mansø, V. Turkovic, M. Madsen, K.V. Mikkelsen, P.R. Ogilby, M.B. Nielsen, *ChemSusChem* **2023**, *16*, e202202320.
9. T. Stuyver, T. Zeng, Y. Tsuji, P. Geerlings, F. De Proft, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7298.
10. F. Lirette, V.B.R. Pedersen, M.B. Nielsen, I. Fernández, J.-F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202410458.
11. C. Rindom, F. Seljmani, L.B. Woodcock, M.B. Nielsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, e25025.
12. V.B.R. Pedersen, M. Zalibera, F. Lirette, J. Ouellette, A. Lanza, I. Fernández, P. Rapta, J.-F. Morin, M.B. Nielsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202422275.
13. J. Granhøj, V.B.R. Pedersen, K.V. Mikkelsen, M.B. Nielsen, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 9259-9265.



HUSK

**Dansk Kemi
kan også læses online**

Få besked hver gang en ny udgave er tilgængelig.

**Tilmeld dig og læs bladet på
TechMedia.dk**

Nyttig viden fra TechMedia