

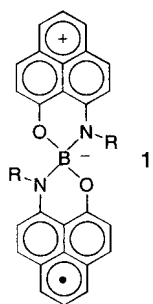
# Bistabiles elektrisches, optisches und magnetisches Verhalten eines molekularen Materials\*\*

Joel S. Miller\*

## Stichwörter:

Bistabilität · Dimerisierung · Hysterese · Leitfähige Materialien · Spiroverbindungen

Die Einstellung physikalischer Eigenschaften über die Materialstruktur hat mit der kürzlich von Haddon und Mitarbeitern publizierten Arbeit<sup>[1]</sup> eine neue Dimension erreicht. Sie zeigten, dass sich elektrische, optische und magnetische Eigenschaften der beiden neut-



ralen, alkylsubstituierten Spirobiphenalenylradikale **1** (R = Et, *n*Bu) durch thermisch bedingte Strukturumwandlungen zwischen zwei Zuständen hin und her schalten lassen. Wenngleich nahezu jede Strukturumwandlung zu geänderten physikalischen Eigen-

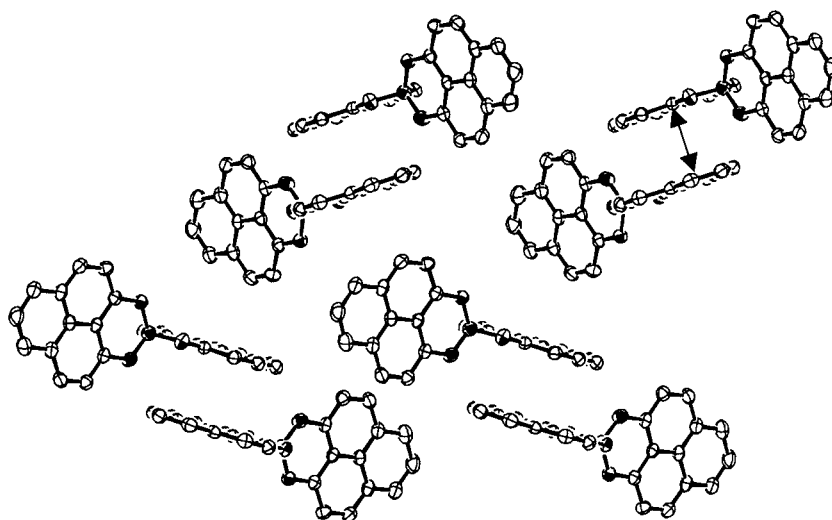
schaften führt, sind typische Systeme nicht für Speicher- oder Sensoranwendungen geeignet. Infrage kommende Änderungen müssen schnell und reversibel verlaufen, wobei die veränderten Eigenschaften das Mittel zur Speicherung oder Detektion sowie zum Lesen

von Information sind. Farb- oder andere optische Änderungen sowie unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten oder Magnetisierungen werden häufig für Speicher- und Sensoranwendungen genutzt. Ein nützliches System weist eine Modulierbarkeit einer dieser Eigenschaften auf. Systeme, bei denen zwei nützliche Eigenschaften simultan moduliert werden können (etwa Spin-Crossover-Materialien<sup>[2,3]</sup>), sind rar. Haddon und Mitarbeiter haben mit ihrer Arbeit die Zahl nützlicher modulierbarer Eigenschaften auf drei erhöht.

Die ungepaarten Elektronen der Spirobiphenalenylradikale **1** sind die Ursache der beobachteten Umwandlungen in Dimere bei niedrigen Temperaturen und der damit verbundenen Änderungen der elektronischen Struktur – von unabhängigen Radikalen zu  $\pi$ -Di-

meren. In **1** ist ein Elektron über beide Phenalenyleinheiten delokalisiert, wie nach Paulings Beschreibung der Resonanz zu erwarten ist. Allerdings haben die Derivate **1** mit R = Et, *n*Bu im festen Zustand eine geringere Symmetrie (mit den Phenalenyleinheiten in unterschiedlichen Kristallumgebungen; Abbildung 1) und können wie einige Cobalt-semichinonkomplexe<sup>[4]</sup> als valenztautomer angesehen werden.

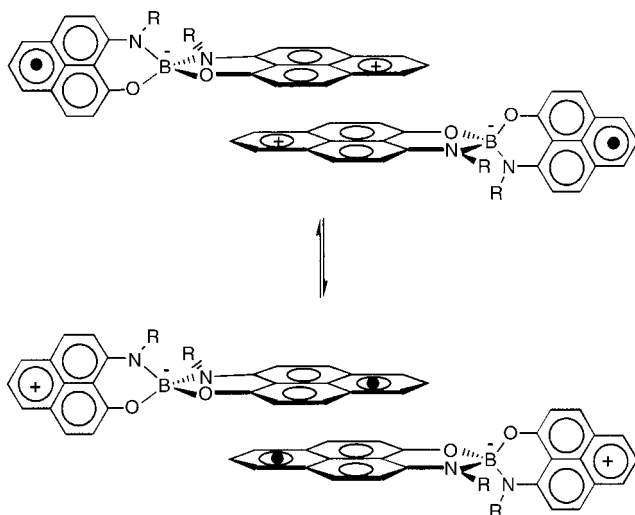
Die Untersuchung der Bindungslängen als Funktion der Temperatur führte Haddon und Mitarbeiter zu dem Schluss, dass sich in der Niedertemperaturphase (für R = Et, *n*Bu) die ungepaarten Elektronen in den Phenalenyleinheiten befinden, die einander nahe sind (Abbildung 2), – eine Anordnung, die durch einen Intradimerabstand von 3.2 Å gekennzeichnet ist. In der Hoch-



**Abbildung 1.** Packungsdiagramm für das Spirobiphenalenylradikal **1** (R = Et). Der Intradimerabstand nimmt von etwa 3.3 Å in der Hochtemperaturphase auf etwa 3.2 Å in der Niedertemperaturphase ab. Das Radikal **1** mit R = *n*Bu weist im Kristall eine ähnliche Struktur auf. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [1].

[\*] Prof. J. S. Miller  
Department of Chemistry  
University of Utah  
315 S. 1400 E. RM 2124  
Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)  
Fax: (+1) 801-581-8433  
E-mail: jsmiller@chem.utah.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society (36165-ACS), dem US Department of Energy (DE-FG03-93ER45504), der National Science Foundation (CHE 0110685) und dem Air Force Office of Scientific Research (F49620-00-1-0055) unterstützt. Wiedergabe der Abbildungen 1–3 mit Genehmigung aus M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, 296, 1443; copyright 2002 American Association for the Advancement of Science.



**Abbildung 2.** Umwandlung zwischen der Hoch- (oben) und Niedertemperaturphase (unten) beim Spirobiphenalenylradikal **1** ( $R = n\text{Bu}$ ). Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [1].

temperaturform dagegen sind die ungepaarten Elektronen an den anderen Phenalenyleinheiten lokalisiert. Der Intradimerabstand beträgt hier  $3.3 \text{ \AA}$ , was die Abnahme der elektronischen Wechselwirkung als Folge der besseren Trennung der ungepaarten Elektronen belegt. Bei niedriger Temperatur sind die Elektronen zu einem Singulettgrundzu-

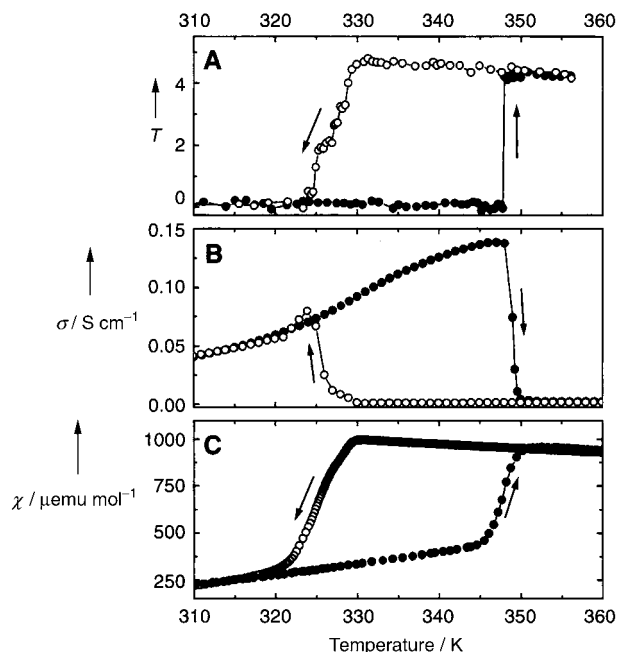
stand gekoppelt, was Diamagnetismus zur Folge hat. Bei höheren Temperaturen dagegen resultiert wegen der verringerten Wechselwirkung Paramagnetismus (Abbildung 3). Am überraschendsten ist, dass die Leitfähigkeit im diamagnetischen Niedertemperaturzustand um zwei Größenordnungen zunimmt (Abbildung 3 B). Somit führt die temperaturabhängige Verschiebung der ungepaarten Elektronen zu einer Strukturänderung sowie zu signifikanten Änderungen der Leitfähigkeit und der IR-Absorptionseigenschaften dieses Materials.

Informationsspeichermedien müssen Hysterese-behaftete Eigenschaften haben, da für beide Zustände eine endliche Lebensdauer erforderlich ist, d.h., die Verbindungen müssen bistabil sein.<sup>[5]</sup> Hadon und Mitarbeiter zeigten, dass die eingetretenen Veränderungen der Leitfähigkeit sowie der magnetischen und IR-

Absorptionseigenschaften sowohl für die Hochtemperatur- als auch für die Niedertemperaturzustände beständig sind. Auf diese Weise kann Information gespeichert werden, bis sie gelöscht wird, was bei  $R = n\text{Bu}$  durch Kühlen möglich ist, nicht aber bei  $R = \text{Et}$ .

Obwohl **1** ( $R = n\text{Bu}$ ) signifikante Änderungen und Hystereseverhalten bei drei wichtigen physikalischen Eigenschaften zeigt, die alle für eine Speicher/Sensoranwendung nützliche Merkmale sind, ist es unwahrscheinlich, dass dieses Material als Speicher/Sensorelement der nächsten Generation Verwendung findet, da die reversible Antwort langsam und bei einer zu hohen Temperatur auftritt und die Eigenschaftsänderungen zu klein sind. Geschwindigkeit ist in unserer modernen „Gigahertz-Welt“ sehr wichtig. Über Temperaturänderungen ausgelöste Umwandlungen sind aber durch die Geschwindigkeit des Wärmetransports begrenzt – und die zum Erreichen des Gleichgewichts benötigten Zeiten sind relativ zu denen elektronisch bedingter Umwandlungen lang! Die beobachteten Veränderungen treten zwischen  $320$  und  $350 \text{ K}$  ein, also deutlich über der Raumtemperatur und daher zu hoch für die meisten praktischen Anwendungen, da ein Erwärmen nötig wäre. Der Hysteresebereich von etwa  $30 \text{ K}$  ist günstig, es wäre allerdings nützlicher, wenn er um die Raumtemperatur herum läge (z.B. bei  $(295 \pm 15) \text{ K}$ ). Es sei darauf hingewiesen, dass selten ein Material wegen zu hoher Übergangstemperaturen abgelehnt wird, da Effekte typischerweise nur bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Auch zeigt dieser Fall, dass es sehr wichtig ist, Materialien oberhalb von  $300 \text{ K}$  zu untersuchen, da beispielsweise unsere Standardmagnetisierungsstudien zwischen  $2$  und  $300 \text{ K}$  niemals zur Entdeckung von Materialien mit Übergängen oberhalb von  $300 \text{ K}$  geführt hätten.

Bei Spin-Crossover-Materialien tritt eine Änderung des Paramagnetismus auf, aber die absolute Veränderung der magnetischen Suszeptibilität ist für praktische Zwecke zu gering, und die für Anwendungen nützliche Eigenschaft ist der abrupte Farbwechsel.<sup>[3,6]</sup> Während sich bei **1** ( $R = \text{Et}, n\text{Bu}$ ) die IR-Absorptionseigenschaften ändern, wurde nicht über eine Farbänderung berichtet, und die Änderung der Suszeptibili-



**Abbildung 3.** Hystereseverhalten der IR-Transmission bei  $2600 \text{ cm}^{-1}$  (A), der Gleichstromleitfähigkeit (B) sowie der magnetischen Suszeptibilität (C) des *n*-Butylspirobiphenalenylradikals **1** als Funktion der Temperatur. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [1].

tät ist kleiner als die bei Spin-Crossover-Materialien nachgewiesene. Vielleicht könnten die Leitfähigkeitsunterschiede für eine Anwendung genutzt werden, aber dies würde das System, bei dem sich drei nützliche Eigenschaften simultan variieren lassen, auf ein System mit nur einer modulierbaren Eigenschaft reduzieren. Nichtsdestoweniger haben Haddon und Mitarbeiter einen gewaltigen Schritt vorwärts getan, indem sie zeigten, dass Materialien – und in diesem Fall ein molekulares Material – herstellbar sind, die drei nützliche, zur potenziellen Verwendung in künftigen Funktionseinheiten geeignete Eigen-

schaften aufweisen. Ein Ziel der weiteren Forschung ist die Entwicklung von Materialien, bei denen drei physikalische Eigenschaften unabhängig voneinander verändert werden können – etwa nur die magnetischen oder die magnetischen und elektrischen oder die magnetischen und optischen Eigenschaften –, sodass ein Drei-Eigenschaften-System mit einer achtfach größeren Datenspeicherdichte zugänglich werden könnte.

---

[1] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, 296, 1443.

- [2] Beispiel: P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44; O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718.
- [4] P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2734.
- [5] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, 3, 140.
- [6] Spin-Crossover-Materialien, deren Übergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt, wurden durch Kristall-Engineering hergestellt: J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, O. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9810.