

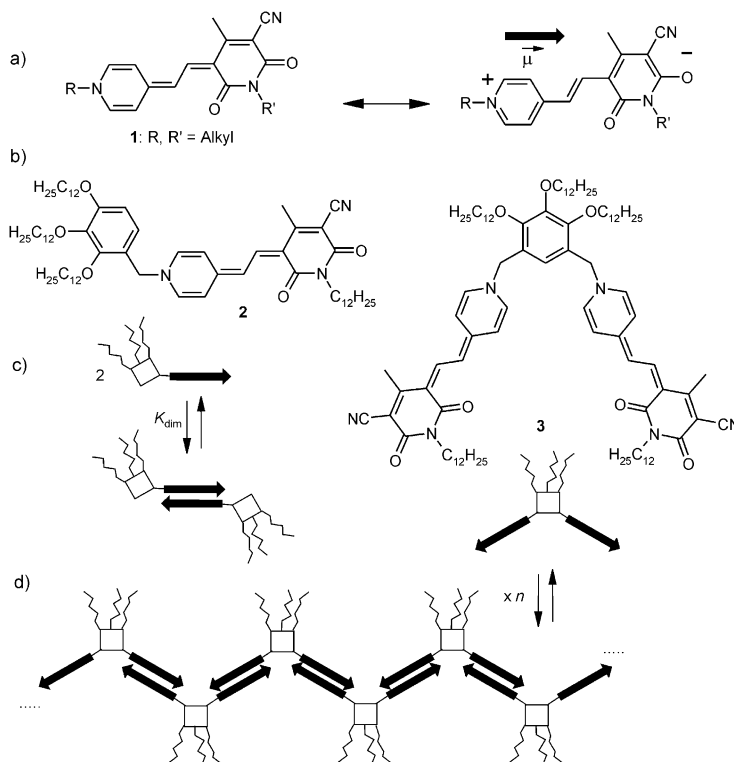
Hochgeordnete Merocyanin-Farbstoffaggregate durch supramolekulare Polymerisation und hierarchische Selbstorganisation**

Frank Würthner,* Sheng Yao und Uwe Beginn

Hochgeordnete Farbstoffaggregate haben eine zentrale Bedeutung für die Energie- und Elektronentransferprozesse in natürlichen Photosyntheseapparaten.^[1–3] Ebenso wird der Farbstofforganisation eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung funktioneller organischer Materialien für die Elektronik und Photonik beigemessen.^[4] Allerdings bereitet die rationale Organisation von Farbstoffen in supramolekularen Architekturen noch große Schwierigkeiten,^[5] und die Mehrzahl der bekannten Farbstoff-Überstrukturen beruht auf der simplen Aggregation der π -Systeme zu eindimensionalen Säulen.^[6] In anderen Fällen, z.B. bei den J- oder Scheibe-Aggregaten der Cyaninfarbstoffe,^[7,8] führte dagegen eine Zufallsentdeckung zu strukturell diversifizierten Architekturen, die unter anderem zweidimensionale Mauerwerk- und Zylinderaggregate umfassen, und die Anwendung als Sensibilisatoren in der Silberhalogenidphotographie gefunden haben.^[9] Hier berichten wir nun über hochgeordnete röhrenförmige Merocyanin-Farbstoffaggregate, die wir in kontrollierter Weise unter Anwendung der Konzepte der supramolekularen Polymerisation^[10] und der hierarchischen Selbstorganisation erhalten konnten.^[4,5]

Schema 1 zeigt die in der vorliegenden Studie als Bausteine verwendeten Merocyaninfarbstoffe, die sowohl supramolekulare als auch funktionale Eigenschaften haben. Ihr supramolekularer Charakter beruht auf dem außergewöhnlich hohen Dipolmoment des verwendeten Chromophors von 17 D (Schema 1a), das eine Dimerisierung der Farbstoffe in unpolaren Medien wie Dioxan und Tetrachlormethan mit Bindungskonstanten $K_{\text{dim}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$ bewirkt.^[11] In früheren Arbeiten konnten

wir zeigen, dass diese hohe Bindungskonstante vorwiegend auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basiert und dass die Bildung zentrosymmetrischer Dimer-Aggregate ein allgemeines Merkmal polarer Merocyanine ist (Schema 1c).^[11] Für die zweite Eigenschaft, die Funktionalität, ist das hochpolarisierbare π -System dieser Chromophore maßgebend ($\alpha = 65 \times 10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^2$, $\lambda_{\text{max}} \approx 570 \text{ nm}$).^[11] Es lässt intensive excitonische Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen bis hin zu bandartigen Elektronenzuständen erwarten, wenn diese in enger räumlicher Nachbarschaft organisiert werden.



Schema 1. a) Mesomere Strukturen der hochdipolaren Merocyaninfarbstoffe **1**; b) Tridodecyloxybenzyl-substituierte Merocyaninfarbstoffe **2** und Bis(merocyanin)-farbstoffe **3**; c) Modell der Dimerisierung von **2**; d) Modell der supramolekularen Polymerisation von **3** durch dipolare Aggregation.

Für das vorliegende Projekt wurden der Merocyaninfarbstoff **2** und der Bis(merocyanin)farbstoff **3** hergestellt.^[12] Durch ihre Ausstattung mit Tridodecyloxybenzyl-Substituenten werden diese Farbstoffe selbst in den unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln löslich, in denen die höchsten Bindungsstärken für elektrostatische Wechselwirkungen gegeben sind.^[11]

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **2** zeigen einfache Monomer-Dimer-Aggregationsgleichgewichte ($\lambda_{\text{max}} \approx 570$ bzw. 490 nm) in allen organischen Lösungsmitteln und unterscheiden sich somit nicht von denen der nichtsubstituierten Stammverbindungen **1**. In den unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln blieb die dimere Einheit selbst bei extremer Verdünnung erhalten, sodass $K_{\text{dim}} > 10^8 \text{ M}^{-1}$ betragen muss. Bis(merocyanin) **3** weist ein komplexeres Verhalten auf, wobei die Absorptionsbanden drei unterschiedlichen Spezies

[*] Prof. Dr. F. Würthner, Dr. S. Yao⁺
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4756
E-mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

Priv.-Doz. Dr. U. Beginn
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen
Worringerweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

[⁺] Neue Adresse: Department of Chemistry
University of Central Florida
Orlando, FL 32816 (USA)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung dieses Forschungsprojekts (Wu 317/1-3).

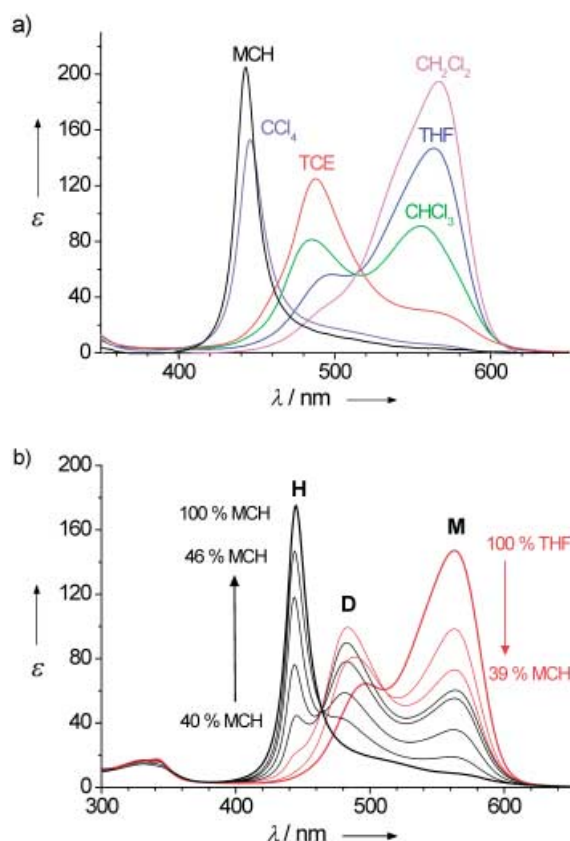


Abbildung 1. UV/Vis-Absorptionsspektren (ϵ in $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) von 10^{-5} M Lösungen von **3** bei 293 K: a) in reinen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, b) in MCH/THF-Mischungen.

zuzuordnen sind (Abbildung 1a): Zu beobachten ist eine Monomerbande (M-Bande) nichtaggregierter Farbstoffe bei $\lambda_{\text{max}} \approx 570 \text{ nm}$ (am intensivsten im polaren Lösungsmittel Dichlormethan), eine hypsochrom verschobene Bande der dimerisierten Farbstoffe bei $\lambda_{\text{max}} \approx 480 \text{ nm}$ (D-Bande, am besten ausgeprägt in Trichlorethylen (TCE)) und eine noch weiter hypsochrom verschobene scharfe H-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 447 \text{ nm}$ (in den unpolarsten Lösungsmitteln Tetrachlormethan und Methylcyclohexan (MCH)). Da bereits die D-Bande wegen des Vorliegens von zwei Bindungsstellen je Molekül auf einen supramolekularen Polymerisationsprozess hinweist (siehe Schema 1d),^[13] muss die H-Bande einem höheren Aggregationszustand zugeordnet werden, der sich offenbar aus den polymeren Strängen bilden konnte.

Bemerkenswerterweise waren diese H-Aggregate in MCH so stabil, dass sie weder durch Verdünnung auf 10^{-7} M noch durch wochenlanges Erhitzen auf 50°C aufgebrochen werden konnten. Ein vollständig reversibler Übergang in den D-aggregierten und den monomeren Zustand wurde jedoch bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität durch Zugabe von THF beobachtet (und umgekehrt). Abbildung 1b zeigt die Absorptionsspektren von **3** in THF/MCH-Mischungen, aus denen zwei Gleichgewichte mit jeweils einem quasi-isosbesitischen Punkt ersichtlich sind. Zwischen reinem THF und 39% MCH (rote Linien) spielt sich der Übergang vom monomeren Farbstoff zum D-Aggregat ab, und bei $> 40\%$ MCH erfolgt dann die abrupte Bildung des H-Aggregats. Die

Reversibilität dieser beiden Übergänge konnte ferner durch eine temperaturabhängige Studie mit einer MCH/THF-Lösung im Verhältnis 42:58 nachgewiesen werden.

Die Polymereigenschaften von **3** wurden im Folgenden durch Kapillarviskosimetriemessungen in THF, TCE und MCH charakterisiert. In THF und TCE wurden niedrige intrinsische Viskositäten gemessen (15 mL g^{-1} in THF und 30 mL g^{-1} in TCE), die auf das Vorliegen von nichtaggregierten Molekülen in THF und kurzkettigen Oligomeren in TCE hindeuten. Im Unterschied dazu waren die MCH-Lösungen hoch viskos (Abbildung 2), wobei sich zwei Bereiche mit

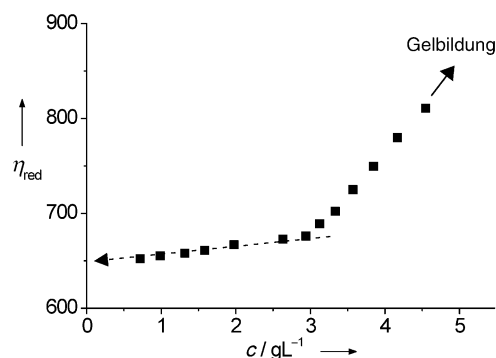


Abbildung 2. Reduzierte Viskosität der Lösungen von **3** in MCH bei 30°C (η_{red} in mL g^{-1}).

unterschiedlicher Steigung im Huggins-Plot der reduzierten Viskosität ($\eta_{\text{red}} = (\eta/\eta_0 - 1)/c$, η = Viskosität der Lösung, η_0 = Viskosität des reinen Lösungsmittels, c = Konzentration der gelösten Substanz) identifizieren lassen. Dabei ist bereits der im verdünnten Bereich von 0.5 bis 2 mm (d.h. $< 3 \text{ g L}^{-1}$) bestimmte Wert von 650 mL g^{-1} typisch für makromolekulare Lösungen. Wird diesen Lösungen monotoper Farbstoff **2** als „Kettenstopper“ zugesetzt, so nimmt die Viskosität deutlich ab, was als Beleg für die physikalische Natur dieser nicht-kovalent gebundenen Polymere angesehen werden kann.^[10]

Bei höherer Farbstoffkonzentration ($> 3 \text{ g L}^{-1}$ in Abbildung 2) nimmt die Viskosität stark zu, und es bilden sich zunächst Gele (bei etwa 10 g L^{-1} , siehe Abbildung 3), dann lyotrope Mesophasen und schließlich flüssigkristalline Filme mit ungewöhnlichen Texturen des lösungsmittelfreien Films. Röntgenbeugungsstudien an diesen Filmen weisen auf eine hexagonal kolumnare Ordnung mit einer Gitterkonstanten von 4.34 nm hin – ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit den Durchmessern der in der Cryo-TEM-Studie abgebildeten stabförmigen Aggregate ist (Abbildung 3).^[14]

Unter Berücksichtigung aller experimenteller Daten schlagen wir einen hierarchischen Wachstumsprozess vor, bei dem Farbstoff **3** die in Abbildung 4 abgebildeten Strukturen durchläuft. Bei niedriger Konzentration und in polaren Solventien liegen monomere Bis(merocyanin)farbstoffe vor, deren Dipole von dipolaren Lösungsmittelmolekülen abgesättigt werden (Abbildung 4a). Durch Herabsetzung der Lösungsmittelpolarität paart sich jeder der beiden chromophoren Molekülarme von **3** mit einem anderen Farbstoffmolekül in antiparalleler Weise, womit sich die elektrostatische Energie minimiert (D-aggregierter Zustand). Die so

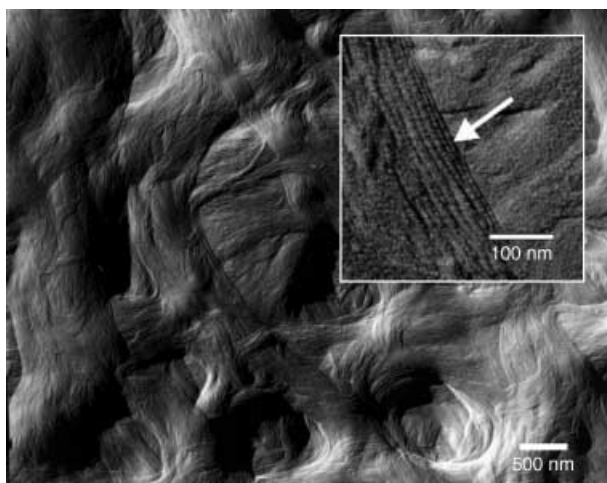


Abbildung 3. Cryo-TEM-Abbildung (negativ) eines Gels von **3** in *n*-Hexan bei einer Konzentration von 6.5×10^{-3} M. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt deutlich die einzelnen stabförmigen Aggregate.

entstandene Struktur ist ein einzelner Strang einer ungeordneten polymeren Kette, die sich aber sehr leicht in die in Abbildung 4b dargestellte helicale Konformation umordnet.^[13] Ausgehend von dieser Konformation können sich sechs polymere Ketten zu einer dicht gepackten Röhre zusammenlagern, in der sich jedes Farbstoffmolekül im Van-der-Waals-Abstand zu zwei antiparallel orientierten Nachbarn (H-Aggregat) befindet und in der alle Tridodecyloxyphenyl-Einheiten nach außen zum Lösungsmittel gerichtet sind (Abbildung 4c). Eine solche Anordnung sollte insbesondere in aliphatischen Lösungsmitteln vorteilhaft sein. Die bei höherer Konzentration beobachtete Gel- und Mesophasenbildung lässt sich schließlich anhand von Abbildung 4d aus einer Wechselwirkung der Alkylketten verstehen, deren Durchdringung zu einem Schrumpfen der Röhre von 5.1 nm

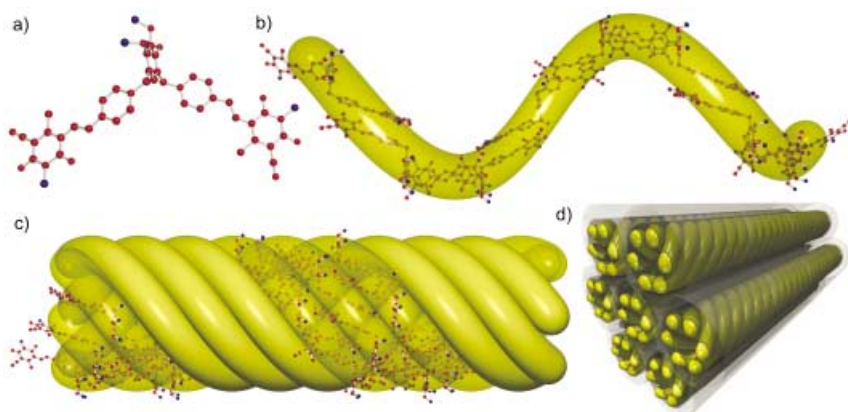


Abbildung 4. Modell des hierarchischen Verlaufs der Selbstorganisation von **3**: a) Kraftfeld-optimierte Molekülstruktur von **3**; b) helicales supramolekulares Polymer von **3**, das durch dipolare Aggregation der Merocyanineinheiten entsteht; c) stabförmiges H-Aggregat aus sechs polymeren Ketten; alle Tridodecyloxyphenyl-Einheiten weisen nach außen; d) hexagonale Anordnung der Säulen. Zur einfacheren Darstellung und Berechnung wurden alle Dodecylketten durch Methylgruppen ersetzt.

(unser Modell mit gestreckten Alkylketten) auf 4.34 nm (kolumnarer Abstand im Festkörper) führt.

Die Bildungsweise durch Selbstorganisation und die röhrenförmigen Strukturmerkmale dieser bemerkenswert definierten Farbstoffaggregate ähneln den natürlichen Chlorophyllfarbstoff-Stabaggregaten in den Chlorosomen von Photosynthesebakterien.^[3] Allerdings lassen sich Bis(merocyanine) wie **3** weitaus leichter herstellen und strukturell modifizieren, und ihre Selbstorganisation kann erheblich kontrollierter in organischen Lösungsmitteln erfolgen. Damit könnten sich faszinierende Möglichkeiten eröffnen, insbesondere wenn eine veränderte Anordnung der Farbstoffe gelingen sollte, aus der J- anstatt H-artige excitonische Kopplungen resultieren.

Eingegangen am 17. März 2003 [Z51414]

Online veröffentlicht am 3. Juli 2003

Stichwörter: Aggregation · Farbstoffe/Pigmente · Polymethine · Selbstorganisation · Supramolekulare Polymere

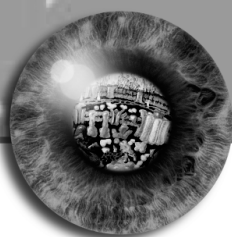
- [1] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849–871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848–869.
- [2] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381–389.
- [3] A. R. Holzwarth, M. Katterle, M. G. Müller, Y.-Z. Ma, V. I. Prokhorenko, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 469–474.
- [4] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; b) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403; c) O. Ikkala, G. ten Brinke, *Science* **2002**, *295*, 2407–2409.
- [5] a) H. Engelkamp, S. Middelbeck, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, *284*, 785–788; b) F. S. Schoonbeek, J. H. van Esch, B. Wegewijs, D. B. A. Rep, M. P. de Haas, T. M. Klapwijk, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1486–1490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1393–1397; c) F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754–758; d) A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 409–416; e) A. Ajayaghosh, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5148–5149.
- [6] a) C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1027–1030; b) J. Vacus, J. Simon, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 797–800; c) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.
- [7] a) E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009–1009; b) G. Scheibe, *Z. Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563–563; c) D. Möbius, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 437–444; d) A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2011; e) A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646–5651; f) H. von Berlepsch, C. Böttcher, L. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8792–8799.
- [8] Merocyaninfarbstoffaggregate wurden bereits in Wasser und auf Oberflächen beobachtet. Allerdings blieben die strukturellen Eigenschaften dieser Aggregate unklar, und ihr Entstehen wurde auf einen anderen Typ zwischenmolekularer Wechselwirkung, nämlich auf Dispersionskräfte wie bei den kationischen Cya-

ninfarbstoffen zurückgeführt: M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 17–28.

- [9] a) F. Dietz, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1973**, 3, 157–180; b) A. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1977**, 8, 237–298.
- [10] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071–4097.
- [11] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9431–9447.
- [12] Die Synthese erfolgte analog zu früheren Vorschriften (Lit. [11]) und wird an anderer Stelle beschrieben werden. **2** und **3** wurden durch ^1H -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.
- [13] Die D-Bande könnte auch auf die Bildung eines cyclischen Oligomer-Aggregats zurückgeführt werden, das sich im Zuge

der H-Aggregat-Bildung in eine offene polymere Form umwandelt. Zu Gleichgewichten zwischen supramolekularen Polymeren und Cyclooligomeren sowie deren Konzentrationsabhängigkeit siehe: a) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2563–2565; b) G. Ercolani, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5699–5703; c) G. Ercolani, M. Ioele, D. Monti, *New. J. Chem.* **2001**, 25, 783–789.

[14] Im Röntgendiffraktogramm ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung) finden sich gut definierte Reflexe bei $2\theta = 2.35^\circ$ (100), 4.06° (110), 4.67° (200), 8.04° (220), 7.01° (300), 8.36° (310) und 12.23° (330), die auf ein hexagonales Gitter von Stabaggregaten mit einem Durchmesser von 4.34 nm schließen lassen. Demgegenüber erlaubt TEM auflösungsbedingt lediglich die Angabe eines oberen Grenzwerts von 15 nm für die stabförmigen Aggregate.



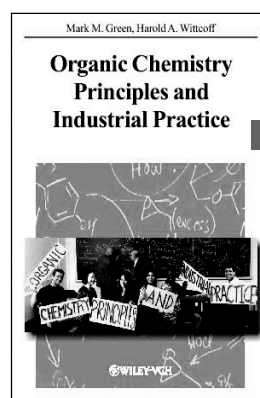
Green, M.M. / Wittcoff, H.A.

Organic Chemistry Principles and Industrial Practice

Juni 2003. Ca. 280 S.,
ca. 200 Abb., Br.
Ca. € 34,90/sFr 60,-
ISBN 3-527-30289-1

Nylon, Golfbälle, Penicillin und Plexiglas. Jeder kennt diese Alltagsprodukte, aber welche Chemie verbirgt sich dahinter?

In diesem Lehrbuch werden industrielle Prozesse mit Prinzipien der organischen Chemie verknüpft und in kompakten Kapiteln präsentiert. Das Buch bietet eine Quelle von sonst nur schwer zugänglichen Informationen über bekannte chemische Verfahren und ihre Entwicklung, aber auch persönliche Anekdoten aus dem Erfahrungsschatz der Autoren machen es zu einem "Muss" für jeden Studenten, Dozenten oder Lehrer, für die organische Chemie nicht nur graue Theorie ist.



Wiley-VCH · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim · Tel: +49 (0) 62 01-60 64 00
Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84 · e-mail: service@wiley-vch.de · Internet: www.wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**