

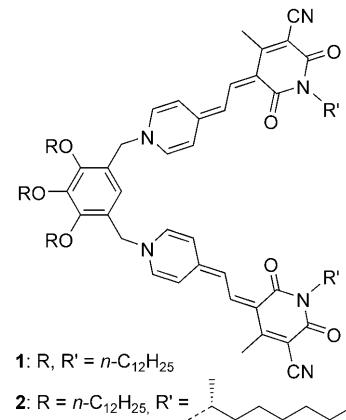
Supramolekulare Stereomutation bei kinetischer und thermodynamischer Selbstorganisation von helicalen Merocyaninfarbstoff-Nanostäbchen**

Andreas Lohr, Marina Lysetska und Frank Würthner*

Im Gedenken an Rüdiger Wortmann

Die durch nichtkovalente Wechselwirkungen kontrollierte Selbstorganisation natürlicher Nanostrukturen ist ein wichtiges Thema der Biophysik. In den meisten Fällen, z.B. bei der Proteinfaltung, wird die biologische Selbstorganisation als kinetisch gesteuerter Prozess betrachtet.^[1] Im Unterschied dazu werden die meisten selbstorganisierten künstlichen Systeme unter thermodynamischer Kontrolle gebildet,^[2] und nur wenige kinetisch kontrollierte Selbstorganisationsprozesse wurden insbesondere für polymere oder metallosupramolekulare Systeme beschrieben.^[3–5] Ein weiteres Schlüsselmerkmal natürlicher Strukturen ist neben ihrer Selbstorganisation die Chiralität, die auf jeder Organisationsebene zum Ausdruck kommt. Es ist deshalb nicht überraschend, dass künstliche Systeme mit molekularer und supramolekularer Chiralität zunehmend an Aufmerksamkeit gewinnen.^[6,7]

Wir sind insbesondere an der Selbstorganisation von Merocyaninfarbstoffen interessiert,^[8,9] einer Chromophor-Klasse, die wegen ihrer ausgeprägten Dipol- und Polarisierbarkeitseigenschaften für nichtlinear optische und photorefraktive Anwendungen von Interesse ist.^[10] In unseren früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die durch dipolare Wechselwirkungen bedingte Aggregation von Merocyaninfarbstoffen zu zentrosymmetrischen Dimeren führt, die hohe Dimerisierungskonstanten von $K_{\text{dim}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$ in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen.^[8a] Diese dipolare Aggregation wurde zum Aufbau hochdefinierter Nanostäbchen aus dem achiralen Bis(merocyanin)farbstoff **1** durch supramolekulare Polymerisation und hierarchische Selbstorganisation genutzt.^[9] Kraftfeldrechnungen legten nahe, dass diese Nanostäbchen aus sechs helical ineinander gewundenen supramolekularen Polymereinzelsträngen aufgebaut sind. Die Chromophore sind dabei wie in einem Kartenstapel übereinander gepackt und winden sich um die lange Achse der Stäbchen.



Die bisher angewendeten Methoden lieferten jedoch keinen direkten Beleg für die Helizität dieser supramolekularen Strukturen. Da bislang achirale Monomere Einsatz fanden, wurde das Vorliegen einer racemischen Mischung aus Helices beider Händigkeit angenommen. Um die Helizität nun nachzuweisen, sollte das Selbstorganisationsverhalten eines chiralen Bis(merocyanin)derivats **2** untersucht werden, das an den Imidpositionen (*R*)-2-Octyl-Seitenketten trägt. Diese sollten zu einer bevorzugten Selbstorganisation in Form rechtsgängiger oder linksgängiger Helices führen. In der Tat ergab die Selbstorganisation des Farbstoffs **2** ausgeprägte Chiralitätseffekte auf der supramolekularen und der makroskopischen Ebene, die für einen hoch stereoselektiven Selbstorganisationsprozess sprechen. Darüber hinaus wurde ein neuartiges Phänomen in der Selbstorganisation dieser Farbstoffe beobachtet. Dementsprechend berichten wir hier über die kinetisch kontrollierte Selbstorganisation des Merocyanins **2** in helicalen Nanostäbchen, die nachfolgend eine supramolekulare Stereomutation in thermodynamisch stabile Nanostäbchen eingehen. Der experimentelle Nachweis erfolgte durch Circular dichroismus(CD)-Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Der zeitliche Verlauf der Selbstorganisation von **2** wurde mit UV/Vis- und CD-Spektroskopie charakterisiert. Diese Methoden eignen sich insbesondere dafür, die Bildung von Farbstoffaggregaten zu verfolgen und ihre Packungseigenschaften zu ergründen. Ein definierter Startpunkt für die Selbstorganisation wurde durch die Zugabe von Methylcyclohexan (MCH) zu einer Stammlösung des Monomers **2** ($c = 3.33 \times 10^{-5} \text{ M}$) in Tetrahydrofuran (THF) gesetzt, entsprechend einer $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ Lösung in THF/MCH = 30:70 Vol.-%. In der Stammlösung liegt **2** wegen der hohen Polarität von THF ($\epsilon_r = 7.52$) überwiegend in monomerer Form vor. Bei Zugabe von unpolarem MCH ($\epsilon_r = 2.02$) aggregieren die Monomere wegen der erhöhten Coulomb-Kräfte zwischen den dipolaren Farbstoffen augenblicklich zu supramolekularen Polymeren und weiter zu H-aggregierten Überstrukturen. Das THF/MCH-Verhältnis und die damit verbundene Polarität des Lösungsmittels beeinflusst nicht nur die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen unterschiedlichen selbstorganisierten Spezies,^[9b] sondern auch die Geschwindigkeiten der Selbstorganisationsprozesse. Mit einem 30:70-Verhältnis von THF/MCH wurde das am besten geeig-

[*] A. Lohr, Dr. M. Lysetska, Prof. Dr. F. Würthner

Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4756
E-mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wu 317/1-5) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieses Forschungsprojektes.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

nete Lösungsmittelgemisch gefunden, um sowohl den kinetischen als auch den thermodynamischen Prozess bei Raumtemperatur in einem geeigneten Zeitraum charakterisieren zu können.

Zeitabhängige UV/Vis-Spektren (Abbildung 1, unten) zeigen den Übergang von augenblicklich gebildeten D-Aggregaten zu H-Aggregaten.^[11] Der Rückgang der D-Bande

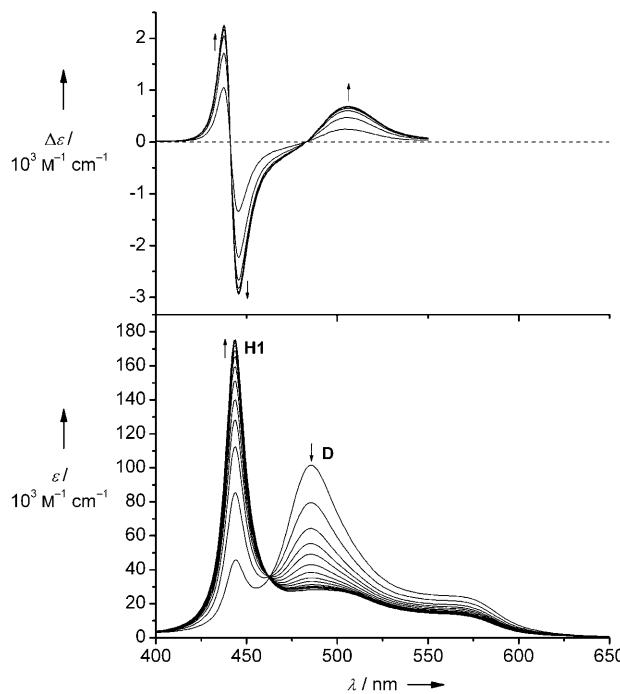


Abbildung 1. Zeitabhängige CD- (oben) und UV/Vis-Spektren (unten), die den Übergang vom D-Aggregat **D** in das kinetisch gebildete H-Aggregat **H1** des Farbstoffs **2** in einer 30:70-Mischung aus THF/MCH bei 20°C zeigen ($c=1 \times 10^{-5}$ M). Die Pfeile zeigen die Richtung der spektralen Änderung mit der Zeit an (1–53 min).

bei 486 nm (die den dimerisierten Chromophoren zugeordnet wird)^[8a] und die Zunahme der hypsochrom verschobenen scharfen H-Bande bei 444 nm sowie das Auftreten eines gut definierten isosbestischen Punktes bei 462 nm lassen auf einen Übergang zwischen zwei strukturell definierten Spezies schließen, die wir im Folgenden mit **D** bzw. mit **H1** bezeichnen. Während sich die Konzentration von **H1** erhöht, erscheinen starke induzierte Cotton-Effekte im CD-Spektrum

(Abbildung 1, oben), die auf eine chirale excitonische Kopplung der Chromophore in den selbstorganisierten helicalen Nanostäbchen hindeuten.^[12] Die CD-Spektren zeigen ein negativ bisignantes Excitonencouplet im Bereich der kurzwelligen Absorptionsbande von **H1**. Eine langwellige Schulter bei etwa 470 nm (negativ) und die Bande bei 506 nm (positiv) können einem zweiten bisignanten CD-Signal mit positivem Vorzeichen zugeordnet werden, das von teilweise verbotenen niederenergetischen Übergängen der **H1**-Aggregate herrührt. Die Bildung von **H1** erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k = 0.42 \text{ min}^{-1}$ (Hintergrundinformationen).

Zu unserer Überraschung beobachteten wir im weiteren zeitlichen Verlauf eine völlige Inversion dieses CD-Spektrums (Abbildung 2), während das UV/Vis-Spektrum nahezu

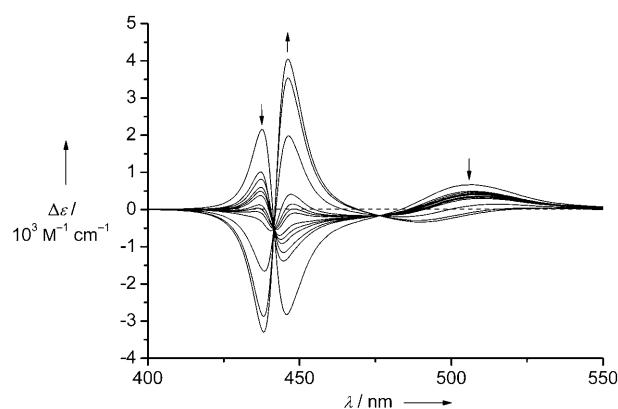


Abbildung 2. Zeitabhängige CD-Spektren, die den Übergang vom zunächst gebildeten H-Aggregat **H1** in das thermodynamisch stabile H-Aggregat **H2** des Farbstoffs **2** in einer 30:70-Mischung aus THF/MCH bei 20°C zeigen ($c=1 \times 10^{-5}$ M). Die Pfeile markieren die Richtung der spektralen Änderung mit der Zeit (96–7050 min).

unverändert blieb (Hintergrundinformationen). Da die Bildung des **H1**-Aggregats schnell und die anschließende Inversion sehr langsam erfolgt, können beide Prozesse in guter Näherung als voneinander unabhängig charakterisiert werden. Zwei gut definierte isodichroische Punkte bei 441 und 476 nm offenbaren eine Umwandlung von **H1** zu einem anderen, im Folgenden **H2** genannten H-Aggregat mit entgegengesetzter Excitonenchiralität.

Tabelle 1 fasst die UV/Vis- und CD-spektroskopischen Daten der Spezies **D**, **H1** und **H2** zusammen. Die beobach-

Tabelle 1: UV/Vis- und CD-spektroskopische Daten der Spezies **D**, **H1** und **H2** sowie strukturelle Daten, die mit AFM im Tapping-Modus bestimmt wurden.

Spezies	λ_{\max} [nm]	UV/Vis λ [nm]			CD λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$M^{-1} cm^{-1}$])			AFM ^[a]			
		isosb. Punkt	1	Maximum	2	3	1	2	Helizität	Ganghöhe [nm]	Höhe [nm]
D	486										
	462										
H1	444		437 (2156)	445 (-2823)	506 (670)		441 (0)	483 (0)	P	10.4 ± 0.60	3.34 ± 0.40
							441 (-509)	476 (-164)			
H2	445		438 (-3297)	446 (4049)	490 (-337)				P	4.9 ± 0.60	3.16 ± 0.25

[a] Helizität und Ganghöhe der beobachteten Morphologie.

teten spektralen Veränderungen können im Sinne kinetisch und thermodynamisch kontrollierter Selbstorganisationsprozesse unter Beteiligung von zwei H-Aggregaten **H1** und **H2** mit entgegengesetzter Excitonen-chiralität erklärt werden.^[3a,b] Zunächst wird die Spezies **H1** in einem schnellen Prozess durch kinetisch kontrollierte Selbstorganisation gebildet. Anschließend wird **H1** in einem sehr viel langsameren Prozess in das thermodynamische Selbstorganisationsprodukt **H2** umgewandelt. Es ist bemerkenswert, dass dieser Prozess bei höheren MCH-Gehalten (d.h. kleinerer Lösungsmittelpermittivität) so langsam wird, dass das kinetische Produkt (**H1**) über Wochen erhalten bleibt. Andererseits beschleunigt eine Temperaturerhöhung die beiden Selbstorganisationsprozesse.

Um einen genaueren Einblick in den Selbstorganisationsprozess **D** → **H1** → **H2** zu erhalten, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (AFM) durchgeführt. Abbildung 3 zeigt AFM-Aufnahmen (Tapping-Modus) von Proben, die durch Spin-Coating von Lösungen des Monomers **2** ($c = 1 \times 10^{-5}$ M, THF/MCH = 30:70 Vol.-%, 20°C) auf hochgeordnetes pyrolytisches Graphit (HOPG) nach verschiedenen Zeitintervallen nach Auslösung der Selbstorganisation aufgebracht wurden: a) 1 min, b, c) 14 min, d) 11 h, e) 22 h. Bei (a) und (b) ist die z-Skala 10 nm, bei (c)–(e) ist die z-Skala 30°.

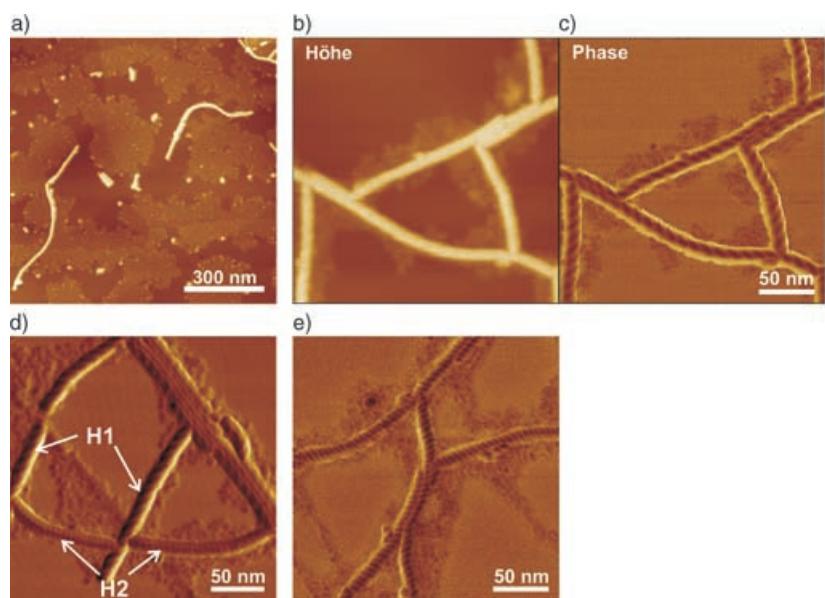


Abbildung 3. AFM-Topographie- (a, b) und Phasenbilder (c–e) von Proben, die durch Spin-Coating von Lösungen von **2** ($c = 1 \times 10^{-5}$ M, THF/MCH = 30:70 Vol.-%, 20°C) auf HOPG nach verschiedenen Zeitintervallen nach Auslösung der Selbstorganisation aufgebracht wurden: a) 1 min, b, c) 14 min, d) 11 h, e) 22 h. Bei (a) und (b) ist die z-Skala 10 nm, bei (c)–(e) ist die z-Skala 30°.

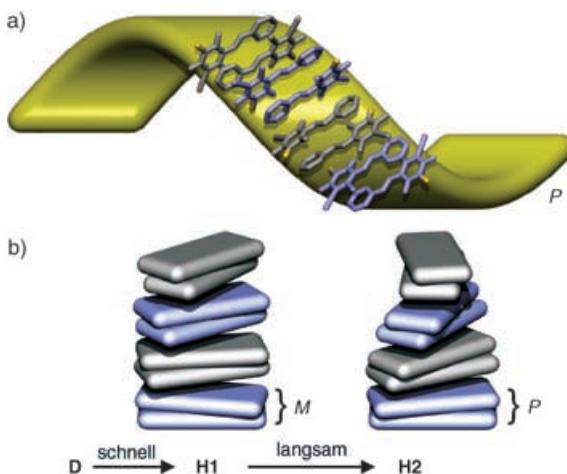


Abbildung 4. a) Modell für die rechtsgängig (P) helical gewundene Anordnung der gestapelten Chromophore in den Stäbchenaggregaten. Übersichtshalber ist nur ein Ausschnitt von acht Chromophoren gezeigt. Weitere Informationen zu unserem Modell siehe Lit. [9b]; b) schematische Darstellung der Umordnung direkt benachbarter Farbstoffe von links- nach rechtsgängig ($M \rightarrow P$) während des **H1** → **H2**-Übergangs. Die helical Gesamtverdrehung bleibt dabei rechtsgängig (P) für **H1** und **H2**, ist jedoch für **H2** stärker ausgeprägt als für **H1**.

Anders als die Phasenbilder zeigen die entsprechenden Topographiebilder keine helicalen Morphologien, was darauf hindeutet, dass Regionen mit unterschiedlicher „Härte“ den helicalen Kontrast in den Phasenbildern hervorrufen. Artefakte durch die Probenpräparation oder die Messung können ausgeschlossen werden, da Stäbchen aus den enantiomeren (*S,S*)-Monomeren die entgegengesetzte linksgängige Helizität aufweisen (nicht abgebildet).

In Abbildung 4 wird ein Modell für die räumliche Anordnung der Chromophore in den **H1**- und **H2**-Stäbchen vorgeschlagen. Während des Umwandlungsprozesses von **H1** nach **H2** werden die Chromophore nur geringfügig umgeord-

net, da die Strukturen der beiden Nanostäbchen, zu denen sich die Chromophore in helical gewundenen Stapeln anordnen, sehr ähnlich sind (CD, AFM). Anhand der Stäbchendurchmesser (Höhenwerte der AFM-Messungen) hat das thermodynamische **H2**-Aggregat eine kompaktere Struktur. Der induzierte Cotton-Effekt kann einer Wechselwirkung vom H-Typ zwischen kompakt gestapelten Farbstoffen in einer leicht verdrehten antiparallelen Anordnung zugeschrieben werden.

ben werden. Ähnliche $(-/+/-)$ -förmige CD-Spektren wurden bei J-Aggregaten aus natürlichen Chlorinfarbstoffen und künstlichen Cyaninfarbstoffen beobachtet. Rechnungen ergaben, dass solche CD-Spektren ein typisches Merkmal helicaler zylinderförmiger molekularer Aggregate sind.^[7h,13] Wenngleich wir darauf hinweisen möchten, dass das derzeitige Modell in Ermangelung theoretischer Studien noch vorläufigen Charakter hat, sprechen die CD-Daten eindeutig für eine Umkehr der helicalen Verdrehung ($M \rightarrow P$) zwischen den direkt benachbarten Chromophoren in den helical gewundenen Stapeln während des **H1** → **H2**-Übergangs (Abbildung 4). Andererseits berücksichtigt unser Modell, dass die makroskopische helicale Verdrehung für beide Farbstoffstapel rechtsgängig (P) bleibt, sie jedoch für **H2** stärker als für **H1** ist. Damit wird die mit AFM beobachtete rechtsgängige Helizität der **H1**- und **H2**-Stäbchen sowie die kleinere helicale Ganghöhe von **H2** verglichen mit der von **H1** erkläbar. Die antiparallele Stapelung dieser Farbstoffdipole mit einer dicht benachbarten sowie einer zweiten etwas entfernten Farbstoffeinheit ist aus mehreren Kristallstrukturen von dipolaren Merocyaninfarbstoffen bekannt.^[8a]

Zusammenfassend belegt diese Arbeit eindeutig die helicale Natur selbstorganisierter Bis(merocyanin)-Nanostäbchen und gibt ein seltenes Beispiel für einen supramolekularen Stereomutationsprozess, der spektroskopisch durch zeitabhängige CD-Spektroskopie und nach unserem Kenntnisstand erstmals mikroskopisch durch Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen werden konnte. Unsere Studien zeigen eine komplexe Transformation von einem zunächst entstehenden kinetischen Selbstorganisationsprodukt in eine stabilere thermodynamische Struktur, die durch übliche Methoden wie etwa UV/Vis-Spektroskopie kaum nachweisbar ist. Weitergehende Untersuchungen dieser chiralen Merocyaninfarbstoff-Aggregate, z.B. im Hinblick auf das „Sergeant-and-Soldiers“-Prinzip oder das Selbstorganisationsverhalten von $(R,R)\text{-}2/(S,S)\text{-}2$ Mischungen, sind im Gange. Weiterhin sollten solche dicht gepackten homochiralen Anordnungen von hoch polarisierbaren Merocyaninfarbstoffen selbst in Abwesenheit eines durch ein elektrisches Feld induzierten Symmetriebruchs ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften, $\chi^{(2)}$, aufweisen.^[14]

Eingegangen am 21. Februar 2005
Online veröffentlicht am 13. Juli 2005

Stichwörter: Circular dichroismus · Farbstoffe/Pigmente · Merocyanine · Rasterkraftmikroskopie · Selbstorganisation

- [1] C. M. Dobson, A. Šali, M. Karplus, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 908–935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 868–893.
- [2] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] Zu polymeren Assoziaten siehe z.B.: a) P. Jonkheijm, A. Miura, M. Zdanowska, F. J. M. Hoeben, S. De Feyter, A. P. H. J. Schenning, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 76–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 74–78; b) M. Simonyi, Z. Bikádi, F. Zsila, J. Deli, *Chirality* **2003**, *15*, 680–698.
- [4] Zu metallosupramolekularen Architekturen siehe z.B.: a) A. Hori, K. Yamashita, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5126–

- 5129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5016–5019; b) B. J. Holliday, Y.-M. Jeon, C. A. Mirkin, C. L. Stern, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, *21*, 5713–5725; c) B. Hasenkopf, J. M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3458–3460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265–3268.
- [5] Zu supramolekularen Architekturen auf Basis von Wasserstoffbrücken siehe z.B.: a) J. D. Badjić, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2288–2289; b) V. Paraschiv, M. Crego-Calama, T. Ishi-i, C. J. Padberg, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7638–7639.
- [6] Allgemeine Übersichtsartikel zu helicalen Strukturen: a) E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 43–51; b) C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2552–2556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448–2452; c) L. Brunsved, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4097; d) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011; e) A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [7] a) J. J. D. de Jong, L. N. Lucas, R. M. Kellogg, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Science* **2004**, *304*, 278–281; b) S. J. George, A. Ajayaghosh, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3504–3507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3422–3425; c) C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschiesske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14312–14313; d) T. S. Balaban, A. D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzl, C. Roussel, N. Vanthuyne, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2190–2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2140–2144; e) J. M. Ribo, J. Crusats, F. Sagues, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, *292*, 2063–2066; f) L. J. Prins, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* **2000**, *408*, 181–184; g) R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, *399*, 566–569; h) A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646–5651.
- [8] a) F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431–9447; b) F. Würthner, S. Yao, B. Heise, C. Tschiesske, *Chem. Commun.* **2001**, 2260–2261; c) F. Würthner, S. Yao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8943–8949.
- [9] a) F. Würthner, S. Yao, U. Beginn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3247–3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3247–3250; b) S. Yao, U. Beginn, T. Gress, M. Lysetska, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8336–8348.
- [10] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17–31.
- [11] Aus der Tatsache, dass jedes Monomer mit zwei Chromophoren ausgestattet ist, ergibt sich für den D-aggregierten Zustand das Vorliegen polymerer Einzelstränge oder cyclischer Oligomere (siehe Lit. [9]).
- [12] a) N. Berova, K. Nakanishi in *Circular Dichroism. Principles and Applications*, 2nd ed. (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley, New York, **2000**, S. 337–382; b) V. Buß, C. Reichardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1636–1638.
- [13] a) V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgaard, A. R. Holzwarth, *Bioophys. J.* **2003**, *85*, 3173–3186; b) C. Didraga, J. A. Klugkist, J. Knoester, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11474–11486.
- [14] a) G. J. Simpson, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1301–1310; b) T. Verbiest, S. Van Elshocht, M. Kauranen, L. Hellemans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Science* **1998**, *282*, 913–915.