

Ausgeprägte supramolekulare Ordnung in diskotischen Donor-Acceptor-Mischungen**

Wojciech Pisula, Marcel Kastler, Daniel Wasserfallen, Joseph W. F. Robertson, Fabian Nolde, Christopher Kohl und Klaus Müllen*

Im Gedenken an Tadeusz Pakula

Durch das Vermischen von zwei unterschiedlichen diskotischen Verbindungen lassen sich Materialeigenschaften gezielt beeinflussen. Analog zu Mischungen zweier linearer Polymere können hierbei unterschiedliche Effekte auftreten, von einer Phasentrennung bis hin zur Bildung eines homogenen Einphasensystems. Im Fall von zwei Polymeren entscheidet der Betrag der Mischungsenthalpie, ob ein homogenes Gemisch oder ein Gemisch mit getrennten Phasen entsteht.^[1] Ein Vermengen von zwei unterschiedlichen Makromolekülen, die sich selbst zu geordneten Überstrukturen organisieren, führt zu komplexen Systemen, deren exakte Beschreibung wegen zusätzlicher Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten erschwert wird.^[2] Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, können sich bei diskotischen Molekülen, die sich



Abbildung 1. Mögliche supramolekulare Organisationen in einem Gemisch von zwei diskotischen Verbindungen mit unterschiedlichem molekularem Aufbau.

[*] Dr. W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, Dr. J. W. F. Robertson, F. Nolde, Dr. C. Kohl, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch das EU-Projekt NAIMO (Nr. NMP4-CT-2004-500355) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunkt Feldeffekttransistoren) unterstützt. M.K. dankt für die finanzielle Unterstützung durch den Fonds der chemischen Industrie und das Bundesministerium für Bildung und Forschung.

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

aufgrund der π -Wechselwirkungen kolumnar anordnen, unterschiedliche supramolekulare Anordnungen bilden. Diese reichen von einer heterogenen Phase bis hin zu einer Phasentrennung auf der Mikro- oder Nanometerebene.

Aufwändige Untersuchungen von Mischungen aus Triphenylen als Donor und Trinitrofluorenonen,^[2,3] Azatriphenylenen^[4,5] oder benzoiden Triimiden^[6] als Acceptor ergaben, dass äquimolare Anteile beider Komponenten zu einer alternierenden Stapelung der zwei unterschiedlichen Moleküle innerhalb der Kolumnen führten. Als Folge zeigten die supramolekularen Strukturen sowohl eine erhöhte Stabilität als auch eine beträchtlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zu den Einzelkomponenten.^[7-9]

In der hier vorgestellten Studie wurden Mischeffekte untersucht, die sich durch das Vermengen von zwei elektronisch stark unterschiedlichen diskotischen Materialien ergaben. Während hexaalkyliertes Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC-C_{10,6}, **1**; Abbildung 2) ein Elektronendonator ist, handelt es sich bei den eingesetzten Perylendiimid(PDI)-^[10] und Terrylendiimid(TDI)-Derivaten um starke Acceptoren. Semiempirische Rechnungen (AM1) deuteten darauf hin, dass zwischen den zwei Komponenten schwache elektronische Wechselwirkungen auftreten, was zu einer alternierenden Stapelung innerhalb der Kolumnen, einer entsprechenden Stabilisierung der Überstrukturen sowie einer höheren Ordnung führen sollte. Außerdem sind die Moleküle ähnlich groß, was eine abgestimmte intrakolumnare Anordnung ermöglicht und eine veränderte Selbstorganisation auf Oberflächen bewirkt.

Aufgrund der Substitution des aromatischen HBC-Kerns mit sterisch anspruchsvollen, verzweigten Seitenketten sank für **1** die Temperatur des Übergangs zur isotropen Phase ($T_i = 93^\circ\text{C}$) im Vergleich zu der anderer HBC-Derivate mit linearen Seitenketten beträchtlich. Für die plastisch-kristalline Phase bei Raumtemperatur zeigte zweidimensionale Weitwinkelröntgendiffraktometrie (2D-WWRD) eine gekippte Anordnung der HBC-Scheiben entlang der kolumnaren Stapel (Abbildung 3a). Durch eine Erhöhung der Temperatur über die Phasenübergangstemperatur hinaus (24°C ; zweite differentialkalorimetrische Messung mit $10^\circ\text{C min}^{-1}$) bildete sich eine ungeordnete kolumnare flüssigkristalline Phase. Während des Auskristallisierens des Materials aus der isotropen Phase zwischen zwei Glasplättchen erschienen wegen Defekten, die vorwiegend parallel zur Oberfläche angeordnete kolumnare Strukturen bildeten, stark doppelbrechende dendritische Texturen (Abbildung 2a). Bei der Kristallisation von **2** aus der isotropen Phase ($T_i = 130^\circ\text{C}$) beobachtete man hingegen Texturen in Form von pseudofokalen konischen Fächern, die auf die Bildung einer Mesophase hindeuteten, in der sich die Moleküle orthogonal zur kolumnaren Achse anordneten (Abbildung 2b). Dies wurde nachträglich anhand von 2D-WWRD-Messungen belegt. Für **3** wurde eine analoge intrakolumnare Anordnung nachgewiesen. Während der Kristallisation aus der isotropen Phase bildeten sich größere geordnete Domänen, in denen die Stapelachsen der Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert waren.

Die Mischungen von **1** mit **2** oder **3** wurden in Lösung in unterschiedlichen Molverhältnissen vorbereitet und an-

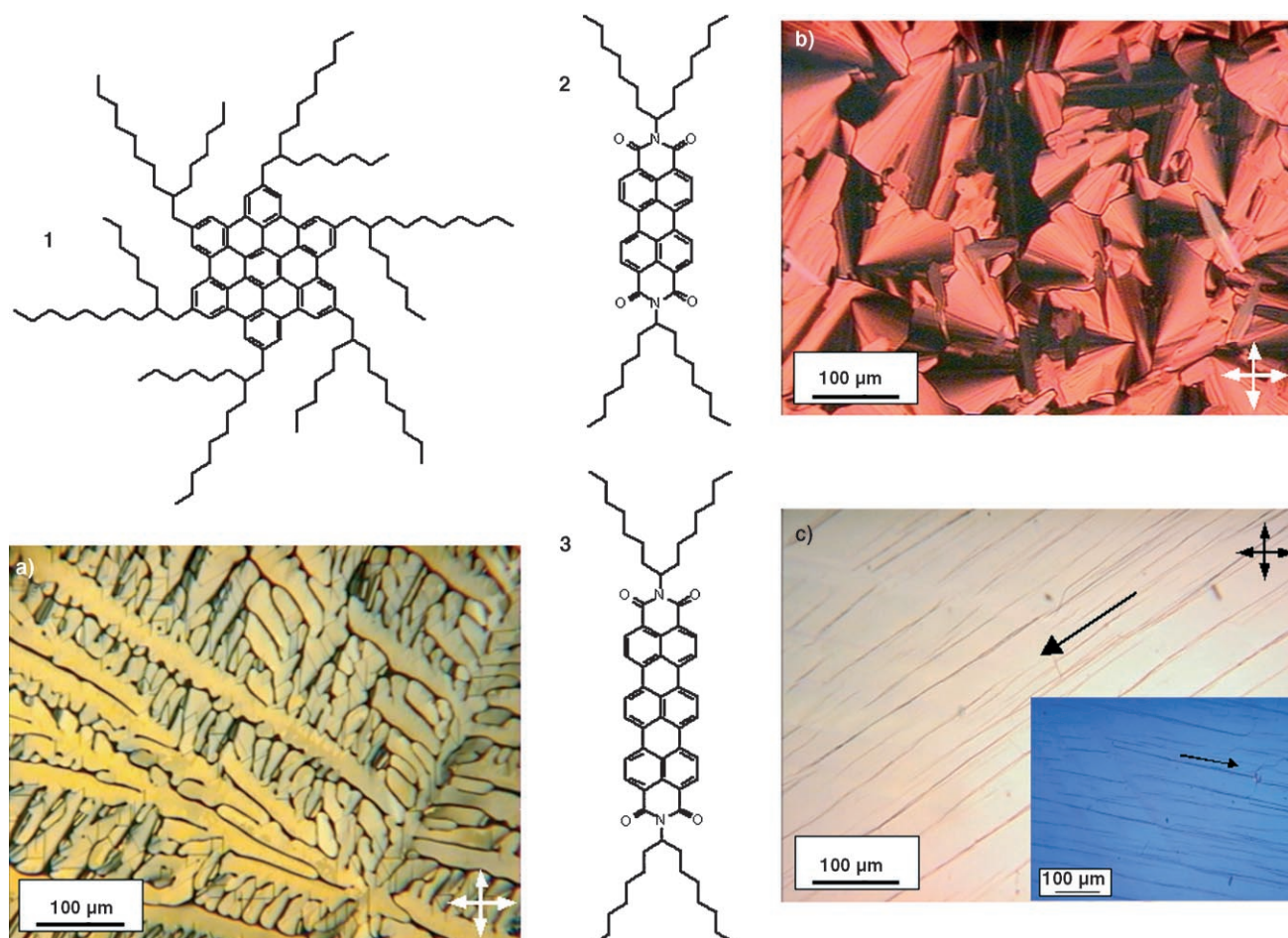


Abbildung 2. Strukturen und polarisationsmikroskopische Aufnahmen von a) **1**, b) **2** und c) **3** (der Pfeil deutet auf die kolumnare Orientierung hin; der Einschub zeigt dieselbe Stelle der Probe, jedoch ist diese relativ zur Polarisationsrichtung des Lichtes gedreht und weist somit auf eine hohe optische Anisotropie hin). Die gekreuzten Pfeile zeigen die Richtungen der beiden Polarisationsfilter im optischen Mikroskop. Die Bilder wurden während des Kristallisierens aus der isotropen Phase mit einer Kühlgeschwindigkeit von $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ aufgenommen.

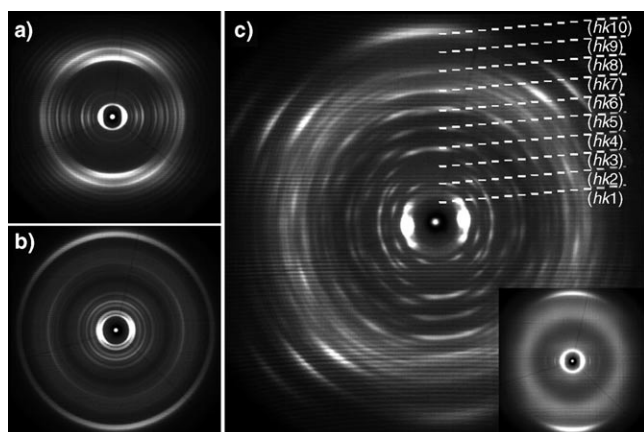


Abbildung 3. 2D-WWRD-Muster bei Raumtemperatur von a) **1**, b) **2** und c) einer äquimolaren Mischung von **1** und **2** (Einschub zeigt die Probe direkt nach dem Extrudieren). Die Millerschen Indizes kennzeichnen die Periodizität entlang der kolumnaren Strukturen. Alle Proben wurden mittels Extrudieren einer Faser vorbereitet, und während des Experiments war die Längsachse der Faser vertikal zur Einstrahlrichtung ausgerichtet.

schließlich in die isotrope Schmelze überführt, um einem Entmischen wegen des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens vorzubeugen. Durch Differentialkalorimetrie wurde festgestellt, dass sich bei allen Mischungen ein makroskopisch homogenes Material bildete.

In den Photolumineszenz-Anregungsspektren für eine gelöste äquimolare Mischung von **1** und **2** überlagerten sich die Spektren der Einzelkomponenten, während für einen Film derselben Mischung das Fluoreszenzsignal um 60 nm relativ zu dem von **2** verschoben war. Damit ging aufgrund der resultierenden Energietransfer-Prozesse ein starker Rückgang der Intensitäten einher. Die erhebliche Änderung der elektronischen Umgebung des Chromophors ließ sich auch aus den Messungen mit differentieller gepulster Voltammetrie ablesen, die für das Gemisch ein zusätzliches Signal aufweisen, das in Bezug auf **2** um 0.18 eV zu höheren Werten verschoben ist.

In den 2D-WWRD-Diffraktionsmustern der äquimolaren Mischungen von **1** und **2** zeigten sich beträchtliche Änderungen der supramolekularen Selbstorganisation (Abbildung 3c). Sobald die extrudierten Proben über 48 Stunden hinweg bei gemäßigten Temperaturen getempert wurden,

änderten sich nicht nur die Muster deutlich, sondern auch die Zahl der Reflexe nahm enorm zu. So erschien eine Vielzahl neuer Reflexe höherer Ordnung, die auf eine außergewöhnlich weitreichende Ordnung und eine komplexe helicale Überstruktur der zwei diskotischen Spezies innerhalb der Kolumnen hindeuteten. Als besonders eindrucksvoll erwies sich hierbei die Transformation des ersten äquatorialen Reflexes von einer isotropen Form zu drei scharfen Signalen (Abbildung 3c). Dies bedeutete, dass nicht nur eine simple Reorganisation stattgefunden hatte, sondern eine komplette Umstrukturierung vollständiger kolumnarer Segmente.

Die geschichtete Verteilung der Reflexe in der meridionalen Richtung des 2D-WWRD-Musters in Abbildung 3c wurde mithilfe der Millerschen Indizes (hkl) bezeichnet und der entsprechenden intrakolumnaren Packung zugeordnet.^[11] Die kleinste intrakolumnare Wiederholeinheit zwischen den einzelnen Bausteinen hat eine Länge von 0.34 nm und steht in Bezug zu dem meridionalen Reflex, der eine Zahl von zehn Molekülen und folglich eine Distanz von 3.4 nm pro helicaler Drehung vorgibt. Dies weist, wie in der schematisch in Abbildung 4 gezeigten supramolekularen Anordnung, auch auf

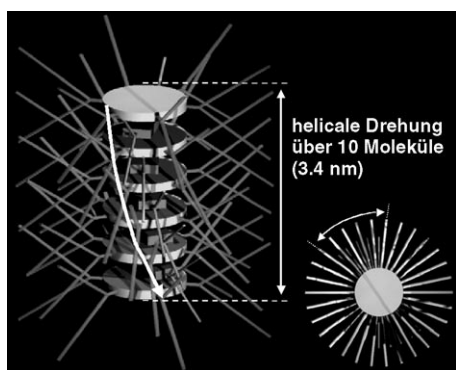


Abbildung 4. Schematisches Packungsmodell bei einer alternierenden intrakolumnaren Packung einer binären Mischung, bei der sich das PDI (**2**) zwischen die HBCs (**1**) schiebt. Hierbei nehmen die Moleküle von **1** untereinander eine um 12° gedrehte Position ein und bilden die Grundlage für die helicale Drehung.

die weitreichenden starken intrakolumnaren Korrelationen hin. Es wurde hierbei angenommen, dass eine alternierende Packung der zwei Komponenten ausschlaggebend für die Bildung der helicalen Struktur ist. In diesem Aufbau schiebt sich das PDI (**2**) zwischen die HBC-Scheiben (**1**), die sich aufgrund dessen um einen Winkel von 12° gegeneinander drehen müssen und damit die notwendige Wiederholungseinheit für die helicale Anordnung bilden. Diese Rotation wird von den sterischen Ansprüchen der Alkyl-Seitenketten beider Derivate induziert. Erst 2003 wurden ähnliche helicale kolumnare Überstrukturen im Fall von HBCs, die mit starren Seitengruppen substituiert waren, beobachtet.^[12] Eine mögliche Begründung für die ausgeprägte alternierende intrakolumnare Packung sind die elektronischen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen der eingesetzten Verbindungen. Ein ähnliches Verhalten ergab sich bereits für Einkristalle, bestehend aus Mischungen von Hexafluorbenzol und einem Fulleren, in denen man die oben genannten Wechselwirkungen mittels

Fluoreszenzspektroskopie und differentieller Pulsvoltammetrie nachweisen konnte.^[13]

Um einen tieferen Einblick in die supramolekularen Strukturen anderer Mischungen zu erhalten, wurden komplementäre Gemische in den Verhältnissen 1:2 und 2:1 untersucht. Allen extrudierten Proben war gemeinsam, dass aus dem Tempern eine wesentlich bessere Ordnung resultierte. In beiden Fällen stimmten die gefundenen Reflexionen, deren Intensitäten sich allerdings je nach Mischungsverhältnis veränderten, mit denjenigen des 1:1-Gemisches überein. Die zusätzlichen Reflexe erreichten ihre maximale Intensität eindeutig bei einem Molverhältnis von 1:1; Grund ist möglicherweise, dass im Falle einer nicht äquimolaren Mischung Abfolgen von identischen Molekülen der überschüssigen Komponente innerhalb der Kolumnen auftreten.

Diese neuartige supramolekulare Anordnung der Mischungen beeinflusst auch nachhaltig die thermischen Eigenschaften und die Morphologie. Bei einem Gemisch aus **1** und **2** in einem Verhältnis von 2:1 bildete sich während des Abkühlens aus der isotropen Phase zwischen zwei Glasplättchen ein homogener Film, der keine Doppelbrechung in der Polarisationsmikroskopie aufwies, was charakteristisch für eine homöotrope Ausrichtung des Materials ist (Abbildung 5a). Das Transmissions-2D-WWRD-Reflexionsmuster des Films (Abbildung 5b) belegte die vorgeschlagene Orga-

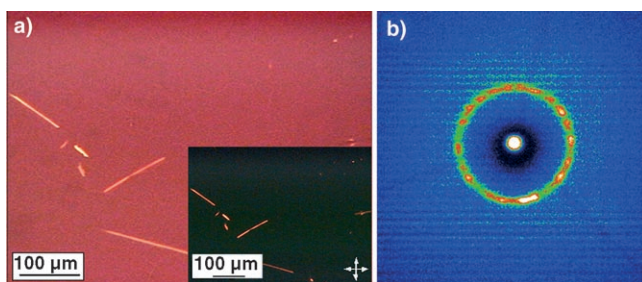


Abbildung 5. Beispiel für eine homöotrop ausgerichtete Probe, basierend auf der 2:1-Mischung aus **1** und **2**: a) polarisationsmikroskopische Aufnahmen (Polarisator und Analysator standen im Winkel von 45° zueinander; die kleine Abbildung wurde unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen) und b) charakteristisches Transmissions-2D-WWRD-Reflexionsmuster des homöotrop ausgerichteten Films (identische hexagonale Elementarzellen in unterschiedlichen kleinen Domänen führten zu einem mehrfachen Auftreten der Reflexionen).

nisation relativ zur Substratoberfläche, allerdings unterschieden sich die lateralen Anordnungen des Kristallgitters zwischen den Domänen beträchtlich. Diese Morphologie ist grundlegend von denjenigen der Einzelkomponenten verschieden. Für andere Mischungsverhältnisse traten ähnliche Morphologien auf, wobei die Zahl der doppelbrechenden Defekte stark anstieg.

Generell gilt, dass HBCs mit sterisch nicht anspruchsvollen Alkyl-Substituenten sich homöotrop auf einer Substratoberfläche anordnen, sobald sie aus der isotropen Schmelze auskristallisieren.^[15] Bei stark reduzierten π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen, wie das in der isotropen Phase der Fall ist, richten sich die Moleküle homöotrop aus. Diese Organisation entspricht der

thermodynamisch günstigsten Form, da nur auf diese Weise Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Bindungen) zwischen den Molekülen und der Oberfläche maximiert werden. Andererseits könnte wie bei HBC- $C_{10,6}$ (**1**) und HBC- $C_{14,10}$ [¹⁴] ein großer sterischer Anspruch der Seitenketten nahe am aromatischen Kern, ausgelöst durch die Rotation der Seitenkette um die β -Position, eine Annäherung der Moleküle an die Oberfläche verhindern. Der sterische Einfluss der Alkyl-Substituenten führte bei HBC- $C_{10,6}$ (**1**) zur Bildung von Defekten und bei HBC- $C_{14,10}$ zu einer parallelen Ausrichtung der kolumnaren Achse relativ zur Substratoberfläche.

Dieser sterische Einfluss kann sowohl präparativ [¹⁵] als auch, wie hier beschrieben, durch Packungseffekte von Donor-Acceptor-Molekülen verringert werden. Aus den elektronischen Wechselwirkungen zwischen **1** und **2** resultierte eine strenge alternierende Stapelung der Donor- und der Acceptor-Komponente. Einerseits vergrößerte sich die intermolekulare Distanz zwischen den HBC-Scheiben, andererseits konnte der sterische Einfluss der langen verzweigten $C_{10,6}$ -Seitenketten effizient reduziert werden, was zur Bildung homöotroper Phasen auf Substraten führte. Zusätzlich verbesserte sich die intrakolumnare Packung wegen der helicalen Anordnung der Moleküle beträchtlich. Ein ähnliches Verhalten beobachtete man bei Gemischen aus **1** und **3** mit den Molverhältnissen 1:1 und 2:1 (Abbildung 6). In

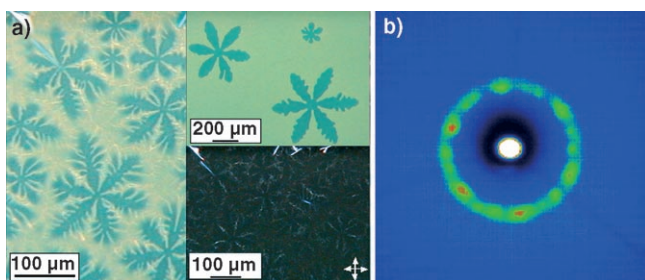


Abbildung 6. Beispiel für eine homöotrop ausgerichtete Probe, basierend auf der 2:1-Mischung aus **1** und **3**: a) polarisationsmikroskopische Aufnahmen (Polarisator und Analysator standen im Winkel von 45° zueinander; die untere kleine Abbildung wurde unter gekreuzten Polarisatoren aufgenommen, die obere zeigt den Kristallisationsprozess der dendritischen Strukturen) und b) charakteristisches Transmissions-2D-WWRD-Reflexionsmuster des homöotrop ausgerichteten Films.

beiden Fällen trat eine homöotrope Ausrichtung auf, was auf die gleiche intrakolumnare Selbstorganisation wie bei den oben beschriebenen Beispielen hinweist.

Fassen wir zusammen: Die supramolekulare Organisation in einer binären Mischung wich stark von der der Einzelkomponenten ab. Während des Kristallisationsprozesses aus der isotropen Phase bildeten sich streng alternierende Stapel aufgrund der schwachen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen **1** und dem elektronenarmen **2**. Diese Wechselwirkungen, die mithilfe der Photolumineszenz und der differentiellen Pulsvoltammetrie nachgewiesen wurden, führten auch zu einer bedeutend höheren Ordnung innerhalb der Kolumnen. Die Gemische zeigten zudem wegen eines zusätzlichen Effektes der kleineren aromati-

schen Moleküle, die eine homöotrope Anlagerung der ersten monomolekularen Schicht von **1** ermöglichten, eine ausgeprägte homöotrope Ausrichtung auf Substratoberflächen.

Experimentelles

Die Mischungen wurden zunächst in Tetrachlormethan vorbereitet und anschließend in die isotrope Phase gebracht. Um eine vollständige Durchmischung zu erzielen, bereitete man die Gemische unter Stickstoff in einem Ultraschallbad auf.

Die Apparatur für die 2D-WWRD-Experimente bestand aus einer rotierenden Anode (Rigaku 18 kW), einer Lochblende, einem doppelten Graphit-Monochromator für die $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.154$ nm) und einem 2D-Siemens-Detektor. Die untersuchten Materialien wurden mittels Faser-Extrusion für die Messung vorbereitet. Die optischen Texturen wurden mithilfe eines Zeiss-Mikroskops mit Polarisationsfiltern aufgenommen, das zusätzlich mit einer digitalen Hitachi-KP-D50-CCD-Fotokamera ausgerüstet war. Die Proben wurden zwischen zwei Glasplättchen platziert und anschließend thermisch auf einer Linkam-Heizplatte mit Linkam-TMS-91-Temperaturregler behandelt. Dabei wurden sie zunächst bis zur Bildung der isotropen Phase erhitzt und dann langsam abgekühlt.

Die elektrochemischen Messungen wurden auf einem voltammetrischen Analysegerät (AutoLab PGSTAT-30, Potentiostat/Galvanostat) in einer Dreielektrodenzelle mit einer Au-Arbeits Elektrode (Durchmesser 3 mm), einer Ag-Quasi-Referenzelektrode (AgQRE, kalibriert mit dem Fe/Fe^{+} -Redoxpaar, $E^{\circ} = 4.8$ eV) und einer Pt-Gegenelektrode durchgeführt. Die Filme wurden mittels Auftropfen einer Toluollösung gewonnen. Tetrabutylammoniumperchlorat ($TBAClO_4$, 0.1M) und Acetonitril dienten als Elektrolyt bzw. als Lösungsmittel. Die differentielle Pulsvoltammetrie wurde mit 15 mV, 50 ms Pulslänge bei 100-ms-Intervallen betrieben. Die Photolumineszenzmessungen wurden auf einem stationären SPEX-Fluorolog-2-Typ-212-Fluorometer bei einer Konzentration von 10^{-3} M und mit aufgetropften Filmen auf Quarzsubstraten aufgenommen. Die thermischen Eigenschaften der Materialien (Differentialkalorimetrie) wurden auf einem Mettler DSC 30 bei einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} in einem Bereich von -100 – 200 °C bestimmt. Die elektronischen Potentialdichteverteilungen wurden mit Spartan Pro für Windows (AM1 des Grundzustandes) berechnet. Die Synthese von HBC- $C_{10,6}$ (**1**) wurde bereits in Lit. [12] beschrieben. Die Vorschrift zur Herstellung der Rylen-Derivate (PDI **2** und TDI **3**) findet sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 22. Februar 2005,
veränderte Fassung am 7. Juli 2005
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

Stichwörter: Farbstoffe/Pigmente · Helicale Strukturen · Homöotrope Phasen · Supramolekulare Chemie

- [1] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 279.
- [2] W. Kranig, C. Boeffel, H. W. Spiess, O. Karthaus, H. Ringsdorf, R. Wustefeld, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 375.
- [3] V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, O. Karthaus, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, *9*, 614.
- [4] N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, O. R. Lozman, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 657.
- [5] E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2333.
- [6] L. Y. Park, D. G. Hamilton, E. A. McGehee, K. A. McMenimen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10586.

- [7] B. R. Wegewijs, L. D. A. Siebbeles, N. Boden, R. J. Bushby, B. Movaghar, O. R. Lozman, Q. Liu, A. Pecchia, L. A. Mason, *Phys. Rev. B* **2002**, 65.
- [8] A. Pecchia, O. R. Lozman, B. Movaghar, N. Boden, R. J. Bushby, K. J. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **2002**, 65.
- [9] T. Kreouzis, K. Scott, K. J. Donovan, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, Q. Liu, *Chem. Phys.* **2000**, 262, 489.
- [10] H. Langhals, I. R. O. Yürük, *Tetrahedron* **2000**, 56, 5435.
- [11] H. C. Holst, T. Pakula, H. Meier, *Tetrahedron* **2004**, 60, 6765.
- [12] J. H. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5329.
- [13] Z. H. Wang, F. Dotz, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1247.
- [14] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8074.
- [15] W. Pisula, Ž. Tomović, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 893.