

Induktion starker Circulardichroismuseffekte durch Ausrichtung achiraler selbstorganisierter Fasern in konvektiven und in Wirbelströmungen

Gian Piero Spada*

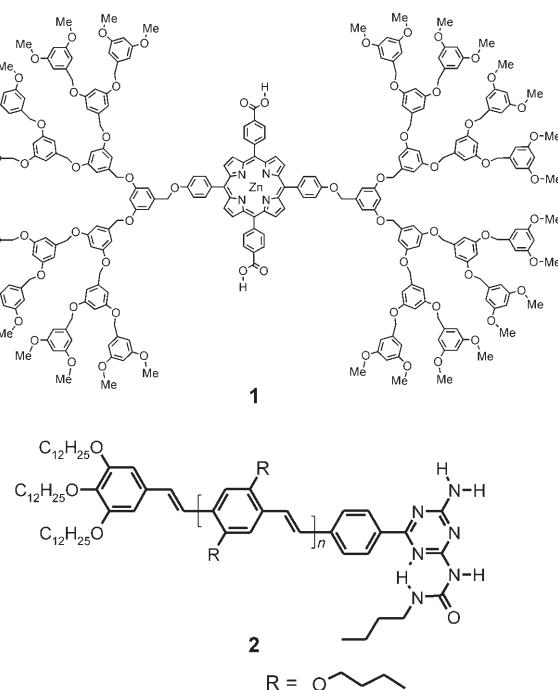
Ausrichtung · Circulardichroismus · Konvektive Strömung · Selbstorganisation · Wirbelströmung

Es ist vielfach beschrieben worden, dass bei der spontanen Assoziation oder Aggregation bestimmter chiraler oder achiraler Moleküle chirale supramolekulare Systeme entstehen, wobei die enantiomeren Strukturen separat kondensieren.^[1] Als Ergebnis des spontanen Symmetriebruchs unter Nichtgleichgewichtsbedingungen kann eines der beiden Enantiomere im Überschuss erhalten werden, allerdings ist das Vorzeichen nicht vorhersagbar.^[2] Diese spontane Induktion von optischer Aktivität durch achirale Einheiten hat ein enormes Interesse in Studien zum Ursprung der Chiralität in der Natur gefunden. Beispiele derartiger Symmetriebrüche wurden meist im Zusammenhang mit Kristallisationen beschrieben.^[3] Hierbei kann durch Rühren der Kristallisationslösung ein Enantiomerenüberschuss erzeugt werden, das Vorzeichen der Chiralität lässt sich jedoch nicht vorgeben, und die Händigkeit der in einem Einzelexperiment erhaltenen Kristalle ist nicht vorhersagbar.^[4] Im Zusammenhang mit Aggregations- und Wachstumsprozessen wurden etliche Beispiele für die Bildung großer elektrostatisch gebundener Anordnungen aus Cyanin-Farbstoffen und Porphyrinderivaten beschrieben, die helicale Strukturen einnehmen, deren Händigkeit „zufällig“ in der ersten Stufe der Selbstorganisation festgelegt wird,^[5] sodass das Vorzeichen der Chiralität auch hier unvorhersagbar ist.

Im starken Gegensatz zu diesen Beobachtungen berichteten Kaizu und Mitarbeiter^[6] sowie Ribó et al.,^[7] dass ein makroskopischer Chiralitätsfaktor – die Drehrichtung einer Wirbelströmung in einer Reaktionslösung – die Chiralität einer supramolekularen Struktur festlegt; der Symmetriebruch kann also gelenkt werden. Elektrostatisch gebundene J-Aggregate von Sulfonylphenylporphyrin-Derivaten, die in wässrigen Medien unter mechanischem Rühren hergestellt wurden, sind optisch aktiv. Einmal festgelegt, behalten die supramolekularen Homoaggregate^[7] ihre Händigkeit bei, auch wenn man die Rührrichtung umkehrt.^[7] Die Autoren führen ihre Befunde auf hydrodynamische und sterische

Einflüsse zurück, die in der Wachstumsphase der Aggregate auftreten.

Kürzlich berichteten Aida und Mitarbeiter,^[8] dass sich durch Schleuderbeschichtung erzeugte Filme aus J-Aggregaten des dendritischen Zinkporphyrins **1** im festen Zustand an



die Rührrichtung „erinnern“, d.h., die Bildung einer der beiden enantiomeren Formen eines optisch aktiven Films kann mit der Rührrichtung festgelegt werden. Die optische Aktivität der Filme ist temperaturunabhängig und bleibt bis zum Schmelzpunkt der J-Aggregate bestehen.

Ein Durchbruch wurde in zwei aktuellen Studien der Arbeitsgruppen von Aida^[9] und Meijer^[10] erzielt. Die Autoren stellten zunächst Überlegungen dahingehend an, dass solche supramolekularen Aggregate als reversible chiroptische Sonden für lokale Strömungen genutzt werden könnten, falls sie flexibel wären und leicht ihre Konformation ändern.

[*] Prof. G. P. Spada
Dipartimento di Chimica Organica „A. Mangini“
Alma Mater Studiorum, Università di Bologna
Via San Giacomo 11, 40126 Bologna (Italien)
Fax: (+39) 051-209-5688
E-Mail: gianpiero.spada@unibo.it

Die Studien zeigen auch auf, dass bei der Interpretation von Circulardichroismus(CD)-Spektren Vorsicht geboten ist, wenn Strömungsbedingungen oder geometrische Faktoren zu einer (partiellen) Ausrichtung der Aggregate führen. Hierbei kommt es zu nichtmolekularen Beiträgen zum CD-Effekt, die von einer Ausrichtung der gelösten Stoffe herrühren und die als Artefakte betrachtet werden müssen; dennoch können solche Spektren wichtige Informationen über die makroskopische asymmetrische Anordnung supramolekularer Aggregate liefern. Obwohl das Auftreten von CD-Effekten in gerichteten Systemen schon früher diskutiert worden ist,^[7,11] liegt das große Verdienst der Arbeiten von Aida und Meijer in der detaillierten Beschreibung des Ursprungs des CD-Effekts bei achiralen Systemen, bei denen sich das Substrat zu anisometrischen Aggregaten organisiert, die sich in Abhängigkeit von der fluidischen Strömung ausrichten können.

Im Besonderen berichten Aida und Mitarbeiter, dass eine Lösung des achiralen Dendrimers **1** (in einem Kohlenwasserstoff) keinen CD-Effekt zeigt, wenn nicht gerührt wird, bei mechanischem Rühren aber optisch aktiv wird (Abbildung 1).^[9] Rührte man im Uhrzeigersinn (CW; clockwise),

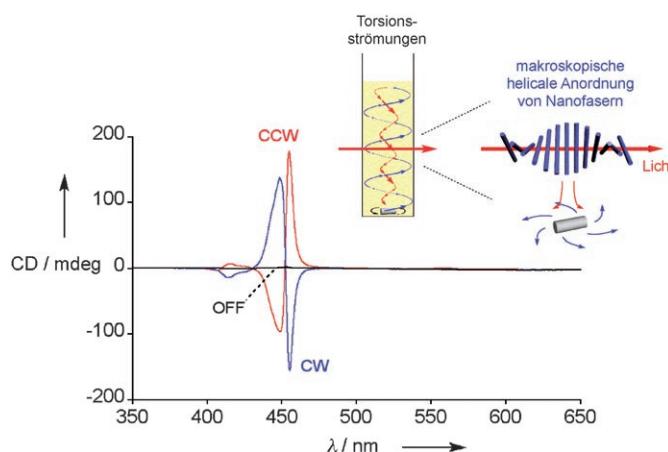


Abbildung 1. Circulardichroismus-Spektren einer Lösung von **1** in Benzol beim Rühren in Uhrzeigersinn (CW; blaue Kurve), im Gegenuhrzeigersinn (CCW, rote Kurve) und ohne Rühren (OFF, schwarze Kurve). Der Einschub zeigt die Torsionsströmungen und die makroskopische helicale Anordnung von Nanofasern beim Rühren im Gegenuhrzeigersinn. Wiedergabe nach Lit. [9].

zeigte die Lösung intensive CD-Signale im Bereich der Soret-Absorptionsbanden, die von den J-Aggregaten des Zinkporphyrins erzeugt werden, während im Bereich der Absorptionsbanden der nichtaggregierten Moleküle kein Anzeichen für chiroptische Aktivität zu finden war. Ein Umkehren der Rührrichtung führte zu einer perfekten Vorzeichenumkehr des CD-Signals, und beim Anhalten des Rührers verlor die Lösung ihre optische Aktivität. Auch Lösungen des achiralen Oligo(*p*-phenylenvinylen)-Derivats **2** (in einem Kohlenwasserstoff), die von Meijer und Mitarbeitern untersucht wurden, zeigten einen starken bisignaten CD-Effekt, dessen Vorzeichen von der Rührrichtung abhängt.^[10]

In beiden Studien wird der beobachtete bisignate CD-Effekt der gerührten Lösungen von **1** und **2** durch eine mak-

roskopische Anordnung der Nanofasern erklärt (Abbildung 1, Einschub), die durch die Wirbelströmung an der Vorder- und Rückseite der Küvette induziert wird. Ein ähnliches Phänomen kennt man von cholesterischen Flüssigkristallen, in denen mesogene Moleküle helical ausgerichtet werden und einen scheinbaren makroskopischen CD-Effekt erzeugen, der von einem Lineardichroismus (LD) und einer linearen Doppelbrechung (LB) der Flüssigkristallschichten herrührt.^[12] Aida und Meijer wiesen nach, dass der CD-Effekt in den gerührten Lösungen die gleiche Ursache hat, indem sie dünne gerichtete Filme von **1** und **2** durch Tauchbeschichtung herstellten und ebenfalls LD- und LB-Effekte fanden. Wenn zwei Filme von **1** oder **2** in einem 45°-Winkel übereinandergelegt wurden, trat ein charakteristisches chiroptisches Signal auf, dessen Spektrenform praktisch identisch mit dem Spektrum der gerührten Lösung von **1** bzw. **2** war. Wenn der Winkel von 45° nach –45° verschoben wurde, wurde Inversion der Spektren beobachtet. Die Winkelabhängigkeit der chiroptischen Signale ist ein Hinweis, dass die beobachtete chiroptische Aktivität nicht auf der molekularen Ebene auftritt, sondern ein makroskopischer CD-Effekt ist, der seinen Ursprung in der gegeneinander verdrehten Anordnung der ausgerichteten Filme hat. Die Experimente lassen den Schluss zu, dass die helicale Anordnung von Aggregaten, die durch die helicale Strömung induziert wird, den Hauptbeitrag zu den starken bisignaten CD-Signalen liefert.

Meijer und Mitarbeiter weisen noch auf eine weitere mögliche Quelle für einen scheinbaren CD-Effekt in Lösungen achiraler Aggregate hin. Bei der temperaturinduzierten Selbstorganisation von achiralem **2** treten auch in nichtgerührten Lösungen LD- und CD-Signale auf, sobald die Aggregate eine bestimmte Länge erreichen; diese optischen Effekte, die durch Schütteln der Lösungen verstärkt werden, sind eine Folge der partiellen Anordnung der Fasern in konvektiver Strömung (Abbildung 2). Für das Entstehen der LD-Signale scheint diese Erklärung vernünftig, fraglich bleibt aber, wie die CD-Signale in Abwesenheit einer gerichteten „Kraft“, wie der Rührbewegung, auftreten können. Das CD-Signal ist ein Artefakt, das vom LD-Effekt der partiell ausgerichteten Aggregate sowie inhärenten Optikfehlern des CD-Instruments herrührt. Das eintreffende Licht ist nicht perfekt rechts- oder linkszirkular polarisiert, sondern mit linear polarisierten Komponenten kontaminiert, die von den partiell ausgerichteten Systemen unterschiedlich absorbiert werden.

Die Studien von Aida und Meijer belegen, dass sich supramolekulare Aggregate in fluiden, nichtviskosen Medien in konvektiver Strömung, beim Schütteln oder durch Rühren partiell ausrichten können und dass diese partielle Ausrichtung künstliche Beiträge im CD-Spektrum achiraler Aggregate induziert. Die Bandenform, das Vorzeichen und die Intensität des CD-Effekts hängen vom Lineardichroismus und der linearen Doppelbrechung ab, die während der Aggregation auftreten. Es wurde eindeutig festgestellt, dass die Ausrichtung von supramolekularen Aggregaten in verdünnten Lösungen Artefakte in den chiroptischen Eigenschaften des Systems erzeugen kann; diese sollten klar von „echten“ Asymmetrieeffekten unterschieden werden, die von einer Chiralität auf der molekularen Ebene herrühren. Die hier

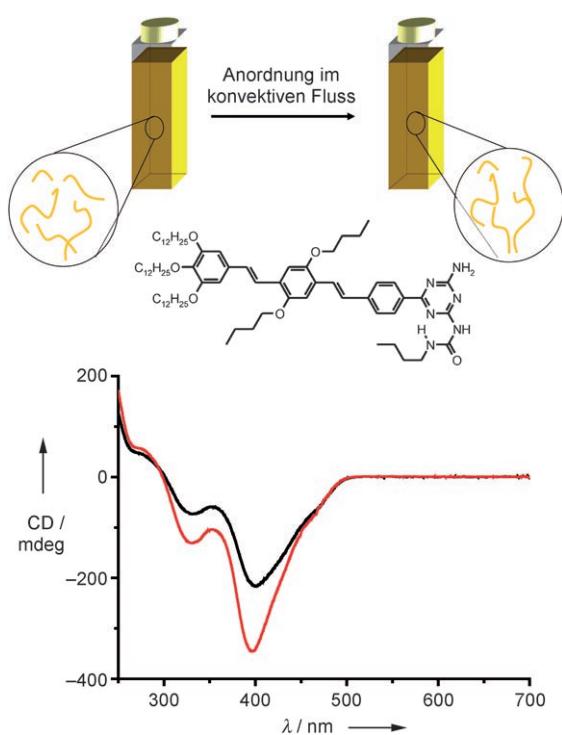


Abbildung 2. CD-Spektren einer Lösung von **2** in Dodecan nach Abkühlen (schwarz) und nach Schütteln der Lösung (rot). Wiedergabe nach Lit. [10].

vorgestellten Ergebnisse sind daher von großer Bedeutung für Arbeiten über selbstorganisierte Systeme, die sich infolge geometrischer Faktoren oder durch Strömungsbedingungen partiell ausrichten können. In der Vergangenheit wurden diese Effekte wenig beachtet, und von manchen in der Literatur angegebenen Daten weiß man, dass sie fragwürdig, wenn nicht gar falsch sind, weil keine Vorkehrungen zur Verhinderung oder zur Kontrolle von CD-Artefakten getroffen wurden. Der große Wert der von den Arbeitsgruppen Aida und Meijer beschriebenen Studien ist es, in einfachen

und eleganten Experimenten mit achiralen selbstorganisierten Molekülen den bedeutenden Einfluss der supramolekularen Ausrichtung auf die chiroptischen Eigenschaften aufgezeigt zu haben.

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2007

- [1] Eine aktuelle Übersicht hierzu: L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 941.
- [2] D. K. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley, New York, **1998**, S. 436–438.
- [3] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, Resolutions*, Wiley, New York, **1981**.
- [4] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975.
- [5] U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 760.
- [6] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4128.
- [7] J. M. Ribó, J. Crusats, F. Sagües, J. M. Claret, R. Ruvíres, *Science* **2001**, 292, 2063.
- [8] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6350.
- [9] A. Tsuda, M. A. Alam, T. Harada, T. Yamaguchi, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8201.
- [10] M. Wolffs, S. J. George, Ž. Tomović, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8198.
- [11] Siehe z. B.: G. Gottarelli, G. P. Spada, E. Castiglioni in *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Network* (Hrsg.: R. G. Weiss, P. Terech), Springer, Dordrecht, **2006**, Kap. 13.
- [12] Mehrere Veröffentlichungen befassen sich mit der Kontamination von CD-Effekten durch LD- und LB-Effekte oder mit scheinbaren CD-Effekten, die von LD- und LB-Effekten herühren: F. D. Saeva, P. E. Sharpe, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7656; B. Nordén, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 744; Y. Shindo, M. Nishio, S. Maeda, *Biopolymers* **1990**, 30, 405; R. Kuroda, T. Harada, Y. Shindo, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 3802; Y. Shindo, Y. Ohmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 91; F. Livolant, M. F. Maestre, *Biochemistry* **1988**, 27, 3056.