

Koordinationsgesteuerte Selbstorganisation von PEO-funktionalisierten Perylenbisimiden – supramolekulare Vielfalt bei Verwendung weniger molekularer Bausteine**

Jan Gebers, Damien Rolland und Holger Frauenrath*

Nanodrähte · Molekulare Elektronik · Pigmente/Farbstoffe · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Die Herstellung neuartiger funktioneller organischer Materialien wird in Zukunft stark von einem erfolgreichen Zusammenwirken der organischen Chemie und der Materialwissenschaft geprägt werden. Insbesondere die supramolekulare Chemie könnte als Verbindung zwischen diesen beiden Forschungsgebieten dienen, da nichtkovalente Wechselwirkungen einen großen Einfluss sowohl auf die Packung der Moleküle im Material als auch auf dessen physikalische Eigenschaften haben. Betrachtet man die hierarchische Strukturbildung in der Natur als Vorbild,^[1] so könnten aus einer begrenzten Zahl einfacher molekularer Bausteine durch hocheffiziente Reaktionen organische Materialien mit komplexen Funktionen hergestellt werden, sofern die nötige Information zur supramolekularen Strukturbildung schon auf molekularer Ebene implementiert ist. Zusätzlich könnte das System durch auf die Molekülstruktur abgestimmte Verarbeitungsmethoden in die gewünschte Struktur aus der Auswahl der vielen energetisch ähnlichen Strukturen gelenkt werden. Allerdings scheint eine solche Methode nur realisierbar, wenn intermolekulare Wechselwirkungen gezielt gewählt werden, um die Strukturbildung in einer möglichst vorhersagbaren Weise zu beeinflussen. Daher ist es unerlässlich, systematisch verschiedene supramolekulare Bausteine zu untersuchen, um eine Vielfalt supramolekularer Methoden zu entwickeln, die in ihrer Breite mit der großen

Zahl an verlässlichen organisch-chemischen Reaktionen vergleichbar ist, welche zum Aufbau komplexer kovalenter Verbindungen genutzt werden. So wurden bisher beispielsweise aromatische Wechselwirkungen^[2] und Wasserstoffbrückenbindungen^[3] zur rationalen oder sogar vorhersagbaren Herstellung supramolekularer Aggregate untersucht. Eine aufschlussreiche Studie wurde vor kurzem von Rybtchinski und Mitarbeitern veröffentlicht, in der die Selbstorganisation von Polyethylenoxid(PEO)-substituierten Perylenbisimiden untersucht wurde, die zusätzlich mit einem Terpyridin-Liganden für Metallkoordination funktionalisiert waren.^[4] Bemerkenswert war, dass die Autoren zugleich amphiphile Eigenschaften, Polymersubstitution, π - π -Wechselwirkungen und Metallkoordination nutzten, um optoelektronisch aktive Materialien mit unterschiedlichen Morphologien aus wenigen supramolekularen Bausteinen herzustellen.

Organisierte Strukturen organischer Farbstoffmoleküle spielen eine zentrale Rolle sowohl bei Elektronentransferprozessen in biologischen Systemen als auch bei der Photovoltaik und anderen organisch-elektronischen Anwendungen, weshalb die Selbstorganisation funktionalisierter Perylenbisimid-Farbstoffe in Lösung in den letzten Jahren eingehend untersucht wurde. Dank ihrer n-Halbleiter-Eigenschaften sind Perylenbisimide eine interessante Verbindungsklasse für die Herstellung von halbleitenden Nanodrähten und anderen nanostrukturierten Materialien.^[5] Eines der wohl komplexesten supramolekularen Systeme wurde von Meijer, Würthner et al. entwickelt. Diese stellten Perylenbisimide her, die durch mehrere komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei chiral substituierten Oligo(phenylen-vinylene) Donor-Akzeptor-Donor-Triaden bilden, welche sich zu nanoskopischen Fibrillen anordnen.^[6] Diese Fibrillen zeigen photoinduzierten Elektronentransfer und können auch als „Doppelkabel“-Nanodrähte aufgefasst werden. Weitere Beispiele umfassen flüssigkristalline Phasen von Perylenbisimiden, die terminal mit sterisch anspruchsvollen Tris(dodecyloxy)phenyl-Einheiten substituiert sind,^[7] Organogele aus verwandten H-verbrückten Derivaten^[8] sowie helicale Fibrillen von Perylenbisimiden, welche die Tris(dodecyloxy)phenyl-Einheiten in der „Bucht-Region“ (1,6,7,12-Positionen) tragen;^[9] diese Fibrillen bildeten stark fluores-

[*] Prof. H. Frauenrath
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
Institute of Materials (IMX)
Laboratory of Macromolecular and Organic Materials (LMOM)
Building MXG 034, Station 12, 1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 44-633-1390
E-Mail: holger.frauenrath@epfl.ch
Homepage: <http://lmom.epfl.ch/>
J. Gebers, D. Rolland
ETH Zürich, Departement Materialwissenschaft
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, HCI H520, 8093 Zürich (Schweiz)

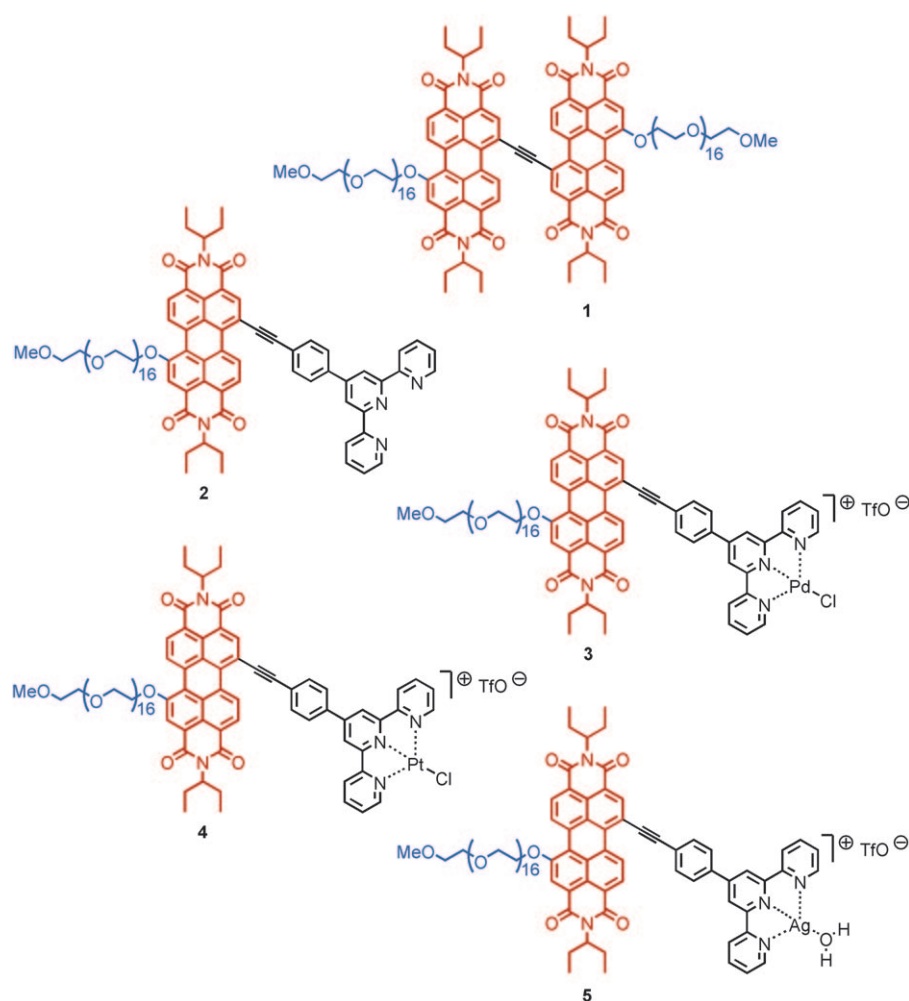
[**] Wir danken für Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie (Chemiefonds-Stipendium für Jan Gebers) und die Materials for the Life Sciences Unit des Swiss Competence Centre for Materials Research and Technology of the ETH Domain. PEO: Polyethylenoxid.

zierende J-Aggregate. Li et al. untersuchten kontrolliert gefaltete Makromoleküle aus Perylenbisimid-funktionalisierten Oligonucleotiden,^[10] während Finlayson et al. Perylenbisimide kovalent mit Polyisocyaniden verknüpften, die als 4₁-helicales Gerüst fungieren.^[11]

Auch die metallorganische Koordinationschemie wurde für die Herstellung supramolekularer Aggregate und Materialien genutzt. Entsprechende Arbeiten umfassen koordinativ gebundene Makrocyclen,^[12] metallorganische Koordinationspolymere,^[13] hierarchisch strukturierte Materialien aus gefalteten Polymeren,^[14] Polyrotaxane^[15] und zweidimensionale Gitter.^[16] Auch Pyridin- und Terpyridin-funktionalisierte Perylenbisimide wurden verwendet, um definierte multichromophore Nanoobjekte und supramolekulare Polymere herzustellen.^[17]

Ein weiteres effizientes Mittel zur Generierung definierter Nanostrukturen ist die Integration von amorphen Polymersegmenten in die zur Selbstorganisation bestimmten monodispersen Einheiten. Auf diese Weise konnten z.B. Oligopeptide oder Oligoaramide in Lösung gebracht werden, die ansonsten aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen unlöslich sind.^[3] Die Polymersegmente erfüllen dabei verschiedene Aufgaben: Sie erhöhen erstens die Löslichkeit in einer Vielzahl chemischer Umgebungen, beugen zweitens der Bildung undefinierter und unlöslicher Aggregate vor und sind schließlich für die Entstehung von definierten, nanoskopischen Aggregaten durch „Frustration“ der Kristallisation der monodispersen Einheiten verantwortlich. Folglich wird die Kristallisationsenthalpie durch die Entropiereduktion ausgeglichen, die durch die notwendige Kettenstreckung der nichtkristallinen Polymersegmente auftritt. Es bildet sich also eine thermodynamische Gleichgewichtsstruktur, die eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung der molekularen Längenskala aufweist.

In der Studie von Rybtchinski et al. wurden die oben genannten supramolekularen Elemente in die Verbindungen **1–5** integriert (Schema 1), mit denen sich ein vielfältiger und anpassungsfähiger Satz von optoelektronisch aktiven Materialien erhalten ließ. Das symmetrische Perylenbisimid-Dimer **1** bildete beispielsweise mehrere Mikrometer lange Fibrillen mit einer Breite weniger Nanometer, die zusätzlich eine selten beobachtete „Perlenketten“-Morphologie (Abbildung 1a) aufweisen. Daraus folgerten die Autoren, dass sich die Farbstoffmoleküle senkrecht zur Fibrillenachse sta-



Schema 1. Perylenbisimide **1–5**, funktionalisiert mit einem hydrophilen PEO-Segment sowie mit einem Terpyridin-Liganden und verschiedenen Übergangsmetallionen, die die Selbstorganisation steuern.

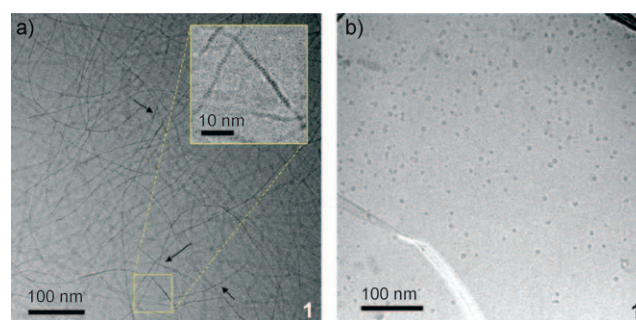


Abbildung 1. a) Cryo-Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen der Fibrillen mit „Perlenketten“-Morphologie, die aus **1** erhalten wurden (nach Reduktion und anschließender Oxidation an Luft); b) Micellen nach Reduktion von **1** zum Anion.

peln. Während die Breite dieser „Perlenketten“-Fibrillen durch die Länge des Chromophors bestimmt ist, wird ihre einheitliche Höhe durch die Polymer-gesteuerte „Frustration“ der Kristallisation bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass Perylenbisimide nach Reduktion als stabile Anionen vorlie-

gen, war es möglich, die Selbstorganisation reversibel zu schalten. Die Reduktion der Fibrillen führt zur Bildung von Micellen (Abbildung 1 b) und wird von einem Farbumschlag von Grün nach Blau und einer Viskositätsreduktion begleitet. Wahrscheinlich werden die ehemals hydrophoben Perylenbisimide durch die Ladung hydrophil, und die elektrostatische Abstoßung führt zur Desaggregation. Dieser Prozess ist reversibel, da sich die ursprünglich beobachteten Fibrillen nach Oxidation an Luft wieder zurückbilden. Somit haben die Autoren ein Stimuli-responsives, supramolekulares Polymer geschaffen, dessen Selbstorganisation und optoelektronische Eigenschaften durch Reduktion und Oxidation selektiv geschaltet werden können.

Um die Bandbreite an supramolekularen Strukturen auf Basis eines einzigen Bausteins zu vergrößern, erweiterten Rybtchinski et al. das PEO-substituierte Perylenbisimid, das als „permanente“ supramolekulare Baueinheit dient, um einen Terpyridin-Liganden, der mit Pd-, Pt- und Ag-Ionen planare Komplexe bildet und so als „manipulierbares“ supramolekulares Motiv fungiert. Interessanterweise wurden im Fall der nichtkomplexierten Verbindung **2** ähnliche „Perlenketten“-Fibrillen (Abbildung 2a) beobachtet wie bei **1**. Durch den hydrophoben Effekt bilden sich hier möglicherweise schwach gebundene Dimere, die sich senkrecht zur Fibrillenachse stapeln.

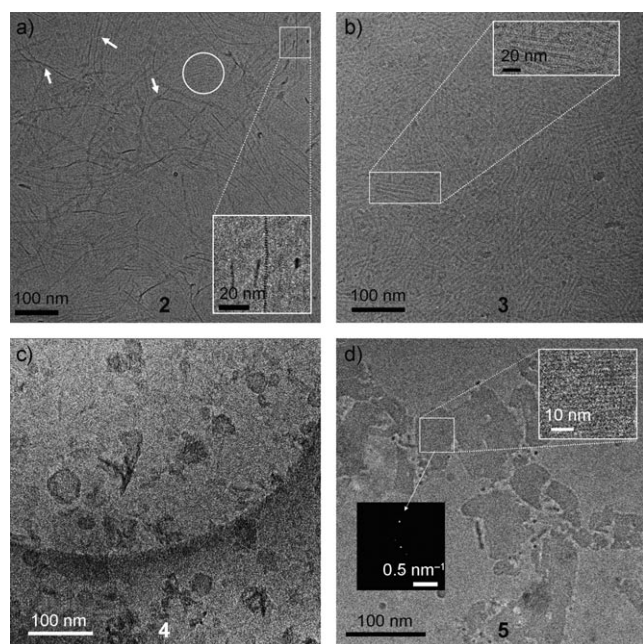


Abbildung 2. Cryo-TEM-Aufnahmen von **2–5** zeigen a) „Perlenketten“-Fibrillen, b) Nanoröhren, c) Vesikel und d) lamellare Plättchen.

Durch die Zugabe von Übergangsmetallsalzen konnte die Selbstorganisation entscheidend beeinflusst werden, sodass für den Pd-Komplex **3** beispielsweise Nanoröhren beobachtet wurden, bei deren Entstehung die Perylenbisimide sich wahrscheinlich in hohle Zylinder stapeln (Abbildung 2b). Auf deren Innenseite befinden sich vermutlich die Pd-Terpyridin-Komplexe und auf ihrer Außenseite die hydrophilen

PEO-Segmente, um die supramolekulare Architektur vor dem hydrophilen Lösungsmittel (THF/Wasser) abzuschirmen. Der isovalente Pt-Komplex **4** hingegen organisiert sich zu bilamellaren Vesikeln mit einem mittleren Durchmesser von ungefähr 30 nm (Abbildung 2c). Auch hier vermuten die Autoren einen ähnlichen Aggregationsmechanismus wie bei **1** und **2**, jedoch mit dem Unterschied, dass die Packung der Perylenbisimide senkrecht zu der Fibrillenachse unendlich erweitert wird, sodass sich anstelle eindimensionaler Fibrillen zu Vesikeln verkrümmte, zweidimensionale Doppelschichten bilden. Zusätzlich konnte durch UV/Vis-Spektroskopie das Auftreten von Pt-Pt-Wechselwirkungen nachgewiesen werden. Der daraus resultierende Enthalpiegewinn reicht anscheinend aus, um die entropiebedingte „Frustration“ der Kristallisation auszugleichen. Die Ag-Verbindung **5** liefert schließlich Plättchen von mehreren Dutzend Nanometern Durchmesser (Abbildung 2d). Aus der Feinstruktur dieser Doppelschichten kann auf einen verwandten Aggregationsmechanismus geschlossen werden. Allerdings treten in diesem Fall Wasserstoffbrückenbindungen zwischen komplexierten Wassermolekülen auf, die eine Erweiterung der supramolekularen Struktur von ein- zu zweidimensionalen Aggregaten ermöglichen. Anders als bei den Pt-Pt-Wechselwirkungen in **4** könnte die gerichtete Natur der Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Versteifung der Doppelschichtstruktur führen und deren Krümmung reduzieren, sodass sich keine Vesikel mehr bilden können.

Zusätzlich konnten die Autoren zeigen, dass die Aggregate **2–4** Energietransfereigenschaften aufweisen, die ähnlich zu denen natürlicher Photosynthesekomplexe sind, was sie zu interessanten Materialien für die Herstellung von künstlichen Lichtsammelkomplexen macht. Insbesondere weist der Pt-Komplex **4** eine gute Deckung des solaren Spektrums auf, während die Selbstorganisation von **1** wahlweise durch Reduktion und Oxidation (an Luft) des Perylenbisimids geschaltet werden kann.

Rybtchinsky und Mitarbeitern ist die Herstellung einer Vielzahl nanostrukturierter Materialien aus einer kleinen Zahl eng verwandter, optoelektronisch aktiver Bausteine gelungen; zudem konnten sie eine rationale Erklärung des molekularen Aufbaus dieser Architekturen liefern. Dies bedeutet zwar nicht, dass die Entstehung von Nanostrukturen nun voraussagbar wäre. Dennoch kann diese Studie immerhin als Wegweiser dienen, wie supramolekulare Prinzipien rational zur Herstellung von geordneten Materialien genutzt werden können. Insbesondere sind die hier verwendeten optoelektronischen Materialien für künftige Photovoltaikanwendungen interessant, da sie durch einfache Methoden in eine Vielzahl verschiedener Überstrukturen verarbeitet werden können.

Eingegangen am 16. Februar 2009

Online veröffentlicht am 19. Mai 2009

[1] R. Lakes, *Nature* **1993**, 361, 511–515.

[2] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210–1250.

- [3] a) E. Jahnke, I. Lieberwirth, N. Severin, J. P. Rabe, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5510–5513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5383–5386; b) E. Jahnke, P. Kreutzkamp, N. Severin, J. P. Rabe, H. Frauenrath, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 409–414; c) H. Frauenrath, E. Jahnke, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2942–2955; d) H. G. Börner, H. Schlaad, *Soft Matter* **2007**, *3*, 394–408; e) H. M. König, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8484–8490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8334–8340.
- [4] a) J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966–14967; b) G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 944–948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 926–930.
- [5] a) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579; b) J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251–1266; c) C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koe-horst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057–11066; d) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [6] A. P. H. J. Schenning, J. van Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252–10253.
- [7] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.
- [8] X.-Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2006**, 3871–3873.
- [9] T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5637–5640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541–5544.
- [10] W. Wang, W. Wan, H.-H. Zhou, S. Niu, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5248–5249.
- [11] C. E. Finlayson, R. H. Friend, M. B. J. Otten, E. Schwartz, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, P. Samorì, V. Palermo, A. Liscio, K. Peneva, K. Müllen, S. Trapani, D. Beljonne, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3947–3955.
- [12] B. H. Northrop, H.-B. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.* **2008**, 5896–5908.
- [13] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016–3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892–2926.
- [14] a) H.-J. Kim, E. L. Min, G. Kim, M.-C. Kim, M. Lee, E. Sim, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3883–3888; b) M. Ikeda, Y. Tanaka, T. Hasegawa, Y. Furusho, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6806–6807.
- [15] K.-M. Park, D. Whang, E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 498–508.
- [16] T. N. Milic, N. C. Dalia, G. Yablon, G. W. Flynn, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2221–2223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2117–2119.
- [17] a) C.-C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9716–9725; b) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894–902.