

J-Aggregate: von ihrer zufälligen Entdeckung bis zum gezielten supramolekularen Aufbau funktioneller Farbstoffmaterialien

Frank Würthner,* Theo E. Kaiser und Chantu R. Saha-Möller

Stichwörter:

Aggregation · Cyanine · Farbstoffe/
Pigmente · Selbstassemblierung ·
Supramolekulare Chemie

Professor Siegfried Hünig
zum 90. Geburtstag gewidmet

75 Jahre J-Aggregate



J-Aggregate sind von Interesse für organische Materialien, die mithilfe supramolekularer Ansätze konzipiert werden. Ihre Entdeckung in den 1930er Jahren war ein Meilenstein der Farbstoffchemie und ein Startpunkt für die supramolekulare Chemie. Die interessanten optischen Eigenschaften von J-Aggregaten (besonders ihre sehr schmalen, im Vergleich zu denen des Monomers rotverschobenen Absorptionsbanden und ihre Fähigkeit zur Delokalisierung und zum Transport von Excitonen) sowie das daraus resultierende Anwendungspotenzial motivierten Wissenschaftler, sich mit J-Aggregaten zu befassen, weshalb bereits zahlreiche Beiträge zu diesem Gebiet veröffentlicht wurden. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über nach supramolekularen Konstruktionsprinzipien hergestellte J-Aggregate verschiedener Farbstoffklassen (darunter Cyanine, Porphyrine, Phthalocyanine und Perylenbisimide) und diskutiert ihre optischen und photophysikalischen Eigenschaften sowie ihre Anwendungsperspektiven. Damit sollte dieser Übersichtsartikel für die supramolekulare und Photochemie wie auch die Materialwissenschaften von Interesse sein.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3437
2. Cyanine	3438
3. Merocyanine und Squaraine	3452
4. Chlorophylle und strukturverwandte makrocyclische Tetrapyrrole	3453
5. Perylenbisimide	3463
6. Zusammenfassung und Ausblick	3467

1. Einleitung

In den 1930er Jahren beobachteten Scheibe et al.^[1] und Jelley^[2] unabhängig von einander das ungewöhnliche Verhalten von Pseudoisocyaninchlorid (PIC-Chlorid, **1**, auch bekannt unter dem Namen 1,1'-Diethyl-2,2'-cyaninchlorid; Abbildung 1) in wässriger Lösung.^[3] Im Vergleich zu Absorptionsspektren dieses Farbstoffes in anderen Lösungsmitteln wie Ethanol lag das Absorptionsmaximum bei einer Konzentration über 10^{-3} M in Wasser zu niedrigerer Energie bei ca. $\tilde{\nu} = 17500 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$) hin verschoben, und bei weiterer Erhöhung der Konzentration (ca. 10^{-2} M) wurde diese Absorptionsbande immer intensiver und schmäler, was eine große Abweichung zum Lambert-Beerschen Gesetz bedeutete (Abbildung 1).^[4] Die Zugabe von Natriumchlorid zur wässrigen Lösung führte zu ähnlichen Veränderungen des Spektrums wie die Erhöhung der Konzentration. Charakteristisch für diese neue Absorptionsbande ist ihre Schmalheit, mit einer Halbwertsbreite (full width at half maximum,

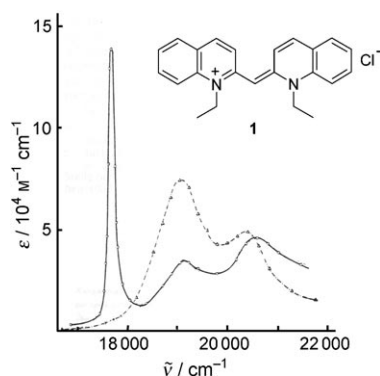


Abbildung 1. Absorptionsspektren von Aggregaten des PIC-Chlorids in Wasser (—) und seines Monomers in Ethanol (-----) sowie die Strukturformel von PIC-Chlorid. Modifiziert nach Lit. [4a].

fwhm) von 200 cm^{-1} und einem sehr hohen Extinktionskoeffizienten ϵ . Zusätzlich wurde eine intensive Fluoreszenz mit nur geringer Stokes-Verschiebung (Maximum bei 575 nm) beobachtet. Schon 1937 beschrieb Scheibe das Verhalten von PIC unter diesen Bedingungen korrekt als Resultat einer Desolvation während der (supramolekularen) Polymerisation der Farbstoffe, wobei sich das Absorptionsspektrum aufgrund der Wechselwirkung mit benachbarten Moleküle verändert (vicinity effect).^[1a-c] Im Unterschied hierzu beobachtete Jelley bei Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln oder von einer 5 M wässrigen Natriumchloridlösung zu einer Lösung von PIC in Ethanol das rasche Abscheiden sowie das Verschwinden der Fluoreszenz mit dem Übergang des Farbstoffes in den kristallinen Zustand. Dies war vermutlich der Grund, warum Jelley die spektralen Veränderungen fälschlicherweise auf die Farbstoffmoleküle und nicht auf deren Aggregate zurückführte.^[2] Sowohl Scheibe als auch Jelley beobachteten eine Reversibilität der spektralen Veränderungen beim Erhitzen und Kühlen der Lösungen, die auf eine Selbstassemblierung von PIC-Farbstoffen hindeuteten.

Heutzutage werden Farbstoffaggregate, die eine schmale, relativ zur jener des Monomers hin zu längeren Wellenlängen (bathochrom) verschobene Absorptionsbande sowie eine nahezu resonante und ebenfalls schmale Fluoreszenzbande aufweisen (sehr geringe Stokes-Verschiebung), üblicherweise nach ihren Entdeckern als Scheibe-Aggregate oder J-Aggregate (J steht für Jelley) bezeichnet.^[5-7] Im Unterschied dazu werden Aggregate, deren Absorptionsbande zu kürzeren

[*] Prof. Dr. F. Würthner, Dr. T. E. Kaiser, Dr. C. R. Saha-Möller
Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie
und
Röntgen Research Center for Complex Material Systems
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-31-84756
E-Mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

(hypsochrom) Wellenlängen relativ zur Monomerenbande hin verschoben liegt, H-Aggregate (H steht für hypsochrom) genannt. Diese zeigen, anders als J-Aggregate, überwiegend eine sehr geringe bis gar keine Fluoreszenz.^[5a] Schon diese grundlegenden, leicht zu beobachtenden spektralen Veränderungen – für viele J-Aggregate beträgt die bathochrome Verschiebung in etwa 100 nm – zeigen deutlich, dass die molekularen Eigenschaften der Bausteine sich deutlich durch die Aggregation verändern. Tiefergehende Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von J-Aggregaten offenbaren, dass die Kopplung molekularer Übergangsdipolmomente hier zu Anregungszuständen führt, die über weite Domänen delokalisiert sind, weshalb die J-Aggregation als archetypisches Phänomen für eine emergente Systemeigenschaft auf der supramolekularen oder Nanometerskala betrachtet werden kann.

Die große Bedeutung von J-Aggregaten wurde mit ihrer Anwendung in der Silberhalogenidphotographie erkannt.^[5j,k] Daraufhin wuchs das wissenschaftliche Interesse an J-Aggregaten stetig, und eine Vielzahl von Cyaninfarbstoffen wurde synthetisiert und intensiv auf ihre optischen und photophysikalischen Eigenschaften sowie Strukturparameter hin untersucht.^[5–7] Im Verlauf der letzten zwei bis drei Jahrzehnte wurden weitere J-Aggregate von anderen Farbstoffen, z. B. von Merocyaninen, Squarainen, synthetischen und semisynthetischen Modellverbindungen natürlicher lichtsammelnder Pigmente (Chlorophylle) sowie von funktionellen Farbstoffen wie Perylenbisimiden, entwickelt. Das Ziel dieses Aufsatzes ist es, einen Überblick über J-Aggregate aus dem Blickwinkel der supramolekularen Chemie zu geben, beginnend mit der zufälligen Entdeckung dieser Aggregate bis hin zum derzeitigen Stand der Forschung, wobei die zielgerichtete Herstellung funktionaler Molekülverbände mit J-Kopplung im Mittelpunkt stehen soll. Unser Aufsatz setzt seinen Schwerpunkt auf das Phänomen der J-Aggregation der oben genannten Farbstoffklassen in Lösung; dementsprechend werden nur einige wenige Beispiele für die Anordnung von Farbstoffen in Kristallen diskutiert, um wichtige Struktur motive zu veranschaulichen, die mit kristallographischer Präzision ermittelt werden konnten. Um den Umfang des Beitrags nicht zu sprengen, können wir weder auf alle Moleküle, für die J-Aggregate beschrieben wurden, noch auf die Vielzahl an Arbeiten, die sich mit der excitonischen J-Kopplung in Farbstoffaggregaten auf Oberflächen und an Grenzflächen

beschäftigen, eingehen. Besonders seien hier die bahnbrechenden Arbeiten von Kuhn und Möbius über Langmuir-Blodgett(LB)-Schichten,^[5b,l] J-Aggregationsphänomene in lyotropen und thermotropen Mesophasen sowie in amorphen π -konjugierten Materialien wie leitenden Polymeren sowie das wichtigste Anwendungsgebiet der J-Aggregate – als lichtempfindliche Sensibilisatoren von Silberhalogeniden bei der Belichtung von photographischen Filmen – erwähnt.^[5j,k]

2. Cyanine

Man kannte Cyanine schon lange vor der Entdeckung von J-Aggregaten durch Scheibe und Jelley. Vermutlich hatte Williams 1856 als erster Chemiker Kontakt mit einem Cyaninfarbstoff, als er ungereinigtes Chinolin mit Alkyljodiden (Alkyl = Ethyl, Amyl) umsetzte und anschließend mit Silberoxid behandelte und dabei eine Verbindung von wunderschönem und intensivem Blau („a blue of great beauty and intensity“) erhielt.^[8] 1860 gab Williams dem brilliantblauen Farbstoff, den er durch Umsetzung von Chinolin mit Amyljodid und anschließende Behandlung mit Base erhielt, den Namen Cyanin (gr. cyanos = blau).^[8b,9] Detaillierte Untersuchungen dieses Cyanins durch Hofmann im Jahr 1862 ergaben, dass dieser Farbstoff sich aus Chinolin und einem seiner Derivate, Lepidin (4-Methylchinolin), zusammensetzte. Dies war wenig verwunderlich, da Williams für die Umsetzung ungereinigtes Chinolin verwendet hatte, das erhebliche Mengen von Lepidin als Verunreinigung enthielt.^[8,10]

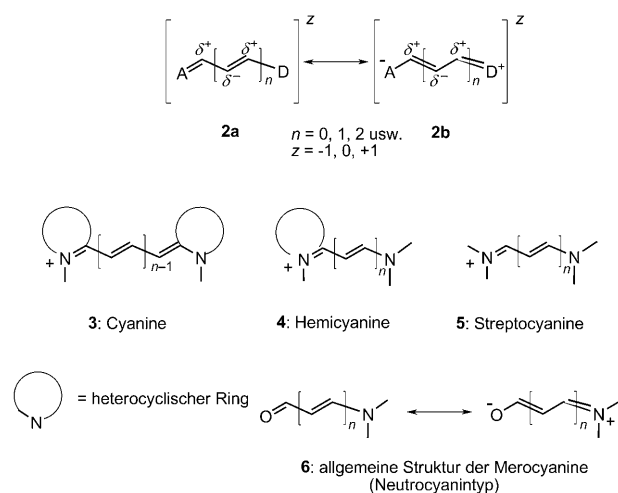
In den folgenden Jahren wurden ähnliche Chromophore mit ausgeprägt blauer Farbe synthetisiert und verwandte Namen wie Cryptocyanin, Isocyanin, Pseudoisocyanin und Pinacyanol für sie eingeführt.^[11] Erst Jahrzehnte später konnte jedoch die Struktur dieser Farbstoffe, einschließlich jener des Cyanins von Williams, gesichert aufgeklärt werden.^[12] Erst dann erkannte man eine entscheidende Gemeinsamkeit all dieser Farbstoffe, nämlich dass sie aus zwei Heterocyclen bestehen, die über eine ungerade Zahl von Methineinheiten $(CH)_n$ (mit $n = 1, 3, 5, \dots$) verbrückt sind. König führte daraufhin 1920 den Begriff der Polymethin-farbstoffe ein und erkannte als erster, dass die Farbe der Chromophore weitgehend durch die Länge der Polymethinkette bestimmt wird.^[12c,13] Die allgemeinen Strukturen von Polymethin-farbstoffen sind in Schema 1 zusammenge-



Frank Würthner, geboren 1964, studierte Chemie an der Universität Stuttgart, wo er unter der Anleitung von F. Effenberger promovierte. Nach einem Postdoktorat am MIT in Cambridge (USA) bei J. Rebek, Jr. folgten zwei Jahre in der Zentralen Forschung der BASF in Ludwigshafen und die Habilitation in organischer Chemie an der Universität Ulm (2001). Seit 2002 ist er Professor am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg. Seine Forschungsinteressen umspannen die Farbstoffchemie, die Synthese nichtkovalent gebundener funktioneller Nanostrukturen und deren Anwendung als organische Materialien für die organische Elektronik und Photovoltaik.



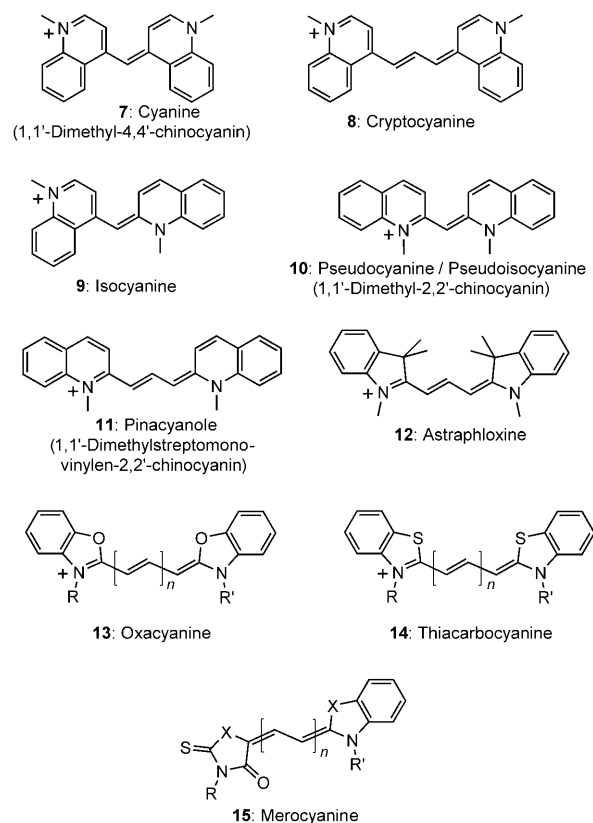
Theo E. Kaiser wurde 1979 in Würzburg geboren. Er studierte Chemie an der Universität Regensburg, wo er 2004 seinen Abschluss als Diplom-Chemiker erhielt. Anschließend fertigte er seine Doktorarbeit in der Gruppe von F. Würthner an der Universität Würzburg an. Nach seiner Promotion im Jahr 2009 erhielt er eine Anstellung als R&D Manager bei Rent a Scientist GmbH (Regensburg).



Schema 1. Allgemeine Strukturen von Polymethinfarbstoffen und ihre Trivialnamen. Die positiven und negativen Partialladungen von Atomen der Polymethinkette im Grundzustand sind entsprechend Lit. [11b] durch δ^+ bzw. δ^- gekennzeichnet (Strukturen **2a,b**). Eine allgemeine Strukturformel von Merocyaninen (**6**), die neutralen Cyaninen entsprechen, ist ebenfalls gezeigt.

stellt.^[11a,b] Die überwiegend aromatischen heterocyclischen Donor(D)- und Akzeptor(A)-Gruppen sind über Polymethinketten unterschiedlicher Länge miteinander verbunden. Der ideale Polymethinzustand lässt sich durch die alternierende π -Elektronendichte (für Struktur **2** in Schema 1 durch Partialladungen verdeutlicht) sowie identische π -Bindungsordnungen entlang der Polymethinkette beschreiben (im Unterschied zum Polyzustand, der sich durch eine gleichmäßige Verteilung der π -Elektronendichte über alle Kohlenstoffatome der Methingruppen und eine alternierende Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen auszeichnet).^[14] Die hohe Oszillatorstärke von Farbstoffen im Polymethinzustand bedingt deren intensive Farbe. Cyanine können als Kationen (kationische Polymethine **3–5**), Anionen (anionische Polymethine, nicht gezeigt), aber auch als Neutralmoleküle (neutrale Polymethine **6**, auch als Merocyanine bekannt) vorliegen. Die alternierende Verteilung der π -Elektronendichte ist unabhängig von der Tatsache, ob das Molekül geladen ist oder nicht.^[15] Eine Auswahl an Polymethinfarb-

stoffen mit ihren Trivialnamen ist in Schema 2 zusammengestellt (dabei ist zu beachten, dass der Substituent am Stickstoffatom variieren kann).^[11a,b] Obwohl der Begriff Polymethinfarbstoffe von der Systematik her die korrektere Bezeichnung wäre, ist der Name Cyaninfarbstoffe^[16] immer noch mehr verbreitet und wird deshalb auch im Rahmen dieses Aufsatzes bevorzugt verwendet.



Schema 2. Grundkörper der Polymethinfarbstoffe **7–15** und ihre Trivialnamen. Die Methylgruppe am Stickstoffatom steht stellvertretend für eine Vielzahl unterschiedlicher Alkylgruppen. Als ein Beispiel für einen Merocyaninfarbstoff ist **15** (ein neutrales Cyanin) im Vergleich zu den kationischen Polymethinen **7–14** dargestellt.

2.1. Aggregatstrukturen von Cyaninen: das Musterbeispiel PIC

Die Aufklärung der Struktur und Morphologie der J-Aggregate von Cyaninen war in den letzten Jahrzehnten ein sehr aktiv bearbeitetes Forschungsfeld. Eines der am intensivsten untersuchten Cyanine ist dabei das Pseudoisocyanin (PIC; siehe Abbildung 1). Dementsprechend haben wir diesen Cyaninfarbstoff als Musterbeispiel gewählt, um zu veranschaulichen, wie sich die Forschung zur Aufklärung der Struktur und Morphologie von J-Aggregaten entwickelt hat. Die Struktur der Aggregate des Farbstoffes PIC wurde zunächst mithilfe von Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Schon 1938 gelang Scheibe und Mitarbeitern die Ausrichtung von Lösungen des PIC-Chlorids in Flüssigkeitsströmungen, woraus sie das Vorliegen ausgedehnter Aggregate ableiteten. Für die Aggregatstruktur wurde vorgeschlagen, dass sich die Farbstoffe wie Münzen in



Chantu R. Saha-Möller, 1955 in Bangladesh geboren, studierte Chemie in Deutschland (Promotion 1986, Universität Hamburg bei W. Walter). Daraufhin folgte ein Postdoktorat bei E. Block (SUNY Albany, USA). Seit 1987 ist er am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg tätig, wo er 2009 zum Akademischen Direktor befördert wurde. Seine Publikationsliste umfasst mehr als 180 Publikationen auf dem Gebiet der organischen Chemie.

einer Geldrolle (coin pile) stapeln und somit die lange Achse der Monomere senkrecht zur Aggregationsrichtung liege.^[17] Scheibe nahm an, dass die Entstehung der Aggregate durch die reversible Bildung von Dimeren eingeleitet würde, die anschließend in höhere Aggregate übergehen, die im Gleichgewicht mit den Dimeren vorliegen.^[4] Scheibe und Mitarbeiter bestimmten darüber hinaus die Länge der Aggregate durch die Fluoreszenzlöschung bei Zugabe des Fluoreszenzlöcher-Moleküls 1,2-Dihydroxybenzol (Pyrocatechol) und fanden heraus, dass in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration ein Fluoreszenzlöcher-Molekül die Fluoreszenz von 10^3 – 10^6 PIC-Molekülen zu löschen vermag.^[18]

Dieser Befund wurde auf das Vorliegen langer, durch reversible Aggregation gebildeter Ketten aus bis zu einer Million PIC-Molekülen zurückgeführt. In diesen Ketten wird die Anregungsenergie an irgendeiner Stelle absorbiert und zu einer beliebigen Position der Kette weitergeleitet, bis sie auf ein Fluoreszenzlöcher-Molekül trifft. Scheibe und Mitarbeiter erkannten, dass demzufolge ein Energietransfer entlang der Aggregate über Tausende von Farbstoffmolekülen hinweg möglich sein sollte.^[18] Eine weitere Schlussfolgerung war, dass die Erhöhung der Farbstoffkonzentration zu einer Verlängerung der Aggregate führt, da weniger Fluoreszenzlöcher-Moleküle benötigt wurden, um die Fluoreszenz höher konzentrierter Lösungen zu löschen. Diese von Scheibe entdeckte, effiziente Fluoreszenzlöschung von J-Aggregaten des Cyanins PIC wurde später nicht nur bei anderen Aggregaten verschiedenster Farbstoffe, sondern auch bei konjugierten Polymeren beobachtet und als „Superquenching“ bezeichnet.^[19a–d,20]

Scheibe und Kandler zeigten durch polarisationsabhängige Messungen an strömungsorientierten Proben, dass die schmale Absorptionsbande von J-Aggregaten des Cyanins PIC bei 572 nm parallel zur Achse der Aggregate polarisiert ist.^[17a] Daraus folgerte Förster 1946, dass die Monomere nicht, wie zunächst angenommen, mit ihrer langen Achse senkrecht zur Aggregatrachse ausgerichtet sein können, sondern eher parallel (schräg) zu dieser orientiert sein müssten.^[21] Ferner schlug Förster vor, dass die Monomere helikal verdreht bezüglich der Aggregatachse vorliegen, was zu einer Anordnung mit optischer Aktivität führen würde (Abbildung 2).

1964 beobachtete Mason einen Circular dichroismus (CD) nach Zugabe einer konzentrierten Lösung von PIC-Chlorid in Ethanol zu wässriger (+)-Tartratlösung (Abbildung 3).^[22]

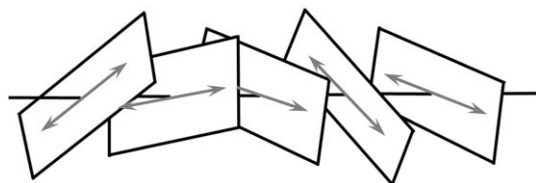


Abbildung 2. Aggregatmodell für PIC nach Förster.^[21] Die Drehung der molekularen Ebenen bezüglich der Achse des Aggregates sowie die helikale Anordnung der Moleküle wird veranschaulicht. Die grauen Doppelpfeile symbolisieren hierbei die Achse des Vektors des Übergangsdipolmomentes. Modifiziert nach Lit. [21].

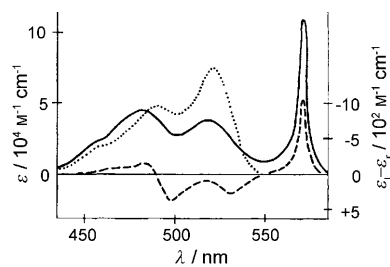


Abbildung 3. Absorptionsspektren (linke Achsenbeschriftung) von PIC-Chlorid in Ethanol (Monomer:) und in wässriger Lösung (Aggregat: —) sowie Circular dichroismus (CD-Spektrum: -----) der Aggregate in wässriger Dikalium-(+)-tartrat-Lösung. Wiedergabe aus Lit. [22] mit Genehmigung. Copyright (1964) The Royal Society of Chemistry.

Scheibe und Mitarbeitern zufolge entsteht dieser CD-Effekt durch den engen Kontakt zwischen den kationischen Aggregaten und den optisch aktiven Tatratanionen, wodurch eine leichte Verformung des Farbstoffaggregates erfolgt.^[23]

Röntgenstrukturanalysen von Kristallen verschiedener Cyanine deckten auf, dass die Chromophore nicht planar vorliegen, wie anfangs von Scheibe und Mitarbeitern vermutet. Die beiden Chinolinringe der Cyanine sind vielmehr um einen Winkel von 50° gegeneinander verdreht.^[7b,24] Diese Beobachtungen führten zu einer neuen Erklärung für die optische Aktivität der Cyanin-J-Aggregate, derzufolge der CD-Effekt auf die Verdrehung der Monomere zurückzuführen ist.^[7b,c] Laut Scheibe und Mitarbeitern führt die enge Anbindung von Tartratgegenionen an das polykationische PIC-Aggregat zu diastereomeren Komplexen, in denen ein PIC-Atropisomer bevorzugt wird. Die vorgeschlagene Struktur dieses Aggregatmodells ist in Abbildung 4 dargestellt.^[7b] In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Beschaffenheit des Gegenions ebenfalls die Struktur und Stabilität der Aggregate beeinflusst.^[7b,25] So nimmt die Stabilität in folgender Reihe ab: $\text{SO}_4^- > \text{Cl}^- \approx \text{F}^- \gg \text{Br}^-$. Diese Reihenfolge entspricht recht genau der so genannten Hofmeister-Reihe, sodass es verlockend ist, die Stabilität der J-Aggregate von PIC in Abhängigkeit vom Gegenion mit dem Hofmeister-Effekt zu erklären.^[26]

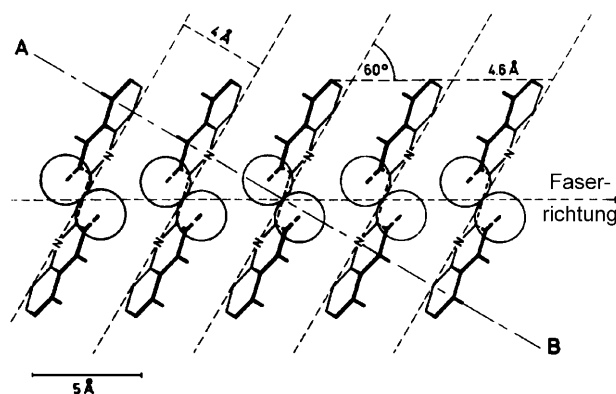


Abbildung 4. Aggregatmodell für PIC nach Scheibe und Mitarbeitern,^[7b] aufgestellt unter der Annahme, dass die Monomere in Aggregaten in Lösung eine ähnliche Konformation wie im Kristall einnehmen. Wiedergabe aus Lit. [7b] mit Genehmigung. Copyright (1970) Elsevier Science Ltd.

Zu erwähnen ist jedoch, dass das in Abbildung 4 gezeigte Modell nicht mit der Excitonentheorie von Kasha vereinbar ist,^[27,28] welche die Kopplung von Übergangsdipolmomenten von Chromophoren im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung in Abhängigkeit ihrer geometrischen Anordnung beschreibt (Abbildung 5). Nach dieser Theorie müssten die Farbstoff-

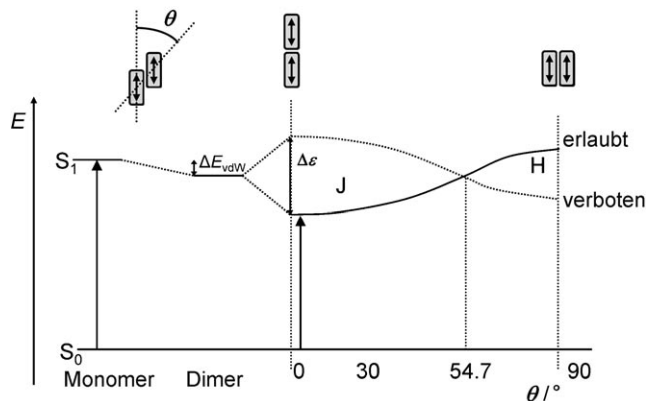


Abbildung 5. Schematisches Energiediagramm für aggregierte Dimere mit koplanarer Orientierung der Übergangsdipolmomente. Die Geometrie und der Verschiebungswinkel θ sind darüber illustriert. Dabei ist zu beachten, dass die optische Anregung parallel orientierter Dimere vom Grundzustand in Abhängigkeit von θ nur in einen der beiden excitonischen Zustände erfolgen kann. Für $\theta < 54.7^\circ$ ist der Übergang zum tiefer liegenden Zustand erlaubt (was zu einer bathochrom verschobenen J-Bande führt), wogegen für $\theta > 54.7^\circ$ der Übergang zum höher liegenden Zustand erlaubt ist (was zu einer hypsochrom verschobenen H-Bande führt). ΔE_{vdw} = Unterschied der Van-der-Waals-Wechselwirkung in Grund- und angeregten Zustand.

moleküle wesentlich mehr gegeneinander verschoben sein, um bathochrom verschobene Absorptionsbanden des J-Typs zu erhalten. Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass das Modell von Kasha die spektralen Verschiebungen in Farbstoffaggregaten zwar in sehr eingängiger Weise zu erklären vermag, dass es jedoch einige offensichtliche Einschränkungen aufweist, die in einer Vielzahl von Publikationen erörtert wurden.^[7a,29] Eines der Defizite besteht darin, dass dieses Modell wohl die energetische Verschiebung überschätzt.^[29]

1970 beobachtete Cooper eine Aufspaltung der J-Bande bei temperaturabhängigen Absorptionsmessungen einer Lösung von PIC-Bromid bei Temperaturen unterhalb 253 K (Abbildung 6).^[30] Die zwei gefundenen, äußerst schmalen Banden mit annähernd gleicher Intensität entsprachen eher dem Linienspektren von Molekülen in der Gasphase als den typischen breiteren Absorptionsbanden in Lösung. Ihre Aufspaltung beträgt gerade einmal 151 cm^{-1} , und die Halbwertsbreite beider Banden liegt bei ungefähr 50 cm^{-1} bei 77 K und 30 cm^{-1} bei 4 K. Die Anregung der J-Bande bei verschiedenen Wellenlängen hatte eine unterschiedliche Intensität der Fluoreszenz der beiden aufgespaltenen J-Banden zur Folge (Abbildung 6b). Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Fluoreszenz aus zwei verschiedenen elektronischen Übergängen stammt, die auf zwei geometrisch

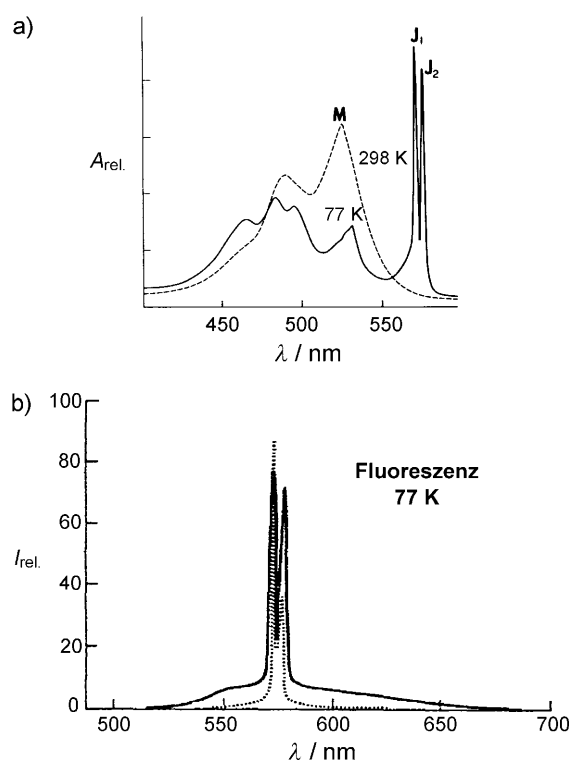


Abbildung 6. a) Absorptions- und b) Fluoreszenzspektren einer Lösung von PIC-Bromid ($c = 4 \times 10^{-3}\text{ M}$ in einer 1:1-Mischung aus Ethylenglycol und Wasser) bei 298 und 77 K (wie angezeigt); M = Monomer. In (b) werden die Emissionsspektren nach Anregung bei 498 nm (—) und 565 nm (----) verdeutlicht. (a) und (b) wurden nach Lit. [5a] bzw. [30] modifiziert.

unterschiedliche Konformationen des J-Aggregates zurückzuführen sind.

Wie schon von Bird et al. ausgeführt, lässt sich keine exakte Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und berechneten spektralen Verschiebungen nach der Excitonentheorie von Kasha erzielen. Während Bird und Mitarbeiter eine Verfeinerung durch Störungsrechnung höherer Ordnung vorschlugen,^[31] bevorzugten Kuhn und Mitarbeiter eine Störungsrechnung erster Ordnung und sahen die Ursache für das Versagen der Excitonentheorie von Kasha in der Punkt-Dipol-Näherung.^[7a,32] Basierend auf einem erweiterten Dipolmodell konnten die Autoren in der Tat zeigen, dass die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufwiesen. Unter Einbeziehung sterischer Gesichtspunkte schlugen Kuhn et al. eine Mauerwerkanordnung (brickwork) von PIC in J-Aggregaten vor (Abbildung 7a), in der sowohl eine dichte Packung mit einer Kopplung des J-Typs als auch eine parallele Ausrichtung der langen Achse der Monomere entlang der langen Achse der Aggregate realisiert wird. Das zweite Merkmal steht im Gegensatz zu den vorher postulierten leiter- (ladder) oder treppenartigen (staircase) Anordnungen (Abbildung 7b,c), ist aber mit den experimentellen Befunden in Einklang.^[17a,21]

Das von Kuhn et al. vorgeschlagene Backsteinmodell veranlasste Scheibe und Mitarbeiter, ihr ursprüngliches Modell, dargestellt in Abbildung 4, zu überdenken.^[7b] Daltrozzo, Scheibe und Mitarbeiter schlugen daraufhin verdrillte

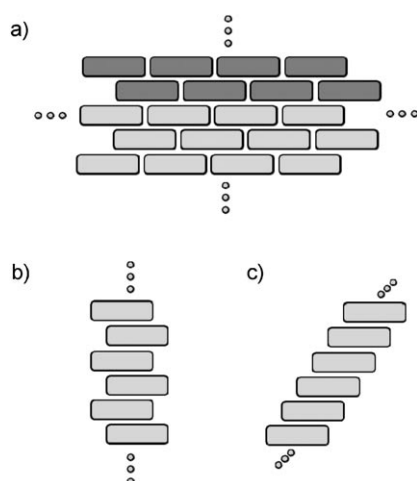


Abbildung 7. Mögliche Anordnungen von Farbstoffmolekülen in J-Aggregaten. a) Mauerwerk- (brickwork), b) Leiter- (ladder) und c) Treppenanordnung (staircase). Die wahrscheinlichste Packung der Monomere zu J-Aggregaten von PIC nach Kuhn und Bücher ist in (a) gezeigt.^[32] Jedes Rechteck steht hierbei stellvertretend für die Kontur eines PIC-Kations. Ein Doppelstrang der Backsteinanordnung ist durch dunkelgraue Rechtecke hervorgehoben.

Doppelstrangstrukturen für PIC-Aggregate entsprechend Abbildung 8 vor, die zwei mögliche optisch aktive – (a2), (b2) – und zwei optisch inaktive – (a1), (b1) – Aggregatstrukturen enthalten.^[7c] Bemerkenswerterweise entspricht dieses Modell einem Ausschnitt des Mauerwerkmodells (Abbildung 7a, dunkelgrau), berücksichtigt aber außerdem die sterischen Besonderheiten der verdrehten PIC-Chromophore (Abbildung 8).

Außer dem verfeinerten Strukturmodell wurde von Daltrozzi, Scheibe et al. auch ein zweistufiger Mechanismus für den Aggregationsprozess von PIC basierend auf konzentrations- und temperaturabhängigen Untersuchungen der Absorption vorgeschlagen: Im ersten Schritt wird ein Keim gebildet, der bis zu einer Zahl von sieben aggregierten Mono-

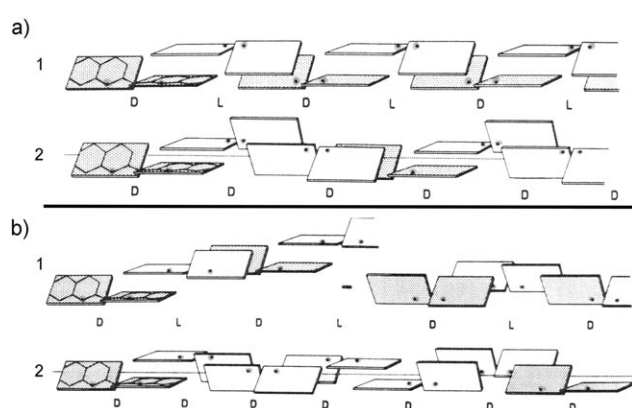


Abbildung 8. Strukturmodelle von J-Aggregaten von PIC nach Daltrozzi, Scheibe et al., in denen die Stickstoffatome der Chinolinringe auf gegenüberliegenden (a) oder gleichen Seiten (b) liegen können.^[7c] Die schwarzen Punkte symbolisieren Stickstoffatome. Die Strukturen (a1) und (b1) bilden optisch inaktive, (a2) und (b2) optisch aktive Anordnungen. Modifiziert nach Lit. [7c].

meren energetisch ungünstig gegenüber dem Monomer und höheren Aggregaten ist. Im zweiten Schritt, der Wachstumsphase, vergrößern sich die Aggregate schnell mit zunehmender Konzentration, wobei die Gesamtzahl unabhängiger Aggregate konstant bleibt.^[7c] CD-Messungen von Lösungen von PIC, die unterschiedliche Mengen an (+)-Tartrat enthielten, zeigten optische Aktivität an, wie bereits von Mason in 1964 gezeigt worden war,^[22] und machen somit eine helikale Anordnung der Aggregate wahrscheinlich. Die Helizität wird von den optisch aktiven Tatratanionen induziert und resultiert aus der Verdrehung der Chinolinringe um einen Winkel von etwa 50° zueinander innerhalb eines Monomers.

Mehr als ein Jahrzehnt später schlug Nolte weitere Modelle für die Aggregate von PIC vor.^[33] Zu dieser Zeit, als die Strukturanordnung der Farbstoffe im Aggregat Anlass unzähliger Debatten war, verglichen Marchetti et al. die optischen Spektren der PIC-Aggregate in Lösung mit denen ihrer Kristalle. Da sich die Spektren sehr ähnelten, schlossen die Forscher daraus, dass die Aggregate der Farbstoffe sehr wahrscheinlich Mikrokristallite sind, deren J-Banden von optischen Übergängen im Kristall herrühren (so genannte Davydov-Aufspaltung).^[34,35]

1993 untersuchten Kobayashi und Mitarbeiter hoch orientierte J-Aggregate von PIC in gestreckten Polymerfilmen.^[36] Der Lineardichroismus orientierter J-Aggregate bestätigte, dass die J-Bande im Wesentlichen entlang der Orientierungsrichtung polarisiert ist. Auf Basis der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der orientierten J-Aggregate stellten Kobayashi und Misawa ein Modell auf, das aus einem hierarchisch strukturierten Material aus Mesoaggregaten und Makroaggregaten besteht.^[37] Erstere sind dadurch charakterisiert, dass kohärente Anregungszustände über das gesamte Aggregat vorliegen, während letztere ein inhomogenes Ensemble von Mesoaggregaten darstellen (für Details siehe Lit. [37]).

1996 wurden mehrere Arbeiten über die Charakterisierung von hoch konzentrierten PIC-Lösungen mit hoher Viskosität veröffentlicht. Mit Polarisationsmikroskopie beobachteten Stegemeyer und Stöckel bei moderater Kühlung (0–20°C) und einer Konzentration des Farbstoffes von über 0.2 Gew.-% (ca. 6×10^{-3} M) eine optische Textur, die charakteristisch für eine nematische Mesophase ist.^[38] Diese Entdeckung stützt das von Daltrozzi et al. vorgeschlagene Doppelstrangmodell für PIC-Aggregate.^[7c] Rheologische Untersuchungen wässriger Lösungen des PIC-Chlorids bei 25°C von Rehage et al. offenbarten eine drastische Erhöhung der Viskosität ab einer Konzentration von 1×10^{-2} M und eine permanente Doppelbrechung bei über 2×10^{-2} M.^[39] Polarisationsmikroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigten, dass die Textur der flüssigkristallinen Phase von PIC einige Gemeinsamkeiten zu den von Stegemeyer beobachteten nematischen Stäbchenphasen aufweist.^[38] Die beobachteten Malteserkreuze waren jedoch nicht in Einklang mit nematischen Stäbchenphasen. Rehage et al. schlossen daraus, dass die beobachtete Textur charakteristisch für eine smektische C-Phase sei, die aus kristallinen smektischen Schichten von Monomeren in verwinkelten Positionen besteht, wie sie in thermotropen Systemen gefunden wurden. Damit scheinen diese viskoelastischen Farbstofflösungen bevorzugt stäbchen-

oder röhrenförmige Aggregate innerhalb einer supramolekularen Netzwerkstruktur zu bilden, die beachtliche Elastizitätseigenschaften aufweisen können.

Im Jahr 2000 konnten von Berlepsch et al. erstmals die stäbchenförmige Morphologie des dicht gepackten Netzwerkes aus J-Aggregaten von PIC-Chlorid mit Tieftemperatur-Transmissionselektronenmikroskopie (cryo-TEM) direkt sichtbar machen.^[7f] Für eine 12.5×10^{-3} M wässrige Lösung des Farbstoffes wurde eine mittlere Aggregatlänge von mindestens 350 nm bestimmt, die in etwa 3000 Molekülen innerhalb eines Aggregates entspricht. Als Abschätzung für den Durchmesser der Stäbchen ergab sich ein Wert von ca. 2.3 nm. Der Abstand angrenzender Stäbchen verkleinerte sich mit steigender Konzentration, was eine dichtere Packung zur Folge hatte. Aufgrund der Beobachtung von hoch geordneten Linienmustern im cryo-TEM-Bild nahmen von Berlepsch und Mitarbeiter an, dass diese Strukturen auf nanometergroße PIC-Kristalle zurückzuführen seien. Ein Vergleich der Elektronenbeugungsmuster der Stäbchen mit den Mustern der Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigte die Annahme, dass ein zweiphasiger Zustand vorliegt, in dem J-Aggregate und Nanokristalle koexistieren. Durch diese Methoden konnten jedoch keine experimentellen Daten erhalten werden, die einen Einblick in die innere Struktur der J-Aggregate geben. Da sich die J-Aggregate bei höheren Konzentrationen (12.5×10^{-3} M) sehr dicht zusammenlagern, konnten keine isolierten J-Aggregate unter diesen Bedingungen untersucht werden. Daher führten von Berlepsch et al. weitere Untersuchungen mit cryo-TEM mit Lösungen von PIC-Chlorid bei einer Konzentration im Bereich von 2.5×10^{-4} – 6.1×10^{-4} M in 200 mM NaCl-Lösung durch, mit denen sie die Bildung einer Netzwerküberstruktur aus isolierten Fasern und komplexen Faserbündeln bestätigen konnten.^[7g] Durch Verdünnen dieser Lösungen konnten die Forscher mehrere isolierte faserartige J-Aggregate sichtbar machen und einen Durchmesser von 2.3 nm sowie Längen im Bereich mehrerer hundert Nanometer und eine hohe Steifigkeit bestimmen. Dagegen konnte kein konzentrationsabhängiges Wachstum der J-Aggregate, insbesondere keine Vergrößerung der Länge der Aggregate, bei höheren Konzentrationen beobachtet werden. Hieraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass das plötzliche Auftreten der J-Bande in einem sehr engen Konzentrationsbereich von 2.5×10^{-4} – 6×10^{-4} M eher auf die Erhöhung der Konzentration an Aggregaten als auf ihre Verlängerung zurückzuführen ist.^[7g] Untersuchungen der Aggregation von PIC-Chlorid in wässriger NaCl-Lösung von Huber und Mitarbeitern mit zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung bestätigten die cryo-TEM-Befunde der Gruppe um von Berlepsch.^[40]

Dichroitische Absorptionsspektren der Aggregatlösung im Bereich der J-Bande wiesen große Ähnlichkeit zu den Spektren von Einkristallen von PIC auf, wie sie aus polarisierten Reflexionsspektren berechnet wurden.^[41] Daher wurde vermutet, dass aneinandergrenzende Chromophore in J-Aggregaten in Lösung eine ähnliche Anordnung wie im Einkristall aufweisen müssten, und dementsprechend wurde ein Strukturmodell entworfen,^[7f] das dem Modell von Dalozzo, Scheibe und Mitarbeitern sehr ähnelt.^[7c] Das Modell nach von Berlepsch et al. geht von quasi eindimensionalen,

fadenförmigen Aggregatsträngen aus, die aus zwei Monomeren pro Elementarzelle aufgebaut sind. Hierbei haben die Chinolinringe benachbarter Chromophore eine sandwichartige Anordnung, jedoch weisen die Monomere eine große Verschiebung zueinander auf (Abbildung 9 a,b).^[7f,41] Um dem Durchmesser von 2.3 nm Rechnung zu tragen, wurde vorgeschlagen, dass sich die Stäbchen aus sechs einzelnen, fadenförmigen Strängen zusammensetzen (Abbildung 9 c,d).

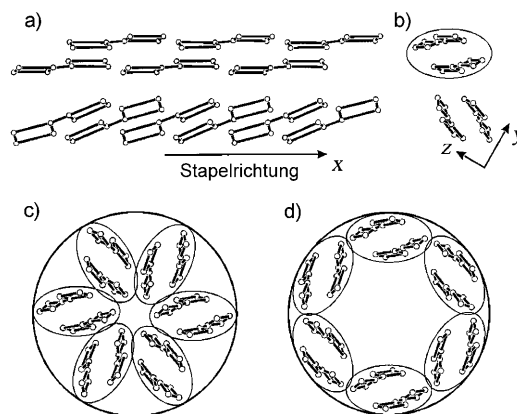


Abbildung 9. Strukturmodell der fadenförmig angeordneten PIC-Moleküle nach von Berlepsch et al.^[7f] Dieses Modell (a,b) wurde von der Packung der Moleküle in Einkristallen abgeleitet. Aneinandergrenzende Moleküle bilden einzelne Stränge, die sich entlang der langen x-Achse des Kristalls erstrecken. Zwei solcher Stränge mit gegenläufiger Orientierung der Moleküle bilden einen Doppelstrang in einer Fischgrätenanordnung (a,b). Unter der Annahme einer gleichen Dichte wie im Einkristall ergibt sich für das Volumen eines zylindrischen Partikels ein Durchmesser von 2.3 nm, wenn sich ungefähr sechs Stränge zusammenlegen. Zwei hoch symmetrische Anordnungen sind in (c,d) dargestellt, wobei (d) einem hohlen Kamin aus Backsteinen gleicht. Wiedergabe aus Lit. [7f] mit Genehmigung. Copyright (2000) American Chemical Society.

Betrachtet man die Publikationen des vergangenen Jahrzehnts, so setzt sich die Debatte über die „wahre“ Struktur der Aggregate von PIC fort. 2001 und 2002 kombinierten Tani und Mitarbeiter polarisierte Reflexionsspektroskopie (polarized reflection micro-spectroscopy) mit simultaner rasterkraftmikroskopischer Analyse (atomic force microscopy, AFM), um die absolute Orientierung der excitonischen Übergangsdipolmomente der J-Aggregate von PIC ortsaufgelöst zu bestimmen.^[42] Diese Untersuchungen zeigten eine große Varianz von paralleler bis hin zu senkrechter Ausrichtung der optischen Achse in Relation zur langen Achse der Fasern, sodass ein neues Strukturmodell entwickelt werden müsste, um die beobachteten Phänomene zu erklären.

Bei der Suche nach der Aggregatstruktur von PIC wurde auch die Kohärenzlänge des Excitons aus gekoppelten Monomeren innerhalb eines Aggregats bestimmt und manchmal mit der Länge der Aggregate, d.h. der Zahl der sie aufbauenden Monomere, verwechselt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle spektroskopischen Untersuchungen nur die virtuelle Größe der Delokalisierung eines Excitons bestimmen, was lediglich der unteren Grenze der physikalischen Länge der Aggregate entspricht. Die einfachsten spektroskopischen Ansätze wenden das Massenwirkungsge-

setz an, wobei die Auftragung von $\lg c_m$ gegen $\lg(n c_{\text{agg}})$ einen linearen Zusammenhang mit der Steigung n zeigt; c_m und c_{agg} sind dabei die Konzentrationen der als Monomer bzw. im Aggregat vorliegenden Moleküle, und n ist die Aggregationszahl. Mit dieser Methode ließ sich ein sehr kleiner Wert für n für PIC-Aggregate abschätzen, was anfänglich als die Zahl an Molekülen angesehen wurde, aus der sich ein Aggregat aufbaut.^[5a] Doch schon die Untersuchungen der Viskosität^[4] und der Löschung der Fluoreszenz^[18] von Aggregaten von PIC durch Scheibe et al. in den 1930er Jahren stellten klar, dass wesentlich längere Aggregate in Lösung vorliegen müssen. McKay und Hillson waren nach Bestimmung der Diffusionskonstanten mithilfe polarographischer Methoden davon überzeugt, dass PIC-Aggregate aus Hunderten sich wiederholender Einheiten aufgebaut sind.^[43] Außerdem können J-Aggregate von PIC und verwandten Farbstoffen durch Zentrifugation konzentriert werden, sodass sie sich wie hochmolekulare Spezies in kolloidalen Dimensionen verhalten. Dies lässt darauf schließen, dass die Aggregationszahl n nicht mit der physikalischen Größe des Aggregats korreliert, sondern mit der Zahl an Molekülen im Aggregat, die gleichzeitig spektral angeregt werden können. Somit bilden nur wenige Moleküle die spektroskopische Elementarzelle in einem J-Aggregat, was sich mit der Vorstellung der Doppelstränge in Mauerwerkordnung nach Kuhn und Mitarbeiter deckt (Abbildung 7a).^[32,44]

Auf Basis spektroskopischer Untersuchungen (insbesondere der Linienbreite der J-Bande) und theoretischer Modelle schlug Knapp als Kohärenzlänge des Excitons eine Einheit von mindestens 60 Monomeren in J-Aggregaten von PIC vor.^[45] Sundström et al. untersuchten die Auslöschung von Excitonen (exciton annihilation) und entdeckten, dass ein Exciton über eine Zahl von bis zu 10^4 Molekülen in PIC-Aggregaten wandern kann.^[7e] Durch eine Vielzahl nichtlinearer optischer Methoden in Verbindung mit numerischen Rechnungen sowie unter der Annahme, dass sich die J-Aggregate von PIC als eindimensionale Frenkel-Excitonen beschreiben lassen, (wobei auch eine statistische Unordnung der Molekülanordnung zugelassen wurde) schlossen Wiersma und Mitarbeiter, dass die Excitonen in PIC-Aggregaten über ungefähr 100 Moleküle delokalisiert sind und eine enorme Oszillatorstärke aufweisen.^[46] Eine ähnlich große kohärente Domäne von ca. 70 Molekülen (Delokalisierung des Excitons) wurde durch Pump-Probe-Experimente für PIC-Aggregate bei 1.7 K beobachtet.^[47,48]

Erst in den letzten Jahren wurden Methoden verfügbar, um einzelne Aggregate zu untersuchen. Higgins und Barbara wendeten erstmals Techniken zur Nahfeldabbildung auf J-Aggregate von PIC an, die durch Polyelektrolyte gebunden waren.^[49] Die langen, stäbchenförmigen Aggregate mit einer ungefähren Länge von einigen Mikrometern wurden mithilfe von Licht gebleicht und zeigten als obere Grenze für die Excitonmigration eine Distanz von 50 nm. Einige Jahre später konnten Kobayashi und Fukutake bei der Untersuchung von J-Aggregaten von PIC mithilfe optischer Rasternahfeldmikroskopie (scanning near-field optical microscopy, SNOM) zeigen, dass die mittlere Größe der Aggregate 30 ± 5 Moleküle beträgt und die Domäne der Kohärenz ebenso bei ungefähr 30 Molekülen liegt,^[50] was sich mit den Werten aus

früheren Publikationen deckt. 2007 führten Tani et al. SNOM-Experimente nach verbesserter Probenbereitung von J-Aggregatstäbchen von PIC in einer Dünnschichtmatrix durch, wobei sie zusätzlich die Optik des Mikroskops modifizierten.^[51] Auf Basis ihrer neuen Befunde sahen die Autoren eine zick-zack-artige Anordnung der Moleküle als ein geeignetes Modell für J-Aggregate von PIC an. Einzelne J-Aggregate von Cyaninen wurden nicht nur wie oben aufgeführt durch optische Abbildung untersucht, sondern auch durch Einzelmolekülspektroskopie. Köhler und Mitarbeiter untersuchten Aggregate von *amphi*-PIC (1-Methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanin) bei tiefer Temperatur (1.5 K) mit Einzelmolekülspektroskopie und erhielten hoch aufgelöste Fluoreszenzanregungsspektren einzelner J-Aggregate.^[52]

Katoh und Mitarbeiter untersuchten 2008 den Entstehungsprozess von J-Aggregaten von PIC über die Fluoreszenzdetektion einzelner Aggregate in strömender Lösung.^[53] Sie beobachteten ein gleichbleibendes Signal für die Fluoreszenz einer großen Zahl von Mesoaggregaten, die sich aus 20–100 PIC-Molekülen zusammensetzen, sowie ein gepulstes Signal einzelner Makroaggregate mit einer Stäbchenform, einer Länge von einigen Mikrometern und einem Durchmesser von 2–3 nm. Diese Befunde decken sich mit den zuvor durch cryo-TEM erhaltenen.^[7f,g] Katoh und Mitarbeiter schlossen daraus, dass sich die Bildung der J-Aggregate von PIC als Anlagerung von Mesoaggregaten in Lösung verstehen lässt. Darüber hinaus scheinen sich die Keime der Makroaggregate während des Aufbaus ständig zu erneuern.

Wie die obigen Ausführungen zeigen, wurde die Struktur von Aggregaten von PIC oft kontrovers diskutiert, und verschiedenste Strukturmodelle für J-Aggregate wurden entwickelt. Es ist bemerkenswert, dass die frühen Beobachtungen unter Einsatz einfacher Techniken und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen immer noch gültig sind. Unbestritten organisieren sich Aggregate von PIC in wässriger Lösung zu ausgedehnten supramolekularen Polymeren^[54] mit beeindruckenden funktionellen Eigenschaften, darunter die Migration von Excitonen über makroskopische Dimensionen. Bemerkenswerterweise können jedoch weder die heute verfügbaren, hoch spezialisierten NMR-Spektroskopie- noch die vielfältigen Elektronenmikroskopietechniken eine zuverlässige Aussage über die Strukturdetails der Molekülpackung in diesen Aggregaten liefern, sodass die gewünschten Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaft immer noch als ungeklärt anzusehen sind.

Unserer Meinung nach ist es sehr wahrscheinlich, dass nicht nur die Größe der PIC-Aggregate, sondern auch ihre Struktur stark von den experimentellen Bedingungen abhängt und dass die spektroskopischen Techniken empfindlich auf die kleinsten Veränderungen der Aggregatstruktur reagieren. Konzentrationsabhängige Untersuchungen verdünnter Lösungen zeigten Gleichgewichte zwischen H-Aggregaten (was Dimeren zugeschrieben wurde) und J-Aggregaten (was auf ausgedehnte Ketten aus Doppelsträngen zurückgeführt wurde; Abbildung 8). In höher konzentrierten Lösungen vermögen diese Ketten aus Doppelsträngen miteinander in Kontakt zu treten und größere nanometergroße Fasern zu bilden (Abbildung 9). Unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke usw.)

sollte allerdings eine Reorganisation einzelner Moleküle möglich sein, sodass sie dann auch andere Anordnungen einnehmen können (z. B. Mauerwerk; Abbildung 7 a).

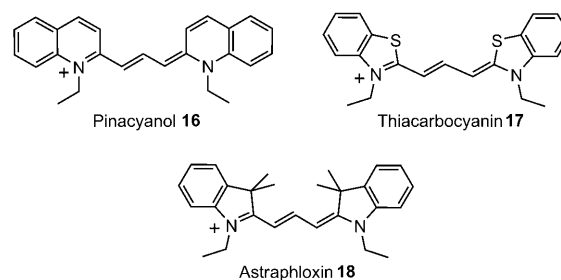
In diesem Zusammenhang sollte man sich verdeutlichen, dass die nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen PIC-Molekülen hauptsächlich von Van-der-Waals-Kräften bestimmt werden. Diese Kräfte sind wegen der hohen Polarisierbarkeit der Cyanine ausreichend stark, um die Selbstassemblierung zu ermöglichen, sind andererseits aber wenig directional.^[14] Somit kann der hydrophobe Effekt in wässriger Lösung von PIC-Aggregaten die Packung der Moleküle stark und unterschiedlich auf den verschiedenen Hierarchieebenen determinieren. Darüber hinaus müssen aus elektrostatischen Gründen die Gegenionen der PIC-Moleküle in größere Strukturen mit eingebettet werden, was die Anordnung der Moleküle im Aggregat sicherlich beeinflusst. In Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen der Aggregate kann man sich außerdem das Entstehen kinetischer Produkte, d. h. metastabiler Aggregate, die sich unter den experimentellen Bedingungen nicht mehr weiter umwandeln können, vorstellen. Die Bildung derart „kinetisch gefangener“ Aggregate wird mit zunehmender Größe der Aggregate immer wahrscheinlicher.^[55] Somit lassen sich vermutlich einige scheinbar widersprüchliche Befunde zur Struktur und den spektroskopischen Eigenschaften von PIC-Aggregaten auf das Vorliegen verschiedener Arten von Aggregaten zurückführen, wie sie als Folge einer abweichenden Probenpräparation in unterschiedlichen Laboratorien auftreten können.

2.2. J-Aggregate anderer Cyanine

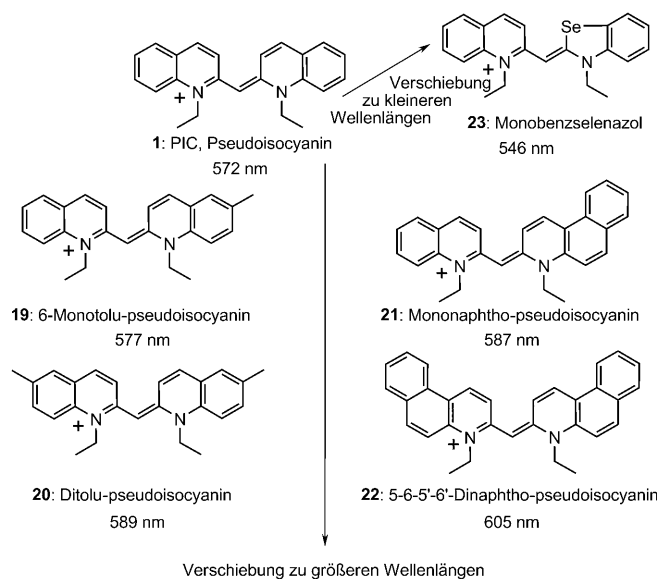
Cyaninfarbstoffe wurden schon lange vor den J-Aggregaten entdeckt, wurden aber erst populär, als die Bedeutung der J-Aggregate bei der Belichtung des photographischen Films in Kombination mit Silberhalogeniden deutlich wurde. Das bekannteste Mitglied der Cyaninfarbstoffe ist zweifellos Pseudoisocyanin (PIC), wengleich von einer Vielzahl anderer Cyanine bekannt ist, dass sie ebenfalls J-Aggregate bilden.

Bereits in den 1930er Jahren wurden systematisch Strukturvariationen vorgenommen, um die Strukturmerkmale aufzudecken, die eine J-Aggregation einleiten. Scheibe ersetzte den Chinolinring des Pinacyanols **16** (1,1'-Diethylstreptomovinyliden-2,2'-chinocyanin, auch bekannt als Chinocarbocyanin), durch Benzothiazol oder einen Indolring, um das Thiocarbocyanin **17** (3,3'-Diethylthiacyanin, Benzthiocarbocyanin) oder Astraphloxin **18** (Indocarbocyanin) zu erhalten (Schema 3). Dabei beobachtete er, dass die Aggregationsneigung durch diese Variationen enorm abnimmt.^[4] Für Thiocarbocyanin und Astraphloxin wurde beobachtet, dass sie Dimere und ausgedehnte H-Aggregate mit stark hypsochrom verschobener Absorptionsbande bilden.^[56,57]

Scheibes Mitarbeiter Ecker veränderte die Struktur von PIC, indem er Substituenten am Chinolinring einführte (Schema 4), und beobachtete dabei, dass sich die J-Bande mit steigender Zahl an Methylgruppen von 572 nm zu größeren Wellenlängen hin verschiebt (**19**, **20**).^[57] Diese Rotverschiebung konnte er weiter bis auf 605 nm steigern, indem er an-



Schema 3. Chemische Strukturen einiger Cyaninfarbstoffkationen und ihre Trivialnamen (chemische Namen werden im Text genannt).



Schema 4. Strukturen der PIC-Derivate **19–23** und die Absorptionsmaxima ihrer J-Banden.

stelle der Methylgruppen aromatische Ringe anellierte (**21**, **22**). Dagegen ergab der Austausch des Chinolinrings von PIC durch ein Benzselenazol den Farbstoff **23**, dessen J-Aggregat eine weniger rotverschobene J-Bande bei 546 nm aufweist. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass das Absorptionsspektrum einer Mischung verschiedener J-Aggregate nicht der Überlagerung der Absorptionsspektren der einzelnen Aggregate entspricht.^[4,58] Ecker führte daraufhin systematische Aggregationsstudien an Mischungen von PIC-Derivaten durch und beobachtete dabei die Bildung von Coaggregaten, die eine starke Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Farbstoffen zeigen.^[57] Für diese Coaggregate nahm er einen abwechselnden Einbau von Monomeren im Aggregat an, wie bereits für Mischkristalle bekannt. Die von Ecker untersuchten Farbstoffe bildeten zunächst sandwichartige Dimere, die eine H-Kopplung aufweisen und die sich erst mit zunehmender Konzentration in längere Aggregate mit einer J-Kopplung umwandeln.^[57] Im Zuge des Auftretens der J-Bande findet man für diese Aggregatlösungen auch eine hohe Viskosität und Elastizität sowie thixotropes Verhalten.

Scheibe und Mitarbeiter erkannten in den 1960er Jahren, dass der hydrophobe Effekt (bei anderen Lösungsmitteln als

Wasser auch solvophober Effekt genannt) die Haupttriebkraft für die Aggregation von Cyaninfarbstoffen in Wasser liefert.^[23] Da Dispersionswechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen weder die hohe freie Bindungsenthalpie noch die Tatsache, dass Cyanine nur in Wasser aggregieren, erklären können, sind noch Wasserstoffbrücken zwischen den Lösungsmittelmolekülen zu berücksichtigen. Dies bedeutet, dass der Prozess der Aggregation der Cyaninfarbstoffe auf hydrophobe Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann, bei denen die Triebkraft dem Verdrängen von Wassermolekülen aus der ersten Solvathülle entstammt.

Zusätzliche Kriterien für die Aggregationsstärke von Cyaninfarbstoffen sind die Größe ihrer Van-der-Waals-Oberfläche sowie das Vorhandensein von Torsionsfreiheitsgraden,^[23,59] die sich aus dem sterischen Anspruch der Substituenten am Farbstoff ergeben. Aus den sterischen Gegebenheiten lassen sich Cyaninfarbstoffe in drei Klassen unterteilen: I: beweglich (loose), II: kompakt (compact) und III: beengt (crowded); siehe Abbildung 10.^[59,60] In beweglichen Cyaninfarbstoffen (**24**, **25**) wirken Torsionen und

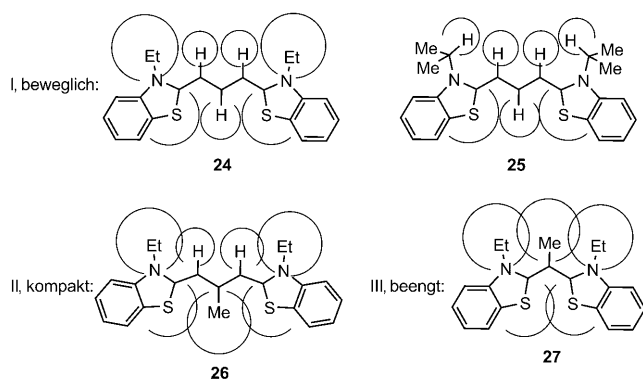
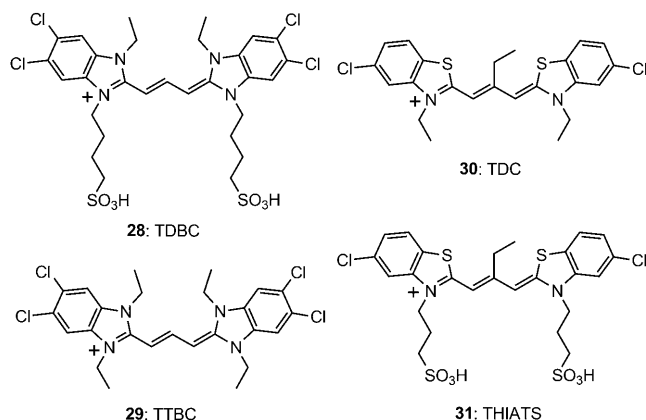


Abbildung 10. Klassifizierung von Cyaninfarbstoffen basierend auf der molekularen Flexibilität nach Brooker et al.^[60] Doppelbindungen in Methineinheiten sind nicht gezeigt.

Schwingungen des Moleküls der Aggregation entgegen, wogegen in kompakten Farbstoffen (**26**) einige Einheiten des Moleküls ineinander verzahnt sind, was zu einer großen Steifheit des Moleküls und damit zu einer hohen Aggregationsneigung führt. In beengten Farbstoffen (**27**) kann das Molekül wegen des sterischen Anspruchs voluminöser Substituenten keine planare Struktur einnehmen, sodass die Molekülpackung bei solchen Cyaninen behindert und so deren Fähigkeit zur Aggregation beeinträchtigt wird. Thiocarbocyanin **27** bildet z. B. in Wasser nicht einmal Dimere.^[59] Diese Klassifizierung von Cyaninfarbstoffen zeigt deutlich, dass die Aggregationsneigung sich bis zu einem gewissen Punkt mit dem sterischen Anspruch geeigneter Substituenten steigern lässt, dann aber wieder abnimmt. Dies macht eine präzise Einstellung der Strukturparameter bei Cyaninfarbstoffen erforderlich, um optimale Aggregationseigenschaften zu erhalten.

In den letzten Jahrzehnten wurde über eine große Zahl von Cyaninfarbstoffen berichtet,^[61] und für einige dieser Farbstoffe, die J-Aggregate bilden, wurden gängige Abkür-

zungen eingeführt (Schema 5). Besonders interessante Beispiele sind außer 1,1'-Diethyl-2,2'-cyanin (**1**, Pseudocyanin, PIC) die Farbstoffe 5,5',6,6'-Tetrachlor-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)benzimidazolocarbocyanin (**28**, TDBC), 1,1',3,3'-Tetraethyl-5,5',6,6'-tetrachlorbenzimidazolocarbocyanin (**29**,



Schema 5. Chemische Strukturen und gebräuchliche Abkürzungen der Cyanine **28–31** (chemische Namen werden im Text genannt).

TTBC), 3,3',9-Triethyl-5,5'-dichlorthiocarbocyanin (**30**, TDC) und 3,3'-Bis(sulfopropyl)-5,5'-dichlor-9-ethylthiocarbocyanin (**31**, THIATS). Wir wollen nun die Aggregationseigenschaften von TDBC und THIATS sowie die optischen Eigenschaften ihrer Aggregate diskutieren, da diese Verbindungen am ausführlichsten untersucht wurden.

Das Cyanin TDBC zeigt ein frappierend einfaches spektroskopisches Verhalten mit isosbestischen Punkten, das viel einfacher als im Fall von PIC zu erklären ist. Deswegen wurde das Aggregationsverhalten von TDBC ausgiebig mithilfe konzentrationsabhängiger UV/Vis-Absorptionsmessungen untersucht. Die ersten derartigen Studien wurden von Herz an J-Aggregaten des Natriumsalzes von TDBC durchgeführt, um die Zahl an Monomeren, aus denen sich ein Aggregat bildet, zu bestimmen.^[7d,e] Im Unterschied zum Farbstoff PIC zeigt TDBC einen klar definierten Übergang von Monomeren zum J-Aggregat ohne jegliche Intermediate, wie Dimere oder H-Aggregate (Abbildung 11). Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes und unter der Annahme, dass sich ein Aggregat aus n Monomeren zusammensetzt [Gl. (1)], können für die bekannte Gesamtkonzentration c_0 an Farbstoff Zusammenhänge gemäß den Gleichungen (2)–(4) abgeleitet werden.

$$n \text{ M} \rightleftharpoons \text{Agg}, \quad K = c_{\text{agg}} / c_{\text{m}}^n \quad (1)$$

$$c_0 = c_{\text{m}} + n c_{\text{agg}} \quad (2)$$

$$c_0 - c_{\text{m}} = n c_{\text{agg}} = n K c_{\text{m}}^n \quad (3)$$

$$\lg n c_{\text{agg}} = \lg (n K) + n \lg c_{\text{m}} \quad (4)$$

c_{m} und c_{agg} sind hier die Konzentrationen der als Monomer oder im Aggregat vorliegenden Moleküle, n ist die Zahl der in einem Aggregat gebundenen Monomere und K die Aggre-

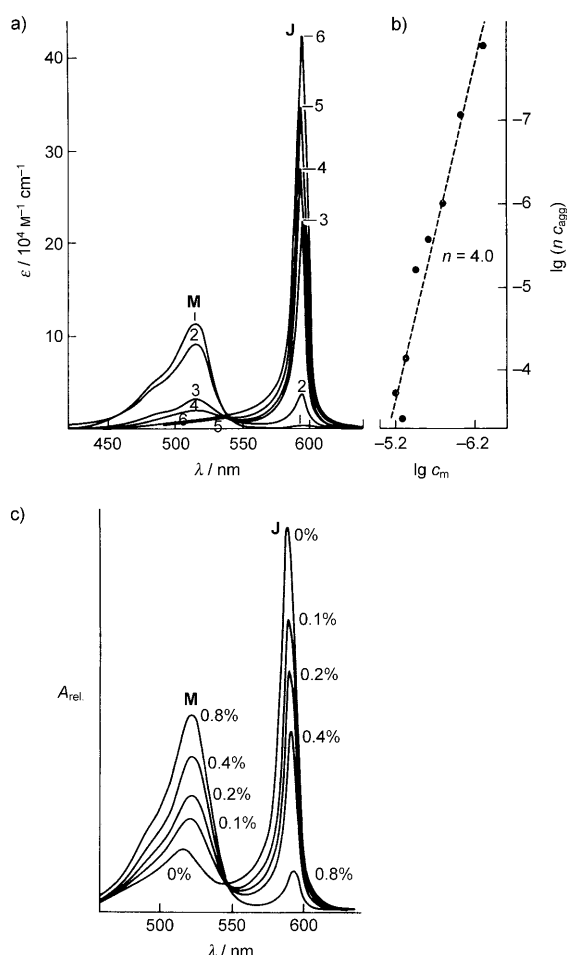


Abbildung 11. a, b) Konzentrationsabhängigkeit der Absorption von **28** bei 25 °C. a) UV/Vis-Absorptionsspektren von **28** in wässriger NaOH-Lösung ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) bei verschiedenen Konzentrationen: 1) 5×10^{-7} , 2) 10^{-6} , 3) 5×10^{-6} , 4) 10^{-5} , 5) 10^{-4} und 6) 4×10^{-4} M. b) Molare Konzentration der Monomere (c_m) und der Aggregate (c_{agg}), bestimmt aus den Spektren in (a) zur Ermittlung der Aggregationszahl n der J-Aggregate. c) Disaggregation von J-Aggregaten von **28** zu Monomeren durch Zugabe eines grenzflächenaktiven Stoffes bei 25 °C. Die Spektren wurden für eine 10^{-3} M Lösung von **28** sowie den angegebenen Gewichtsprozenten (0.0–0.8 Gew.-%) an grenzflächenaktiven Alkylphenoxypolyethylenglycolen aufgenommen. Wiedergabe aus Lit. [5a] mit Genehmigung. Copyright (1977) Elsevier Science B.V.

gationskonstante.^[7d,e] Die Konzentration c_m der Monomere kann direkt mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes aus dem UV/Vis-Spektrum bestimmt werden. Entsprechend Gleichung (4) sollte eine Auftragung von $\lg(n c_{\text{agg}})$ gegen $\lg c_m$ einen linearen Verlauf mit der Steigung n haben, während aus dem y-Achsenabschnitt der Geraden die Berechnung der Aggregationskonstanten K möglich ist. Durch dieses Vorgehen wurde die Aggregationszahl für TDBC zu $n = 4$ bestimmt (Abbildung 11 a,b).^[5a] Wie vorher schon ausgeführt, steht diese Aggregationszahl jedoch in keinem Zusammenhang mit dem mittleren Molekulargewicht der Aggregate selbst, sondern scheint eher der Zahl der Moleküle im Aggregat zu entsprechen, die eine simultane optische Anregung erfahren (siehe Diskussion bei PIC in Abschnitt 2.1). Für das Cyanin TDBC (**28**) entsprechen somit vier Moleküle der spektro-

skopischen Wiederholungseinheit der Elementarzelle in einem J-Aggregat.^[62] Herz untersuchte darüber hinaus den Einfluss von grenzflächenaktiven Stoffen auf die J-Aggregate von TDBC und beobachtete, dass nahezu alle J-Aggregate von TDBC schon bei einer Zugabe von nur 1 Gew.-% von grenzflächenaktiven Alkylphenoxypolyethylenglycolen komplett in ihre Monomere dissoziieren (Abbildung 11 c).^[7d]

Des Weiteren wurde an J-Aggregaten von TDBC die Delokalisierung des Excitons mithilfe moderner Spektroskopiemethoden wie der temperatur- und wellenlängenabhängigen Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer sowie Photonenechospektroskopie (accumulated photon-echo experiments) untersucht.^[63a] Wiersma und Mitarbeiter konnten für TDBC sehr ähnliche Temperaturabhängigkeiten der Fluoreszenzquantenausbeute und Dephasierungsverhalten wie für PIC beobachten. Durch Pump-Probe-Experimente wurde eine Delokalisierung des Excitons in J-Aggregaten von TDBC über 30–45 Moleküle bei $T = 1.5$ K bestimmt. Aus der Bandenverschmälerung wurde unter der Annahme, dass ungeordnete, molekulare Aggregate vorliegen, eine Wechselwirkung von mehreren hundert Molekülen aus den experimentellen Daten bei 1.5 K abgeleitet.^[63a] Für J-Aggregate von TDBC konnte die Delokalisierung der Excitonen auch durch nichtlineare optische Femtosekundenspektroskopie bei Raumtemperatur bestimmt werden, mit deren Hilfe ein Wert von 16 Molekülen erhalten wurde.^[63b]

Während amphiphile Cyanine wie die Derivate von TDBC bevorzugt röhrenartige J-Aggregate bilden (Details siehe Abschnitt 2.3), lagert sich der Farbstoff TTBC (**29**) zu zweidimensionalen J-Aggregaten mit einer Fischgräten-artigen Packung zusammen.^[64] Derartige Aggregate von TTBC sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine breite H-Bande sowie eine schmale J-Bande aufweisen, die einer Davydov-Aufspaltung zugeschrieben werden (Abbildung 12).

Hada et al. beobachteten bei J-Aggregaten von TDC (**30**) nicht nur eine breite H-Bande, sondern je nach Probenbereitung noch drei verschiedene J-Banden.^[65] Jede dieser Banden (mit J_1 , J_2 und J_3 gekennzeichnet) konnte man einem anderen J-Aggregat zuordnen. Ihre Identifizierung gelingt durch 1) die Position der J-Bande im Absorptionsspektrum, 2) die Breite der entsprechenden Absorptions- und Fluores-

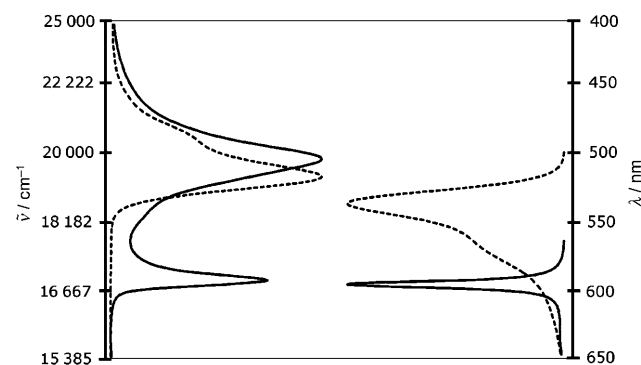


Abbildung 12. Normierte Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von **29**: — Aggregat, Monomer. Wiedergabe aus Lit. [64] mit Genehmigung. Copyright (2006) American Chemical Society.

zenzbanden, 3) die Größe der Stokes-Verschiebung und 4) die Form des gesamten Absorptionsspektrums. Drobizhev et al. führten stationäre und zeitabhängige spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durch und konnten unter diesen Bedingungen nur die Bildung von J_2 - und J_3 -Aggregaten beobachten.^[66] Aggregate des J_1 -Typs weisen den langwelligsten Übergang unter allen J-Banden auf und sind relativ instabil. Durch optische Anregung der J_3 -Aggregate wandeln sich diese thermisch aktiviert in J_2 -Aggregate um.

Van der Auweraer, Vitukhnovsky und Mitarbeiter verglichen die spektroskopischen Eigenschaften der Aggregate von TDC (**30**) mit denen des strukturverwandten THIATS (**31**) und konnten für **31** ebenfalls drei J-Banden beobachten (Abbildung 13b, wobei hier nur eine J-Bande gezeigt wird).^[67] Des Weiteren fanden sie eine Abhängigkeit der

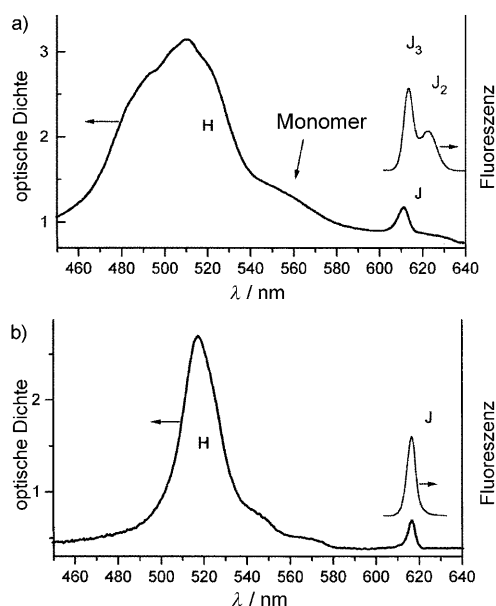


Abbildung 13. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Aggregate von a) TDC und b) THIATS in einem Glas, bestehend aus einer Mischung aus Wasser und Ethylenglycol, bei 77 K und einer Konzentration von 10^{-3} M. Wiedergabe aus Lit. [67b] mit Genehmigung. Copyright (1996) IOP Publishing Ltd.

Fluoreszenzanisotropie der Farbstoffaggregate von TDC und THIATS von der Anregungswellenlänge, die durch ein zickzack-artiges Kettenmodell mit zwei Molekülen pro Elementarzelle erklärt werden konnte. Entsprechend diesem Modell weisen die Übergangsdipolmomente aller Moleküle einen Winkel von $\pm (65-70)^\circ$ in Relation zur Ausbreitungsrichtung der Kette auf. In einer Folgearbeit wurde dieses Modell zu einem Doppelstrangmodell erweitert, das sowohl die schmale J-Bande als auch die breite H-Bande von Aggregaten von THIATS zu erklären vermochte.^[68]

Untersuchungen der Fluoreszenzanisotropie sowie des Lineardichroismus orientierter Aggregate von THIATS in rotierenden Küvetten durch Scheblykin et al. erbrachten den Nachweis, dass zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind.^[69a] Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über das gesamte Excitonenband bestimmt, und Werte von 0.1 und 0.4

wurden für Übergänge in die höheren bzw. tieferen Davydov-Zustände erhalten, was auf eine Relaxation des Excitons innerhalb dieser Zustände schließen lässt (Abbildung 14). Exciton-Exciton-Annihilierungsexperimente sprechen in diesen aggregierten Systemen für einen effizienten Excitonentransport, bei dem ein Exciton vor seinem Zerfall über 6×10^4 Monomere bei Raumtemperatur und 6×10^6 Monomere bei 77 K zu wandern vermag.^[69]

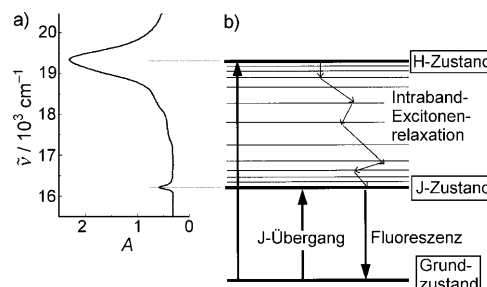


Abbildung 14. a) Absorptionsspektrum von J-Aggregaten von THIATS bei 77 K in Relation zum b) Energiediagramm des Aggregats mit Anregung in die durch Davydov-Aufspaltung entstandenen Excitonenzustände und Excitonenrelaxation im Excitonenband. Wiedergabe aus Lit. [70] mit Genehmigung. Copyright (2000) Elsevier Science B.V.

In weiteren Arbeiten wurde von Scheblykin et al. die Temperaturabhängigkeit der optischen Merkmale der J-Aggregate von THIATS, besonders die strahlende Lebensdauer und die Kohärenzlänge des Excitons in einem Temperaturbereich von 4.2 bis 130 K, untersucht.^[70] Die Fluoreszenzquantenausbeuten vergrößerten sich hierbei mit sinkenden Temperaturen. Vergleichsstudien von THIATS- und PIC-Aggregaten bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dass sich die Kohärenzlänge von PIC-Aggregaten mit sinkender Temperatur schneller vergrößert wie die von THIATS-Aggregaten. Darüber hinaus wurde überzeugend nachgewiesen, dass zur exakten Abschätzung der Kohärenzlänge eines Excitons alle optisch erlaubten Übergänge in Davydov-Zustände des Excitonenbands zu berücksichtigen sind. Die Temperaturabhängigkeit der strahlenden Lebensdauer von Excitonen der J-Aggregate von THIATS kann anders als jene der J-Aggregate von PIC durch Anwendung eines eindimensionalen Modells mit zwei Molekülen innerhalb der Elementarzelle verstanden werden. Um hingegen die hoch effiziente Excitonenbeweglichkeit in PIC-Aggregaten zu erklären, die in Exciton-Exciton-Auslöschungsexperimenten gefunden wurde, müssen Aggregate mit zwei- oder dreidimensionaler Struktur vorliegen. Nur für solche Strukturen kann die Zustandsdichte die bei tiefen Temperaturen beobachtete Temperaturabhängigkeit erklären.^[71]

Die erste systematische Studie über die Temperaturabhängigkeit der Stokes-Verschiebung von J-Aggregaten wurde mit THIATS im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit anderer excitonischer und optischer Merkmale durchgeführt. Zu diesen zählten die Linienverbreiterung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden, die Excitonenbeweglichkeit sowie die Wellenlängenabhängigkeit der Abklingzeit der Fluoreszenz.^[7h] Die Linienver-

breiterung wurde sowohl auf statische als auch auf dynamische Unordnung zurückgeführt. Zur Erklärung des temperaturabhängigen Verhaltens dieser Größen wurden vergleichsweise einfache Modelle für die statistische Fehlordnung verwendet, zu denen das Modell der gebrochenen Stäbchen (broken rod, BR-Modell), das Modell der fortlaufenden energetischen Unordnung (continuous energy disorder, CED-Modell) sowie das Modell der vollkommen zugänglichen Zustandsdichte (totally accessible density of states) gehören.^[72] Es konnte gezeigt werden, dass drei Temperaturbereiche vorliegen, in denen die J-Aggregate von THIATS vollkommen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten ihrer excitonischen und spektroskopischen Eigenschaften aufweisen (Abbildung 15). Im statischen Bereich

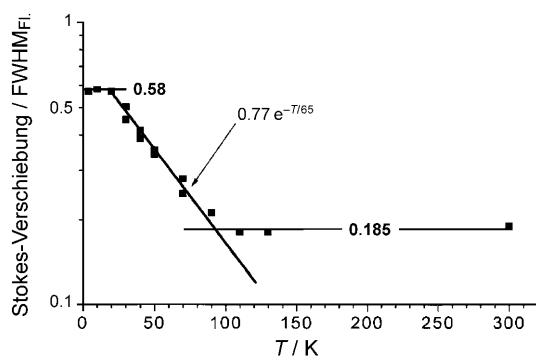
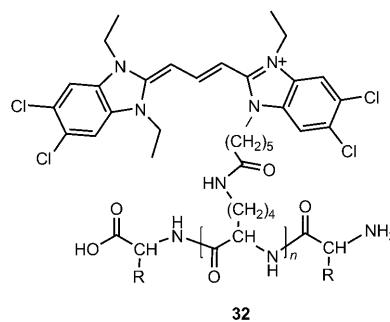


Abbildung 15. Die halblogarithmische Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Stokes-Verschiebung in Relation zur Halbwertsbreite (fwhm) des Fluoreszenzspektrums zeigt drei Temperaturbereiche. Die Anpassungen sind als durchgezogene Linien in der Abbildung dargestellt. Wiedergabe aus Lit. [7h] mit Genehmigung. Copyright (2001) American Chemical Society.

($T=0-20$ K) ist die statische Unordnung der Hauptfaktor, der Kohärenzlänge, Exciton-Exciton-Auslöschung und die Breite der Absorptionsbande beschränkt. Der Übergangsbereich vom statischen zum dynamischen Bereich ($T=30-70$ K) ist derjenige, in dem sich die Eigenschaften des Excitons am stärksten verändern. Im dritten, dem dynamischen Bereich ($T=80-300$ K), verlangsamt sich die Excitonbeweglichkeit durch die Streuung an optischen Phononen deutlich.^[7h] Der nicht monotone Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Stokes-Verschiebung konnte später mithilfe einer theoretischen Modellierung durch Knoester und Mitarbeiter in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten verstanden werden.^[6c]

Eine interessante Anwendung ausgedehnter Excitonen wurde von Whitten und Mitarbeitern eingeführt. Diese untersuchten intensiv das Potenzial von an Polylysinpolymere kovalent angebotenen Cyaninfarbstoffen **32** (Schema 6) für die Fluoreszenzsensorik.^[19] Sie konnten nachweisen, dass diese mit kationischen Cyaninfarbstoffen funktionalisierten Polymere die charakteristischen Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von J-Aggregaten in wässriger Lösung aufweisen und sie auch nach Abscheidung auf einem anionischen Substrat bewahren. Die Fluoreszenz dieser Polylysin-gebundenen Cyaninaggregate kann sowohl durch geeignete niedermolekulare Verbindungen als auch durch Biomakro-

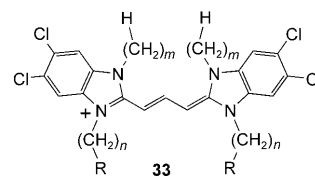


Schema 6. Allgemeine Struktur des Polylysins **32** mit kovalent gebundenen TTBC-Cyaninfarbstoffen, das von der Gruppe um Whitten untersucht wurde.^[19d,e]

moleküle gelöscht werden, weshalb sich diese Aggregate als Biosensoren eignen.^[19d,e] Darüber hinaus konnte von Whitten et al. gezeigt werden, dass Cyaninfarbstoffe wie **29** und **30** in Gegenwart wasserlöslicher organischer Polyelektrolyte wie Carboxymethylamylose (CMA) J-Aggregate bilden, die charakteristische Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften haben. Damit sind auch diese Systeme von Interesse für die Fluoreszenz-basierte Biosensorik.^[19e,f]

2.3. Amphiphile Cyanine

Der bedeutendste aktuelle Fortschritt auf dem Gebiet der Cyaninfarbstoff-J-Aggregate war die systematische Funktionalisierung von 5,5',6,6'-Tetrachlorbenzimidacarbocyanin (TBC) durch Anbringung von hydrophoben und hydrophilen Seitenketten auf den beiden Seiten des Chromophors durch Daehne et al.^[5d,g,7j,73] Hierdurch wurden die Farbstoffe in lösliche, amphiphile Moleküle überführt (im Unterschied zu Cyaninfarbstoffen, die von Kuhn und Möbius in LB-Schichten untersucht worden waren) und wurden entsprechend von ihren Entdeckern als Amphipipes (*amphiphiles with pigment interactions performing energy migration*) benannt. Die Grundstruktur **33** eines auf TBC basierenden amphiphilen Cyaninfarbstoffes ist in Schema 7 dargestellt. Der Leser sei hier auf einen Übersichtsartikel von Kirstein und Daehne verwiesen, der alle relevanten Fakten über strukturelle und optische Eigenschaften der Aggregate dieser Farbstoffklasse zusammenfasst.^[5g] Der Vorteil dieser amphiphilen Cyaninfarbstoffe ist, dass ihre Selbstassemblierung in wässriger Lösung durch das Größenverhältnis von hydrophoben Sei-



Schema 7. Grundkörper des amphiphilen Cyaninfarbstoffes TBC (**33**) mit $R = \text{COO}^-$ (COOH) oder SO_3^- (SO_3Na); $m=2-12$ und $n=1-4$ kennzeichnen hierbei die Länge der Alkylketten der hydrophoben bzw. hydrophilen Substituenten.

tenketten und polaren Kopfgruppen gesteuert werden kann. So wurden ausgehend von ein und demselben Chromophor hoch geordnete J-Aggregate mit verschiedensten Morphologien zugänglich, deren charakteristische optische Eigenschaften aus der Orientierung ihrer Übergangsdipolmomente zueinander in der supramolekularen Anordnung erklärbar sind.^[5d,f,g,7j,73]

Die Untersuchungen einer Vielzahl an Derivaten von **33** (Schema 7) haben gezeigt, dass die Morphologie der Aggregate dieser amphiphilen Cyaninfarbstoffe sehr empfindlich auf die Strukturmerkmale der hydrophoben und hydrophilen Substituenten reagiert. Eine Kurznotation des Typs *CmRn* wurde zur besseren Unterscheidung der verschiedenen Derivate von **33** eingeführt, wobei *m* und *n* die Länge der Alkylketten in den Positionen 1,1' bzw. 3,3' und R die Art der ionischen Gruppen des hydrophilen Substituenten kennzeichnen. Wenn R = COO⁻ oder COOH entspricht, wird dies durch O gekennzeichnet, wenn R = SO₃⁻ oder SO₃Na, dann durch S.^[5g] Für das Derivat C8O1 (d. h. Struktur **33** mit *m* = 8, *n* = 1 und R = COOH) konnte keine Bildung von J-Aggregaten beobachtet werden, wogegen Farbstoffe mit längeren hydrophilen und hydrophoben Ketten, z. B. die Derivate C8O3, C10O3 und C12O3, bevorzugt röhrenartige Aggregate bilden. Eine Auswahl der untersuchten amphiphilen Cyaninfarbstoffe mitsamt ihrer Kurznotation und der Morphologie ihrer Aggregate kann in Lit. [5g] gefunden werden.

Die beiden am besten untersuchten amphiphilen Cyaninfarbstoffe waren C8O3 und das Schwefelanalogon C8S3, die röhrenförmige Aggregate bilden. Von Berlepsch et al. erhielten für C8O3 mithilfe von cryo-TEM erstmals einen direkten Beleg für röhrenförmige Aggregate.^[73] Dabei konnten Strukturen visualisiert werden, die, ähnlich einem Tau, aus einem Bündel einer definierten Zahl an Röhren aufgebaut waren, wie sie in Abbildung 16 zusammen mit einer Computersimulation dargestellt sind. Die Computersimulation zeigt Hohlzylinder, die sich in einem dreigliedrigen Verbund verflechten. Die so beobachteten Röhren hatten einen äußeren Durchmesser von 10 nm, und die Länge der Tau-artigen Bündel überstieg mehrere hundert Mikrometer. Die Dicke der Röhrenwände wurde zu ca. 4 nm abgeschätzt, sodass man davon ausgehen kann, dass sich die Wände aus einer Doppelschicht der amphiphilen Farbstoffe, ähnlich den Membranen von Lipiden, aufbauen.

Die selbstassemblierten Röhren des Sulfobutyl-substituierten Farbstoffes C8S3 sind, anders als jene von C8O3, gut

getrennt, und nur gelegentlich bilden sich einige Bündel der Röhren.^[74] Der Durchmesser der Röhren von C8S3 hängt von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Probenpräparation ab, wobei Werte von 16 nm in reinem Wasser und 13 nm in Lösungen mit mehr als 18 Vol.-% Methanol gefunden wurden.^[5g,74] In beiden Fällen lag die Wandstärke der Aggregate in der Größenordnung von 4 nm, was wiederum als eine Bestätigung für das Vorliegen einer Doppelschicht, wie im Fall von C8O3, angesehen wurde. Ein hoch aufgelöstes Transmissionskontrastbild, das eine doppelwandige Röhrenstruktur zeigt, konnte durch cryo-TEM an C8S3-Aggregaten erhalten werden.^[5g,75] Ein schematisches Modell einer solchen doppelwandigen Röhre der J-Aggregate von C8S3 ist in Abbildung 17 dargestellt.^[75b] Diese J-Aggregate konnten auf Festkörperoberflächen so immobilisiert werden, dass die Topographie und die Excitonemission von einzelnen J-Aggregaten durch optische Rasternahfeldmikroskopie (polarization resolved near-field scanning optical microscopy, NSOM) polarisationsabhängig in hoher Auflösung abgebildet werden konnten.^[75b]

Während planare, bandartige J-Aggregate von C8O4 einfache schmale und rotverschobene J-Banden zeigen,^[5g] wurden für die Cyaninfarbstoffe C8O3 und C8S3 in wässriger Lösung komplizierte Absorptionsspektren beobachtet, die sich aus mehreren J-Banden zusammensetzen (Abbildung 18).^[5g,76] Aus theoretischer Sicht sollten zylindrische Strukturen, wie die in Abbildung 17 dargestellte, zwei optisch erlaubte Übergänge in excitonische Zustände zeigen, die im Vergleich zum Übergang des Monomers zu kleineren Energien hin verschoben sind.^[5f] Folglich können bei einer doppelwandigen Röhre wegen der Abhängigkeit der Übergangsenergie vom Durchmesser der Zylinder bis zu vier excitonischen Zuständen auftreten. Digrada et al. klärten die Beziehung zwischen der Aggregatstruktur und der Bandenform im Absorptionsspektrum durch Messungen des Lineardichroismus (LD) an orientierten Proben von C8O3 und C8S3 auf.^[74,77] Die beiden energetisch niedrigsten Absorptionsbanden (I und II in Abbildung 18b) sind entlang der Aggregatachse polarisiert, wohingegen der dritte Übergang bei höherer Energie (III) senkrecht zu dieser Achse polarisiert ist. Die Herkunft der weniger intensiven Absorptionsbanden IV und V ist immer noch nicht vollkommen verstanden, da diese nicht oder nur wenig polarisiert sind.

Die Bande mit kleinster Übergangsenergie ist sehr schmal. Nach optischer Anregung resultiert unabhängig von der Anregungswellenlänge eine Fluoreszenzbande mit kaum erkennbarer Stokes-Verschiebung. Somit werden, wie bei J-Aggregaten von PIC und anderen Cyaninen, auch in Aggregaten von C8O3 und C8S3 relativ delokalisierte Excitonenzustände gebildet. Für das röhrenförmige Aggregat von C8O3 umfasst die Ausdehnung einer kohärent gekoppelten Domäne gemäß Zweifarben-Pump-Probe-Experimenten bei 1.5 K 95 Moleküle,^[77b] was ein etwas größerer Wert ist als die Werte für die Cyaninfarbstoffe TDBC (30–45) und PIC (ca. 70), die unter gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt wurden.^[48]

Überraschenderweise legten CD-spektroskopische Untersuchungen von J-Aggregaten achiraler amphiphiler TBC-Derivate die Bildung von optisch aktiven Röhren nahe.^[78]



Abbildung 16. a) Cryo-TEM-Aufnahme einer einzelnen viergliedrigen Helix. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. b) Simulierte Projektion dieser Helix und c) die entsprechende dreidimensionale Darstellung. Wiedergabe aus Lit. [73] mit Genehmigung. Copyright (2000) American Chemical Society.

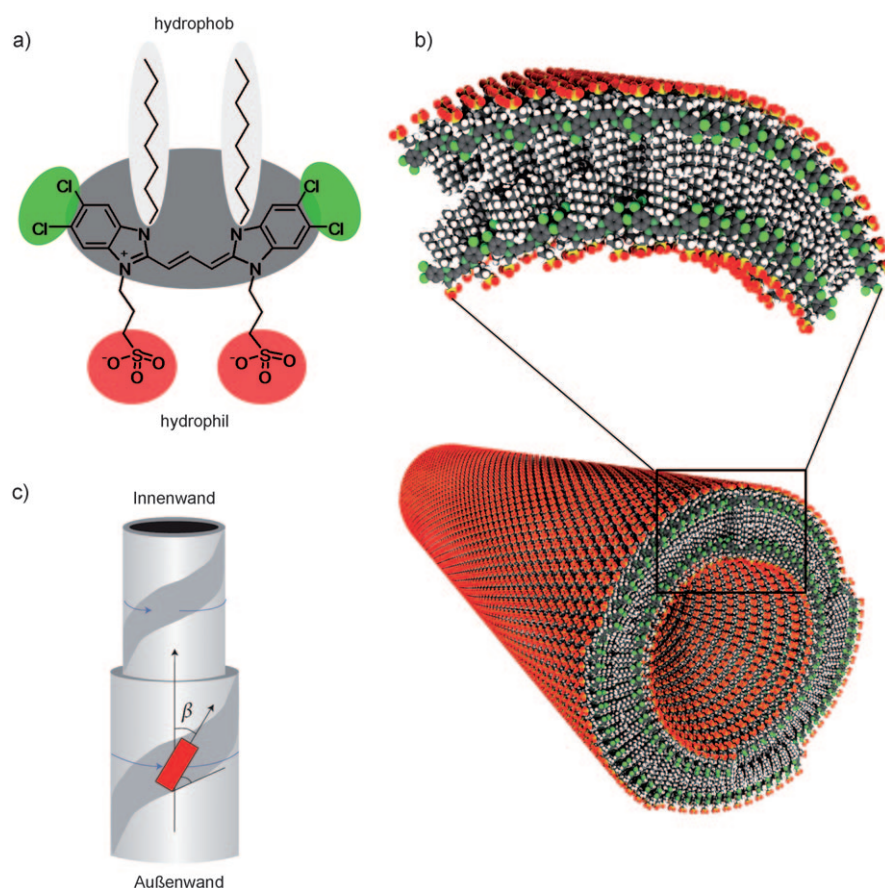


Abbildung 17. a) Struktur von C8S3, in der die hydrophilen und hydrophoben Bereiche hervorgehoben sind. b) Modell der doppelwandigen Nanoröhre, bei dem die langen Alkylketten in das Innere der Doppelschicht weisen. c) Orientierung β des Übergangsdipolmoments eines einzelnen monomeren Farbstoffes in Relation zur langen Achse der Nanoröhre. Das graue Band kennzeichnet hier die Wicklung der inneren und äußeren Wände der Doppellage zur Röhre. Wiedergabe aus Lit. [75b] mit Genehmigung. Copyright (2009) Nature Publishing Group.

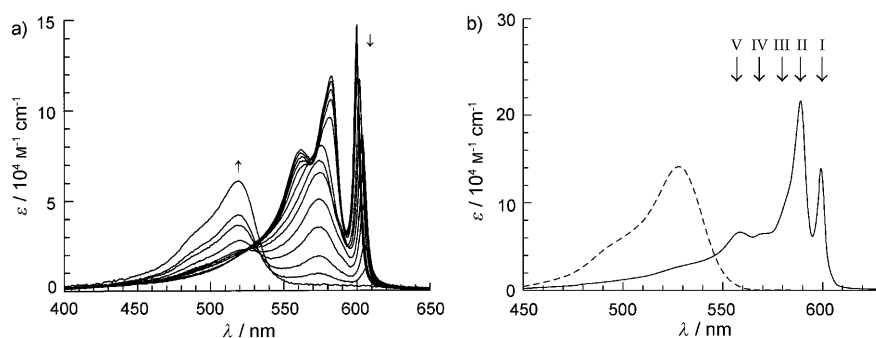


Abbildung 18. a) Veränderung der Absorptionsspektren einer wässrigen Lösung von C8O3 bei Zugabe von MeOH. Die Pfeile kennzeichnen die Änderung mit von 0 bis 34,4 Vol.-% steigender Konzentration von MeOH. b) Absorptionsspektren einer Aggregatlösung (wässrige Lösung von NaOH mit 16 Gew.-% MeOH) von C8S3 (—) und einer Monomerenlösung (-----) zum Vergleich. Die unterschiedlichen J-Banden sind durch I–V gekennzeichnet. Wiedergabe mit Genehmigung aus a) Lit. [76], Copyright (2002) American Chemical Society, und b) Lit. [5g], Copyright (2006) Hindawi Publishing Corporation.

Dieser Effekt wurde auf eine ungleiche Population von Anordnungen mit links- und rechtsgängiger Helizität zurückgeführt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass ionische oberflä-

chenaktive Stoffe wie Natriumdodecylsulfat (SDS) und Trimethyltetradecylammoniumbromid (TTAB) einen Einfluss auf die Morphologie der J-Aggregate von amphiphilen Cyaninfarbstoffen haben.^[73a,79] Dies wurde durch ausgeprägte spektrale Veränderungen im sichtbaren Bereich nach Zugabe solcher oberflächenaktiven Stoffe zu einer Lösung von Aggregaten deutlich. Im Fall einer C8O3/SDS-Mischung bildeten sich einwandige Röhren von 15 nm Durchmesser und 300–600 nm Länge, die sich nach einigen Tagen vollständig in dicke Röhren mit mehreren Lagen in Mikrometerlänge umwandeln. Eine C8O4/SDS-Mischung blieb dagegen über Wochen stabil. Der kationische oberflächenaktive Stoff TTAB leitet zunächst die Bildung von Vesikeln des Cyaninfarbstoffes C8O3 ein, die sich später in röhrenförmige Aggregate mit Nanometerdicke und Mikrometerlänge umwandeln. Für eine C8O4/TTAB-Mischung führt die Aggregation zur Präzipitation und schließlich zur Bildung von nadelähnlichen Mikrokristallen. Durch Zugabe oberflächenaktiver chiraler Alkohole konnten J-Aggregate mit definierter Helizität erhalten werden.^[80]

Amphiphile Cyanine haben zwar viele erstrebenswerte Eigenschaften, zersetzen sich aber rasch unter Sauerstoff- oder Lichteinfluss.^[5d] Untersuchungen der röhrenförmigen J-Aggregate von C8S3 zeigten, dass insbesondere für die äußere Schicht der röhrenförmigen Struktur eine irreversible Oxidation der J-Aggregate auftritt.^[75a] Elektrochemische und chemische Reaktionsschritte, bei denen eine Dimerisierung und nachfolgende Dehydrierung stattfanden, ergaben ein neues dehydriertes dimeres Oxidationsprodukt.

Die mäßige Photostabilität und der ionische Charakter der Aggregate von Cyaninfarbstoffen begrenzen deren Anwendungsmöglichkeiten. Am häufigsten wurden die Aggregate als Photosensibilisatoren für Silberhalogenid in der Farbphotographie verwendet.^[5j,k] Im Zuge der Entwicklung der digitalen Photographie verliert

diese Anwendung jedoch an Bedeutung. Vor kurzem wurden die vorteilhafte Fluoreszenz und Excitonenbeweglichkeit der Cyaninfarbstoffe für biosensorische Anwendungen genutzt,

die auf der effizienten Fluoreszenzlöschung der J-Aggregate von Cyaninen durch kleinste Analytmengen beruhen.^[19] Die deutliche Farbänderung, die durch Aggregation/Disaggregation oder strukturelle Reorganisationen wie einem Wechsel von H-Aggregaten in J-Aggregate ausgelöst werden, wurde zum Studium der Wechselwirkung von Cyaninfarbstoffen mit einer Vielzahl von Biomakromolekülen, einschließlich DNA,^[81] Polypeptiden^[19d,e,82] und Polysacchariden,^[19f] genutzt. Zweifellos profitieren alle diese Anwendungen vom kationischen Charakter der Cyaninfarbstoffe und ihrer Löslichkeit in Wasser. Auf der anderen Seite beeinträchtigt genau dieser ionische Charakter die Verwendbarkeit der Cyaninfarbstoffe in anderen Bereichen, wo die exzellente Excitonenbeweglichkeit in J-Aggregaten von Nutzen wäre, z. B. in der organischen Photovoltaik. Bemerkenswerterweise wurde jüngst ein Salz, das aus einem kationischen und einem anionischen Polymethinfarbstoff besteht, in einer BHJ-Solarzelle (BHJ: bulk heterojunction, Heteroübergang) eingesetzt.^[83] J-Aggregate neutraler Moleküle, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden, sollten jedoch aussichtsreichere Kandidaten für dieses technisch relevante Gebiet sein.

3. Merocyanine und Squaraine

Die strukturell nächsten Verwandten der Cyanine sind die Merocyanine und Squaraine. Beide Farbstoffklassen enthalten ebenfalls lineare und hoch polarisierbare Polymethinketten, sind aber im Unterschied zu den Cyaninen nicht ionisch und sind damit interessante Kandidaten für die in Abschnitt 2.3 genannten Photovoltaikanwendungen.^[84] Wegen ihres stark zwitterionischen Charakters und ihrer demzufolge hohen Dipolmomente wurden Merocyanine (Abbildung 19a) intensiv auf ihre mögliche Anwendung in nichtlinear-optischen und photorefraktiven Materialien untersucht.^[85] Diese Untersuchungen konzentrierten sich weitestgehend auf Monomere. Zahlreiche Studien wurden jedoch innerhalb der letzten Jahrzehnte auch über Merocyaninaggregate in dünnen Filmen durchgeführt, z. B. LB-Schichten, wo in einigen Fällen auch J-artige Molekülaggregate beobachtet wurden. Ein umfangreicher Überblick zu diesem speziellen Thema wurde kürzlich von Kuroda^[86] publiziert, weshalb hier auf diese Arbeiten nicht näher eingegangen wird.

Während viele Cyaninfarbstoffe J-Aggregate in Lösung oder in Silberhalogenidemulsionen bilden, sind nur wenige Beispiele für J-Aggregate von Merocyaninen in Lösung bekannt. Die Ursache hierfür dürfte in der ausgeprägten Präferenz dieser sehr dipolaren Merocyaninfarbstoffe zur Seiten-an-Seite-Anlagerung (face-to-face) in Form zentrosymmetrischer Dimere begründet sein (Abbildung 19b), die eine excitonische Kopplung vom H-Typ zeigen.^[87] Gelegentlich konnten eine schwache J-Bande und Fluoreszenz aus dem unteren excitonischen Zustand beobachtet werden (Abbildung 19c), die einer Verdrehung der beiden Farbstoffmoleküle im Dimer zugeschrieben wurden.^[87c] Als Folge ihrer starken elektrostatischen Wechselwirkung weisen diese sandwichartigen Dimere die höchste freie Bindungsenthalpie unter allen bislang bekannten Farbstoffaggregaten auf.^[88] Interessanterweise kann die Funktionalisierung des Elektro-

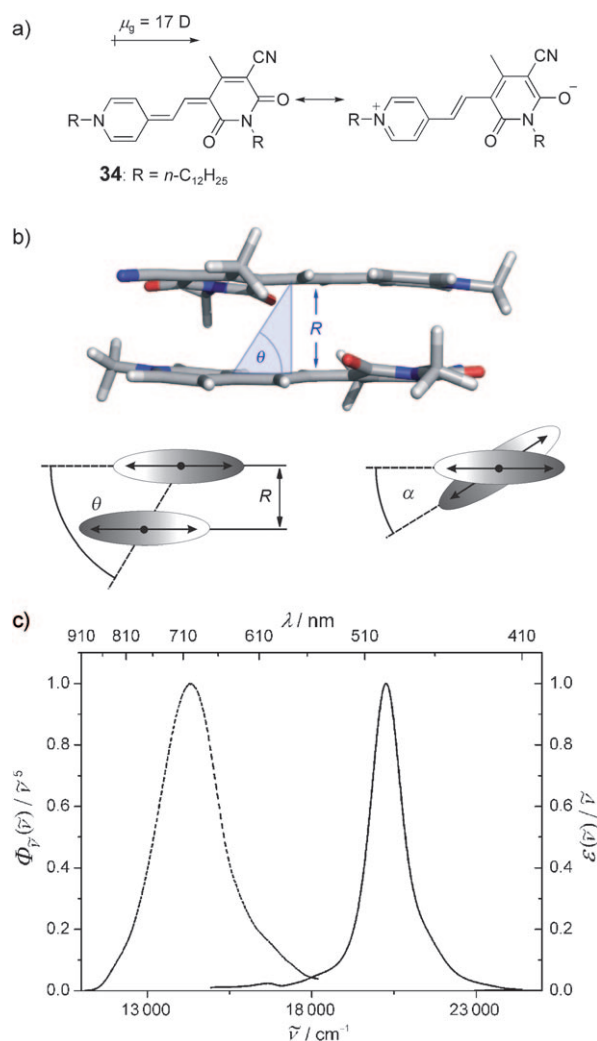


Abbildung 19. a) Mesomere Strukturen des hoch dipolaren Merocyaninfarbstoffes **34** und sein Dipolmoment. b) Oben: MP2/6-31 G(d,p)-energieminimierte Struktur des Dimers von **34** mit $\theta = 58^\circ$ und $R = 3.25$ Å (alle Alkylsubstituenten wurden bei der Rechnung durch Methylgruppen ersetzt); grau C, weiß H, blau N, rot O. Unten: Strukturmodell (links: Seitenansicht; rechts: Aufsicht) zur Berechnung der excitonischen Kopplung der Übergangsdipolmomente im Dimer, angedeutet durch Doppelpfeile. c) UV/Vis-Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektren (----) des Dimers von **34** in 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 21\,505\text{ cm}^{-1}$).^[87c]

nendonors mit sterisch anspruchsvollen Substituenten jedoch zu einer Verschiebung der Monomere im Feststoff in eine versetzte (slipped-stack) Anordnung führen (Abbildung 20).^[89]

Dennoch wurde in den 1980er Jahren von einigen wenigen Merocyaninfarbstoffen berichtet, die Aggregate mit J-Kopplung in Lösung bilden können. Mizutani et al. beobachteten die Bildung von J-Aggregaten für das mit langen Alkylketten ausgestattete Merocyanin **36** (Schema 8) in wässriger Methanol-Lösung, die sowohl KOH als auch das nichtionische grenzflächenaktive Triton X-100 enthält.^[91] Die beiden für diesen Farbstoff gefundenen, niederenergetischen Absorptionsbanden bei ca. 595 und 630 nm wurden vorläufig einem Tetramer bzw. Hexamer zugeordnet. Das entsprechende

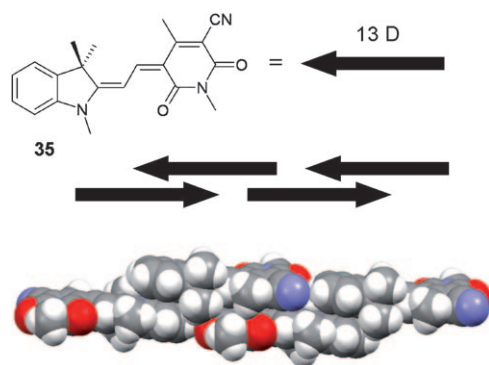
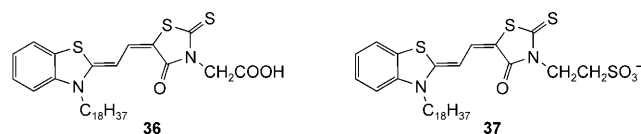


Abbildung 20. Dipolarer Merocyaninfarbstoff **35** (IDOP)^[90] und im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gefundenes Doppelstrangmotiv aggregierter Moleküle; grau C, weiß H, blau N, rot O.^[89]

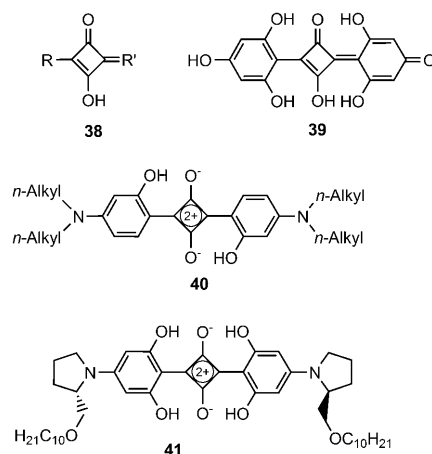


Schema 8. Strukturen von Merocyaninen, die J-Aggregate bilden, wie sie von Mizutani (**36**)^[91] und Balli und Mitarbeitern (**37**) beschrieben wurden.^[92]

Merocyanin **37**, das eine Sulfonatgruppe enthält (Schema 8), sowie dessen Derivate mit unterschiedlicher Länge der Alkylkette und verschiedenen Gegenionen wurden intensiv von Balli und Mitarbeitern untersucht. Diese Merocyanine bilden bereits ohne Zugabe eines Salzes J-Aggregate in Wasser oder DMSO/Wasser-Mischungen.^[92] Darüber hinaus zeigte sich, dass verwandte Bimerocyanine in Wasser in Gegenwart von Stärke Aggregate mit bathochrom verschobener Absorptionsbande bilden, was vermutlich ebenfalls auf eine J-Aggregation zurückzuführen ist.^[92e]

In den frühen 1980er Jahren schlugen Williams et al. nach Untersuchungen der transienten Absorption mit einem N₂-Laser die photoinduzierte Bildung von J-Aggregatstapeln eines Merocyanins und seiner durch Ringschluss erzeugten Spiroindolinbenzopyranform vor.^[93] Kürzlich berichteten Yagai et al. von der Herstellung eines supramolekularen Polymers aus einem Bismelamin und einem Merocyanin mit Barbitursäureakzeptoreinheit durch Bildung zweier Wasserstoffbrücken in aliphatischen Lösungsmitteln.^[94] Dieses supramolekulare Polymer hat eine hoch geordnete, eindimensionale, faserartige Struktur, bildet jedoch durch Wechselwirkungen zwischen mehreren dieser Ketten zweidimensionale, blattartige, makroskopische Strukturen. Letztere weisen bei hohen Konzentrationen in verdünnter Lösung eine relativ zum Monomer in verdünnter Lösung leicht rotverschobene Absorptionsbande auf.

Squarainfarbstoffe **38** (auch unter dem Namen Squaryliumfarbstoffe bekannt) sind Derivate der Quadratsäure (squaric acid) und bestehen aus einem Oxocyclobutenolat-kern mit aromatischen oder heterocyclischen Substituenten an beiden Enden des Moleküls (Schema 9).^[95] Diese Farbstoffe wurden erstmals in den 1960er Jahren synthetisiert^[96] und weisen eine intensive Absorption und oft auch Fluores-



Schema 9. Grundkörper der Squaraine (**38**), wobei R und R' aromatische oder heterocyclische Substituenten bezeichnen. Beispiele für Squarainfarbstoffe, die J-Aggregate bilden, sind **39–41** mit Alkyl = Butyl, Octyl oder Dodecyl bei Farbstoff **40**.

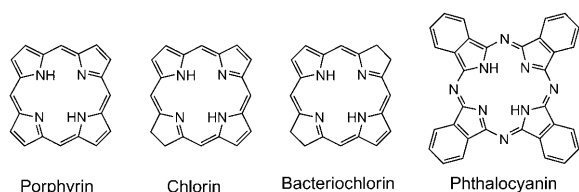
zenz auf, die typischerweise im roten bis nahinfraroten Spektralbereich liegt. Dank dieser Eigenschaft weckten sie großes Interesse bezüglich einer möglichen technischen Anwendung.^[95] Von J-Aggregaten dieser Farbstoffklasse wurde bislang jedoch eher selten berichtet, und die meisten Untersuchungen erfolgten in dünnen Schichten, z.B. in LB-Schichten.^[97]

Nur für wenige Squarainfarbstoffe wurde die Bildung von J-Aggregaten in Lösung beschrieben. Bei konzentrationsabhängigen Untersuchungen der Absorption von Bis(2,4,6-trihydroxyphenyl)squarain (**39**) in wasserfreiem Acetonitril trat eine schmale, bathochrom verschobene Bande auf, die einem durch Wasserstoffbrücken gebildeten, J-gekoppelten Dimer zugeschrieben wurde.^[98] In einer nachfolgenden Arbeit wurde auch der Nachweis erbracht, dass die spektralen Veränderungen auf die Aggregation der Farbstoffe und nicht auf die Gegenwart von Säurespuren oder Wasser zurückzuführen sind.^[99] Bei der Klasse der N-alkylierten Squaraine **40** konnte dagegen beobachtet werden, dass die Bildung von J- und H-Aggregaten vom DMSO/Wasser-Verhältnis im Lösungsmittelgemisch abhängt.^[100] J-Aggregate wurden in Wasser in Gegenwart geringer Anteile an DMSO gebildet, wogegen H-Aggregate sich erst in Mischungen mit höherem DMSO-Anteil bildeten. Im Übergangsbereich konnte bei diesen Squarainen mit fortschreitender Zeit eine Umwandlung von J-Aggregaten zu H-Aggregaten beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass die J-Aggregate thermodynamisch nur metastabil sind. Darüber hinaus konnte für chirale Squarainfarbstoffe **41** die Bildung von J-Aggregaten in Acetonitril mit UV/Vis- und CD-Spektroskopie nach Zugabe von mindestens 10 Vol.-% Wasser nachgewiesen werden.^[101]

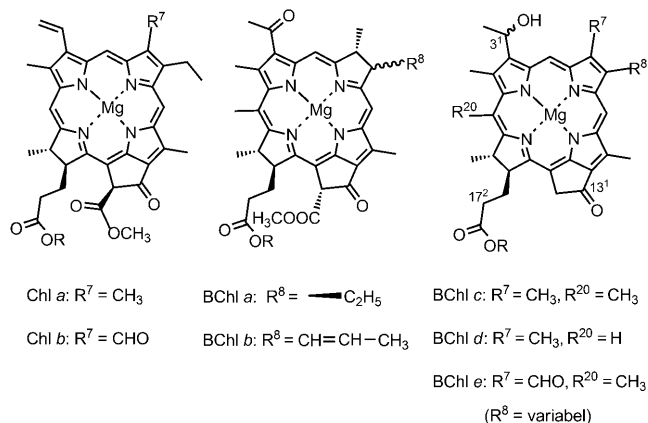
4. Chlorophylle und strukturverwandte makrocyclische Tetrapyrrole

Die vorherrschenden „Pigmente“ in natürlichen Lichtsammelkomplexen (light harvesting system, LH) sind die

Chlorophylle und Bacteriochlorophylle, die man als Derivate des Tetrapyrrolmakrocyclus Porphyrin ansehen kann.^[102] Diese natürlichen LH-Pigmente bauen sich aus der Grundstruktur eines Chlorins oder Bacteriochlorins auf (Schema 10) und enthalten zusätzlich einen Fünfring mit Ketogruppe sowie ein zentrales Metallion (Magnesium), das durch die Stickstoffatome der Pyrrole koordiniert ist. Die chemischen Strukturen der lichtsammelnden Chlorophylle und Bacteriochlorophylle sind in Schema 11 dargestellt.



Schema 10. Grundkörper von Porphyrin sowie seiner Derivate Chlorin und Bacteriochlorin, bei denen eine bzw. zwei Doppelbindungen im Tetrapyrrolring reduziert vorliegen. Die Struktur des bedeutendsten Tetraazaporphyrinderivats, Phthalocyanin, ist ebenfalls abgebildet.



Schema 11. Chemische Strukturen der am häufigsten auftretenden natürlichen Chlorophylle (Chl) und Bacteriochlorophylle (BChl). Der Substituent R entspricht bei den Chlorophyllen einer Phytylgruppe, wohingegen R bei den Bacteriochlorophyllen variiert (z. B. Phytyl-, Farnesyl- oder Stearylgruppe). Der Substituent R^8 in den BChls c–e kann eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl- oder Neopentylgruppe sein.^[103]

Die Strukturen der Chlorophylle (Chls) a und b sowie der Bacteriochlorophylle (BChls) c, d und e basieren auf der Grundstruktur eines Chlorins, wogegen sich die von BChl a und b von Bacteriochlorin ableiten lassen. Hierbei sollte angemerkt werden, dass die Bezeichnung „Bacteriochlorophyll“ für BChl c–e irreführend ist, da diese von der Chlorinstruktur abstammen und nicht vom Bacteriochlorin. Der Trivialname „Bacteriochlorophyll“ wurde diesen Chromophoren jedoch schon lange vor der Aufklärung ihrer exakten chemischen Struktur verliehen und hat ihren Ursprung im natürlichen Vorkommen dieser Verbindungen in Bakterien. Die Lichtsammelkomplexe II (LH II) der Purpurbakterien *Rhodospseudomonas* (Rps.) *acidophila*^[104] und *Rhodospirillum* (Rs.) *molischianum*^[105] enthalten z. B. 27 bzw. 24 BChl-a-Chromo-

phore, die kreisförmig in ein Proteingerüst in Form der so genannten B800- und B850-Ringe eingebettet sind. B800 und B850 bezeichnen hierbei ihre Absorptionsmaxima. Die Strukturen des LH II von *Rs. molischianum* sowie des LH I von *Rhodobacter* (Rb.) *sphaeroides* sind zusammen mit den Energietransferwegen innerhalb der bakteriellen Photosyntheseeinheiten in Abbildung 21 dargestellt.^[106] Der B850-

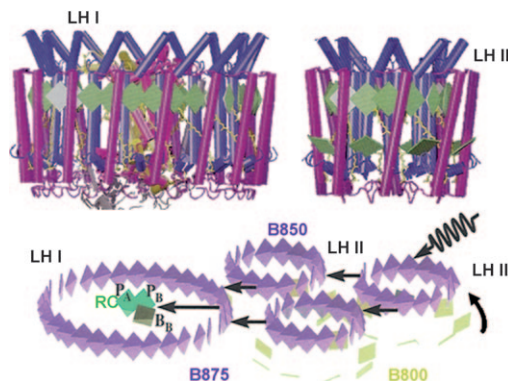


Abbildung 21. Oben: Strukturen der LH-I- und LH-II-Komplexe von *Rb. sphaeroides* bzw. *Rs. molischianum*. Unten: schematische Darstellung des Anregungsenergie transfers in einer bakteriellen Photosyntheseeinheit.^[106] Wiedergabe aus Lit. [106a] mit Genehmigung. Copyright (1997) American Institute of Physics.

Ring setzt sich aus 18 bzw. 16 BChl-a-Farbstoffen zusammen, die in versetzter Weise gestapelt sind (slipped stacking arrangement), sodass eine J-Kopplung entsteht. Diese räumliche Anordnung ermöglicht einen ultraschnellen Excitonen-transport innerhalb des Rings (ca. 100 fs) sowie einen effizienten Anregungsenergie transfer zu anderen in der photosynthetischen Membran (Abbildung 22) benachbarten LH-II- oder LH-I-Komplexen (beides innerhalb weniger ps).^[106–108] Die korrekte Richtung des Transferprozesses – von LH II nach LH I – wird durch die bathochrom verschobene J-Bande (B875) des LH I gewährleistet, die aus einer größeren

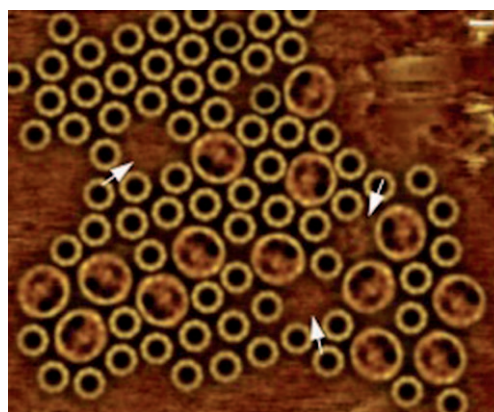


Abbildung 22. Organisation des bakteriellen Photosyntheseapparats in einer Membran. Maßstabsbalken: 3 nm; Pfeile deuten auf Regionen, die andere Membranproteine enthalten können. Wiedergabe aus Lit. [108] mit Genehmigung. Copyright (2004) National Academy of Sciences, U.S.A.

Zahl von BChl-*a*-Farbstoffen, die in einem stärker deformierten Kreis vorliegen, resultiert.^[106,107b]

Inspiziert von der Schönheit und lebenswichtigen Funktion dieser natürlichen kreisförmigen Farbstoffanordnungen der Photosynthese wurde im Verlauf der letzten Jahrzehnte eine Vielzahl artifizieller cyclischer Farbstoffsysteme, besonders auf Porphyrin- und Metalloporphyrinbasis, konstruiert, welche die funktionellen Eigenschaften des natürlichen Systems nachahmen sollten. Da in den letzten Jahren bereits ausführliche Übersichtsartikel über artifizielle kreisförmige Farbstoffanordnungen publiziert wurden,^[109] sollen sie im Rahmen dieses Aufsatzes nicht ausführlich behandelt werden.

Im Unterschied zu den LH-Komplexen der Purpurbakterien enthalten die LH-Systeme der Chlorosomen von grünen Schwefelbakterien (*Chlorobi*) und grünen Nichtschwefelbakterien (*Chloroflexi*) eine große Zahl von hauptsächlich BChl-*c-e*-Molekülen (wobei ein Chlorosom mehr als 200 000 Farbstoffmoleküle enthalten kann), deren definierte Anordnung nur durch Farbstoffwechselwirkungen gesteuert und stabilisiert wird^[110] und nicht durch eine Proteinmatrix, wie im Fall der Purpurbakterien. Chlorosomen sind längliche Körper mit Abmessungen von bis zu $200 \times 100 \times 30 \text{ nm}^3$, die an die Innenseite der Zellmembran gebunden sind (Abbildung 23).

Bisher konnte noch keine Kristallstruktur eines chlorosomalen LH-Systems, die eindeutige Informationen über die Molekülanordnung der Aggregate von BChl in Chlorosomen liefern würde, erhalten werden. Zur Aufklärung der Struktureigenschaften chlorosomaler LH-Systeme wurde daher die Selbstassemblierung von BChl *c* *in vitro* und von semisynthetischen Modellverbindungen, besonders von Zinkchlorin 42a (siehe Schema 12 in Abschnitt 4.1),^[111a-e] intensiv untersucht. Dabei wurden verschiedene Modelle für die makroskopische Organisation und die lokale supramolekulare Anordnung der benachbarten BChl-Farbstoffe vorgeschlagen und kontrovers diskutiert.^[110,111] Aufgrund der Tatsache, dass sogar Chlorosomen derselben Spezies je nach Wachstumsbedingungen und der Entwicklungsstufe der Zelle die BChl-*c-e*-Moleküle in variablen Mengenverhältnissen und mit unterschiedlichen Seitenketten sowie als Stereoisomere (Schema 11) enthalten können, liegt die Vermutung nahe, dass die Organisation der Pigmente nicht auf eine bestimmte Anordnung beschränkt ist, sondern sich adaptiv dem Energiebedarf der Zelle anpasst.

In Abbildung 23 sind die drei derzeit vorgeschlagenen Strukturmodelle für die makroskopische Organisation der Aggregate von BChl in den chlorosomalen LH-Antennen dargestellt: das Modell röhrenförmiger Nanostäbchen (tubular nanorod model) nach Holzwarth und Schaffner,^[112a] das Lamellenmodell (lamellar organization model) nach Pšenčík^[113a,b] und das erst kürzlich vorgestellte Mehrlagen- oder Spiralenmodell (multilayer cylinder oder spiral model) von Oostergetel et al.^[113c,d] Alle Modelle beruhen in erster Linie auf cryo-TEM-Untersuchungen, weshalb die letzte Studie mit der höchsten erzielten Auflösung am überzeugendsten erscheinen mag. Dennoch wiesen selbst diese Aufnahmen Unterschiede zwischen Wildtyp und Mutanten der grünen Schwefelbakterie *Chlorobium tepidum* auf, sodass von der

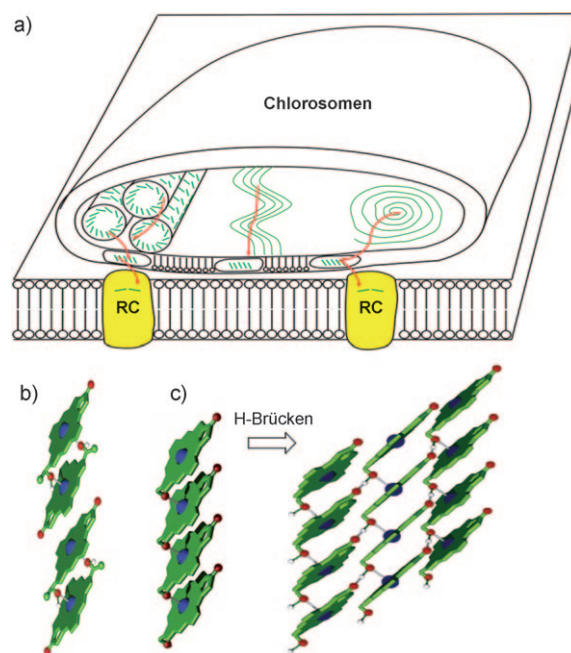


Abbildung 23. Modell der in grünen phototropen Bakterien gefundenen Chlorosomen. a) Makroskopische Organisation der BChl-*c-e*-Pigmente in den ellipsoiden Chlorosomen, für die röhrenförmige (links), lamellenartige (Mitte) und spiralförmige Anordnungen (rechts) vorgeschlagen wurden.^[112,113] Die roten Pfeile deuten die Energietransferwege zu den Reaktionszentren (reaction centers, RC) an. b, c) Zwei vorgeschlagene Modelle für die Organisation benachbarter BChl-*c-e*-Farbstoffe aus einer Vielzahl möglicher anderer. In (b) bilden zwei BChl-Moleküle antiparallele Dimere, die durch eine koordinative Bindung zwischen Magnesium und Sauerstoff sowie π - π -Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die weitere Organisation wird durch π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken (nicht dargestellt) bestimmt, die zu einer Vielzahl von Strukturen mit ähnlicher thermodynamischer Stabilität führen können. In (c) bilden sich versetzte Stapel durch die Magnesium-Sauerstoff-Koordination und π - π -Wechselwirkungen. Die weitere Selbstassemblierung erfolgt über Wasserstoffbrücken und führt zur charakteristischen Krümmung der chlorosomalen BChl-Aggregate, wie sie elektronenmikroskopisch beobachtet wurde.

Koexistenz unterschiedlicher Anordnungen, wie schon zuvor diskutiert, ausgegangen werden muss.

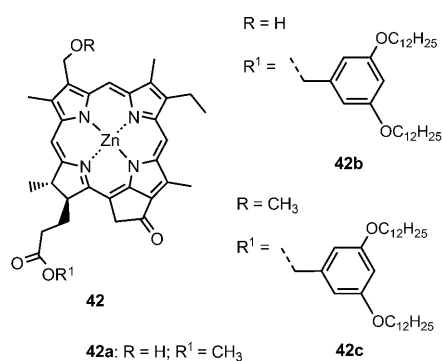
Die lokale supramolekulare Organisation von BChl *c-e* wird durch das günstige Wechselspiel dreier schwacher nichtkovalenter Kräfte zwischen den molekularen BChl-Einheiten bestimmt, die durch eine Vielzahl spektroskopischer Methoden, wie Infrarot-, Raman- sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie, nachgewiesen werden konnten. Diese Kräfte sind π - π -Stapelwechselwirkung, Metall-Ligand-Koordination und Wasserstoffbrückenbindung, wobei die letztgenannte spezifisch für diese besondere Form natürlicher Chlorophylle ist (Vergleich in Schema 11 dargestellt).^[112] Die Kombination aus der π - π -Wechselwirkung zwischen den ausgedehnten aromatischen Kernen der BChl und der Koordination des zentralen Metallions zum Sauerstoffatom der 3'-Hydroxygruppe eines benachbarten BChl-Moleküls kann entweder zur Bildung von geschlossenen Dimeren (antiparalleles Modell, Abbildung 23b) oder zur eindimensionalen Stapelung (paralleles Modell, Abbildung 23c) führen. Im zweiten Fall bildet sich eine J-Aggregat-typische Verschie-

bung der Bausteine über den ganzen Stapel, wogegen die Dimere sehr unterschiedliche ein- und zweidimensionale Anordnungen ermöglichen, da ihre Packung von ungerichteten Van-der-Waals-Kräften abhängt (π - π -Wechselwirkungen). Demzufolge ist es wesentlich einfacher, die weitere Organisation der parallelen Stapel vorherzusagen, die sich offensichtlich durch Wasserstoffbrücken zwischen der 3¹-Hydroxygruppe und der 13¹-Ketogruppe eng aneinander lagern. Hieraus resultiert eine Krümmung, welche die Grundvoraussetzung für die Bildung röhrenförmiger oder spiralartiger makroskopischer Strukturen ist (Abbildung 23 c).^[112b]

Die Energietransferprozesse in supramolekularen Aggregaten von Zinkchlorinen als Modellsysteme für chlorosomale LH-Antennen wurden von Holzwarth, Schaffner et al. mit zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie untersucht, indem verschiedene Fluoreszenzlöcher-Moleküle in die Aggregate eingebaut wurden.^[112b,114] Diese Studien zeigten, dass der Energietransferprozess in Antennenaggregaten von Zinkchlorinen im Bereich von Pikosekunden (7–9 ps) einen Fallenzustand erreicht und dass die Fluoreszenzlöschung unter reduzierenden wie auch nichtreduzierenden Bedingungen beträchtlich ist. Aufgrund der starken Zunahme der strahlenden Rate in Aggregaten gegenüber jener in monomeren Chlorinen wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Anregungsenergie über mindestens 10–15 Pigmentmoleküle in einem Aggregat bei Raumtemperatur delokalisiert werden kann.^[114]

4.1. Biomimetische Zinkchlorine

Wie bereits im einführenden Teil von Abschnitt 4 erwähnt, erwies sich das Zinkchlorin (ZnChl) **42a** (Schema 12) als nützliche Modellverbindung für das natürlich vorkommende BChl *c*, um die strukturellen und funktionellen Eigenschaften der chlorosomalen Lichtsammelsysteme von grünen Bakterien aufzuklären.^[111a–c,112a] Diese Zinkchlorine haben die gleichen drei funktionellen Gruppen (eine Hydroxygruppe, ein zentrales Metallion und eine Ketogruppe), die relevant für die Selbstassemblierung des in der Natur vorkommenden BChl *c* sind. Die Vorteile der ZnChls gegenüber natürlichem BChl *c* sind: ein leichter Zugang ausgehend von Chl *a* über einen semisynthetischen Ansatz



Schema 12. Strukturen der semisynthetischen Zinkchlorine **42a–c**.

mithilfe gängiger chemischer Transformationen^[111c,115] sowie eine bessere chemische Stabilität von Zinkchlorinen gegenüber derjenigen von Magnesiumchlorinen, die in natürlichen Bacteriochlorophyllen gefunden werden. Die Aggregate von einfachen Zinkchlorinen wie **42a** sind jedoch nur schlecht löslich und neigen daher zu undefinierter Agglomeration.^[116] Wie sein natürliches Gegenstück BChl *c* bildet das Zinkchlorin **42a** π -Stapel mit einer J-Kopplung durch Selbstassemblierung über das Metallion. Sind keine löslichkeitsvermittelnden Reste in der Peripherie vorhanden, ist die Bildung röhrenförmiger Aggregate aber sehr unwahrscheinlich. Aus diesem Grund entwickelten Würthner und Mitarbeiter neue Zinkchlorinderivate wie **42b,c**, die eine unterschiedliche Zahl von langen Alkylketten an der 17²-Carbonsäuregruppe als Substituenten tragen (siehe Schema 12). Für ZnChl-Derivate mit zwei oder drei peripheren Dodecylketten konnte gezeigt werden, dass sich durch Selbstassemblierung hoch geordnete J-Aggregate mit guter Löslichkeit und Stabilität in unpolaren Lösungsmitteln bilden. Diese Eigenschaften ermöglichten spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen mit dem Ziel, die Struktur der Aggregate aufzuklären.^[117] Detaillierte Studien von **42b**, das eine Hydroxygruppe in der 3¹-Position und zwei lange Alkylketten am Substituenten der Carbonsäure an der 17²-Position trägt, zeigten eine vollkommen reversible Selbstassemblierung von Monomeren zu ausgedehnten Aggregaten mit hervorragender Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Darüber hinaus sind die spektroskopischen Eigenschaften dieser Aggregate, mit einer ca. 100 nm rotverschobenen Q_y-Bande, denen von BChl *c–e* in den natürlichen Chlorosomen überaus ähnlich (Abbildung 24).^[117a,b] Die Aggregation von **42b** kann mit dem bloßen Auge beobachtet werden, da sich die blaue Lösung der Monomere in Di-*n*-butylether oder Tetrahydrofuran beim Einsetzen der Aggregation nach Zugabe unpolarer Lösungsmittel wie *n*-Heptan oder *n*-Hexan grün verfärbt (Abbildung 24, rechts). Die Morphologie der Aggregate dieser Zinkchlorine wurde mit AFM untersucht und zeigte definierte nanoskalige Stabstrukturen, deren Höhe für **42b** ca. 6 nm betrug (Abbildung 25).^[117a,b] Dieser Wert stimmt gut mit

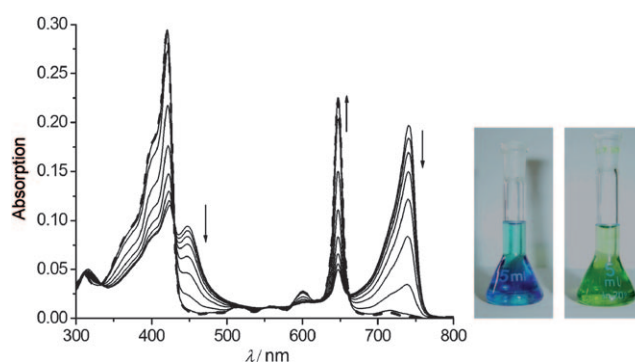


Abbildung 24. Links: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von Zinkchlorin **42b** in einer 20:80-Mischung von Di-*n*-butylether/*n*-Heptan (3×10^{-6} M). Die Pfeile deuten die spektroskopischen Veränderungen bei der Temperaturerhöhung von 15 auf 95 °C an (fett hervorgehobene, gestrichelte Linie: Monomerenspektrum bei 95 °C). Modifiziert nach Lit. [117a]. Rechts: Photographien der Lösung der Monomere von **42b** in THF (blau) und ihrer Aggregate in *n*-Hexan (grün).

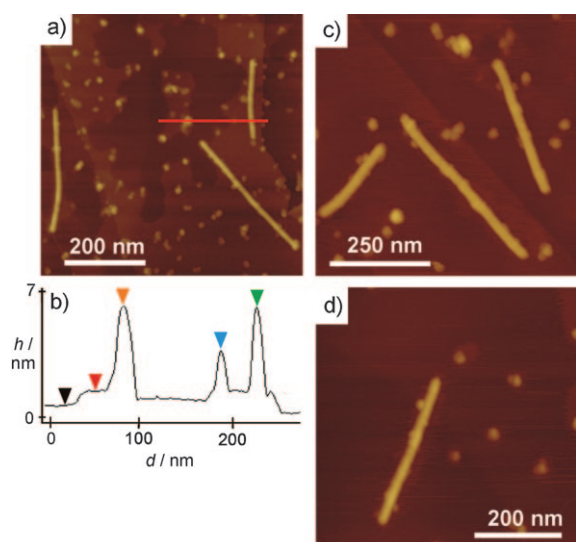


Abbildung 25. AFM-Aufnahmen der Aggregate von **42b** auf HOPG (highly oriented pyrolytic graphite). Verschiedene Bereiche und Vergrößerungen sind hierbei in (a), (c) und (d) dargestellt; b) Höhenprofil entlang der roten Linie in (a). Die Proben wurden durch Rotationsbeschichtung (spin-coating) aus einer Lösung von **42b** in *n*-Hexan/THF (100:1) auf HOPG aufgebracht und an Luft vermessen. Wiedergabe aus Lit. [117b] mit Genehmigung.

den Vorhersagen des Röhrenmodells (beschrieben zu Beginn von Abschnitt 4) und mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Aggregate von BChl *c* in Chlorosomen überein.^[112,118]

Mehrere Gruppen untersuchten auch die Selbstassemblierung von ZnChl-Derivaten, in denen die OH-Gruppe in der 3¹-Position durch eine Methoxygruppe ersetzt war. Durch diese Modifizierung sollte die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken unterbunden werden, die zur Verknüpfung der eindimensionalen (1D-)Chlorinstapel und der Bildung röhrenartiger Strukturen führt.^[112e,117c] Auch für diese Farbstoffe konnte die Bildung von ausgedehnten π -Stapeln durch konzentrations- und temperaturabhängige UV/Vis- und CD-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich eine deutliche bathochrome Verschiebung (ca. 80 nm) der Q_y-Bande, was auf eine Anordnung der Chlorinmoleküle in verschobenen π -Stapeln mit J-Kopplung schließen lässt.^[117c] Die Selbstassemblierung solcher 3¹-Methoxy-Zinkchlorine, besonders von **42c**, zu 1D- π -Stapeln gelang auch auf der HOPG-Oberfläche, wie durch hoch aufgelöste Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) gezeigt werden konnte. Je nach Konzentration von **42c** wurden zwei Typen von π - π -gestapelten Aggregaten (Einfach- und Doppelstapel) beobachtet.^[117c]

2009 konnten de Groot, Würthner und Mitarbeiter die Packung der Moleküle in selbstassemblierten **42b**- und **42c**-Aggregaten im Feststoff durch MAS-NMR-Spektroskopie (magic angle spinning NMR spectroscopy) in Verbindung mit Röntgenpulverdiffraktometrie, DFT-Rechnungen und Molecular Modeling bestimmen.^[119] Beide Zinkchlorine, die in der 3¹-Position entweder eine Hydroxy- oder eine Methoxyeinheit tragen, ordnen sich zu ebenen Lagen an, die sich aus

antiparallelen π -Stapeln im Feststoff zusammensetzen (Abbildung 26).^[119]

Röhrenartige Aggregate von BChl *c* und ZnChl ermöglichen zwar einen sehr schnellen, effizienten Excitonentransport, absorbieren aber nicht den bedeutenden, grünen Spektralbereich des Sonnenlichts. Daher wurden biomimetische LH-Systeme auf Basis von ZnChl konstruiert, die kovalent

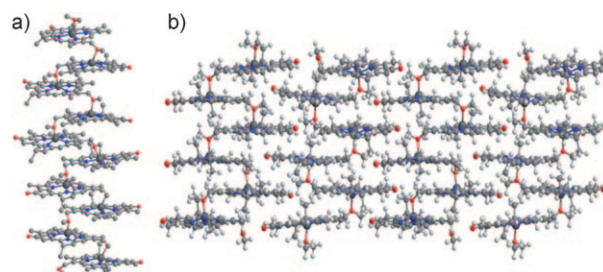


Abbildung 26. Vorgeschlagenes Modell für die dreidimensionale Packung von **42c** im Feststoff zu Anordnungen mit alternierenden antiparallelen π -Stapeln, das auf Basis von MAS-NMR-Spektroskopie, MM + -Rechnungen und Röntgenpulverdiffraktometrie erstellt wurde.^[119] a) Modell eines einzelnen Strangs, b) Modell für mehrere Stapel; hellgrau C, weiß H, blau N, rot O, dunkelgrau Zn.

gebundene Naphthalinbisimide (NBIs) als zusätzliche licht-sammelnde Chromophore für die Absorption von grünem Licht enthalten, sodass diese „grüne Lücke“ geschlossen wird.^[120] Mehrere ZnChl-NBI-Dyaden und -Triaden wurden synthetisiert und ihr Selbstassemblierungsvermögen durch UV/Vis-, CD- und stationäre Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Absorptionsspektren von Aggregaten der Triade ZnChl-NBI-NBI' (**43**) und des zugrundeliegenden ZnChl sind zusammen mit dem Profil der Sonneneinstrahlung in Abbildung 27 dargestellt, um die erfolgreiche Abdeckung der „grünen Lücke“ durch J-Aggregate von **43** zu veranschaulichen. Untersuchungen zur Selbstassemblierung dieser Multichromophorsysteme ergaben, dass sich röhrenartige Antennen durch nichtkovalente Wechselwirkungen der ZnChl-Einheiten bilden, wogegen die angehängten NBI-

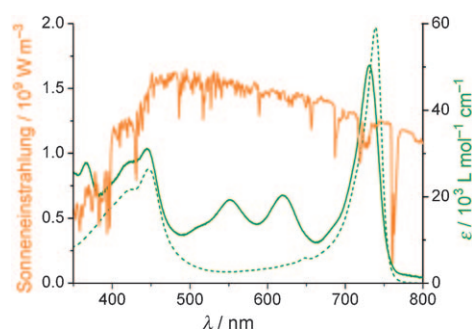


Abbildung 27. a) UV/Vis-Absorptionsspektren (grün) der Aggregate der Triade ZnChl-NBI-NBI' (**43**; —) in Cyclohexan/Tetrachlormethan (99:1) und der entsprechenden Aggregate von **42b** (•••••) in Cyclohexan/Tetrachlormethan/THF (99:1:0.1).^[120b] Die Sonneneinstrahlung (orange Linie; Quelle: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>) ist ebenfalls dargestellt und zeigt die Bedeutung des grünen Spektralbereichs auf.

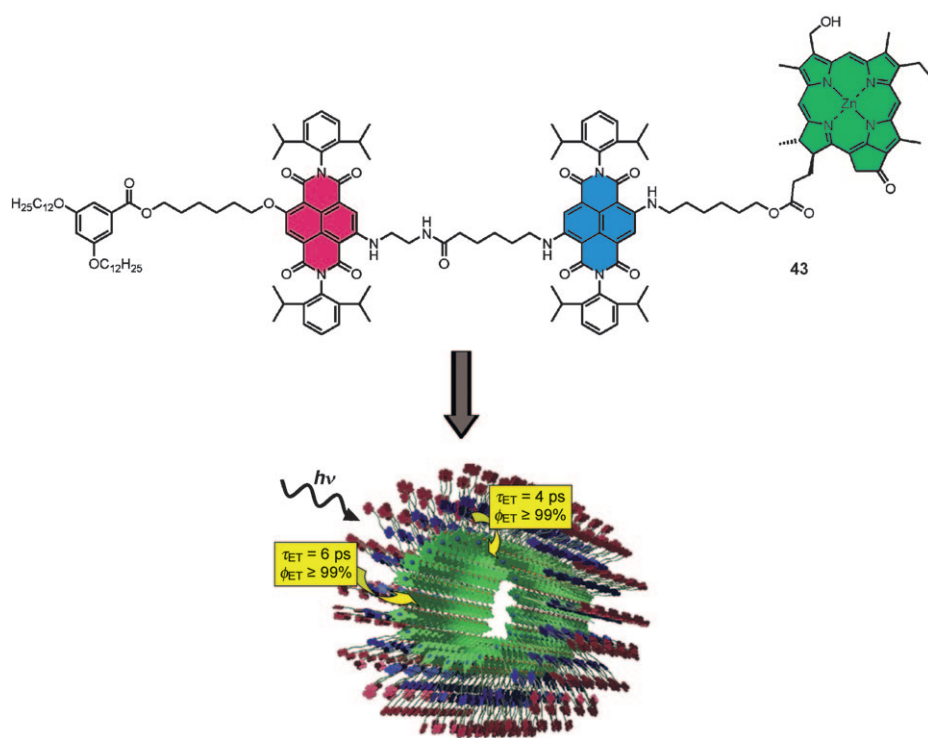


Abbildung 28. Oben: Triade ZnChl-NBI-NBI' (**43**); unten: schematisches Strukturmodell einer stabförmigen Antenne mit den Effizienzen Φ_{ET} und Raten für den Energietransfer (ET).^[120b]

Farbstoffe nicht in der Peripherie der Stabantennen aggregieren.^[120] Ein Strukturmodell für die selbstassemblierten Stabantennen der Triade **43** findet sich in Abbildung 28.

Mit zeitaufgelöster Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass in diesen Stabantennen nach optischer Anregung der peripheren NBI-Einheiten ein hoch effizienter (fast 100 %) resonanter Fluoreszenzenergietransfer auf den inneren Zinkchlorinstapel erfolgt. Die Effizienz solcher ZnChl-Stabaggregate für das Sammeln von Sonnenlicht konnte gegenüber jener von ZnChl-Modellsystemen, die keine weiteren Chromophore tragen, um bis zu 63 % (für Triade **43**) gesteigert werden.^[120b] Erst kürzlich konnten Tamiaki und Mitarbeiter auch bemerkenswert effiziente Grätzel-Zellen (auch farbstoffsensibilisierte Solarzellen genannt) aus lichtempfindlichen J-Aggregaten der Bacteriochlorine und Titandioxid konstruieren (Wirkungsgrad 6.6 %).^[121]

4.2. Porphyrine und Phthalocyanine

Natürliche (Bacterio-)Chlorophyllfarbstoffe können als Derivate des Porphyrins angesehen werden, da das Porphyringerüst den Grundkörper liefert, wobei eine oder zwei Doppelbindungen des Tetrapyrrolrings reduziert sind. Es ist jedoch zweifelhaft, ob Porphyrine und ihre J-Aggregate als artifizielle Analoga der natürlichen Chlorinsysteme angesehen werden dürfen, da die letztgenannten intensive Q_y -Übergänge bei niedrigen Energien aufweisen, die bei Porphyrinen fast vollständig verboten sind. In der Konsequenz ist

die excitonische Kopplung der Q_y -Zustände in π - π -Stapeln von Porphyrinen viel kleiner als jene von Chlorinen, da sie proportional zur Oszillatorstärke (oder genauer zum Quadrat des Übergangsdipolmomentes) ist. Die excitonische Kopplung zwischen Porphyrinen wird somit typischerweise anhand der sehr intensiven hochenergetischen B-Bande (Soret-Bande) bestimmt, die aber keinen Beitrag zum Transport der Excitonen liefert.

Die aus struktureller Sicht beeindruckendsten selbstassemblierten Porphyrine mit verschobener Seite-an-Seite-Stapelung (slipped face-to-face stacking) wurden zweifellos von Kobuke und Mitarbeitern hergestellt. Basierend auf der ausgesprochen hohen freien Enthalpie für die Dimerisierung von meso-Imidazolyl-substituierten Zinkporphyrinen, die in den frühen 1990er Jahren von dieser Gruppe entdeckt wurde,^[122a] konnte eine Vielzahl faszinierender Archi-

tekturen realisiert werden, z. B. supramolekulare Polymere und cyclische Anordnungen, die große Ähnlichkeit zu den Anordnungen von Farbstoffen in den LH-Systemen in Purpurbakterien aufweisen (Abbildung 29).^[122b] Trotz der geringen Intensität der Porphyrin- Q_y -Bande konnten Kim et al. mit zeitaufgelöster Spektroskopie wichtige photophysikalische Ergebnisse für diese hoch geordneten Strukturen erhalten.^[123]

In Abwesenheit von starken metallosupramolekularen Wechselwirkungen assemblieren sich Porphyrine typischerweise zu leicht verschobenen, Seite-an-Seite gestapelten kolumnaren Anordnungen, die eine excitonische Kopplung des H-Typs aufweisen.^[124] Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (**44**, TPPS₄, manchmal auch mit H₂TPPS oder TSPP abgekürzt; Abbildung 30) ist vermutlich das bestuntersuchte Mitglied der J-Aggregate bildenden Porphyrine. Erstmals wurde in den 1970er Jahren vom Auftreten von J-Banden in UV/Vis-Absorptionsspektren des Porphyrins TPPS₄ in saurer Lösung berichtet.^[125] Bei einem pH-Wert von 4.8, was ungefähr dem pK_a -Wert von **44b** entspricht, ist der Schwellenwert für die Aggregation erreicht. Der pH-Wert-abhängige Prozess der Aggregation wurde bei keinem verwandten Metalloporphyrin beobachtet und wurde auf die Protonierung der zentralen Stickstoffatome der Pyrrole der freien Base **44a** unter Bildung von **44b** zurückgeführt. Der als Folge der Protonierung stattfindende Aggregationsprozess resultiert somit aus einer ionischen Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum des Porphyrins und den anionischen Sulfonatgruppen in der Peripherie.^[126] Bei nur sehr geringen Konzentrationen von $< 10^{-5}$ M kann die Disäureform von **44b**

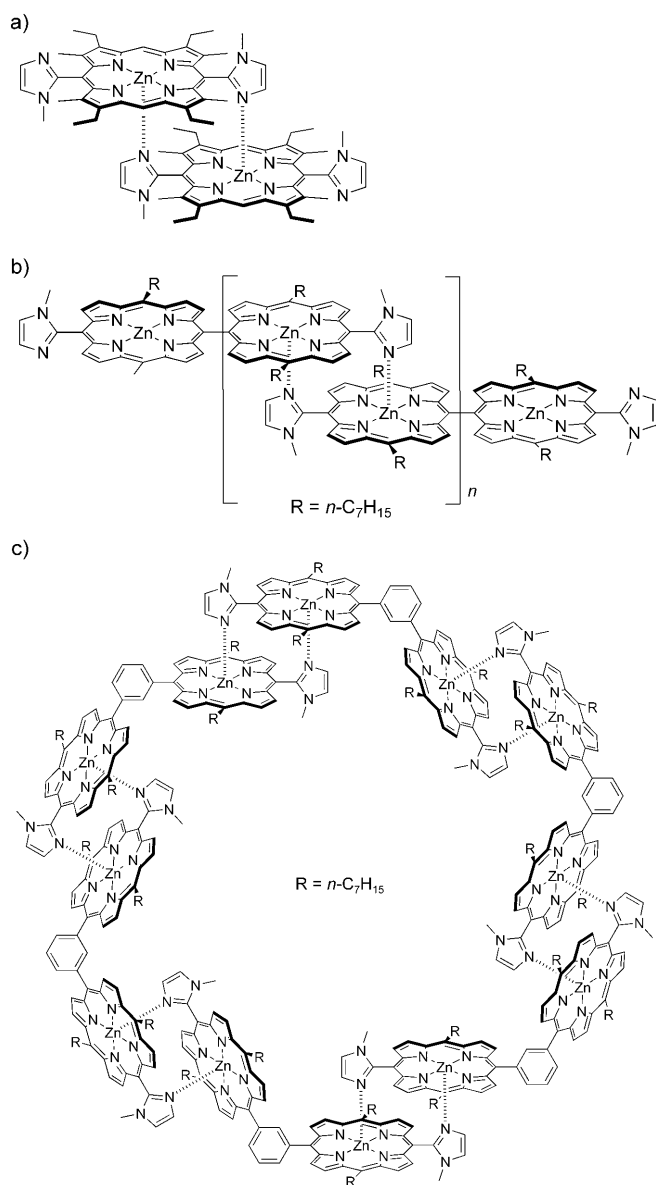


Abbildung 29. Strukturen eines a) Imidazoly-Zinkporphyrin-Dimers, b) -Polymers und c) -Makrocyclus als Beispiele für die von der Kobuke-Gruppe konstruierten Architekturen.^[122]

als Monomer beobachtet werden, dessen Zusammenlagerung zu Aggregaten durch Erhöhung der Konzentration oder eine Steigerung der Ionenstärke induziert werden kann. Abbildung 31 zeigt den zweitgenannten Prozess unter Bildung zweier J-Banden – einer schmalen Bande bei 491 nm aus der Soret-Bande (B-Bande) des Monomers von **44b** (434 nm) sowie einer breiten Bande bei 707 nm aus der langwelligen Q₁-Bande des Monomers von **44b**. Das Absorptionsspektrum des deprotonierten Monomers **44a** setzt sich im Unterschied dazu aus einer in-

tensiven Soret-Bande bei 413 nm und vier sehr schwachen Q-Banden bei 648, 580, 552 und 515 nm (Q₁, Q₂, Q₃ bzw. Q₄) zusammen, was typisch für metallfreie Porphyrine ist.^[121a]

Wie in Abbildung 31 dargestellt, wird die Aggregation von **44b** durch die Zugabe von Salzen wie NaCl, KCl oder NaClO₄ ausgelöst. Man nimmt an, dass die Gegenionen eine „Wolke“ um das J-Aggregat bilden und dementsprechend die elektrostatische Abstoßung zwischen zweiwertigen anionischen Porphyrinen von **44b** abschwächen.^[127] Bei der Aggregation verringern sich die Fluoreszenzquantenausbeute und die Fluoreszenzlebensdauer von 27 % bzw. 4.0 ns ohne Salze auf 17 % bzw. 3.0 ns nach Zugabe von NaCl.^[126a]

Spektroskopische Untersuchungen des Lineardichroismus (LD) der Aggregate von **44b** zeigten, dass die charakteristischen, den J-Banden bei 491 und 707 nm zugehörigen Übergänge von Oszillatoren stammen, die entlang der langen Achse der stäbchenförmigen Aggregate polarisiert sind.^[126a] Nach Zugabe von L-Weinsäure oder durch mechanische Wirbelströme während der Aggregatwachstumsphase konnte CD-spektroskopisch ein Circular dichroismus nachgewiesen werden.^[126a, 128] Man geht davon aus, dass die Monomere in den Aggregaten in einer verschobenen Seite-an-Seite-Anordnung vorliegen und planare, lineare Anordnungen mit J-Kopplung bilden, wie in Abbildung 32b,c dargestellt. Wegen der fehlenden Richtungsabhängigkeit zwischen den Kontaktionenpaaren können diese achiralen Strukturen leicht durch externe Triebkräfte, wie die Zugabe von chiralen Gegenionen oder mechanische Verwirbelung, in helikale Anordnungen umgewandelt werden (Abbildung 32 d).

Im Zuge resonanter Lichtstreuungsexperimente (resonance light scattering, RLS) wurde festgestellt, dass die Breite der J-Bande (die mit der Delokalisierung des Excitons in Zusammenhang steht) und die Größe der J-Aggregate von TPPS₄ durch die Konzentration von Ammoniumionen eingestellt werden können.^[129] Aus der Analyse der Bandbreite der Bande bei 490 nm konnte die höchste „spektroskopische“ Aggregationszahl – eine Kohärenzlänge von 12.9 Molekülen – für Aggregate mit einem hydrodynamischen Radius von 56 nm bestimmt werden. Eine ähnlich große Delokalisierung des Excitons über ca. 10 Moleküle wurde für die schmale, höherenergetische J-Bande bei 490 nm durch ultraschnelle transiente Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

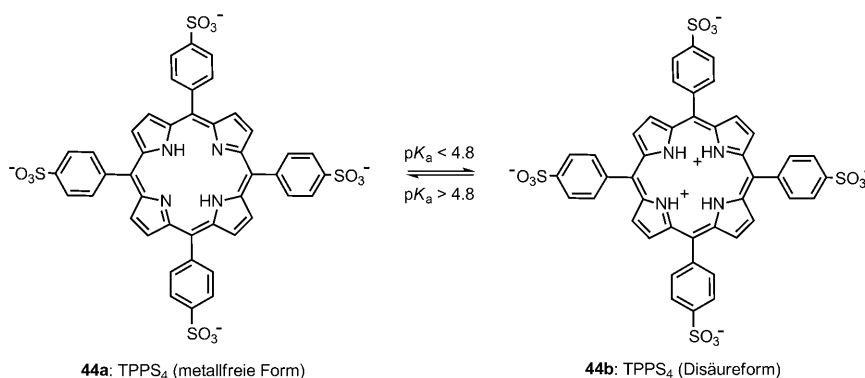


Abbildung 30. Zwei ionische Formen von TPPS₄ in wässriger Lösung: deprotonierte Form **44a** und protonierte Disäureform **44b**.

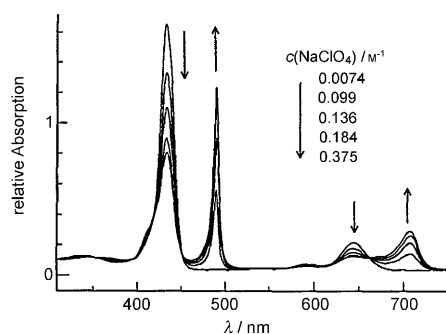


Abbildung 31. UV/Vis-Absorptionsspektren von TPPS₄ bei einer konstanten Konzentration von 7.2×10^{-6} M in saurer wässriger Lösung. Die Pfeile zeigen die Veränderung bei der Zugabe von NaClO₄ an, die zur Bildung von J-Aggregaten führt. Wiedergabe aus Lit. [126a] mit Genehmigung. Copyright (1993) American Institute of Physics.

nachgewiesen.^[130] Diese Untersuchungen zeigten jedoch darüber hinaus, dass das Exciton sehr schnell auf ein bis zwei Moleküle lokalisiert wird, nachdem es zur tiefer liegenden J-Bande bei 707 nm relaxiert ist, wo eine Excitonenübertragung dann nur noch auf nichtkohärentem Weg möglich ist. Diese Befunde sind in Einklang mit den Erwartungen auf Basis einer einfachen Analyse der Linienbreiten der beiden J-

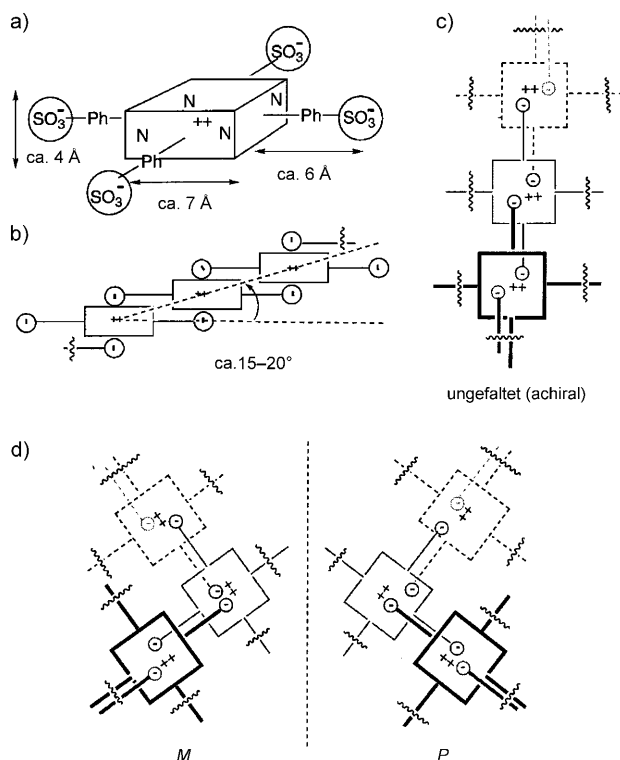


Abbildung 32. Vorgeschlagenes Modell für die J-Aggregate einer supra-molekularen Kette des protonierten TPPS₄: a) schematische Darstellung von TPPS₄; b) Seitenansicht der Kette, bei der der Winkel zwischen der Richtung der Kette und der Ebene der Porphyrine 15–20° beträgt; c) Aufsicht einer achiralen Kette sowie d) der M- und P-Konformere einer durch Rühren erzeugten chiralen Kette. Wiedergabe aus Lit. [128b] mit Genehmigung.

Banden. Dasselbe zweibandige Frenkel-Excitonensystem wurde mit Sub-5-fs-Spektroskopie untersucht, welche die Kopplung an eine kohärente Molekülschwingung als Ursache für die ungewöhnliche Intensität der 707-nm-J-Bande identifizierte. Diese Bande erhält sozusagen ihre Intensität über eine Biegeschwingung mit einer Frequenz von 244 cm^{-1} , die dem intensitätsschwachen Q-Übergang Intensität aus dem B-Übergang zuführt.^[131]

Nach dem Abscheiden von Aggregaten der Disäure von TPPS₄ auf Substrate wie Glimmer konnten Nanostäbchen der Porphyrine durch AFM sichtbar gemacht werden.^[132] Die einzelnen Stäbchen haben einen Durchmesser von 3.8 nm und eine Länge von 0.77–20 μm (Abbildung 33). Für die er-

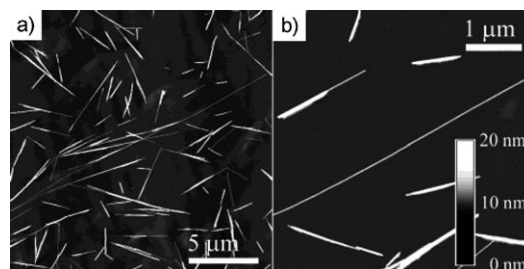


Abbildung 33. AFM-Aufnahmen einer wässrigen Lösung von TPPS₄ (5×10^{-3} M), die 3×10^{-4} M HCl enthält, nach Abscheiden auf Glimmer. a, b) Einzelne Stränge; b) größere Strukturen, die sich aus den einzelnen Strängen zusammensetzen. Wiedergabe aus Lit. [132] mit Genehmigung. Copyright (2003) American Chemical Society.

staunlich geradlinigen Nanostäbchen mit einer exakt definierten Höhe werden auch ausgedehntere Strukturen mit gleicher Höhe gefunden. UV/Vis-Spektroskopie und dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS) zeigten, dass sich die Aggregate bereits in Lösung bilden und nicht erst während der Abscheidung auf der Oberfläche des Substrates.

2008 wurde darüber berichtet, dass sich auch amphiphile TPPS₄-Derivate zu J-Aggregaten anordnen.^[133] In diesen Derivaten war eine der vier Sulfonsäuregruppen von TPPS₄ gegen eine Methoxy-, Octyloxy- oder Octadecyloxykette als hydrophobe Einheit ersetzt worden. Für das Octyloxyderivat **45** wurde durch AFM eine gleichmäßige, blattähnliche Struktur gefunden, was die Befunde von Absorptions- und DLS-Messungen stützte. In Abbildung 34 ist die vorgeschlagene Doppelschichtstruktur abgebildet, in der die hydrophoben Alkoxygruppen ins Innere der Doppelschicht weisen und sich untereinander verflechten, während die hydrophilen Porphyrineinheiten nach außen zeigen.

Weitere Beispiele für J-Aggregate synthetischer Porphyrine sind von Shelnutt und Mitarbeitern gefundene Heteroaggregate, die sich aus zweiwertigen Anionen der Disäure **44b** und dem zugehörigen kationischen Tetrapyriddylderivat **46** zusammensetzen und bei ihrer Aggregation hohle Porphyrinnanoröhren bilden (Abbildung 35),^[134] sowie ein mit Dendronen bestücktes Porphyrin von Aida et al., das ebenfalls J-artige Assoziate ergibt (Abbildung 36).^[135] Letzteres enthält zwei sperrige Dendrongruppen, zwei Carbonsäuregruppen sowie als Zentralatom ein Zinkion (Abbil-

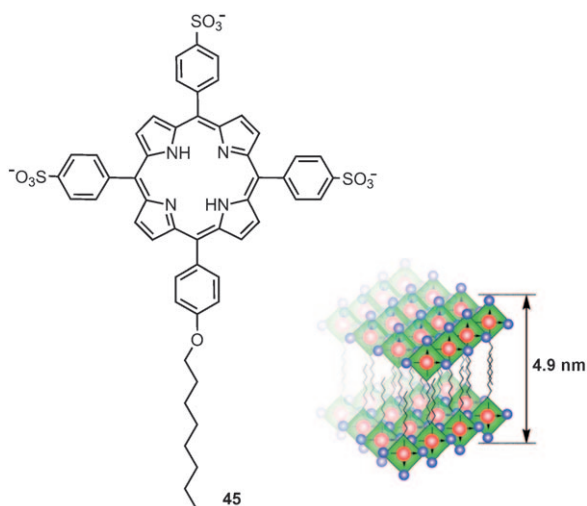


Abbildung 34. Struktur des Derivats **45** von TPPS₄ mit Octyloxygruppe (links) sowie das vorgeschlagene Doppelschichtmodell der J-Aggregate der Porphyrine mit einer Dicke von 4.9 nm (rechts). Wiedergabe aus Lit. [133] mit Genehmigung. Copyright (2008) American Chemical Society.

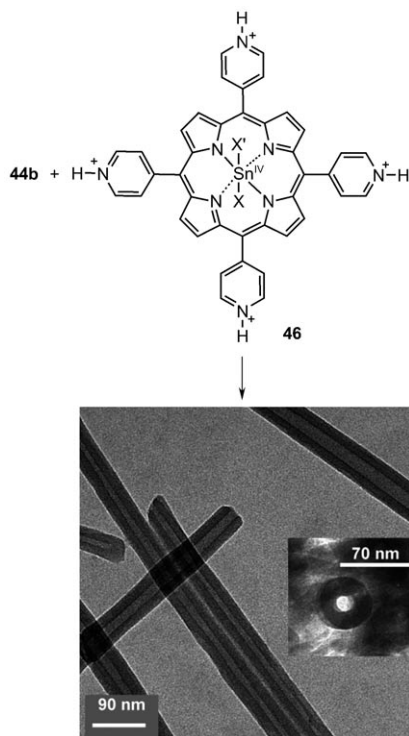


Abbildung 35. Struktur des Tetrakispyridylderivats **46** ($X, X' = \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$) und TEM-Aufnahmen der Porphyrinnanoröhren, die sich durch Coselbstassemblierung mit anionischem Porphyrin **44b** bilden. Einschub: eine durch eine dichte Masse von Röhren in vertikaler Orientierung fixierte Röhre. Wiedergabe aus Lit. [134] mit Genehmigung. Copyright (2004) American Chemical Society.

dung 36a,b). Dieses Zinkporphyrin bildet zunächst über Wasserstoffbrücken lineare Ketten, was entweder einen kleinen, schrägen oder auch größeren, geradlinigen Versatz der Monomere nach sich ziehen kann. Diese Assoziate

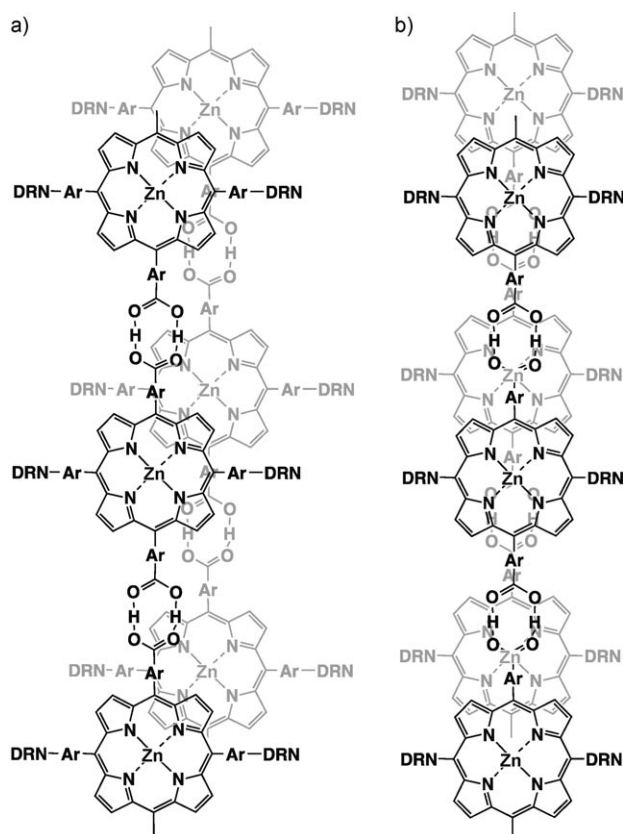


Abbildung 36. a, b) Strukturen von J-Aggregaten von Dendron (DRN)-funktionalisierten Zinkporphyrinen mit einem a) kurzen, schiefen und b) längeren, nicht schiefen Versatz. Wiedergabe aus Lit. [135] mit Genehmigung.

können zu zweidimensionalen J-Aggregaten weiterwachsen, die durch Rotationsbeschichtung in chirale Anordnungen überführt werden können.^[135]

Wie die meisten Porphyrine bilden auch die Phthalocyanine in Lösung typischerweise H-Aggregate, da der aus der Äquilibrierung von Dispersions- und elektrostatischen Wechselwirkungen resultierende Versatz eindeutig eine sandwichartige Seite-an-Seite-Anordnung mit weitreichender Überlappung anstelle der für eine J-Kopplung erforderlichen verschobenen Anordnung begünstigt.^[136] Demzufolge sind nur einige wenige Beispiele für J-Aggregate bei Phthalocyaninen bekannt, die in den meisten Fällen durch die Komplexierung von Metallionen bewirkt werden.^[137] Für den Komplex des Antimon(III)-phthalocyanins wurde eine ungewöhnlich breite und stark bathochrom verschobene Q-Bande ($\lambda_{\text{max}} = 870 \text{ nm}$) nach Aggregation in Dichlormethan beobachtet, was auf eine J-artige Kopplung der Übergangsdipolmomente im Assoziat schließen lässt. Von Kobuke et al. wurde ein J-Dimer eines Phthalocyanins mit charakterisierter Struktur vorgestellt, bei dem ein kontrollierter Versatz von zwei Phthalocyaninfarbstoffen im Dimeraggregat wiederum durch eine geeignete Positionierung mit Imidazol-Liganden gelang (Abbildung 37).^[138a] Das Vorliegen einer J-Kopplung in diesen Dimeren wird durch eine kleine bathochrome Verschiebung der Q_y-Bande und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 76 % gestützt. Eine verwandte, durch

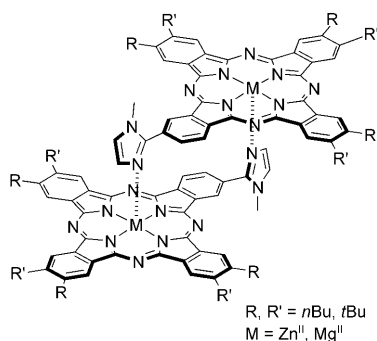


Abbildung 37. Von Kobuke und Mitarbeitern entwickelte Dimere von Imidazolylmetalophthalocyaninen, die eine J-Kopplung aufweisen.^[138a]

Zinkionenkoordination vermittelte J-Dimerstruktur wurde mit sauerstoffhaltigen Liganden erhalten.^[138b] Wie bei den natürlichen BChl-*c*-Analoga sowie den Zinkchlorinen **42** führt die Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln wie Methanol zu einer Dissoziation der Dimere. Es ist somit davon auszugehen, dass die Abwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln notwendig für die Bildung dieser J-Aggregate ist.

Versetzte π - π -Stapelanordnungen mit bathochrom verschobenen J-Banden sind ebenfalls von entscheidender Bedeutung für den Hauptanwendungsbereich der Phthalocyaninfarbstoffe in Feststoffen, d. h. als Farb- und Funktionspigmente.^[139] Unter den vielen bekannten Metallkomplexen der Phthalocyanine ist der blaue Kupferkomplex (CuPc) die wichtigste Verbindung und wird in großen Mengen hergestellt. Je nach Anordnung der Moleküle im Festkörper bilden sich unterschiedliche Polymorphe, die unterschiedliche koloristische Anforderungen erfüllen. Die thermodynamisch stabilste Modifikation ist die β -Modifikation, die reinste Blaugrüntöne zu liefern vermag, wie sie für die Cyantinte beim Drei- oder Vierfarbdruck benötigt werden. Auch wenn die grundlegenden Absorptionseigenschaften des CuPc-Monomers – d. h. eine schmale und intensive Absorptionsbande bei 678 nm (Q-Bande) – ein vielversprechender Ausgangspunkt für das Erreichen eines reinen Cyanfarbtons sind, so sind es am Ende doch die Verbreiterung und die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande im Aggregat, die dieses Pigment zu einem so überragenden Cyanfarbstoff machen (vermarktet als Pigment mit Farbindex C. I. Pigment Blue 15:3). Beide Effekte können auf die excitonische Kopplung der einzelnen Farbstoffmoleküle im Kristall zurückgeführt werden, wobei der Hauptbeitrag (bathochrome Verschiebung) aus der Kopplung aneinanderliegender Farbstoffe innerhalb der eindimensionalen π -Stapel resultiert (Abbildung 38a) und der kleinere Anteil (Bandenverbreiterung) der Kopplung zwischen weiter entfernten Chromophoren in benachbarten π -Stapeln entstammt (Abbildung 38b). Als Folge der unterschiedlichen Packung der Monomere von CuPc in anderen Polymorphen können verschiedene koloristische Eigenschaften durch ein und dasselbe Farbstoffmolekül realisiert werden (Abbildung 38a). So zeigen die α - und ϵ -Modifikationen einen etwas rötlicheren Blauton, wie er bei matten wie auch metallischen Lacken in

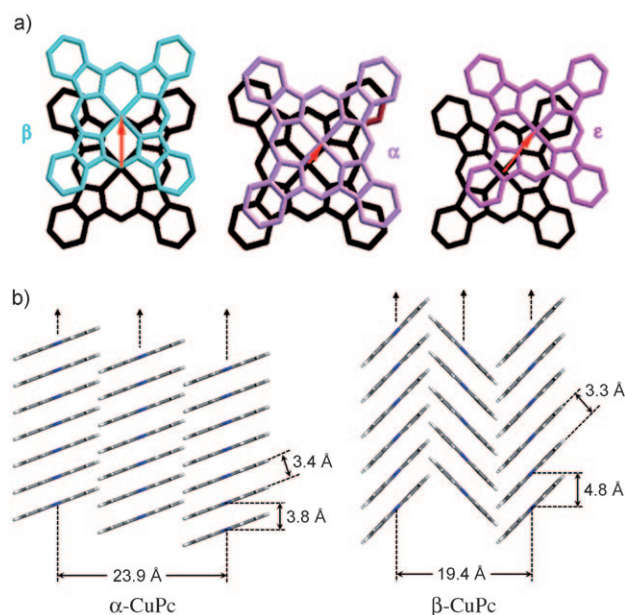


Abbildung 38. a) Packung von CuPc-Molekülen in den π -Stapeln der α -, β - und ϵ -Modifikation anhand von Einkristallstrukturanalysen. Der Vektor der Verschiebung ist als roter Pfeil gezeigt, und die Farbe des oberen Phthalocyaninmoleküls entspricht dem Farbton des jeweiligen Pigmentes. b) Anordnung der planaren und nahezu quadratischen Phthalocyaninmoleküle zu eindimensionalen Stapeln (wie Geldrollen) in der α - und β -Modifikation. Dabei ist zu beachten, dass die unterschiedlichen Winkel zwischen der Stapelachse und der Molekülebene zu unterschiedlichen Verschiebungen und demzufolge Kopplungen der Übergangsdipolmomente führen.

der Automobilbranche (α -CuPc) und in blauen Farbfiltern von Flüssigkristallbildschirmen (ϵ -CuPc) gefragt ist.

Ein weiteres Phthalocyaninpigment, Titanylphthalocyanin (TiOPc), hat sich zum meistverwendeten Photoleiter bei Laserdruckern entwickelt.^[140] Essenziell für diese Anwendung ist eine excitonische J-Kopplung, um einerseits einen effizienten Transport der Excitonen zur Grenzfläche zu ermöglichen und andererseits die Absorptionsbande an die Wellenlänge der kommerziell verwendeten NIR-Laserdioden (750–850 nm) anzupassen. Die zentrale Ti=O-Einheit ist für die starke Verschiebung der Chromophore im Festkörper verantwortlich, wie sie für viele Polymorphe von TiOPc beobachtet werden konnte (Abbildung 39).^[141] Eine besonders deutliche Bandenverbreiterung und bathochrome Verschiebung der ursprünglich schmalen Absorptionsbande der TiOPc-Monomere in Lösung (ca. 700 nm) erwies sich als praktikabel für die kommerzielle Anwendung von Festkörperpolymorph Y-TiOPc (die Absorptionsbande erstreckt sich von 600 bis 900 nm mit einem Maximum bei ca. 800 nm).^[142] Es bleibt zu vermerken, dass sowohl die Anordnung der Farbstoffe als auch ihre Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften sehr an die photosynthetischen (Bacterio-) Chlorophyll-Pigmente der LH-Systeme von Purpur- und grünen Bakterien erinnern. Die Strukturdetails der natürlichen LH-Systeme waren jedoch unbekannt, als die TiOPc-Photoleiter entwickelt wurden.

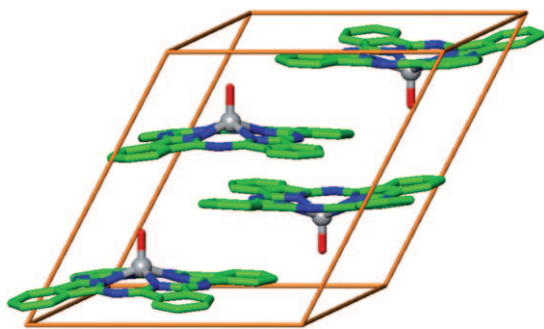


Abbildung 39. Packung der TiOPc-Moleküle im Y-Polymorph der ladungserzeugenden Schicht xerographischer Photorezeptoren; grün C, blau N, rot O, grau Ti. Diese Abbildung wurde großzügigerweise von P. Erk (BASF SE) zur Verfügung gestellt.

5. Perylenbisimide

Perylenbisimide (PBI) sind wegen ihrer überragenden optischen Eigenschaften – insbesondere einer außergewöhnlichen Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu 100 % – eine besonders interessante Farbstoffklasse für J-Aggregate mit vielversprechenden funktionellen Eigenschaften.^[143] Die Hauptanwendung von PBI-Farbstoffen liegt wie für die Phthalocyanine im Bereich hochwertiger Farbpigmente, deren Farbtöne von Rot über Violett bis hin zu Kastanienbraun und Schwarz reichen können,^[139] was wiederum auf die Anordnung der Moleküle im Kristall und die sich daraus ergebende Excitonenkopplung zurückzuführen ist. Es ist bemerkenswert, dass die Feststoffe dieser Farbstoffklasse trotz ihrer überragenden Fluoreszenzeigenschaften in Lösung typischerweise nicht fluoreszieren. Die Ursache mag in der Packung der Moleküle in den Pigmenten begründet sein, die meist eine starke H-Kopplung erwarten lässt.^[143,144] Dennoch konnten einige intensiv fluoreszierende mikrokristalline PBI-Pulver gefunden werden, wie sie in Abbildung 40 dargestellt sind.^[145] Für den mit sterisch aufwändigen *tert*-Butylphenoxy-Substituenten in der Buchtregion ausgestatteten Farbstoff **47d** konnte eine Festkörper-Fluoreszenzquantenausbeute von 70 % bestimmt werden, die vermutlich darauf zurückgeführt werden kann, dass diese Substituenten einen engen π - π -Kontakt der Chromophore (mit einer H-Kopplung) unterbinden. Auch für sterisch wenig anspruchsvolle, mit Chlor

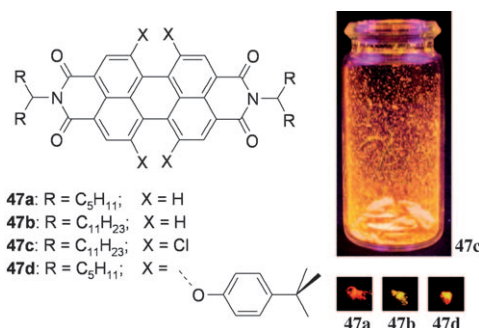


Abbildung 40. Links: Molekülstrukturen von PBI-Farbstoffen **47a–d**, die eine intensive Festkörperfluoreszenz zeigen. Rechts: Photographien von fluoreszierenden Pulvern von **47c** (im Glasgefäß) und anderen PBI-Pigmenten **47a,b,d** (bei Anregung mit UV-Licht bei 366 nm).^[145]

funktionalisierte PBIs (**47c**) und sogar für einige Grundkörper **47a,b**^[146] konnten jedoch intensive Festkörperfluoreszenzen mit Quantenausbeuten von 40 % (**47b** und **47c**) beobachtet werden.^[145]

In Lösung lagern sich Perylenbisimide (ohne Substituenten in der Buchtregion) bevorzugt zu säulenförmigen Stapeln zusammen, deren hauptsächliche Absorptionsbande als Folge eines dominierenden H-Charakters der excitonischen Kopplung hypsochrom verschoben ist.^[147] Da benachbarte Farbstoffe allerdings rotationsverschoben zueinander vorliegen, ist der optische Übergang in das niedrigere Excitonenniveau ebenfalls erlaubt,^[27] sodass eine zweite Absorptionsbande bei niedriger Energie auftritt. Die spezifische Anordnung der Moleküle sowie die daraus resultierenden photophysikalischen Eigenschaften der Aggregate hängen entscheidend von den Substituenten in der Imidposition ab. Für mit elektronisch eher unbeteiligten Trialkylphenyl-Substituenten ausgestattete PBI-Farbstoffe wurden relativ lange Lebensdauern für den Anregungszustand und eine ansprechend hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 47 % berichtet^[147] und auf die Relaxation des Excitons in ein Excimer zurückgeführt.^[148]

2001 beschrieben Würthner und Mitarbeiter Aggregate von Perylenbisimidfarbstoffen, die einen überwiegenden J-Charakter aufwiesen.^[149,150] Solche J-Aggregate bildenden PBIs wie **48a** haben 3,4,5-Tridodecyloxyphenyl-Substituenten an den Imid-Stickstoffatomen sowie Aryloxy-Substituenten in den vier Buchtpositionen (Abbildung 41). Bei der Selbstassemblierung in unpolaren Lösungsmitteln konnte eine recht breite, aber rotverschobene Absorptionsbande beobachtet werden. Zwar weist die rotverschobene Absorptionsbande auf deutlich gegeneinander verschobene Chromophore hin, allerdings lassen die Breite der Absorptionsbande und die relativ große Stokes-Verschiebung das Vorliegen eines weniger idealen Systems vermuten, das durch eine von den sperrigen Aryloxy-Substituenten verursachte Unordnung und eine starke Kopplung an Phononen geprägt wird.^[151] Hinzu kommt, dass die Fluoreszenz sowohl beim Monomer ($\phi_{\text{fl}} = 21\%$) als auch im aggregierten Zustand wegen eines photoinduzierten Elektronentransfers von den elektronenreichen Trialkoxyphenyl-Substituenten zum elektronenarmen PBI-Kern stark vermindert ist.^[152] Aus diesem Grund wurde PBI **48b** synthetisiert, das sich durch wesentlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnet ($\phi_{\text{fl}} = 95\%$) und dennoch weiterhin Aggregate mit J-Charakter bildet.^[153] Für **48b** konnte das Vorliegen von Dimeraggregaten in 0.001–0.01 M Lösung mit Dampfdruckosmometrie nachgewiesen werden. Bemerkenswerterweise bildet eine ganze Reihe solcher PBIs mit Trialkyl- sowie Trialkyloxyphenyl-Substituenten über einen breiten Temperaturbereich kolumnare flüssigkristalline Mesophasen.^[153]

Das strukturverwandte PBI-Derivat **49a**, das anstelle der Trialkylphenylgruppen Protonen in der Imidposition trägt (Abbildung 42a), bildet J-Aggregate mit sehr charakteristischen optischen Eigenschaften, die sich mit denen von J-Aggregaten der klassischen Cyaninfarbstoffe vergleichen lassen. Somit darf dieser Farbstoff als erstes genuines Beispiel für ein J-Aggregat von PBI angesehen werden.^[154] UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopiestudien von **49a** in unpolarem MCH zeigten eine reversible Bildung dieser J-Aggregate

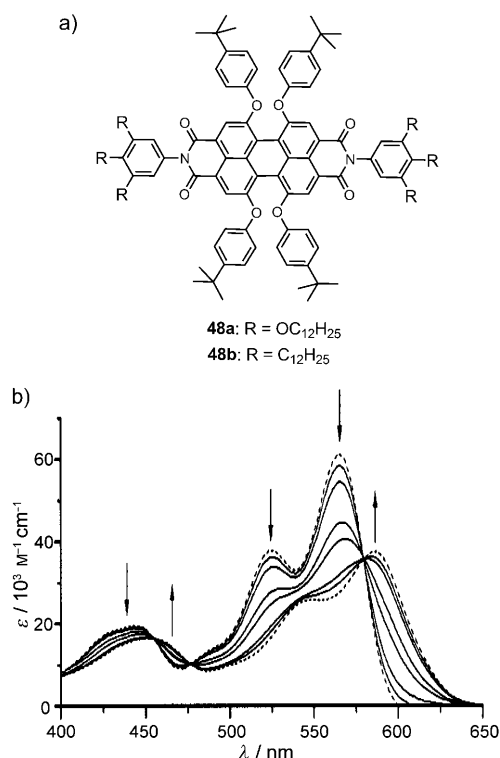


Abbildung 41. a) Molekülstrukturen der PBIs **48a,b**, die Aggregate mit J-Charakter bilden. b) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von **48a** in Methylcyclohexan (MCH). Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit zunehmender Konzentration. Die gepunkteten Linien repräsentieren die Spektren der freien und vollständig aggregierten Chromophore, wie sie aus dem entsprechenden Datensätzen berechnet wurden. Wiedergabe aus Lit. [149] mit Genehmigung.

(Abbildung 42b,c) sowie eine starke Verschmälerung der rotverschobenen Absorptionsbande von einer Halbwertsbreite von 2393 auf unter 885 cm^{-1} . Ebenso verschmälert sich die Fluoreszenzbande der Monomere von 1660 auf 878 cm^{-1} für das Aggregat, was mit einer Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 93 auf 96 % einhergeht. Wie man es für J-gekoppelte Chromophore mit einem deutlich vergrößerten Übergangsdipolmoment für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang erwartet, verkleinert sich die Fluoreszenzlebensdauer des Aggregates (2.6 ns) gegenüber jener des Monomers (6.8 ns).^[154]

Dieser J-Aggregation von funktionellen Perylenbisimid-Chromophoren liegt ein Moleküldesign der Monomere zugrunde, das einerseits die gewünschte, verschobene Seite-an-Seite-Packung durch ein Zusammenwirken von Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen kodiert, während andererseits durch die Verdrillung des π -konjugierten Kerns mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der Buchtposition eine Aggregation zu säulenartigen Stapeln unterbunden wird. Das vorgeschlagene Modell für die Bildung der Aggregate ist in Abbildung 43 dargestellt. Gründliche Untersuchungen der PBI-Serie **49a–c** (Abbildung 42a) zeigten, dass sich zunächst als Keim ein Dimer bildet (Abbildung 43c), bevor die Verlängerung zu doppelsträngigen, kabelartigen J-Aggregaten erfolgt (Abbildung 43d), in denen die Monomere einen

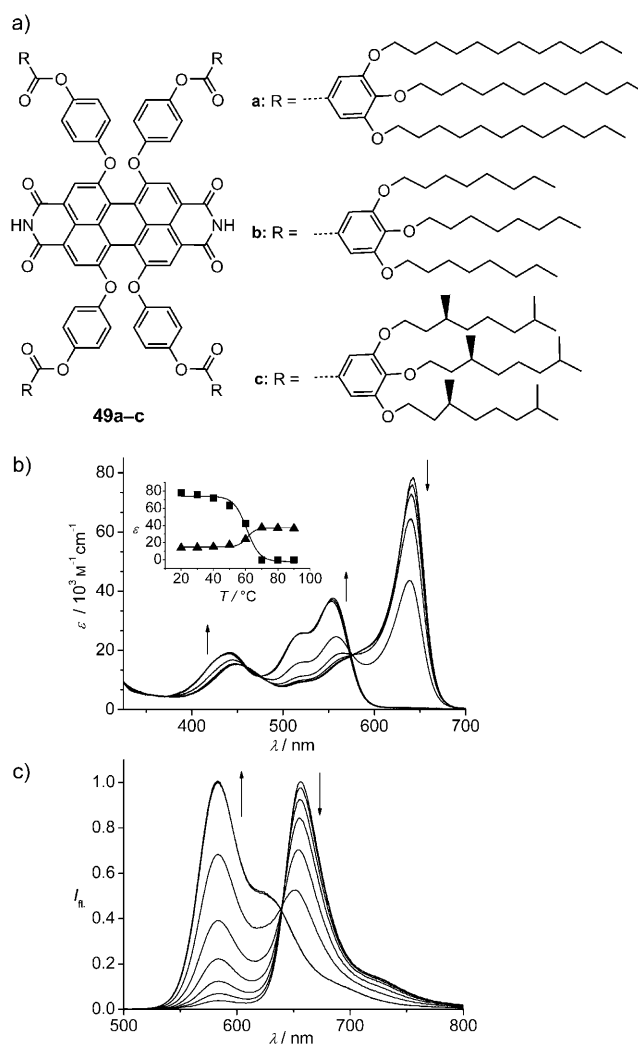


Abbildung 42. a) Strukturen der PBI-Farbstoffe **49a–c**. b) Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von **49a** in MCH ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) in einem Temperaturbereich von 20 bis 90 °C. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen bei Temperaturerhöhung. Einschub: Änderungen der Absorption bei 642 nm (■) und 553 nm (▲). c) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren von **49a** in MCH ($6 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 476 \text{ nm}$) in einem Temperaturbereich von 15 bis 50 °C; die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen bei Temperaturerhöhung. b,c) Wiedergabe aus Lit. [154a] mit Genehmigung.

translatorischen Versatz aufweisen (Abbildung 43e).^[154b] Dieser kooperative Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus (nucleation-elongation mechanism) unterscheidet sich vom isodesmischen Modell (auch „equal K“-Modell genannt), das bislang zur Beschreibung von Aggregationsprozessen von PBI-Farbstoffen verwendet wurde. Eine Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung (= Keimbildung; Abbildung 43c) von $K_2 = (13 \pm 11) \text{ M}^{-1}$ sowie für das Wachstum von $K = (2.3 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ konnte unter Verwendung des Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus aus konzentrationsabhängigen Absorptionsstudien in Methylcyclohexan bestimmt werden. Dementsprechend lassen sich für dieses System niemals dimere Spezies in großer Menge beobachten, wie sie z.B. für den Cyaninfarbstoff PIC gefunden wurden. Stattdessen erfolgt ein spontanes Wachstum von ausgedehnten

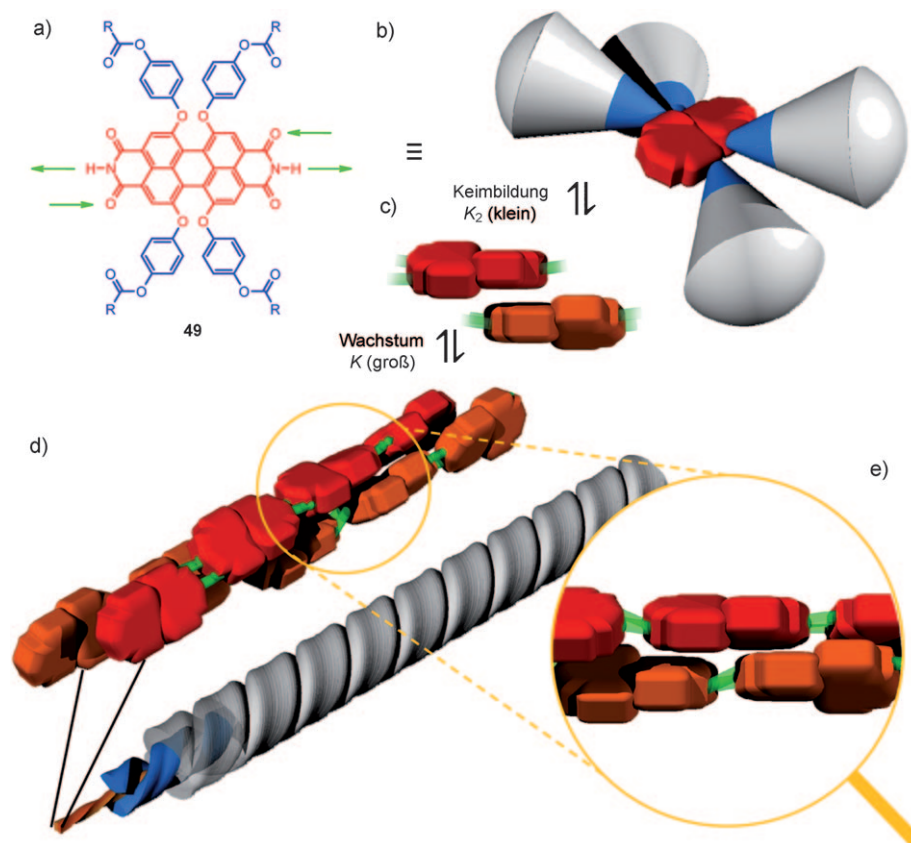


Abbildung 43. Selbstassemblierung der Perylenbisimidfarbstoffe **49** zu J-Aggregaten. a) Struktur von **49** (Substituenten R sind in Abbildung 42 a definiert) und b) die graphische Veranschaulichung eines Monomers. c) π - π -gestapelter dimerer Keim und d) ausgedehntes J-Aggregat, das sich durch Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen Molekülen von **49** bildet. Die roten (und orangefarbenen) verdrehten Blöcke repräsentieren PBI-Kerne (in aneinanderliegenden Ketten), die grauen Kegel mit blauer Spitze stellen die Buchtsubstituenten dar, die grünen Linien die Wasserstoffbrücken. Die Farbstoffe von **49** ordnen sich, wie in der Vergrößerung eines Kettenausschnitts gezeigt, in einer helikalen Anordnung an (Substituenten sind nicht dargestellt, und nur die linksgängige helikale Struktur ist gezeigt). e) Die Vergrößerung zeigt die J-artige Anordnung der PBIs im Kern eines Doppelstrangs von der Seite. Wiedergabe aus Lit. [154b] mit Genehmigung. Copyright (2009) American Chemical Society.

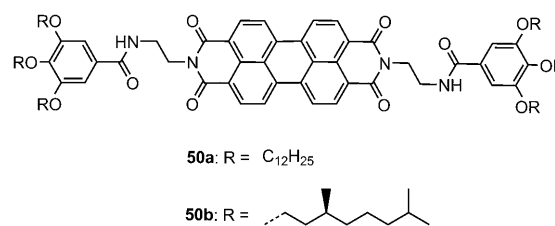
ten Nanofasern bei einer kritischen Temperatur und Konzentration. Mit CD-Spektroskopie konnte außerdem eine nichtlineare Chiralitätsverstärkung für Heteroaggregate der PBIs **49b** und **49c** entsprechend dem „Befehlsprinzip“ (sergeants-and-soldiers principle) nachgewiesen werden.^[154b,155]

Erst kürzlich wurde der Exzitonentransport entlang dieser J-Aggregate durch Spektroskopie bei tiefen Temperaturen (300–5 K)^[156] sowie Einzelmolekülspektroskopie^[157] untersucht. Für einzelne J-Aggregate von PBI konnte das Blinken der Fluoreszenz beobachtet und auf einen kollektiven Löschvorgang von bis zu 100 PBI-Molekülen zurückgeführt werden. Demzufolge kann die Diffusionslänge eines Excitons in diesen Aggregaten bei Raumtemperatur bis zu 70 nm betragen. Diese Werte entsprechen schon fast den bisher größten Werten für die Diffusionslängen von Singulettexcitonen in organischen Kristallen, z.B. 100 nm in Diindenoperylen.^[158] Diese supramolekulare Strategie zur Verschiebung von PBI-Farbstoffen durch die Verdrehung ihres aromatischen Kerns in Kombination mit intermolekularen Wasserstoffbrücken konnte auch auf das Kristall-Engineering

organischer Festkörpermateriale übertragen werden; so wurden Feldeffekttransistoren mit überragenden n-halbleitenden Ladungstransporteigenschaften unter Umgebungsbedingungen erhalten.^[159]

Für die PBI-Derivate **50**, die nicht kernsubstituiert sind, dafür jedoch mit Trialkoxyphenylgruppen tragenden Amideinheiten am Imidrest ausgestattet sind (Schema 13), wurden je nach Art ihrer peripheren Alkoxyketten H- oder J-artige Absorptionsbanden beobachtet.^[160,161] Diese in der Imidposition Amid-funktionalisierten PBIs bilden durch Wasserstoffbrücken-vermittelte Selbstassemblierung lange Fasern, die eine Vielzahl unterschiedlicher Lösungsmittel immobilisieren können, wobei sich Organogele bilden. Beachtlicherweise bildet das PBI-Derivat **50a** mit einfachen *n*-Alkylketten in der Peripherie rote H-Aggregate, wie man sie für kernunsubstituierte PBIs erwartet, während die Aggregate des mit chiralen, verzweigten Alkylketten ausgestatteten Farbstoffes **50b** eine stark bathochrom verschobene J-Bande sowohl in Lösung als auch im Gelzustand zeigen (Abbildung 44). Die Aggregate von **50b** sind nahezu schwarz und zeigen noch bessere Gelierfähigkeiten als die Aggregate von **50a**, weshalb sie auch zur Gelierung p-halbleitender Polymere verwendet

wurden.^[162] Es ist verblüffend, dass die Art der Aggregation (d.h. H- oder J-Typ) der PBI-Farbstoffe allein durch eine so einfache Veränderung der peripheren Substituenten erzielt werden konnte. Um den Einfluss der peripheren Substituenten auf die Gelbildung und die Eigenschaften der Selbstassemblierung besser verstehen zu können, wurde eine Serie strukturverwandter PBI untersucht, die verschiedene Alkylketten in der Peripherie tragen.^[163] Dabei zeigte sich, dass der



Schema 13. Strukturen der PBIs **50**, die Organogele mit H- oder J-Charakter bilden.

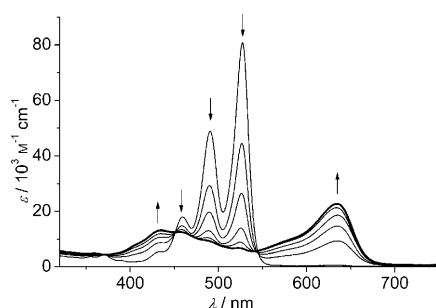


Abbildung 44. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren des chiralen PBI **50b** in MCH/CHCl₃-Lösungsmittelmischungen von 50:50 bis zu 80:20 bei einer konstanten Konzentration von 10⁻⁵ M. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen bei Zugabe des unpolaren MCH. Modifiziert nach Lit. [161].

sterische Anspruch der peripheren Seitenketten die Art der Selbstassemblierung von am Kern unsubstituierten PBI-Farbstoffen bestimmt. Derivate mit linearen Alkylketten (geringer Platzbedarf) bilden Aggregate des H-Typs, wogegen sich bei Farbstoffen mit verzweigten Alkylketten (hoher sterischer Anspruch) Anordnungen des J-Typs durchsetzen. Vereinfachte Modelle für die Packung in J- und H-typischen Anordnungen sind für diese PBI-Farbstoffe in Abbildung 45 dargestellt. Interessanterweise führt eine Veränderung des Chromophors **50a** durch Substitution aller vier Buchtregionen des PBI mit *tert*-Butylphenoxygruppen zu einem Organogelbildner, der eine eher schmale J-Bande und hohe

Fluoreszenzquantenausbeute aufweist sowie lyotrope Mesophasen zu bilden vermag.^[164]

In der Literatur finden sich einige weitere Beispiele von PBI-Aggregaten mit J-Charakter, die jedoch im Allgemeinen eher breite J-Banden aufweisen (vergleichbar mit denen von PBI **48a**; Abbildung 41).^[165] Darüber hinaus sind nicht nur Homoaggregate von PBI-Farbstoffen bekannt, sondern auch Heteroaggregate, die sich aus PBI und weiteren π -Systemen, z. B. Melaminderivaten, zusammensetzen.^[166] Das Bindungsmotiv aus drei Wasserstoffbrücken zwischen Perylenbisimiden und Melaminderivaten (ADA-DAD, A = Akzeptor und D = Donor für Wasserstoffbrücken) im Zusammenspiel mit π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten PBI-Molekülen führte zur Bildung von ausgedehnten fluoreszierenden PBI-Melamin-Netzwerken.^[166] Lange Alkylketten an den Melaminen erhöhen die Löslichkeit dieser Assoziat und gewährleisten über Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Stabilisierung des Netzwerks. Absorptionsspektroskopische Untersuchungen wiesen eine schwache, bathochrome Verschiebung der J-Bande nach, die auf eine leicht verschobene Anordnung der Chromophore zurückgeführt wurde.

Die Bildung hoch geordneter J-artiger Aggregate erfolgte auch für mit Wasserstoffbrücken oder durch kovalente Bindungen verknüpfte Donor-Akzeptor-Donor-Anordnungen von in der Bucht substituierten PBI-Akzeptoren und Oligo(*p*-phenylvinyl)en(OPV)-Donoren, die mit chiralen Seitenketten ausgestattet wurden. Dabei wurde in konzentrations- und temperaturabhängigen Absorptionsmessungen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden des PBI in diesen Aggregaten im Vergleich zu den Banden des ent-

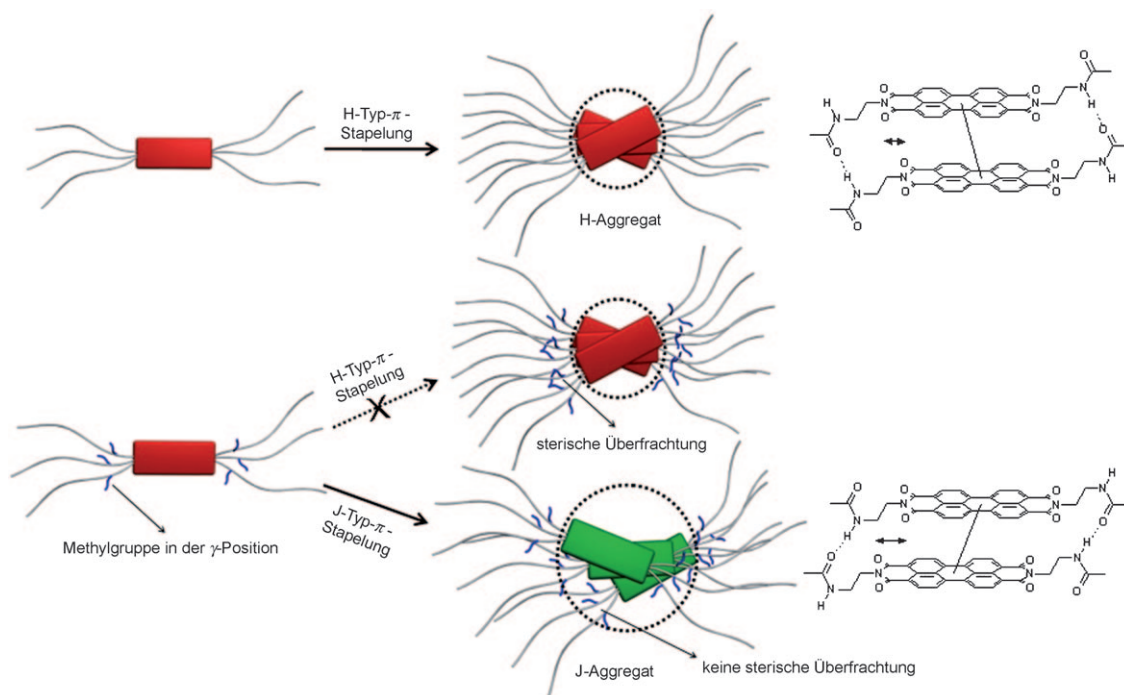


Abbildung 45. Links: PBI-Chromophore **50** mit linearen (oben) und verzweigten Alkylsubstituenten (unten). Mitte: Übergang vom H- (oben) zum J-Packungstyp (unten) der π -Stapel bei Zunahme des sterischen Anspruchs der peripheren Alkylseitenketten. Rechts: vorgeschlagene Packungsmodelle für die π -Stapel des H- (oben) und J-Typs (unten). In beiden Fällen ist eine zusätzliche Verdrehung der PBIs zueinander nötig, um sowohl enge π - π -Kontakte als auch Wasserstoffbrücken zu ermöglichen; Doppelpfeile: longitudinale Verschiebung. Wiedergabe aus Lit. [163] mit Genehmigung.

sprechenden PBI-Monomers festgestellt.^[167] Weitere Untersuchungen mit CD-, Photolumineszenz- und Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie bestätigten die Bildung chiraler Anordnungen, in denen die Monomere des PBI sich in einer verschobenen J-Anordnung (ähnlich den „grünen“ J-Aggregaten; Abbildung 45) befinden, sowie das Vorliegen eines ultraschnellen photoinduzierten Ladungstransfers vom OPV zum PBI.^[167b,d] Erst kürzlich wurde von einem verwandten System berichtet, bei dem das OPV durch Azobenzol ersetzt wurde.^[168] Ein einzigartiges Beispiel für ein mit Melaminen versehenes, nicht am Kern substituiertes PBI wurde von Yagai et al. vorgestellt. Dieses PBI bildet nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten eines ditopen Cyanurats Dimere mit H-Kopplung, die sich nach Zugabe von weiterem Cyanurat (1 Äquivalent) in J-Aggregate umwandeln. Diese Aggregate weisen eine stark rotverschobene Absorptionsbande (> 100 nm) relativ zur Monomerenbande auf.^[169] Ein solches Konzept zur Steuerung H- und J-artiger Aggregation bietet die Möglichkeit zur Entwicklung responsiver J-Anordnungen für Fluoreszenzsensoren.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Eine starke excitonische Kopplung zwischen Fluoreszenzfarbstoffen, die einen deutlichen Versatz zueinander aufweisen, führt zu den charakteristischen und erwünschten Eigenschaften von J-Aggregaten, wie einer schmalen Absorptionsbande, die im Vergleich zur Absorption des Monomers bathochrom verschoben ist, einer hohen Fluoreszenzintensität bei geringer Stokes-Verschiebung sowie herausragendem Transportvermögen für Excitonen. Wir haben mit diesem Aufsatz einen Überblick über die bedeutendsten Farbstoffklassen gegeben, für die J-Aggregate beschrieben wurden. Ein Ziel dieser Zusammenstellung war es, supramolekulare Prinzipien aufzuzeigen, die den Übergang von der öfters auftretenden, sandwichartigen Seite-an-Seite-Stapelung mit H-Kopplung^[88a] zu Anordnungen mit starkem Versatz der Chromophore und einer J-Kopplung bedingen. Bei Perylenbisimiden erwies sich die Verdrillung des π -Systems der Farbstoffe in Kombination mit gerichteten Wasserstoffbrücken als erfolgreicher Ansatz für eine nichtkovalente Synthese eines doppelsträngigen J-Aggregates mit beispielloser Fluoreszenzquantenausbeute. Bei Merocyanin- und Phthalocyaninfarbstoffen lieferten sterisch anspruchsvolle Substituenten die erforderlichen repulsiven Kräfte, um einen Versatz der Chromophore im Festkörper zu bewirken, wie er zur Herstellung effizient photoleitender und photovoltaischer Schichten erforderlich ist. Für Chlorin- und Porphyrinfarbstoffe wurde die Bildung metallosupramolekularer Koordinationswechselwirkungen zu den zentralen Metallionen als die am besten geeignete Strategie herausgestellt, um den für J-Kopplung erforderlichen Versatz zwischen Farbstoffen zu bewirken. Diese Strategie kann als biomimetisch bezeichnet werden, da dasselbe supramolekulare Motiv allgegenwärtig in den Lichtsammelkomplexen von Photosynthese betreibenden Bakterien zu finden ist, wo es Absorptionsbanden über 700 nm und sogar teilweise über 800 nm auf Basis reichlich

vorhandener natürlicher Chlorophyll- oder Bacteriochlorophyllfarbstoffe ermöglicht.

Es sei an dieser Stelle aber noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese nach supramolekularen Prinzipien konstruierten Aggregate und Kristalle eher Ausnahmen sind, wogegen die größte J-Aggregatklasse immer noch auf den zufällig entdeckten Aggregaten der Cyaninfarbstoffe beruht. Da es schon mehrere Übersichtsartikel über J-Aggregate von Cyaninfarbstoffen gibt, haben wir nicht alle Cyanine, die J-Aggregate bilden, und die für diese durchgeführten photophysikalischen Studien im Detail besprochen, sondern uns auf die wesentlichen Modellverbindungen konzentriert, mit Schwerpunkten auf der historisch bedeutendsten Verbindung, dem Pseudoisocyanin (PIC), sowie den in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten Trimethinfarbstoffen des Benzothiazols und des Benzimidazols. Letztere spielten auch eine entscheidende Rolle als Photosensibilisatoren in der Silberhalogenidphotographie^[5] und waren damit die ersten supramolekularen Farbstoffsysteme, die eine weite Verbreitung in einer technischen Anwendung fanden. Für die Verwendung im photographischen Prozess waren die Kombination aus überragenden Adsorptionseigenschaften auf kolloidalem Silberhalogenid (AgX) mit dem Absorptionsvermögen für Licht in einem sehr schmalen Spektralbereich sowie ein effizienter Energietransfer auf die AgX-Partikel zwingend erforderlich. Aus Sicht der supramolekularen Chemie ist es allerdings äußerst bemerkenswert, dass die exakte Struktur der J-Aggregate des PIC immer noch Anlass für Diskussionen gibt und auch 75 Jahre nach der Entdeckung dieser Aggregate ein Forschungsthema darstellt.

Noch bemerkenswerter als die J-Aggregate der Cyanine sind vom funktionalen Gesichtspunkt her die Anordnungen der natürlich vorkommenden Bacteriochlorophylle *c*, *d* und *e* in den Chlorosomen der grünen Bakterien, die das effizienteste Lichtsammelsystem der Natur sind. Aufgrund der hier vorliegenden, einzigartigen metallosupramolekularen Wechselwirkungen zwischen Hydroxygruppen und Magnesiumionen von BChl *c-e* wird ein idealer Versatz der π - π -gestapelten Farbstoffe erzielt, der eine Lichtabsorption im Nahinfrarotbereich sowie einen schnellen Excitonentransport ermöglicht, wie er unter ungünstigen Lebensbedingungen, wie z. B. am Grund von Teichen oder in den Tiefen von Ozeanen, nötig ist, um das wenige Streulicht effizient einsammeln und verwerten zu können.^[170] Das Fehlen von Proteinen in diesen einzigartigen chlorosomalen Lichtsammelkomplexen bewirkt die größte Pigmentdichte unter allen natürlichen Photosyntheseapparaten und eröffnet die Möglichkeit zur Rekonstruktion dieser Lichtsammelkomplexe aus BChl *c,d* oder auch aus semisynthetischen Derivaten im Labor durch Selbstassemblierung in wässrigen und sogar organischen Medien.

In den letzten Jahren wurde Farbstoffaggregaten mit einer excitonischen J-Kopplung Aufmerksamkeit in zwei großen Forschungsfeldern zuteil: den biomolekularen Wissenschaften sowie der organischen Festkörperforschung. Für die biomolekulare Anwendung ist die Wasserlöslichkeit von Relevanz, sodass es nicht verwunderlich ist, dass kationische Cyaninfarbstoffe die Chromophore der Wahl für die Entwicklung neuer Fluoreszenzsensoren und Farbindikatoren

waren. Als Beispiele seien hier Cyanin-Peptid-Konjugate oder die DNA-vermittelte J-Aggregation genannt. Die intensive Lichtabsorption sowie der effiziente Excitonentransport zu Fallenzuständen bilden die Grundlage für eine Nutzung dieser Farbstoffaggregate in einer hoch empfindlichen Sensorik. Die gleichen Vorzüge dieser J-Aggregate könnten für die artifizielle Photosynthese genutzt werden, wenn Fallenzustände mit den erforderlichen photokatalytischen Eigenschaften gefunden werden. Die erst kürzlich beobachtete lichtinduzierte Reduktion von Edelmetallionen zu Nanopartikeln an röhrenförmigen J-Aggregaten^[171] sowie die Bildung von molekularem Wasserstoff durch Wasserspaltung mit der Hilfe von Aggregaten des Pseudoisocyanins, Viologen als Elektronenakzeptor und EDTA als Opferreagens^[172] sind erste Schritte in diese Richtung.

Die vorteilhaften Eigenschaften, die sich aus J-gekoppelten Mauerwerkarrangements in organischen Festkörpern ergeben, wurden erkannt und nicht nur für den Excitonentransport, sondern auch für den Transport von Elektronen und Löchern genutzt. Dies hat seine Ursache darin, dass eine mauerwerkartige Packung nicht nur zu einer J-Kopplung mit hohen Excitonentransferraten führt, sondern darüber hinaus auch zweidimensionale Ausbreitungswege für positive und negative Ladungsträger bereitstellt. Bei der Anwendung organischer Halbleitermaterialien in dünnen Schichten, z. B. in organischen Feldeffekttransistoren, eliminieren solche 2D-Transportwege die schwerwiegenden Orientierungsprobleme, die für säulenartige eindimensionale π -Stapel bestehen.^[173] 2D-Transportwege könnten auch das gravierende Problem von zersetzungs- oder verunreinigungsbedingten Ladungs- oder Excitoneneinfallen verringern, da diese Defekte in 2D-Systemen nicht notwendigerweise eine unüberwindbare Barriere wie beim Transport in 1D-Systemen sind. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es recht logisch, dass die relativ empfindlichen Bacteriochlorophyllfarbstoffe in den natürlichen Lichtsammelsystemen der Chlorosomen in einer zweidimensionalen zylindrischen oder lamellaren Anordnung vorliegen.

Über diese beiden Anwendungsfelder hinaus sehen wir ein großes Potenzial für J-Aggregate in vielen Bereichen der Nanophotonik. So können J-Aggregate in molekularen plasmonischen Bauelementen^[174] eingesetzt werden, in denen sie Nanostrukturen mit der Energie des absorbierten Lichts versorgen oder als selbstassemblierte optische Mikroresonatoren fungieren.^[175] Durch Einbringen von J-Aggregaten in eine organische lichtemittierende Mikrokavität konnte bereits eine intensive Kopplung zwischen Zuständen des J-Aggregates und Zuständen der Mikrokavität erzielt werden, was als wichtiger Schritt in Richtung von Polaritonlasern (polariton laser) oder anderen quantenelektrodynamischen (QED-) Bauelementen anzusehen ist.^[176] Das Anpreisen von Anwendungsperspektiven für J-Aggregate für ultraschnelle optische Schalter, optische Computer und Quantenrechner scheint somit durchaus berechtigt zu sein.^[177]

Wir danken unseren Mitarbeitern und Kooperationspartnern, deren Namen in den entsprechenden Literaturangaben aufgeführt sind, für ihre vielfältigen und fleißigen Beiträge zu diesem Forschungsgebiet. Großzügige finanzielle Unterstützung der

DFG, der Volkswagen-Stiftung und der Alexander von Humboldt-Stiftung seien dankend erwähnt. Wir möchten an dieser Stelle auch Priv.-Doz. Dr. Stefan Kirstein für hilfreiche Vorschläge und fruchtbare Diskussionen über Cyaninfarbstoffaggregate danken.

Eingegangen am 19. April 2010

Übersetzt von Dr. Matthias Stolte, Universität Würzburg

- [1] a) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 51; b) G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 75; c) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 212–219. Der erste Bericht von Scheibe über die Absorptionsspektren von PIC-Iodid-Lösungen in Wasser beschreibt die Bildung von H-Aggregaten: d) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- [2] a) E. E. Jelley, *Nature* **1936**, 138, 1009–1010; b) E. E. Jelley, *Nature* **1937**, 139, 631–632.
- [3] Es ist hinzuzufügen, dass Sheppard bereits viel früher Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz in konzentrationsabhängigen Studien von Isocyaninfarbstoffen in Wasser beobachtet hatte: a) S. E. Sheppard, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1909**, 82, 256–270; b) S. E. Sheppard, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, 14, 303–340 (siehe S. 312).
- [4] a) G. Scheibe, *Kolloid-Z.* **1938**, 82, 1–14; b) eine Wiederholungsstudie des ersten Schritts der PIC-Aggregation, d. h. die Bildung von Dimeren im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-3} M, findet sich in: B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83, 498–502.
- [5] Übersichtsartikel über J-Aggregate von Cyaninen: a) A. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1977**, 8, 237–298; b) D. Möbius, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 437–444; c) *J-Aggregates* (Hrsg.: T. Kobayashi), World Scientific, Singapore, **1996**; d) S. Dähne, *Bunsen-Magazin* **2002**, 4, 81–92; e) V. V. Egorov, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3090–3103; f) J. Knoester, *Int. J. Photoenergy* **2006**, 5, 4; g) S. Kirstein, S. Dähne, *Int. J. Photoenergy* **2006**, 5, 3; h) B. I. Shapiro, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, 75, 433–456; i) V. V. Egorov, M. V. Alfimov, *Phys.-Usp.* **2007**, 50, 985–1029; Anwendung von J-Aggregaten von Cyaninen in der Silberhalogenidphotographie: j) *The Theory of Photographic Process* (Hrsg.: T. J. James), Macmillan, New York, **1977**; k) T. Tani, *Photographic Sensitivity*, Oxford University Press, Oxford, **1995**; l) H. Kuhn, D. Möbius in *Investigations of Surface and Interfaces* (Hrsg.: B. W. Rossiter, R. C. Baetzold), Wiley, New York, **1993**, S. 375–542.
- [6] Eine Auswahl theoretischer Arbeiten über J-Aggregate von Cyaninen: a) H. Fidler, J. Knoester, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7880–7890; b) J. A. Tuszyński, M. F. Jørgensen, D. Möbius, *Phys. Rev. E* **1999**, 59, 4374–4383; c) M. Bednarz, V. A. Malyshev, J. Knoester, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 217401; d) P. B. Walczak, A. Eisfeld, J. S. Briggs, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 044505.
- [7] Weitere Publikationen über J-Aggregate von Cyaninen: a) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 11–14; V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 207–210; b) G. Scheibe, F. Haimerl, W. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 3067–3070; c) E. Daltrozzi, G. Scheibe, K. Geschwind, F. Haimerl, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 441–450; d) A. H. Herz, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 323–335; e) V. Sundström, T. Gilbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2754–2762; f) H. von Berlepsch, C. Böttcher, S. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8792–8799; g) H. von Berlepsch, C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3146–3150; h) I. G. Scherblykin, O. Y. Sliusarenko, L. S. Lepnev, A. G. Vitukhnovsky, M. Van der Auweraer, *J. Phys.*

- Chem. B* **2001**, *105*, 4636–4646; i) E. Rousseau, M. M. Koetse, M. Van der Auweraer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 395–406; j) A. Pawlik, A. Ouart, S. Kirstein, H.-W. Abraham, S. Daehne, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3065–3080.
- [8] a) C. G. Williams, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1856**, *21*, 377–401; b) W. Spalteholz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 1847–1852.
- [9] Siehe Lit. [8b], zit. Lit.
- [10] A. W. Hofmann, *Proc. R. Soc. London* **1862**, *12*, 410–424.
- [11] a) N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes*, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, **1991**, S. 11; b) R. M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, London, **2001**, S. 104; c) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3. Aufl., Verlag Helvetica Chimica Acta und Wiley-VCH, Zürich und Weinheim, **2003**, S. 82–84.
- [12] a) W. König, *J. Prakt. Chem.* **1906**, *73*, 100–108; b) W. König, O. Treichel, *J. Prakt. Chem.* **1921**, *102*, 63–74; c) W. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 3293–3313, zit. Lit.
- [13] W. König, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 1–36.
- [14] a) S. Dähne, *Science* **1978**, *199*, 1163–1167; b) S. Dähne, *Photogr. Sci. Eng.* **1979**, *23*, 219–239.
- [15] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1029–1039; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 984–993.
- [16] *Chemical Abstracts* verwendet ebenfalls den Ausdruck Cyanine für Polymethine.
- [17] a) G. Scheibe, L. Kandler, *Naturwissenschaften* **1938**, *24/25*, 412–413; b) G. Scheibe, *Z. Elektrochem.* **1948**, *52*, 283–292.
- [18] G. Scheibe, A. Schöntag, F. Katheder, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 499–501.
- [19] a) R. M. Jones, T. S. Bergstedt, C. T. Buscher, D. McBranch, D. G. Whitten, *Langmuir* **2001**, *17*, 2568–2571; b) R. M. Jones, L. Lu, R. Helgeson, T. S. Bergstedt, D. W. McBranch, D. G. Whitten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 14769; c) L. Lu, R. Helgeson, R. M. Jones, D. McBranch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 483–488; d) K. E. Achyuthan, T. S. Bergstedt, L. Chen, R. M. Jones, S. Kumaraswamy, S. A. Kushon, K. D. Ley, L. Lu, D. McBranch, H. Mukundan, F. Rininsland, X. Shi, W. Xia, D. G. Whitten, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2648–2656; e) D. G. Whitten, K. E. Achyuthan, G. P. Lopez, O.-K. Kim, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2313–2323; f) O.-K. Kim, J. Je, G. Jernigan, L. Buckley, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 510–516.
- [20] a) C. Fan, S. Wang, J. W. Hong, G. C. Bazan, K. W. Plaxco, A. J. Heeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 6297–6301; b) Übersichtsartikel über „Superquenching“-Phänomene in konjugierten Polymeren: H. Jiang, P. Taranekekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4364–4381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4300–4316.
- [21] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166–175.
- [22] S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 119.
- [23] G. Scheibe, O. Wörz, F. Haimerl, W. Seiffert, J. Winkler, *J. Chim. Phys.* **1968**, *65*, 146–151.
- [24] a) B. Dammeier, W. Hoppe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1971**, *27*, 2364–2370; b) D. L. Smith, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 309–322.
- [25] W. Hoppe, *Kolloid-Z.* **1942**, *101*, 300–305.
- [26] a) F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247–260; b) R. L. Baldwin, *Biophys. J.* **1996**, *71*, 2056–2063; c) Y. Zhang, P. S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658–663; aktueller Übersichtsartikel über den Hofmeister-Effekt: d) W. Kunz, P. Lo Nostro, B. W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 1–18.
- [27] a) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722; b) M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [28] Kashes Excitonentheorie basiert auf Ideen von Kautsky, Förster und anderen: a) H. Kautsky, H. Merkel, *Naturwissenschaften* **1939**, *27*, 195–196; b) G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2100–2116; c) T. Förster, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 240–245; d) G. L. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4314–4320; e) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *28*, 721–722; und Lit. [21].
- [29] a) K. Norland, A. Ames, T. Taylor, *Photogr. Sci. Eng.* **1970**, *14*, 295–307; b) S. Kirstein, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 460–463.
- [30] W. Cooper, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 73–77.
- [31] E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2396–2403.
- [32] H. Bücher, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 183–185.
- [33] H. Nolte, *J. Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 134–139.
- [34] A. P. Marchetti, C. D. Salzberg, E. I. P. Walker, *Photogr. Sci. Eng.* **1976**, *20*, 107–111.
- [35] Weitere Publikationen zu Kristallstrukturen von PIC: Lit. [7b] und L. Dähne, G. Reck, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 40–43.
- [36] K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 577–579.
- [37] a) T. Kobayashi, K. Misawa, *J. Lumin.* **1997**, *72–74*, 38–40; b) T. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *314*, 1–11.
- [38] H. Stegemeyer, F. Stöckel, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, *100*, 9–14.
- [39] H. Rehage, G. Platz, B. Struller, C. Thunig, *Tenside Surfactants Deterg.* **1996**, *33*, 242–248.
- [40] B. Herzog, K. Huber, H. Stegemeyer, *Langmuir* **2003**, *19*, 5223–5232.
- [41] H. von Berlepsch, S. Möller, L. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5689–5699.
- [42] a) M. Vacha, M. Saeki, O. Isobe, K.-i. Hashizume, T. Tani, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4973–4976; b) M. Vacha, M. Saeki, M. Furuki, L. S. Pu, K.-i. Hashizume, T. Tani, *J. Lumin.* **2002**, *98*, 35–40.
- [43] a) P. J. Hillson, R. B. McKay, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 374–382; b) R. B. McKay, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1787–1799.
- [44] V. Czikkely, G. Dreizler, H. D. Försterling, H. Kuhn, P. Sondermann, P. Tillmann, J. Wiegand, *Z. Naturforsch. A* **1969**, *24*, 1821–1830.
- [45] E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 73–82.
- [46] H. Fidler, J. Terpstra, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6895–6907.
- [47] J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8466–8479.
- [48] J. R. Durrant, J. Knoester, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 450–456.
- [49] D. A. Higgins, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3–7.
- [50] T. Kobayashi, N. Fukutake, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 368–374.
- [51] T. Tani, M. Oda, T. Hayashi, H. Ohno, K. Hirata, *J. Lumin.* **2007**, *122–123*, 244–246.
- [52] E. Lang, A. Sorokin, M. Drechsler, Y. V. Malyukin, J. Köhler, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2635–2640.
- [53] Y. Kitahama, T. Yoga, A. Furube, R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 427–433.
- [54] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [55] a) F. Rotermond, R. Weigand, A. Penzkofer, *Chem. Phys.* **1997**, *220*, 385–392; b) A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5199–5202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071–5074.
- [56] W. West, S. Pearce, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1894–1903.
- [57] H. Ecker, *Kolloid-Z.* **1940**, *92*, 35–70.
- [58] G. Scheibe, A. Mareis, H. Ecker, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 474–475.
- [59] O. Wörz, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 381–390.
- [60] L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, S. H. Keyes, S. G. Dent, E. J. van Lare, *J. Photogr. Sci.* **1953**, *1*, 173–183.

- [61] Übersichtsartikel über Cyaninfarbstoffe: Lit. [11a] und a) F. Dietz, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1973**, *1*, 157–180; F. Dietz, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1973**, *1*, 237–252; F. Dietz, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1973**, *1*, 381–382; b) Z. Zhu, *Dyes Pigm.* **1995**, *27*, 77–111; c) C. Reichardt, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 761–773; d) A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2011; e) B. A. Armitage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *253*, 55–76.
- [62] Nach Makio et al., die eine Assoziationszahl von 8 in ähnlichen Experimenten bestimmt haben, führt diese Vorgehensweise jedoch zu beträchtlichen Fehlern: S. Makio, N. Kanamaru, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3120–3124.
- [63] a) J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6362–6370; b) M. van Burgel, D. A. Wiersma, K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 20–33.
- [64] B. Birkan, D. Gülen, S. Özcelik, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10805–10813.
- [65] a) H. Hada, C. Honda, H. Tanemura, *Photogr. Sci. Eng.* **1977**, *21*, 83–91; b) C. Honda, H. Hada, *Photogr. Sci. Eng.* **1977**, *21*, 91–102.
- [66] M. A. Drobizhev, M. N. Sapozhnikov, I. G. Scheblykin, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 455–468.
- [67] a) I. G. Scheblykin, M. A. Drobizhev, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 181–190; b) M. A. Drobizhev, M. N. Sapozhnikov, I. G. Scheblykin, O. P. Varnavsky, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Pure Appl. Opt.* **1996**, *5*, 569–581.
- [68] D. M. Basko, A. N. Lobanov, A. V. Pimenov, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 192–197.
- [69] a) I. G. Scheblykin, O. P. Varnavsky, W. Verbouwe, S. De Bakker, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 250–256; b) I. G. Scheblykin, O. P. Varnavsky, M. M. Bataiev, O. Y. Silusarenko, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 341–350; c) I. G. Scheblykin, O. Y. Silusarenko, S. L. Lepnev, A. G. Vitukhnovsky, M. Van der Auweraer, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10949–10951.
- [70] I. G. Scheblykin, M. M. Bataiev, M. Van der Auweraer, A. G. Vitukhnovsky, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 37–44.
- [71] E. O. Potma, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4894–4903.
- [72] Eine detaillierte Diskussion dieser Modelle findet sich in Lit. [7h].
- [73] H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, C. Burger, S. Dähne, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5255–5262.
- [74] C. Didraga, A. Pugzlys, P. R. Hania, H. von Berlepsch, K. Duppen, J. Knoester, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14976–14985.
- [75] a) J. L. Lyon, D. M. Eisele, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1260–1268; b) D. M. Eisele, J. Knoester, S. Kirstein, J. P. Rabe, D. A. Vanden Bout, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 658–663.
- [76] H. von Berlepsch, S. Kirstein, C. Böttcher, *Langmuir* **2002**, *18*, 7699–7705.
- [77] a) H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, C. Didraga, A. Pugzlys, C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14176–14184; b) S. S. Lampoura, C. Spitz, S. Daehne, J. Knoester, K. Duppen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3103–3111.
- [78] a) U. De Rossi, S. Daehne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 827–830; b) A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646–5651; c) S. Kirstein, H. von Berlepsch, C. Böttcher, C. Burger, A. Ouart, G. Reck, S. Dähne, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 146–150.
- [79] a) H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, M. Regenbrecht, S. Akari, U. Keiderling, H. Schnablegger, S. Dähne, S. Kirstein, *Langmuir* **2000**, *16*, 5908–5916; b) H. von Berlepsch, M. Regenbrecht, S. Daehne, S. Kirstein, C. Böttcher, *Langmuir* **2002**, *18*, 2901–2907.
- [80] H. von Berlepsch, S. Kirstein, C. Böttcher, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9646–9654.
- [81] K. C. Hannah, B. A. Armitage, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 845–853.
- [82] a) L. Stryer, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1411–1418; b) R. F. Pasternack, A. Giannetto, P. Pagano, E. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7799–7800; c) Y. Zhang, J. Xiang, Y. Tang, G. Xu, W. Yan, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 224–226.
- [83] P.-A. Bouit, D. Rauh, S. Neugebauer, J. L. Delgado, E. Di Piazza, S. Rigaut, O. Maury, C. Andraud, V. Dyakonov, N. Martin, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4806–4809.
- [84] a) N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489–6491; b) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240–243; c) U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8934–8937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776–8779; d) F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640–17641; e) F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366–9373; f) G. Wei, S. Wang, K. Renshaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927–1934.
- [85] a) V. Z. Shirinian, A. A. Shimkin, *Top. Heterocycl. Chem.* **2008**, *14*, 75–105; b) F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17–31.
- [86] Eine Übersicht über J-Aggregate von Merocyaninen in Langmuir-Blodgett-Filmen findet sich in: S.-i. Kuroda, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *111*, 181–209.
- [87] a) F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054–2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978–1981; b) F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431–9447; c) U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7184–7188; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7026–7030.
- [88] a) Allgemeine Übersicht über Farbstoffaggregate inklusive denen von Merocyaninen: Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584; b) Übersichtsartikel über DFT-Rechnungen für Dimer- π -Stapel, einschließlich Dimere von Merocyaninen: S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741–758.
- [89] F. Würthner, C. W. Lehmann, E. Duman, unveröffentlichte kristallographische Daten.
- [90] F. Würthner, *Synthesis* **1999**, 2103–2113.
- [91] F. Mizutani, S.-i. Iijima, K. Tsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1295–1299.
- [92] a) E. Langhals, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1782–1797; b) M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1583–1595; c) M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 17–28; d) M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 295–306; e) M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 638–647.
- [93] Y. Kalisky, D. J. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *86*, 100–104.
- [94] S. Yagai, H. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4392–4398.
- [95] Übersichtsartikel über Squaraine: a) S. Yagi, H. Nakazumi, *Top. Heterocycl. Chem.* **2008**, *14*, 133–181; b) S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264–274.
- [96] a) A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680–681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 694–694; b) W. Ziegenbein, H.-E. Sprenger, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937–937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 893–894; c) H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 894–894.

- [97] Publikationen über J-aggregierende Squaraine in Filmen: a) K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13379–13384; b) H. Chen, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5949–5955; c) J.-r. Li, B.-f. Li, X.-c. Li, J. Tang, L. Jiang, *Thin Solid Films* **1996**, *287*, 247–251; d) M. Stanescu, H. Samha, J. Perlstein, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, *16*, 275–281; e) O. P. Dimitriev, A. P. Dimitriyeva, A. I. Tolmachev, V. V. Kurdyukov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4561–4567.
- [98] S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620–13624.
- [99] S. Alex, M. C. Basheer, K. T. Arun, D. Ramaiah, S. Das, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3226–3230.
- [100] J. Wojtyk, A. McKerrrow, P. Kazmaier, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 903–912.
- [101] R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271–1275.
- [102] H. Scheer in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC, Boca Raton, **1991**, S. 3–30.
- [103] K. M. Smith, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 23–26.
- [104] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517–521.
- [105] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, *4*, 581–597.
- [106] a) X. Hu, K. Schulten, *Phys. Today* **1997**, *50*, 28–34; b) X. Hu, A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 5935–5941.
- [107] a) T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381–389; b) R. J. Cogdell, A. Gall, J. Köhler, *Q. Rev. Biophys.* **2006**, *39*, 227–324.
- [108] S. Scheuring, J. N. Sturgis, V. Prima, A. Bernadac, D. Lévy, J.-L. Rigaud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 11293–11297.
- [109] a) A. Satake, Y. Kobuke, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 13–41; b) C.-C. You, R. Dobrawa, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 39–82; c) J. A. A. W. Elemans, R. Van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1251–1266; d) Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831–845; e) N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934.
- [110] a) M. I. Bystrova, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovskii, *Mol. Biol.* **1979**, *13*, 440–451; b) K. M. Smith, L. A. Kehren, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1387–1389; c) J. R. Golecki, J. Oelze, *Arch. Microbiol.* **1987**, *148*, 236–241; d) K. Griebenow, A. R. Holzwarth, *Biochem. Biophys. Acta* **1989**, *973*, 235–240; e) A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffer, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45*, 203–206; f) A. Martinez-Planells, J. B. Arellano, C. M. Borrego, C. López-Iglesias, F. Gich, J. Garcia-Gil, *Photosynth. Res.* **2002**, *71*, 83–90; g) G. A. Montaña, B. P. Bowen, J. T. LaBelle, N. W. Woodbury, V. B. Pizziconi, R. E. Blankenship, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 2560–2565.
- [111] a) H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *15*, 355–360; b) P. Hildebrandt, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2191–2197; c) H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92–99; d) „Supramolecular Dye Chemistry“: T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 158 (Hrsg.: F. Würthner), Springer, Heidelberg, **2005**, S. 1–38; e) T. S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 612–623; f) R. G. Feick, R. C. Fuller, *Biochemistry* **1984**, *23*, 3693–3700; g) D. L. Worcester, T. J. Michalski, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 3791–3795; h) D. C. Brune, G. H. King, R. E. Blankenship in *Photosynthetic Light-Harvesting Systems* (Hrsg.: H. Scheer, S. Schneider), Walter de Gruyter, Berlin, **1988**, S. 141; i) T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, H. Nakagawa, Y. Shikama, H. Konami, Z.-Y. Wang, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 211–223; j) J. M. Linnanto, J. E. I. Tommola, *Photosynth. Res.* **2008**, *96*, 227–245.
- [112] a) A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225–233; b) V. I. Prokhorenko, D. B. Steensgard, A. R. Holzwarth, *Biophys. J.* **2000**, *79*, 2105–2120; c) S. Savikhin, Y. Zhu, R. E. Blankenship, W. S. Struve, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3320–3322; d) T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C* **2005**, *6*, 89–107; e) T. Miyatake, S. Tanigawa, S. Kato, H. Tamiaki, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2251–2254.
- [113] a) J. Pšenčík, T. P. Ikonen, P. Laurinmäki, M. C. Merckel, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2004**, *87*, 1165–1172; b) J. Pšenčík, J. B. Arellano, T. P. Ikonen, C. M. Borrego, P. A. Laurinmäki, S. J. Butcher, R. E. Serimaa, R. Tuma, *Biophys. J.* **2004**, *91*, 1433–1440; c) G. T. Oostergetel, M. Reus, A. G. M. Chew, D. A. Bryant, E. J. Boekema, A. R. Holzwarth, *FEBS Lett.* **2007**, *581*, 5435–5439; d) S. Ganapathy, G. T. Oostergetel, P. K. Wawrzyniak, M. Reus, A. G. M. Chew, F. Buda, E. J. Boekema, D. A. Bryant, A. R. Holzwarth, H. J. M. de Groot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 8525–8530.
- [114] V. I. Prokhorenko, A. R. Holzwarth, M. G. Müller, K. Schaffner, T. Miyatake, H. Tamiaki, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5761–5768.
- [115] K. M. Smith, D. A. Goff, D. S. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4946–4954.
- [116] a) T. S. Balaban, J. Leitich, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1362–1372; b) T. S. Balaban, A. D. Bhise, M. Fischer, M. Linke-Schaetzel, C. Roussel, N. Vant-huyne, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2190–2194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2140–2144.
- [117] a) V. Huber, M. Katterle, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3208–3212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3147–3151; b) V. Huber, S. Sengupta, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7791–7807; c) V. Huber, M. Lysetska, F. Würthner, *Small* **2007**, *3*, 1007–1014.
- [118] a) S. G. Sprague, L. A. Staehelin, M. L. DiBartolomeis, R. C. Fuller, *J. Bacteriol.* **1981**, *147*, 1021–1031; b) Y. Miloslavina, A. Wehner, P. H. Lambrev, E. Wientjes, M. Reus, G. Garab, R. Croce, A. R. Holzwarth, *FEBS Lett.* **2008**, *582*, 3625–3631.
- [119] S. Ganapathy, S. Sengupta, P. K. Wawrzyniak, V. Huber, F. Buda, U. Baumeister, F. Würthner, H. J. M. de Groot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 11472–11477.
- [120] a) C. Röger, M. G. Müller, M. Lysetska, Y. Miloslavina, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6542–6543; b) C. Röger, Y. Miloslavina, D. Brunner, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5929–5939.
- [121] a) X.-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, S. Sasaki, *Chem. Commun.* **2009**, 1523–1525; b) X.-F. Wang, O. Kitao, H. Zhou, H. Tamiaki, S. Sasaki, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7954–7961.
- [122] a) Y. Kobuke, H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4111–4112; b) A. Satake, Y. Kobuke, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1679–1691; c) Beispiel einer supramolekularen Nachahmung der Anordnung von BChl c in grünen Bakterien: Lit. [111e] und T. S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A. D. Bhise, N. Vant-huyne, C. Roussel, C. E. Anson, G. Buth, A. Eichhofer, K. Foster, G. Garab, H. Gliemann, R. Goddard, T. Javorfi, A. K. Powell, H. Rosner, T. Schimmel, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2267–2275.
- [123] a) I. W. Hwang, M. Park, T. K. Ahn, Z. S. Yoon, D. M. Ko, D. Kim, F. Ito, Y. Ishibashi, S. R. Khan, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, C. Keda, R. Takahashi, K. Ogawa, A. Satake, Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3753–3761; b) F. Hajjaj, Z. S. Yoon, M. C. Yoon, J. Park, A. Satake, D. Kim, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4612–4623.
- [124] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109.
- [125] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3162–3167.

- [126] a) O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128–4139; b) D. L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3612–3618. c) Die B- und Q-Übergänge von **44b** sind analog zu denen von Metallporphyrinen entartet sowie orthogonal polarisiert. Im Zuge der Aggregation wird diese Entartung jedoch aufgehoben, und es ergeben sich unterschiedliche Winkelabhängigkeiten für parallel und senkrecht zur Aggregatachse polarisierte Übergänge.
- [127] L. P. F. Aggarwal, I. E. Borissevitch, *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *63*, 227–233.
- [128] a) J. M. Ribo, J. Crusats, F. Sague, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, *292*, 2063–2066; b) R. Rubires, J.-A. Farrera, J. M. Ribó, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 436–446.
- [129] A. S. R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 171–176.
- [130] V. Gulbinas, R. Karpicz, R. Augulis, R. Rotomskis, *Chem. Phys.* **2007**, *332*, 255–261.
- [131] H. Kano, T. Saito, T. Kobayashi, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 413–419.
- [132] A. D. Schwab, D. E. Smith, C. S. Rich, E. R. Young, W. F. Smith, J. C. de Paula, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11339–11345.
- [133] K. Hosomizu, M. Oodoi, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16517–16524.
- [134] Z. Wang, C. J. Medforth, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15954–15955.
- [135] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, T. Aida, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6510–6515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6350–6355.
- [136] a) *Phthalocyanines—Properties and Applications*, Vol. 1–4 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, **1989**; b) A. W. Snow in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 17 (Hrsg.: K. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, New York, **2003**; S. 129–176.
- [137] H. Isago, *Chem. Commun.* **2003**, 1864–1865.
- [138] a) K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, Y. Kobuke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4841–4844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4763–4766; b) F. Cong, J. Li, C. Ma, J. Gao, W. Duan, X. Du, *Spectrochim. Acta Part A* **2008**, *71*, 1397–1401.
- [139] a) W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1997**; b) *High Performance Pigments*, 2. Aufl. (Hrsg.: E. B. Faulkner, R. J. Schwartz), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; c) P. Erk, H. Hengelsberg in *Handbook of Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol. 19, (Hrsg.: K. Kadish, R. Guillard, K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [140] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486.
- [141] a) W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 173–118; b) K. Oka, O. Okada, K. Nukada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, 2181–2184.
- [142] J. Mizuguchi, H. Yamakami, Y. Kojima, C. Sasaki, Y. Osano, *J. Imaging Sci. Technol.* **2003**, *47*, 25–29.
- [143] Allgemeiner Übersichtsartikel über Perylenbisimide: F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [144] a) F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483–494; b) P. M. Kazmaier, R. J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9684–9691; c) H.-M. Zhao, J. Pfister, V. Settels, M. Renz, M. Kaupp, V. C. Dehm, F. Würthner, R. F. Fink, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15660–15668.
- [145] V. Dehm, F. Würthner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] a) Festkörperfluoreszenzeigenschaften von PBIs mit Schwalbenschwanz in Imidpositionen, wie **47a,b**, wurden schon erkannt von: H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733–748; b) Morphologiestudien von mit **47a,b** verwandten Molekülen: A. Wicklein, A. Lang, M. Muth, M. Thelakkat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14442–14453.
- [147] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.
- [148] R. Fink, J. Seibt, V. Engel, M. Renz, M. Kaupp, S. Lochbrunner, H.-M. Zhao, J. Pfister, F. Würthner, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12858–12859.
- [149] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.
- [150] Hinweise auf J-Aggregate von PBI-Molekülen in lyotropen flüssigkristallinen Phasen wurden geliefert von: L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, *47*, 857–861.
- [151] a) A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 354–358; b) A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113003; c) A. Eisfeld, J. S. Briggs, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 61–70.
- [152] E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6933–6937.
- [153] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450–465.
- [154] a) T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5637–5640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541–5544; b) T. E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719–6732.
- [155] A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9106–9126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948–8968.
- [156] T. E. Kaiser, I. G. Scheblykin, D. Thomsson, F. Würthner, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15836–15842.
- [157] H. Lin, R. Camacho, Y. Tian, T. E. Kaiser, F. Würthner, I. G. Scheblykin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 620–626.
- [158] D. Kurrle, J. Pflaum, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 133306.
- [159] M. Gsänger, J. H. Oh, M. Könemann, H. W. Höffken, A.-M. Krause, Z. Bao, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 752–755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740–743.
- [160] X.-Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2006**, 3871–3873.
- [161] F. Würthner, C. Bauer, V. Stepanenko, S. Yagai, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1695–1698.
- [162] A. Wicklein, S. Ghosh, M. Sommer, F. Würthner, M. Thelakkat, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1107–1114.
- [163] S. Ghosh, X.-Q. Li, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.
- [164] X.-Q. Li, X. Zhang, S. Ghosh, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8074–8078.
- [165] a) X. Yang, X. Xu, H.-F. Ji, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7196–7202; b) B. Jancy, S. K. Asha, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 169–181.
- [166] a) F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754–758; b) F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schärtl, W. Ibach, O. Hollricher, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3871–3885; c) C. Thalacker, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 209–218.
- [167] a) A. P. H. J. Schenning, J. v. Herrikhuysen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252–10253; b) F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoebe, P. Osswald, C.-C. You, P. Jonkheijm, J. von Herrikhuysen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. van der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611–10618; c) E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, J. Cornil, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 649–657; d) E. H. A. Beckers, Z. Chen, S. C. J. Meskers, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, X.-Q. Li, P. Osswald, F. Würthner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16967–16978; e) F. J. M. Hoebe, J. Zhang, C. C. Lee, M. J. Pouderoijen, M. Wolffs, F. Würthner, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, S. De Feyter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8579–8589.

- [168] S. Yagai, S. Hamamura, H. Wang, V. Stepanenko, T. Seki, K. Unoike, Y. Kikkawa, T. Karatsu, A. Kitamura, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3926–3929.
- [169] S. Yagai, T. Seki, T. Karatsu, A. Kitamura, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3415–3419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3367–3371.
- [170] J. T. Beatty, J. Overmann, M. T. Lince, A. K. Manske, A. S. Lang, R. E. Blankenship, C. L. Van Dover, T. A. Martinson, F. G. Plumley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *105*, 9306–9320.
- [171] a) S. Kirstein, H. von Berlepsch, C. Böttcher, *Int. J. Photoenergy* **2006**, *5*, 7; b) D. M. Eisele, H. v. Berlepsch, C. Böttcher, K. J. Stevenson, D. A. Vanden Bout, S. Kirstein, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2104–2105.
- [172] a) C. Königstein, R. Bauer, *Int. J. Hydrogen Energy* **1993**, *18*, 735–741; b) C. Königstein, M. Neumann-Spallart, R. Bauer, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2435–2445.
- [173] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1217–1232.
- [174] a) J. Zhao, L. J. Sherry, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *IEEE J. Quantum Electron. Sel.* **2008**, *14*, 1418–1429; b) N. T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3481–3487; c) G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard, A. V. Zayats, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1297–1303; d) A. Salomon, C. Genet, T. W. Ebbesen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8904–8907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8748–8751.
- [175] a) M. Vacha, M. Furuki, L. S. Pu, K. Hashizume, T. Tani, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12226–12229; b) P. Michetti, G. C. La Rocca, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 1055–1058.
- [176] J. R. Tischler, M. S. Bradley, V. Bulovic, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 036401.
- [177] J. R. Tischler, M. S. Bradley, Q. Zhang, T. Atay, A. Nurmikk, V. Bulovic, *Org. Electron.* **2007**, *8*, 94–113.
-