

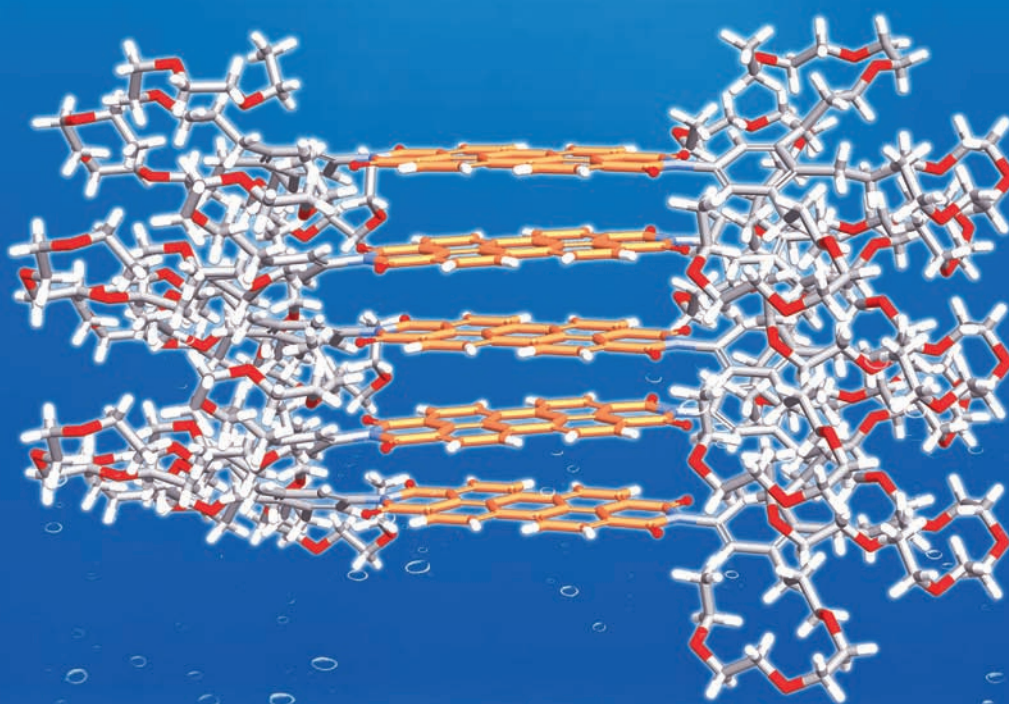
# Molekülverbände von Perylenbisimid-Farbstoffen in Wasser

*Daniel Görl, Xin Zhang und Frank Würthner\**

**Stichwörter:**

Farbstoffe/Pigmente ·  
Hydrophobe Wechselwirkungen ·  
Perylenbisimide ·  
 $\pi$ -Stapelung ·  
Supramolekulare Chemie

*Professor François Diederich  
zum 60. Geburtstag gewidmet*



**P**erylenbisimide zählen zu den bedeutendsten funktionellen Farbstoffen mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund ihrer chemischen Robustheit, Photostabilität und herausragenden optischen und elektronischen Eigenschaften wurden sie als Pigmentfarbstoffe, Fluoreszenzsonden sowie *n*-Halbleiter in der organischen Elektronik und Photovoltaik eingesetzt. Das ausgedehnte quadrupolare  $\pi$ -System dieser Farbstoffklasse ermöglichte außerdem die Herstellung zahlreicher supramolekularer Architekturen mit faszinierenden photophysikalischen Eigenschaften. Jedoch blieb der supramolekulare Ansatz zur Bildung von Perylenbisimid-Molekülverbänden größtenteils organischen Medien vorbehalten. Erfreulicherweise gab es in den letzten Jahren beachtliche Bemühungen zur Entwicklung von wasserlöslichen Perylenbisimiden und deren Anwendungen in wässrigen Medien. Dieser Aufsatz gibt einen aktuellen Überblick über die Selbstorganisation von Perylenbisimiden durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung im wässrigen Medium. Synthetische Strategien zur Herstellung von wasserlöslichen Perylenbisimiden und der Einfluss des Wassers auf die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von Perylenbisimiden, sowie daraus resultierende Anwendungen werden eingehend diskutiert.

## 1. Einleitung

Wasser ist essentiell! Seine einzigartigen Eigenschaften machen es unabdingbar für das Leben. Als Lösungsmittel der Natur dient es nicht nur als Umgebung für die wichtigsten Lebensvorgänge, es nimmt auch an unzähligen biochemischen Reaktionen teil. Um seiner biologischen Bedeutung gerecht zu werden, wird es deshalb auch als „Molekül des Lebens“, „Matrix des Lebens“ oder mit ähnlichen Begriffen bezeichnet.<sup>[1]</sup> Wasser grenzt sich von anderen Flüssigkeiten durch sein anomales Verhalten bezüglich vieler physikalischer Eigenschaften ab, dessen Ursprung durch den molekularen Aufbau des Wassers bedingt ist. Aufgrund der geometrischen Struktur bildet Wasser ein endloses, verzweigtes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken.<sup>[2]</sup> Für die supramolekulare Chemie ergeben sich daraus zwei wichtige Konsequenzen, die nicht-kovalente Wechselwirkungen in diesem strukturierten Lösungsmittel betreffen. Wasserstoffbrücken werden zum einen insbesondere in hydrophober Mikroumgebung ausgebildet und spielen eine wichtige Rolle für die Faltung von Biomakromolekülen (z. B. Proteine, DNA) und für biologische Selbstorganisation. Demgegenüber beschreibt der sogenannte hydrophobe Effekt die ungewöhnlich starke Anziehung zwischen hydrophoben Molekülen und Oberflächen in Wasser, was Grundlage für Prozesse wie der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, aber auch für die Bildung biologischer Strukturen wie Membranen oder die Proteinfaltung ist.<sup>[3]</sup> Das vermeintlich triviale Konzept des hydrophoben Effekts gilt auch heute noch nicht als komplett verstanden. Dies ist dem komplexen Zusammenspiel zwischen enthalpischen ( $\Delta H^\circ$ ) und entropischen Beiträgen ( $\Delta S^\circ$ ) für die Änderung der freien Standardenthalpie ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ) bei der Hydratation von hydrophoben Substanzen in Wasser geschuldet, da die energetischen Beiträge von Temperatur und

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6435
2. Grundlegende Aspekte der $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von PBIs in Wasser	6437
3. Micellen, Vesikel und Membranen durch Selbstorganisation von PBIs	6441
4. $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von PBIs in und mit DNA	6445
5. $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zwischen PBIs und Kohlenstoff-Funktionsmaterialien	6450
6. Zusammenfassung	6452

Druck, aber auch von der Größe der hydrophoben Fläche und der Konzentration des zu lösenden Stoffes abhängig sind.<sup>[4]</sup> Die thermodynamische

Begründung dieses Phänomens liegt auch hier im ausgeprägten Wasserstoffbrücken-Netzwerk des Wassers, denn das Netzwerk wird durch den gelösten Stoff gestört, wobei hier zwischen kleinen und großen Substanzen zu differenzieren ist.<sup>[5]</sup>

Um kleine Moleküle ( $< 1$  nm) zu lösen, müssen keine Wasserstoffbrücken gebrochen werden. Die Wassermoleküle orientieren sich hier lediglich neu, sodass die Wasserstoffbrücken untereinander die Substanz umschließen. Diese Solvation weist somit keinen wesentlichen enthalpischen Beitrag auf, sodass die freie Energie der Solvation entropiedominiert ist. Mit steigender Temperatur verliert sich jedoch dieser Effekt einhergehend mit dem Verlust an Wasserstoffbrücken mit zunehmender Nähe zum Siedepunkt. Im Falle größerer hydrophober Flächen, wie sie bei Aggregaten oder Nanopartikeln vorliegen, kann das Wasserstoffbrücken-Netzwerk dagegen unter keinen Umständen aufrechterhalten werden. Der Verlust an Wasserstoffbrücken entlang ausgezogener hydrophober Flächen (weniger Wasserstoffbrücken für die an der Grenzfläche lokalisierten Wassermoleküle als für jene im Inneren von Wasser) führt nun zu einer Situation, bei der die Änderung der freien Energie für die Solvation dieser Objekte von enthalpischen Beiträgen bestimmt wird. Als Konsequenz dieser von Temperatur, Größe und wohl auch von Strukturfaktoren abhängigen enthalpischen und entropischen Solvationsbeiträge ergibt sich für die Zusammenlagerung hydrophober Objekte in Wasser eine kompli-

[\*] D. Görl, Dr. X. Zhang, Prof. Dr. F. Würthner  
Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie und  
Center for Nanosystems Chemistry  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: wuerthner@chemie.uni-wuerzburg.de

zierte Situation mit einander gegenläufigen Effekten.<sup>[6]</sup> Für die überwiegende Zahl an amphiphilen Molekülen setzt sich die Triebkraft wohl aus einem dominierenden entropischen Beitrag der freien Standardenthalpie für die Solvatation der Molekülbausteine und einem dominierenden enthalpischen Beitrag der freien Standardenthalpie für die Solvatation der größeren Aggregate zusammen. Unter diesen Bedingungen wird die Assemblierung mit zunehmender Temperatur häufig verstärkt und dann nicht ganz korrekt als entropiegetrieben bezeichnet.<sup>[5]</sup>

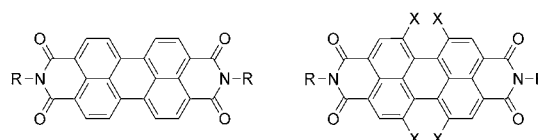
Der hydrophobe Effekt spielt eine entscheidende Rolle für viele wichtige Phänomene, wie etwa die molekulare Selbstorganisation, die Entstehung von Micellen und biologischen Membranen sowie bei der Proteinfaltung.<sup>[7–9]</sup> Während nun einige nicht-kovalente Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, spezifisch und direktional auf die Ausbildung supramolekularer Strukturen wirken, ist dies für hydrophobe Wechselwirkungen nicht der Fall. In Wasser lassen sich supramolekulare Strukturen deshalb nicht einfach vorhersagen, wie es in organischen Medien der Fall sein kann. Für die supramolekulare Chemie bietet Wasser als Lösungsmittel dennoch Chancen und Vorteile gegenüber organischen Medien. Einerseits führt der hydrophobe Effekt zu einer Verstärkung der Wechselwirkungen zwischen hydrophoben  $\pi$ -Flächen, z. B. aromatische Verbindungen, sodass bereits in verdünnten Lösungen interessante Erkennungs- und Selbstorganisationsprozesse zu großen supramolekularen Architekturen erfolgen können. Andererseits ergeben sich enorme Chancen aus der Wechselwirkung dieser Strukturen mit biologischen Materialien in Wasser.

Besonders im Fokus des Interesses stehen dabei Aggregate  $\pi$ -konjugierter Farbstoffmoleküle. Inspiriert durch supramolekulare Strukturen der Natur, wie z. B. die DNA-Doppelhelix oder (Bacterio-)Chlorophyllanordnungen der Photosyntheseapparate, wurden zahlreiche funktionelle Architekturen, vor allem basierend auf  $\pi$ -konjugierten Farbstoffen, durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, insbesondere  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, hergestellt. Dadurch konnten supramolekulare Architekturen mit vielversprechenden optischen und elektronischen Eigenschaften generiert werden, die die Einzelmoleküle als solche nicht besitzen, um somit beispielsweise effizient Energie- oder Elektronentransfer<sup>[10]</sup> zu ermöglichen. Solche Materialien finden in der organischen Elektronik<sup>[11]</sup> oder in der künstlichen Photosynthese<sup>[12]</sup> Anwendung. Die zur Selbstorganisation eingesetzten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Einzelbausteinen spiegeln

die Summe nicht-kovalenter Wechselwirkungen wider und beinhalten elektrostatische Wechselwirkungen, Dispersionswechselwirkungen, sowie anziehende (Charge-Transfer (CT)) und abstoßende Orbitalwechselwirkungen.<sup>[13]</sup> Da die einzelnen Beiträge stark lösungsmittelabhängig sind, kann dies insbesondere in Wasser zu großen Bindungskonstanten führen, weil der hydrophobe Effekt den Hauptanteil zur freien Standardenthalpie für die Aggregatbildung liefert.

Als besondere Herausforderung erwies es sich, solche Molekülverbände auch in wässrigem Medium zu etablieren. Dies erfordert die Einführung einer hinreichenden Anzahl an polaren, Wasserlöslichkeit vermittelnden Resten. Dies gelang bereits im Falle eindimensional ausgedehnter  $\pi$ -konjugierter Oligomere wie den *p*-Phenylene,<sup>[14]</sup> *p*-Oligophenylenvinylene,<sup>[15]</sup> Oligophenylethynylene,<sup>[16]</sup> sowie zweidimensional ausgedehnter polycyclischer Aromaten wie den Triphenylene<sup>[17]</sup> und Hexabenzocoronene.<sup>[18]</sup>

Für die Farbstoffklasse der Perylenbisimide<sup>[19,20]</sup> (Abbildung 1) wurde der Schritt hin zu supramolekularen Aggregaten in wässrigem Medium bemerkenswerterweise erst relativ spät gewagt. Der gezielte Aufbau  $\pi$ - $\pi$ -gestapelter Strukturen war zunächst dem Medium organischer Lösungsmittel vorbehalten.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 1.** Allgemeine Strukturen von Perylenbisimiden (PBIs) ohne (links) und mit (rechts) Substituenten in den Buchtpositionen.

Wasserlösliche PBIs mit ionischen Substituenten in den Imidpositionen und intensiver Fluoreszenz in Wasser, wie **1** oder **2** (Abbildung 2), waren bereits in den 1980er und 1990er Jahren bekannt.<sup>[21]</sup> Auch konnte Ford zeigen, dass das mit zwei Glycinresten substituierte PBI **1a** ( $n=1$ ) in basischer wässriger Lösung Aggregate bildet, deren Fluoreszenz gegenüber der des Monomers (Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f \approx 100\%$ ) nahezu vollständig gelöscht ist.<sup>[21b]</sup> Müllen und Mitarbeiter erweiterten das Potential wasserlöslicher PBIs beträchtlich, indem sie ionische Gruppen in die Buchtpositionen einführten, die durch elektrostatische Abschirmung und sterische Hinderung eine Aggregation selbst in Wasser effektiv verhindern konnten. Als Folge konnten für PBIs wie



Daniel Görl wurde 1984 in Erlenbach/Main, Deutschland, geboren. Er studierte Chemie an der Universität Würzburg. 2009 schloss er sich der Gruppe von Prof. Frank Würthner an, wo er sich derzeit im Rahmen seiner Doktorarbeit mit amphiphilen Perylenbisimiden beschäftigt.



Xin Zhang wurde 1972 in der Provinz Jilin, China, geboren. Er studierte Chemie an der Jilin Universität (Bachelor 1995) und promovierte bei Prof. Fu-mian Li an der Peking Universität (2003). Nach zweijähriger Forschungsarbeit in der Gruppe von Prof. Zi-Chen Li erhielt er von 2006 bis 2007 ein Alexander von Humboldt-Stipendium zur Fortsetzung seiner wissenschaftlichen Laufbahn bei Prof. Würthner an der Universität Würzburg. Seit 2007 ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter in Würzburg tätig.



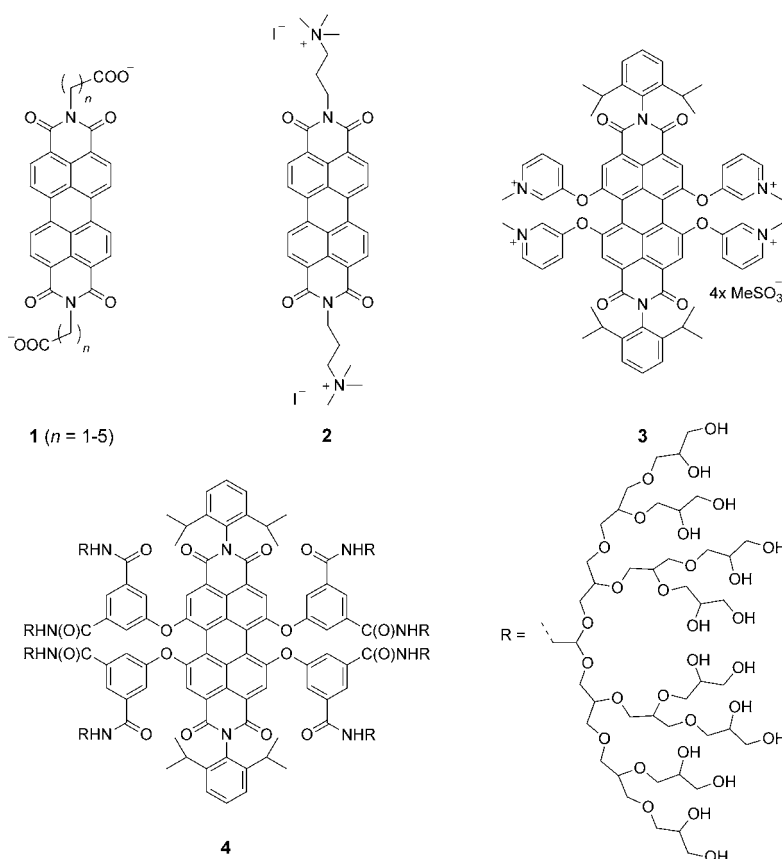


Abbildung 2. Chemische Strukturen wasserlöslicher PBIs 1–4.

3 gute Fluoreszenzquantenausbeuten in Wasser erzielt werden.<sup>[22]</sup> Eine noch effektivere Abschirmung durch Dendrone resultiert in stark emittierenden PBIs wie 4.<sup>[23]</sup> Diese und ähnliche Moleküle, sowie ihre Anwendungen im Bereich der Proteinmarkierung oder der Einzelmolekül-Spektroskopie stehen jedoch nicht im Vordergrund dieses Aufsatzes, und es sei an dieser Stelle auf einen exzellenten, jüngst erschienenen Übersichtsartikel über das Thema von Weil et al. verwiesen.<sup>[24]</sup>

Dieser Aufsatz befasst sich dagegen mit  $\pi$ -gestapelten supramolekularen Strukturen von Perylenbisimiden in Wasser. Dies ist noch ein relativ junges Gebiet, was ein wenig überraschend wirken mag, scheinen Perylenbisimide doch

durchaus geeignet für vielfältige Anwendungen in wässrigen Medien. Betrachtet man den Grundkörper des Perylenbisimids, so kann man annehmen, dass die Carbonyl-Akzeptoren der Imidgruppe durch Wasserstoffbrücken die Wasserlöslichkeit begünstigen, was insbesondere in  $\pi$ - $\pi$ -Aggregaten aufgrund der peripheren Lage der Carbonylgruppen im Kontakt zum wässrigen Medium zum Tragen kommen sollte. Weiterhin sollte das hohe Quadrupolmoment des PBI-Gerüsts einen positiven Einfluss auf die Wasserlöslichkeit haben.

Tatsächlich lassen sich Perylenbisimide mit ganz ähnlichen Konzepten, wie für organische Medien bekannt,<sup>[15,25–27]</sup> für den gerichteten Aufbau supramolekularer Aggregate in Wasser derivatisieren. So können durch einfache Einführung hydrophiler Seitengruppen an den Imidresten PBI-Derivate erhalten werden, die mit Bindungskonstanten größer als  $10^8 \text{ M}^{-1}$  bereits in hochverdünnter Lösung aggregiert vorliegen und die dennoch bis zu hohen Konzentrationen eine hervorragende Löslichkeit aufweisen.<sup>[26,27]</sup> Grundlegende Arbeiten und daraus resultierende Anwendungen werden nun im Folgenden beschrieben.

## 2. Grundlegende Aspekte der $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von PBIs in Wasser

Wie wirkt sich nun Wasser auf die Wechselwirkung der PBI-Moleküle aus bzw. wie groß ist dessen Einfluss auf Struktur und Stabilität der PBI-Aggregate? Zur Beantwortung dieser Frage ist ein besseres Verständnis der Lösungsmiteinflüsse auf die  $\pi$ - $\pi$ -Aggregation von PBIs notwendig. Der Lösungsmiteinfluss auf die Bindungskonstanten der  $\pi$ - $\pi$ -Aggregation von Perylenbisimiden wurde von uns detailliert für isodesmisch (d.h. durch eine einzige Bindungskonstante  $K$  beschreibbar)<sup>[26]</sup> in kolumnare Stapel assemblierende Kern-unsubstituierte PBIs untersucht. Wir korrelierten dabei die erhaltenen freien Standardenthalpien  $-\Delta G^\circ$  für die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung mit der Solvens-Permittivität sowie mit empirischen Solvenspolaritätsskalen.<sup>[27]</sup> Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung von PBI-Farbstoffen von verschiedenen Kräften beeinflusst wird, unter denen elektrostatische und Dispersionswechselwirkungen die größten Beiträge liefern.<sup>[28]</sup> Aufnahmen mit Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) belegen den eindimensionalen kolumnaren Aufbau der Aggregate der PBIs 5 und 6 (Abbildung 3) sowohl in organischer<sup>[29]</sup> (5) als auch in wässriger<sup>[30]</sup> (6) Umgebung.

Aus den experimentellen Daten für die PBIs 5 und 6, die aufgrund ihrer hydrophoben bzw. hydrophilen Imidsubstituenten komplementäre Lösungsmittelpolaritätsbereiche abdecken, lässt sich ein biphasiges Aggregationsverhalten ablesen (Abbildung 4a).<sup>[27]</sup> So nehmen die Aggregationskonstanten und die damit verbundenen freien Standardenthal-



Frank Würthner, geboren 1964, studierte Chemie an der Universität Stuttgart und promovierte dort bei F. Effenberger. Nach einem Postdoktorat am MIT in Cambridge (USA) bei J. Rebek, Jr. folgten zwei Jahre in der Zentralen Forschung der BASF in Ludwigshafen (Deutschland) und die Habilitation in Organischer Chemie an der Universität Ulm (2001). 2002 wurde er als Professor an das Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg berufen, wo er außerdem als Vorstand des Wilhelm-Conrad-Röntgen-Forschungszentrums für komplexe Materialsysteme (seit 2006) sowie Gründer des Zentrums für Nanosystemchemie (2010) wirkt.

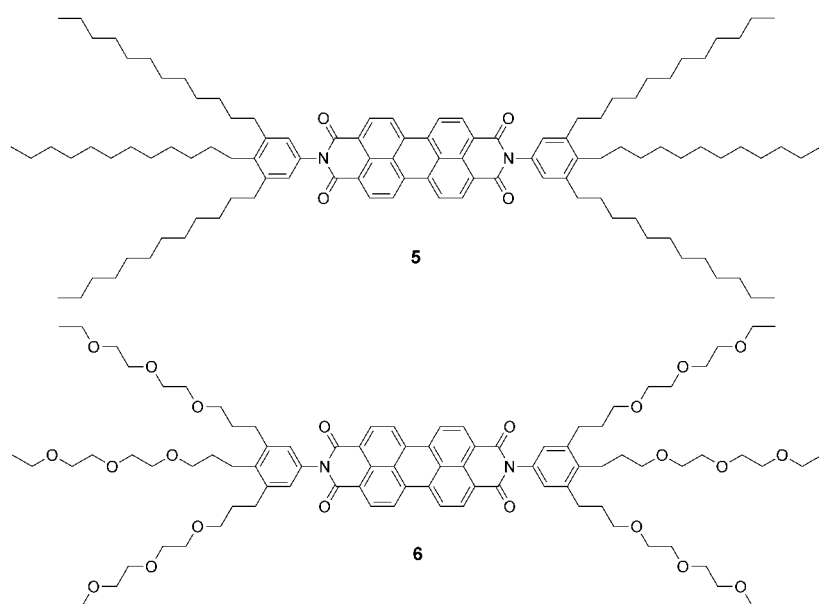


Abbildung 3. Chemische Strukturen von PBIs 5 und 6.

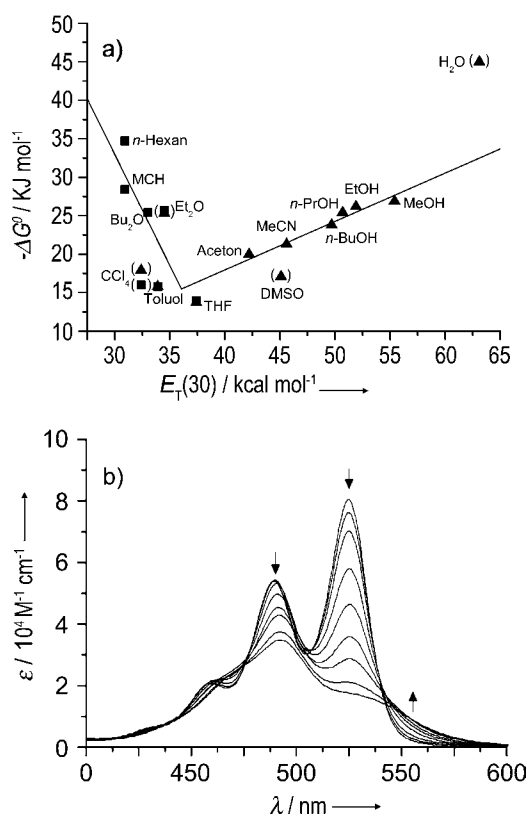


Abbildung 4. a) Auftragung der freien Standardenthalpie  $-\Delta G^\circ$  für die isodesmische Aggregation gegen die Lösungsmittelpolarität  $E_T(30)$  für PBI 5 (Quadrate,  $r=0.98$ ) und PBI 6 (Dreiecke,  $r=0.97$ ). Die eingeklammerten Datenpunkte (meist für leichter polarisierbare Lösungsmittel, welche stärkere Dispersionswechselwirkungen mit  $\pi$ -Flächen eingehen) wurden nicht in die lineare Regressionsanalyse einbezogen. THF = Tetrahydrofuran, DMSO = Dimethylsulfoxid, MCH = Methylcyclohexan. b) Konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren von 6 in MeOH ( $6.1 \times 10^{-7}$  M bis  $2.5 \times 10^{-4}$  M) bei 25 °C. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen durch Konzentrationserhöhung.

pien  $-\Delta G^\circ$  von 5, dessen hydrophobe Imidsubstituenten eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln bewirken, mit steigender Lösungsmittelpolarität ab, wohingegen die Aggregationskonstanten und freien Standardenthalpien  $-\Delta G^\circ$  von 6 in den nun aufgrund der hydrophilen Imidsubstituenten zugänglichen polaren Lösungsmitteln mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wieder ansteigen.<sup>[27]</sup> Ein besonderer Effekt durch die Alkyl- bzw. Oligoethylenglycolseitenketten scheint nicht gegeben zu sein, da in mehreren Lösungsmitteln nahezu identische Werte für 5 und 6 bestimmt werden konnten. Aus den Ergebnissen für 5 geht hervor, dass neben Dispersionskräften insbesondere auch elektrostatische Wechselwirkungen in unpolaren Lösungsmitteln einen bedeutenden Beitrag zur Bindungsstärke zwischen den PBIs liefern, während ihr Beitrag in polaren Medien eher gering zu sein scheint. Hier spielen neben Dispersionswechselwirkungen

insbesondere Wasserstoffbrücken eine besondere Rolle, die sich in der Reihung der Alkohole manifestiert. Bemerkenswerterweise findet der Anstieg von  $-\Delta G^\circ$  beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln aber nicht erst in den strukturierten alkoholischen Lösungsmitteln statt, sondern bereits für die dipolar-aprotischen Lösungsmittel THF, Aceton und Acetonitril.

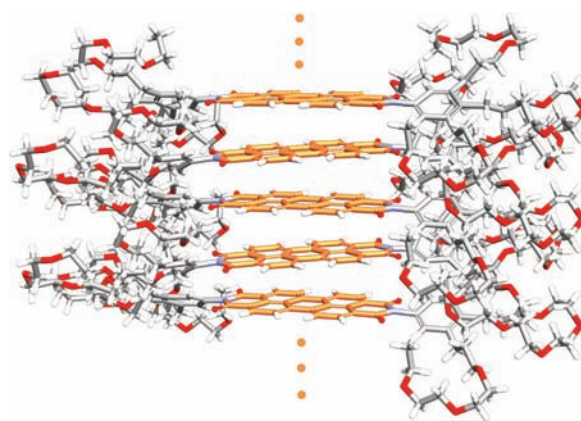
Der signifikant erhöhte Wert für  $-\Delta G^\circ$  in Wasser bedarf weiterer Studien. Erstens, weil dieser Wert nur als unterer Grenzwert angegeben wurde,<sup>[27]</sup> zweitens weil er auf einen sehr ausgeprägten hydrophoben Effekt schließen lässt. In der Tat ist die Tendenz zur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung für PBI 6 in Wasser so stark ausgeprägt, dass selbst im nanomolaren Konzentrationsbereich eine praktisch vollständige Aggregation mit einer Bindungskonstante  $K > 10^8$  M<sup>-1</sup> und einer Änderung der freien Standardenthalpie  $-\Delta G^\circ > 45$  kJ mol<sup>-1</sup> beobachtet wird. Diese substantielle Erhöhung gegenüber allen anderen in Abbildung 4a gezeigten Werten ist ein Beleg für einen großen solvophoben Beitrag des Lösungsmittels Wasser. Obwohl die Bedeutung solcher hydrophoben Effekte für viele Strukturbildungsprozesse in der Natur, wie z.B. die Proteinfaltung, wohl bekannt sind, ist uns kein weiteres Beispiel aus der supramolekularen Chemie bekannt, bei dem ein vergleichbar großer Anstieg der Aggregationskonstanten in Wasser beobachtet wurde. Für den Einschluss von Pyren in eine hydrophobe Kavität<sup>[31]</sup> und die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zwischen 1,5-Dialkoxynaphthalinen und Naphthalindiimiden<sup>[32]</sup> wurde auf der Grundlage lösungsmittelabhängiger Bindungskonstanten sogar ganz im Gegenteil die Abwesenheit eines speziellen hydrophoben Effekts gefunden.

Die Aggregationsprozesse von 5 und 6 in den in Abbildung 4a gezeigten Lösungsmitteln lassen sich anhand der spektralen Veränderungen (Abbildung 4b) für den Übergang von molekular gelöster zu aggregierter Spezies bei steigender Konzentration verfolgen. Bei nicht-aggregiertem PBI ist stets deutlich die vibronische Feinstruktur des elektronischen

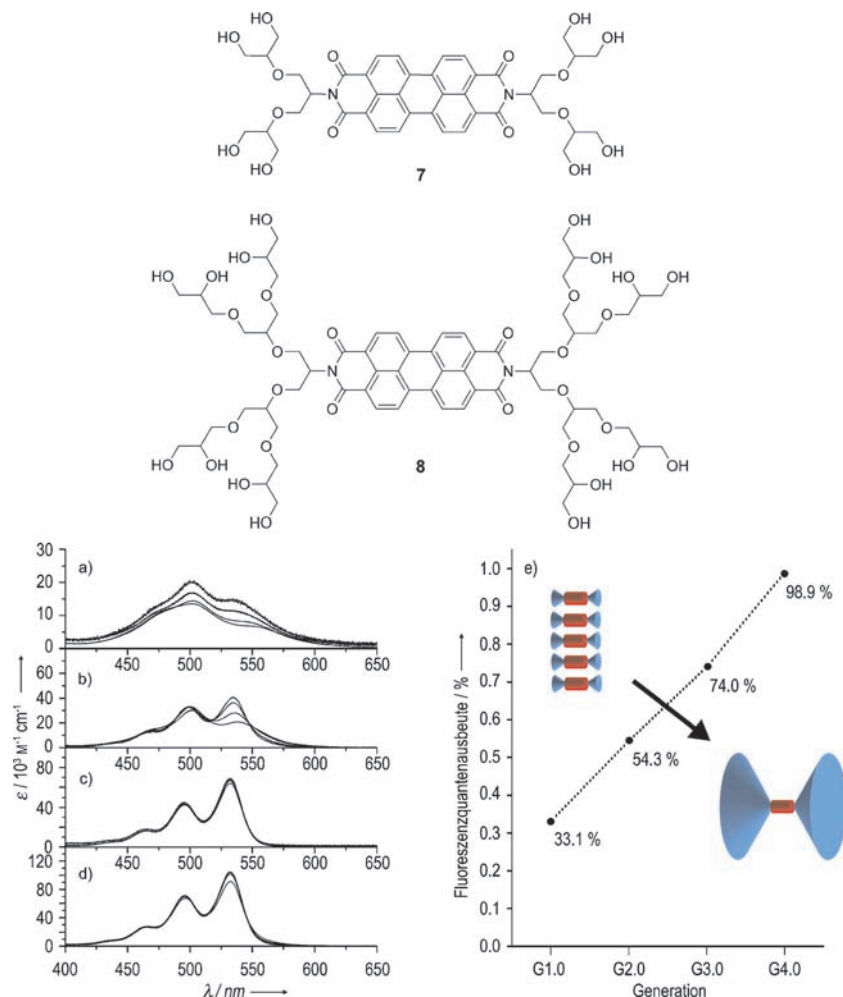
Übergangs vom  $S_0$ - zum  $S_1$ -Zustand zu sehen. Während des Aggregationsprozesses geht diese Information aufgrund der starken excitonischen Wechselwirkungen zwischen den PBI-Chromophoren verloren,<sup>[33,34]</sup> und das Verhältnis der beiden intensivsten Absorptionsbanden kehrt sich um. Das Spektrum erscheint insgesamt breiter und strukturlos mit einem reduzierten Extinktionskoeffizienten. Wegen der hypsochromen Verschiebung der dominierenden Absorptionsbande kann von H-Aggregaten (H steht für hypsochrom) gesprochen werden. Interessanterweise bilden also PBIs mit hydrophilen Imidsubstituenten ähnlich aufgebaute Aggregatstrukturen in Wasser bzw. Methanol wie mit unpolaren Resten substituierte PBIs in organischen Lösungsmitteln. Auf der Grundlage der thermodynamischen Daten (isodesmische Aggregation), der Änderung der Absorptionsspektren bei der Aggregatbildung sowie quantenchemischer Rechnungen wurde das in Abbildung 5 gezeigte Strukturmodell entwickelt, in dem die einzelnen PBIs im  $\pi$ - $\pi$ -Stapel um ca.  $30^\circ$  gegeneinander verdreht vorliegen.<sup>[19,29]</sup> Ein weiteres Charakteristikum dieser Anordnung ist das Auftreten einer langlebigen, stark rotverschobenen Emission,<sup>[29]</sup> welche auf eine Änderung der supramolekularen Anordnung im elektronisch angeregten Zustand zurückführen ist.<sup>[28b]</sup> Bei diesem Relaxationsprozess bildet sich im Farbstoffstapel ein angeregtes Dimer (Excimer),<sup>[35]</sup> welches aus zwei nahezu parallel angeordneten PBI-Bausteinen besteht und dessen langlebige Emission ihre Ursache in einem nahezu verbotenen optischen Übergang hat (H-Aggregat).<sup>[36]</sup>

Untersuchungen zur Aggregationsneigung von Dendron-funktionalisierten Perylenbisimiden in Wasser lieferten Informationen über den Übergang von molekular gelöster zu aggregierter Spezies und die damit verbundenen Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften.<sup>[37]</sup> Zu diesem Zweck wurden hydrophile Polyglycerol-Dendrone der Generation 1 bis 4 kovalent in Imidposition mit dem PBI-Kern verknüpft und ihre spektroskopischen Eigenschaften und das Aggregationsverhalten in Wasser untersucht. UV/Vis-Studien zeigten, dass das Dendrimer-Konjugat der 1. Generation (**7**) (Abbildung 6a) im gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich aggregiert vorliegt, weil die Imid-Substituenten zu klein sind, um den Kern sterisch abzuschirmen und somit die Aggregation zu unterbinden.

Für die 2. Generation (PBI **8**) lässt sich dagegen der Übergang von aggregierter zu molekular gelöster Spezies beobachten (Abbildung 6b), wenn die Lösung verdünnt wird. Die Substituenten der 3. und 4. Generation sind dann groß genug für eine effektive Abschirmung der  $\pi$ -Fläche, sodass die Absorptionsspektren über den gesamten Konzentrationsbereich von PBI-Monomeren bestimmt werden. Der Grad dieser Abschirmung spiegelt sich auch in den Fluoreszenzquantenausbeuten der einzelnen PBI-Derivate wider. Mit wachsender Dendrongröße steigt die Fluoreszenzquantenausbeute der PBIs von 33 % für die 1. Generation bis fast



**Abbildung 5.** Schematisches Modell für die kolumnare  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von PBIs, bei der sowohl alternierende als auch helikale Segmente auftreten können. Die mittlere Länge des  $\pi$ -Stapels ergibt sich aus den thermodynamischen Größen  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  sowie Temperatur und Konzentration.



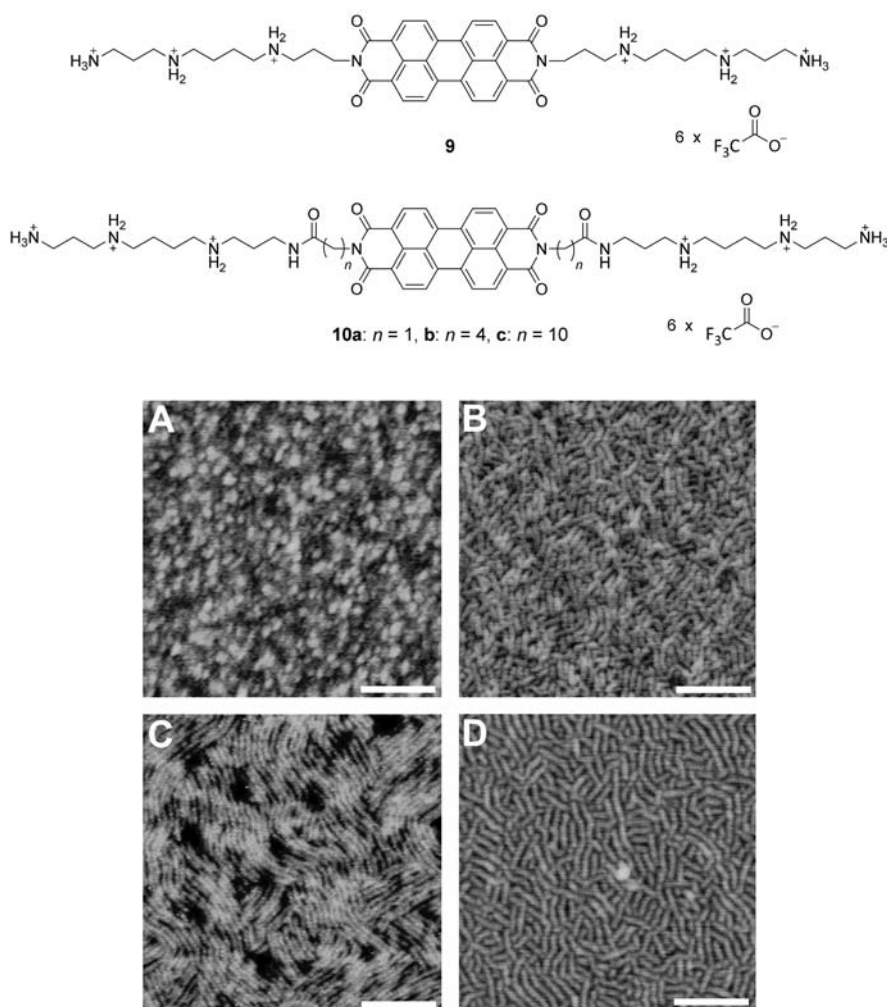
**Abbildung 6.** Chemische Strukturen von **7** und **8** (oben). a–d) UV/Vis-Absorptionsspektren wässriger Lösungen von Polyglycerol-Dendron-substituierten PBIs der 1. (a), 2. (b), 3. (c) und 4. Generation (d) im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  m. e) Effekt der Dendronsubstituenten auf die Fluoreszenzquantenausbeute der PBI-Chromophore bei größtmöglicher Verdünnung ( $\approx 10^{-7}$  m). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [37]. Copyright (2010) RSC Publishing.



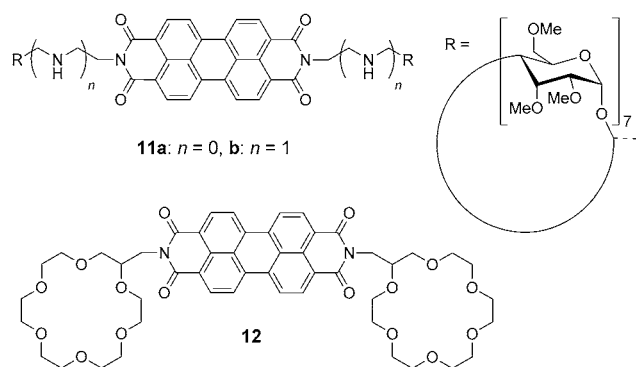
100 % für die 4. Generation an (Abbildung 6e). Wenn die Aggregation also effizient verhindert wird, dann können PBIs in Wasser ähnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten wie in organischen Medien erreichen. Aufgrund der sehr starken  $\pi$ - $\pi$ -Aggregationskräfte ist in diesem Lösungsmittel allerdings ein beträchtlicher Aufwand zur sterischen Abschirmung des Chromophors vonnöten. UV/Vis-Studien an mit Oligoethylenglycol-Dendronen substituierten PBIs kommen zum selben Ergebnis.<sup>[38]</sup>

Die Aggregation der PBIs kann aber auch mit einfacheren Maßnahmen, wie der Einführung mehrfach geladener ionischer Seitenketten, verhindert werden, was durch Untersuchungen an den Spermin-funktionalisierten PBIs **9** und **10** gezeigt werden konnte (Abbildung 7).<sup>[39]</sup> So liegt das Bolaamphiphil **9** in wässriger Lösung bei niedriger Konzentration molekular gelöst bei nahezu neutralem pH-Wert vor. In der hier weitgehend protonierten Form verhindern offensichtlich die positiv geladenen Seitenketten aufgrund elektrostatischer Abstoßung die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung. Die Fluoreszenzquantenausbeute erreicht daher beachtliche 90 % für **9**. Bei steigender Konzentration von Bolaamphiphil **9** in Wasser setzt jedoch eine Aggregation ein, welche allerdings auch mit einem pH-Anstieg auf 4 einhergeht. Dies erklärt sich dadurch, dass im Aggregat Protonen der Seitenketten an das umgebende Wasser abgegeben werden, um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren. Zum anderen können H-Brücken zwischen positiv geladenen Ammoniumgruppen und neutralen Amingruppen der Seitenketten unterstützend auf die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der PBIs wirken. Vergrößert man den Abstand zwischen den protonierten Amingruppen und dem PBI-Kern durch Einführung aliphatischer Spacereinheiten (**10a–c**), so erhöht sich die Aggregationstendenz verbunden mit einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Aufgrund hydrophober Wechselwirkungen dieser Spacereinheiten untereinander werden die  $\pi$ - $\pi$ -Stapel zusätzlich stabilisiert und damit die Aggregation begünstigt. Studien mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und TEM zeigten, dass die Moleküle sich zu langen stäbchenförmigen Verbänden ordnen, die in ihrer Länge und in ihrem Durchmesser mit der Spacerlänge wachsen (Abbildung 7).

Ähnliche fluoreszierende stäbchenartige Nanostrukturen bilden sich auch bei der Selbstorganisation des  $\beta$ -Cyclodextrin-substituierten PBI **11a** (Abbildung 8) in Wasser.<sup>[40]</sup> Die Einführung einer protonierbaren Aminogruppe in unmittel-



**Abbildung 7.** Chemische Strukturen der Spermin-funktionalisierten Bolaamphiphile **9** und **10**, sowie AFM-Aufnahmen von wässrigen Lösungen ( $c = 10^{-3}$  M) von **9** (A), **10a** (B), **10b** (C) und **10c** (D), die auf Glimmer durch Rotationsbeschichtung aufgetragen wurden. Die Maßstabskala entspricht 50 nm. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [39]. Copyright (2010) Wiley-VCH.



**Abbildung 8.** Chemische Strukturen der  $\beta$ -Cyclodextrin-funktionalisierten PBIs **11a,b** und eines Kronenether-substituierten PBI **12**.

barer Nähe zum PBI-Kern ermöglicht eine interessante pH-abhängige Kontrolle des Aggregationsvermögens. Während für die protonierte Form von **11b** lediglich kleine Aggregate entstanden, bildet die deprotonierte Form größere, schup-

penförmige Strukturen.<sup>[41]</sup> Größere partikuläre Aggregate wurden auch für das Kronenether-funktionalisierte PBI **12** beschrieben.<sup>[42]</sup> Diese lassen sich in einfacher Weise mittels D4-Glasfiltern abtrennen, scheinen aber dennoch langzeit-stabile Dispersionen in Wasser zu bilden.

Eine weitere Klasse interessanter, wasserlöslicher PBIs wurde von Hirsch und Mitarbeitern eingeführt. Newcome-Dendrone bewirken in diesen PBIs als hydrophile Substituenten in Imidpositionen sowohl eine ausreichende Wasserlöslichkeit als auch über ihre Größe und ihren anionischen Charakter einen aggregationshemmenden Effekt.<sup>[43]</sup> Das mit Dendronen der ersten Generation versehene Bolaamphiphil zeigt dabei wiederum die typischen Merkmale aggregierter PBIs, ein breites Absorptionsspektrum mit hypsochrom verschobenem Absorptionsmaximum und schwache Fluoreszenz. Beim symmetrischen PBI mit den Dendrons substituenten der zweiten Generation (**13**) (Abbildung 9) wird dagegen der aromatische Kern bereits effektiv abgeschirmt, und in niedriger Konzentration liegt es daher molekular gelöst vor, was sich in einer verstärkten Emission widerspiegelt. Dies scheint nicht nur eine Konsequenz des wachsenden sterischen Anspruchs der Dendrimer-Einheit zu sein, sondern auch einer elektrostatischen Abstoßung, da die 18 Carboxylgruppen bei neutralem pH-Wert größtenteils deprotoniert vorliegen. Anhand von TEM-Aufnahmen konnte veranschaulicht werden, dass das Bolaamphiphil mit Newcome-Dendronen der ersten Generation stärker zur Aggregation neigt als das mit Dendronen der zweiten Generation und deshalb

größere Aggregate bildet. Die Aggregate sind dabei ungleichförmig. Interessanterweise lassen sich aber definierte Aggregate erhalten, wenn ein Dendrons substituent durch eine Dodecylkette, wie in PBI **14**, ersetzt wird. Das resultierende Amphiphil lagert sich dann in Wasser zu sphärischen Micellen zusammen, bei denen die hydrophilen Newcome-Dendrone dem umgebenden, wässrigen Medium zugewandt sind und die Alkylketten den hydrophoben inneren Kern bilden. In weiterführenden Studien wurden zur Erhöhung der molekularen Ordnung in Aggregaten chirale Alanin- und Lysinreste zwischen PBI und Newcome-Dendrongerüst eingebaut, um so eine diastereoselektive Selbstorganisation zu erzielen.<sup>[44]</sup>

### 3. Micellen, Vesikel und Membranen durch Selbstorganisation von PBIs

Eine Voraussage der durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung entstehenden supramolekularen Architekturen ist schwierig, insbesondere für amphiphile Bausteine in Wasser, wo der hydrophobe Effekt einen maßgeblichen Einfluss nimmt. Die Bildung unterschiedlicher Aggregatformen sowie deren Größe hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie z.B. Temperatur,<sup>[45]</sup> Konzentration,<sup>[46]</sup> der Zusammensetzung des Lösungsmittels,<sup>[47]</sup> der molekularen Struktur und Form der Bausteine,<sup>[14a,30]</sup> sterischen Wechselwirkungen einzelner Molekülteile und der Anwesenheit bestimmter Additive,<sup>[48]</sup> sowie vom relativen Verhältnis von hydrophoben und hydrophilen Molekülteilen.<sup>[9,49]</sup> Im Falle amphiphiler Block-Copolymere kann zudem die Größe dieser supramolekularen Strukturen durch das Molekulargewicht des Polymers beeinflusst werden.<sup>[50]</sup>

Wie im vorherigen Abschnitt besprochen, üben Substituenten durch ihre Größe oder Ladung einen entscheidenden Einfluss auf die Aggregationsstärke von PBIs in Wasser aus. Der Einfluss von Formfaktoren hingegen, sowie die Möglichkeiten, welche sich durch Mischungen verschiedener PBIs ergeben, wurde von uns erstmals vor wenigen Jahren untersucht.<sup>[30]</sup> Anhand der amphiphilen, unsymmetrisch substituierten PBIs **15** und **16** konnte demonstriert werden, dass auf Basis des Verhältnisses der hydrophilen und hydrophoben Packungsparameter<sup>[9]</sup> der beteiligten Moleküle die Morphologie der entstehenden Aggregate vorhergesagt werden kann (Abbildung 10).

Das Amphiphil **15** mit einer hydrophoben Hexylesterkette am einen Ende und hydrophilen Triethylenglycolketten am anderen lagert sich aufgrund seiner keilförmigen Geometrie zu Micellen mit

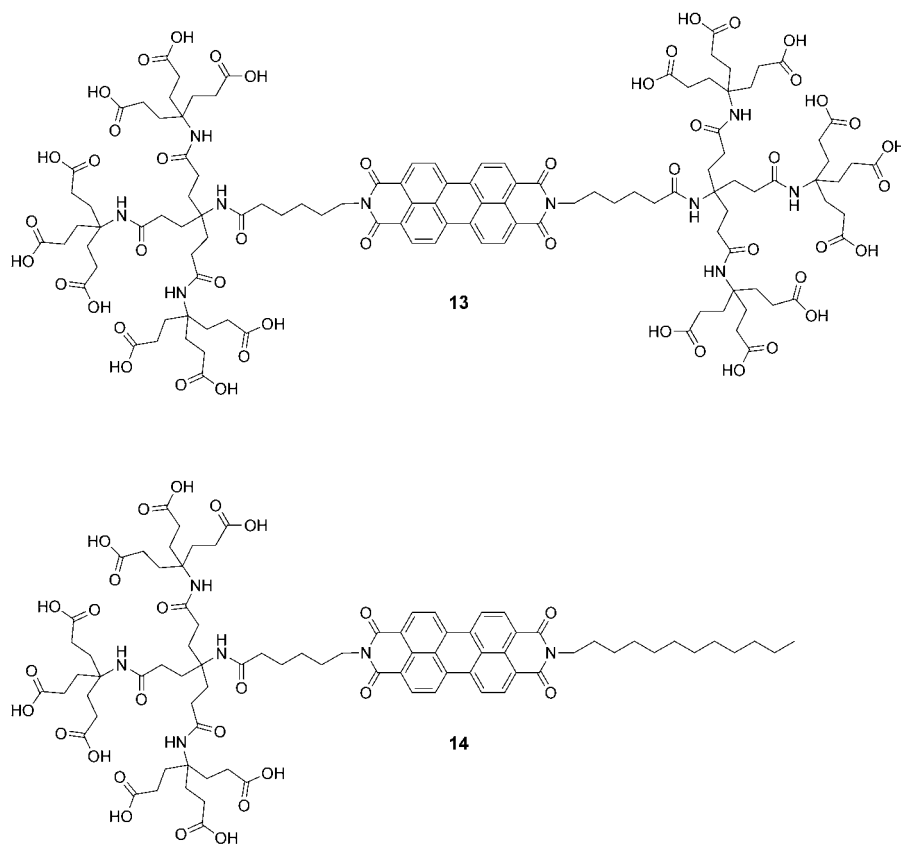
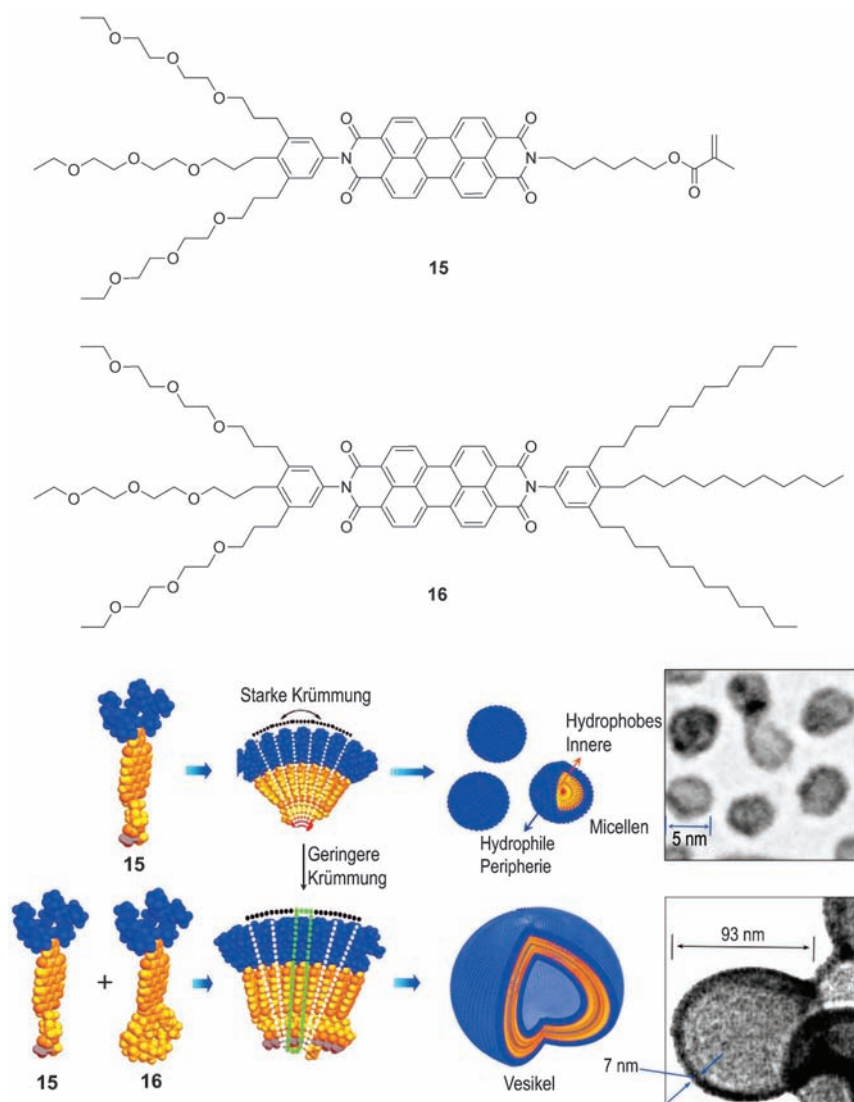


Abbildung 9. Chemische Strukturen der mit Newcome-Dendronen substituierten PBIs **13** und **14**.



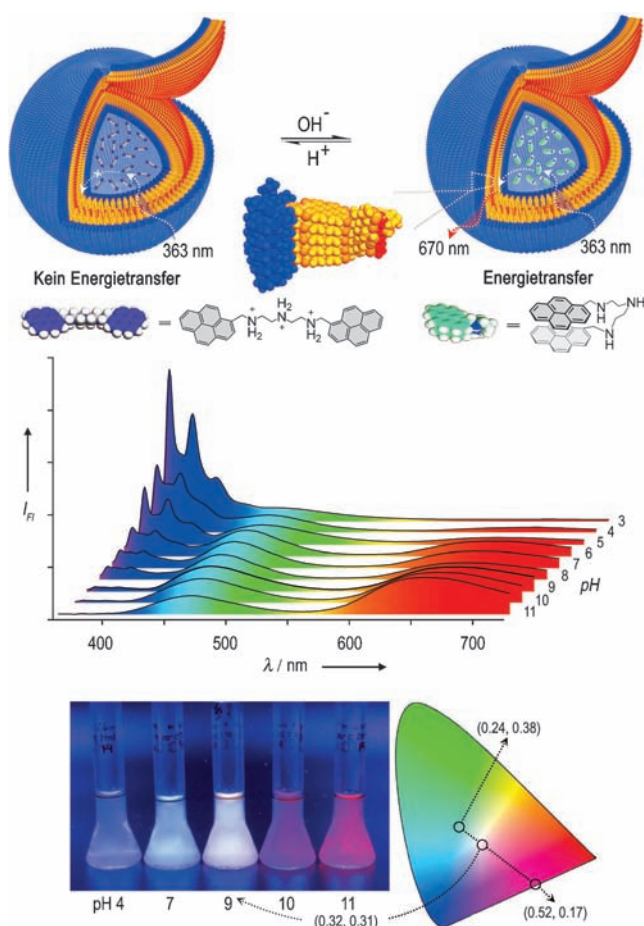


**Abbildung 10.** Chemische Strukturen der amphiphilen PBIs **15** und **16** (oben). Schematische Darstellung der Bildung von Micellen durch Selbstassemblierung von PBI **15** und Vesikel durch gemeinsame Assemblierung von PBI **15** und PBI **16** (unten).

einem Durchmesser von 4–6 nm zusammen, bei denen der hydrophobe Teil den inneren Kern bildet und die hydrophilen Ketten mit dem umgebenden wässrigen Medium wechselwirken. Lässt man jedoch **15** mit dem hantelförmigen PBI **16** gemeinsam aggregieren, so bilden sich Vesikel mit einer Doppelschichtmembran. Eine Mischung von **15** und **16** im Molverhältnis 8:1 in einem H<sub>2</sub>O/THF(2 %)-Gemisch führt zur Bildung von sphärischen Strukturen mit einem Durchmesser von knapp 100 nm und einer Membrandicke von 7–8 nm. Letzterer Wert entspricht in etwa der doppelten Länge der PBI-Monomere und ist somit ein Indiz für eine Doppelschichtmembran. Wurde der Anteil von **16** erhöht, so bildeten sich Vesikel mit größerem Durchmesser, wurde er erniedrigt, so bildeten sich Vesikel mit kleinerem Durchmesser.<sup>[30]</sup> Durch den höheren Anteil an **16** vergrößert sich der hydrophobe Anteil im Aggregat, der insgesamt zu einer Verringerung der Oberflächenkrümmung und somit zu einer Vergrößerung des Vesikels führt. Bei der Selbstorganisation von **15** ist die

Krümmung im Aggregat dagegen maximal, und die Bildung der wesentlich kleineren Micellen wird möglich. Die Strukturen konnten mittels TEM, dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie aufgrund ihrer intensiven Fluoreszenz auch mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie charakterisiert werden.<sup>[30]</sup> Um die supramolekulare Struktur der erhaltenen Vesikel zu stabilisieren, lassen sie sich durch Photopolymerisation der Doppelbindung am Ende der hydrophoben Seitenkette fixieren. Die kovalente Verknüpfung erfasst somit die aktuelle Aggregatstruktur und -größe und erhöht deren morphologische Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen.

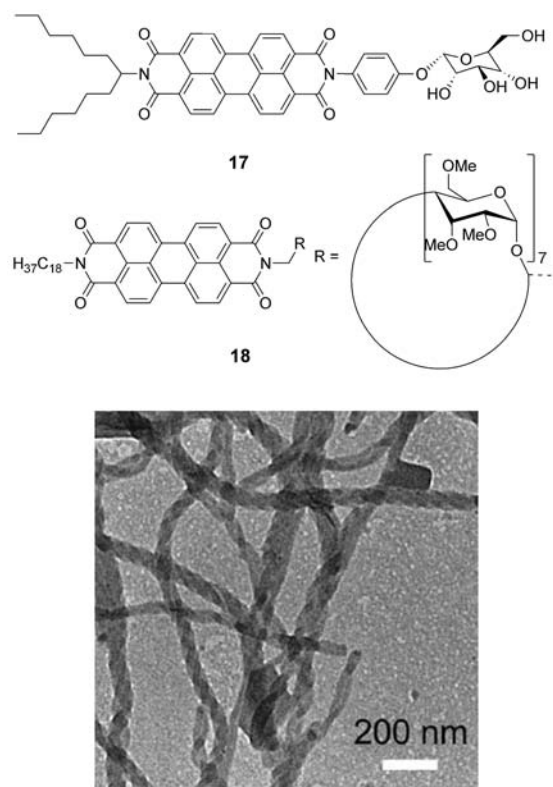
Mit der Herstellung von Vesikeln aus amphiphilen Perylenbisimiden wurde ein durch eine photoaktive Membran abgetrennter Reaktionsraum in einem wässrigen Medium generiert. In weiteren Arbeiten wurden dann diese Vesikel mit wasserlöslichen, protonierbaren Bispiren-derivaten beladen, die unter basischem pH nach optischer Anregung mit UV-Licht einen resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) auf die als Akzeptor fungierende PBI-Membran bewirken können (Abbildung 11).<sup>[51]</sup> In saurer Lösung erfolgt dieser FRET-Prozess dagegen nicht, sodass die PBI-Membran hier nicht angeregt wird. Der Grund liegt im Protonierungsgrad der Stickstoffatome des Bispirens, welches in saurer Lösung in einer gestreckten Konformation und im Basischen in einer gestapelten Konformation vorliegt. Während die gestapelte Konformation eine grüne Excimer-Emission bei 460–540 nm aufweist, emittiert die nicht-gestapelte Konformation blaues Licht zwischen 370 und 420 nm. Je nach pH-Wert variiert also die Emission des Bispirens. Unter stark basischen Bedingungen (pH 11–13) überlappt das Emissionsspektrum des Pyrenexcimers nahezu komplett mit dem Absorptionsspektrum der Perylenbisimid-Doppelschichtmembran, d.h., hier findet der effizienteste Energietransfer vom Pyren auf die PBI-Membran statt. Infolge dieses Energietransfers fluoresziert die Membran bei einer optischen Anregung der Pyrene. Die spektrale Lage und die Bandenform der von der Membran ausgehenden PBI-Emission sind in Einklang mit der zuvor für einfache PBI-Stapel (Abbildung 5) diskutierten strukturellen Relaxation angeregter PBIs unter Population excimerartiger angeregter Zustände. Der spektrale Überlapp von Donor und Akzeptor resultiert insgesamt in einer pH-abhängigen Fluoreszenz, welche bei pH 9 den diagnostisch besonders interessanten Weißlichtpunkt durchläuft (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Schematische Darstellung des pH-abhängigen FRET in Pyrenonor-beladenen PBI-Vesikeln (oben) und Fluoreszenzspektrern (Mitte) sowie eine Photographie von Donor-beladenen Vesikeln in wässriger Lösung bei unterschiedlichen pH-Werten unter UV-Licht (366 nm) mit einem CIE-1931-Chromatizitätsdiagramm (unten). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [51]. Copyright (2009) Nature Publishing Group.

Ein weiteres amphiphiles PBI **17** mit einer Galactosyl-einheit als hydrophile Gruppe wurde von Faul und Mitarbeitern beschrieben. Dieses bildet in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und THF rechtsgängige superhelikale Strukturen von 100 nm Durchmesser (Abbildung 12).<sup>[52]</sup> Diese bestehen aus Bündeln einzelner helikaler Fasern, bei denen die Galactose-einheiten durch Wasserstoffbrücken zwischen den Zucker-einheiten für hochgeordnete Strukturen sorgen.

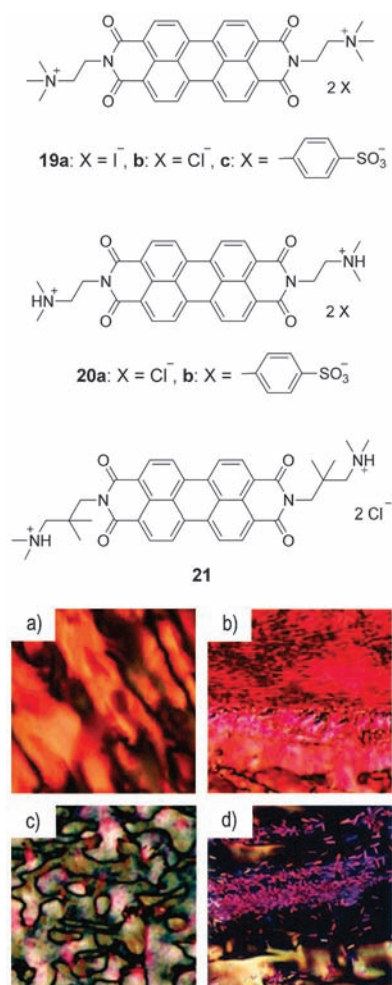
Liu und Mitarbeiter untersuchten das Aggregationsverhalten des amphiphilen Cyclodextrin-PBI-Konjugats **18**.<sup>[47a]</sup> Im Vergleich zum zuvor diskutierten Bolaamphiphil **11** weist PBI **18** ein stärkeres Aggregationsvermögen auf, weil das Fehlen einer Cyclodextrin-Einheit die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der PBIs weniger beeinträchtigt, die zudem aufgrund hydrophober Wechselwirkungen der Alkylketten verstärkt wird. Die Morphologie dieser PBI-Aggregate wird maßgeblich durch die Solvenszusammensetzung beeinflusst.<sup>[47a]</sup> So belegten TEM- und SEM-Aufnahmen die Bildung von Nanoröhren in reinem Methanol, in denen die PBIs sich in rotierender Weise<sup>[29]</sup> aufeinanderstapeln und die hydrophilen und hy-



**Abbildung 12.** Chemische Strukturen der amphiphilen PBIs **17** und **18** (oben). Helikale Nanostrukturen in einer TEM-Aufnahme von **17** aus einem 1:1-Gemisch aus THF und Wasser (unten). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [52]. Copyright (2011) RSC Publishing.

drophoben Reste eher zufällig nach außen weisen. In wasserhaltigen Lösungen kommt der amphiphile Charakter des Moleküls dann verstärkt zum Tragen. In einer  $H_2O/MeOH$ -Mischung (4:6) konnte die Bildung von kompakteren Aggregaten beobachtet werden, in denen die hydrophoben Alkylketten sich der Solvensumgebung entziehen und die Cyclodextrinreste nach außen zeigen. Definierter wird die Anordnung der Moleküle bei höherem Wasseranteil ( $H_2O:MeOH = 9:1$ ), und in diesem Fall wurde von vesikulären Strukturen berichtet. Diese Vesikel wurden in einer Poly(vinylidenfluorid)(PVDF)-Membran eingebettet und für den auf Fluoreszenzlöschung beruhenden Nachweis organischer Amine in der Gasphase verwendet. Diese Analyten können von der Cyclodextrineinheit gebunden werden, was eine Verringerung der excimerartigen Fluoreszenz zur Folge hat, die aus Sicht der Autoren auf zwei Faktoren beruht: Zum einen findet ein photoinduzierter Elektronentransfer des Analyts auf das elektronenarme PBI statt, zum anderen bewirkt die Einlagerung des Analyts eine Störung der wohlgeordneten Aggregatstruktur und damit auch der Excitonwanderung im Aggregat. Dies erklärt auch, warum PBI **18** für diese Anwendung besser geeignet ist als das Bolaamphiphil **11**. Letzteres aggregiert nicht so stark und bildet deshalb auch keine hoch geordneten, ausgedehnten Strukturen.

Ebenfalls für die Anwendung als Sensor für Amine wurde das in Imidposition mit Trimethylammoniumgruppen symmetrisch substituierte PBI **19a** vorgestellt (Abbildung 13),



**Abbildung 13.** Chemische Strukturen der ionischen PBIs **19**, **20** und **21** (oben). Repräsentative optische Texturen, die für verschiedene chromonische flüssigkristalline Phasen der PBIs **19b** und **21** in Wasser beobachtet wurden. a) N-Phase von **19b** (6.8 Gew.-%); b) körnige M-Phase von **19b**; c) Schlierentextur für die N-Phase von **21** (18.8 Gew.-%); d) Kristalle nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einer Lösung von **21** aus der N-Phase. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [55a]. Copyright (2008) American Chemical Society.

das als Gegenionen Iodid enthält. Es bildet eindimensionale Nanoröhren, wenn es in wässriger Lösung vorliegend auf Silicium aufgebracht und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur langsam verdampft wird. Aus einer Lösung in Methanol bilden sich dagegen Nanostäbchen, die innen nicht hohl sind. Die Verwendung der unterschiedlichen Lösungsmittel hat hier offensichtlich auch ungleiche Kristallisationsprozesse zur Folge, zumal **19a** in Wasser stark aggregiert vorliegt und in Methanol überwiegend monomer. Beide Nanostrukturen wurden für den auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit beruhenden Nachweis organischer Amine angewendet und zeigten besonders gegenüber Reduktionsmitteln wie Hydrazin oder Phenylhydrazin hohe Sensitivität. Aufgrund der größeren Oberfläche sind dabei die aus der wässrigen Lösung erhaltenen hohlen Nanoröhren effektiver als die stäbchenförmigen Aggregate, die aus der Methanol-Lösung erhalten wurden.<sup>[53]</sup> Des Weiteren

findet dieses positiv geladene PBI durch elektrostatische Selbstorganisation mit negativ geladenen Polyelektrolyten in Dünnschichten Anwendung.<sup>[54]</sup>

Tam-Chang et al. untersuchten in einer interessanten Arbeit strukturelle Effekte dieses (**19b,c**) und ähnlicher ionischer PBIs (**20**, **21**) auf deren lyotrop-flüssigkristallinen Eigenschaften.<sup>[55]</sup> Trotz unterschiedlicher Ammonium-Seitenketten und Gegenionen zeigten diese PBIs ein ähnliches Aggregationsverhalten und ähnliche optische Eigenschaften in Wasser. Sie bilden chromonische flüssigkristalline Phasen, die sich bei Konzentrationserhöhung durch den Übergang von einer isotropen in eine nematische Phase (N) und schließlich in eine hexagonale Phase (M) auszeichnen.<sup>[56]</sup> Dementsprechend bilden sowohl **19b** als auch **20a** zunächst eine nematische Phase, während sie in hohen Konzentrationen eine hexagonale Phase einnehmen (Abbildung 13a,b). Protonierung oder Methylierung der terminalen Aminogruppe dieser PBIs haben somit nur einen geringen Einfluss auf die Phaseigenschaften, während der Einfluss des Gegenions größer ist. Für **21** wurde im Vergleich zu **19b** und **20a** der Übergang von der isotropen in die nematische Phase erst bei wesentlich höheren Konzentrationen beobachtet. Eine weitere Konzentrationserhöhung resultierte dann in der Bildung von Kristallen und nicht in einer hexagonalen Phase (Abbildung 13c,d). Die beiden Methylgruppen zwischen PBI-Kern und Ammoniumgruppe in **21** ermöglichen somit ein anderes Packungsverhalten, welches den flüssigkristallinen Phasenbereich reduziert.

Rybtchinski und Mitarbeiter synthetisierten eine Serie amphiphiler PBIs, welche Polyethylenglycol(PEG)-Ketten an einer Buchtposition aufweisen (Abbildung 14), und untersuchten detailliert deren Aggregationseigenschaften in wässrigem Medium, auch unter dem Einfluss bestimmter Additive.<sup>[57]</sup> Verbindung **22**, die aus zwei PBI-Einheiten besteht, bildet in einer 4:1-Mischung aus Wasser und THF mehrere Mikrometer lange Nanofasern.<sup>[58]</sup> Unter Zusatz des Reduktionsmittels Natriumdithionit wurde eine Farbveränderung der Aggregatlösung im  $H_2O/THF(4:1)$ -Gemisch von Grün zu Rot sowie ein drastischer Abfall der Viskosität beobachtet. Es wird vermutet, dass **22** bis zum Trianion reduziert wird und daher im wässrigen Medium wesentlich besser löslich wird. Infolgedessen lösen sich die Nanofasern auf, und Micellen sind nun die vorherrschende Aggregatform. Dieser Prozess ist reversibel. Setzt man die Probe dem Luftsauerstoff aus, erfolgt eine Reoxidation, und die faserartigen Aggregate werden zurückgebildet. Kürzlich veröffentlichte Berechnungen haben in der Tat gezeigt, dass das Dianion eines einfachen Perylenbisimids aufgrund seiner Aromatizität auch in Wasser ungewöhnlich stabil ist.<sup>[59]</sup> Diese Befunde sind in Einklang mit der Tatsache, dass Perylenbisimide zunächst nicht für ihren heute wichtigsten Einsatz als Rotpigmente, sondern als Küpenfarbstoffe entwickelt wurden.<sup>[60]</sup>

Im Unterschied zu **22** sind in **23** die beiden PBI-Einheiten über eine Bipyridylbrücke verknüpft. Auch dieses Molekül bildet in wässrigem Medium einheitliche, faserförmige Strukturen, die aber in einem dreidimensionalen supramolekularen Netzwerk ein ungewöhnlich stabiles Hydrogel bilden, das ohne sichtbare Änderung mindestens für eine Stunde auf 70°C erhitzt werden kann (Abbildung 15a,b).<sup>[61]</sup> Unter re-



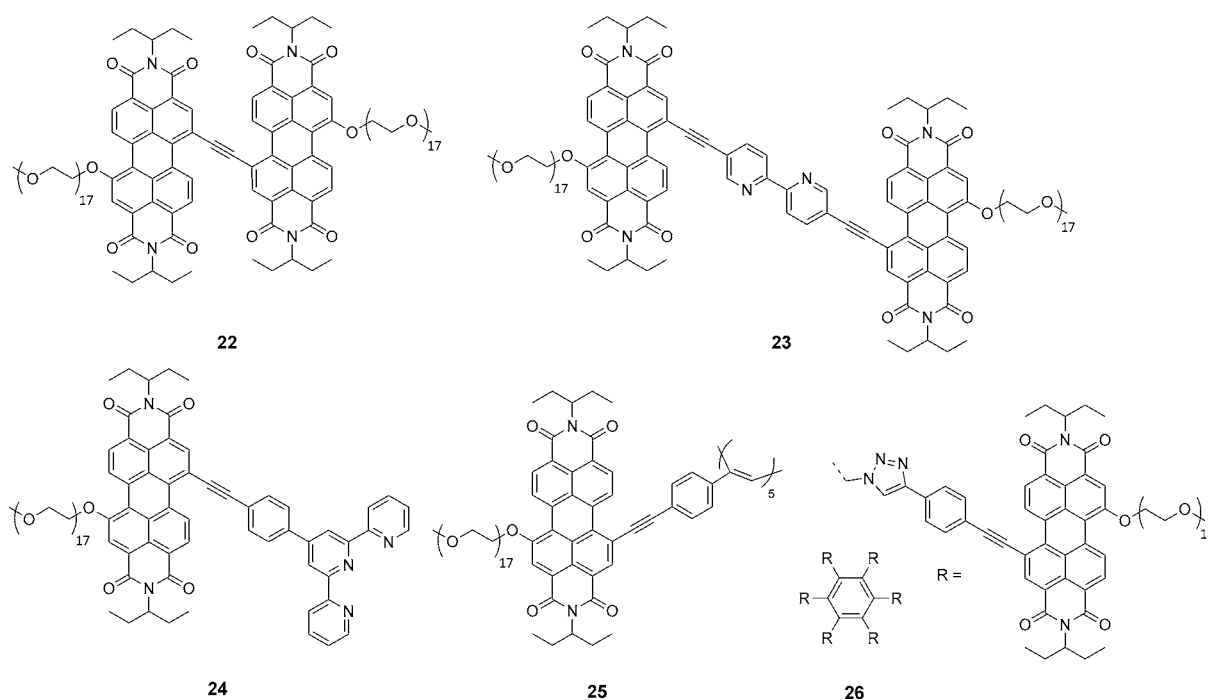


Abbildung 14. Chemische Strukturen der in Buchtposition PEG-substituierten PBIs **22–26**.

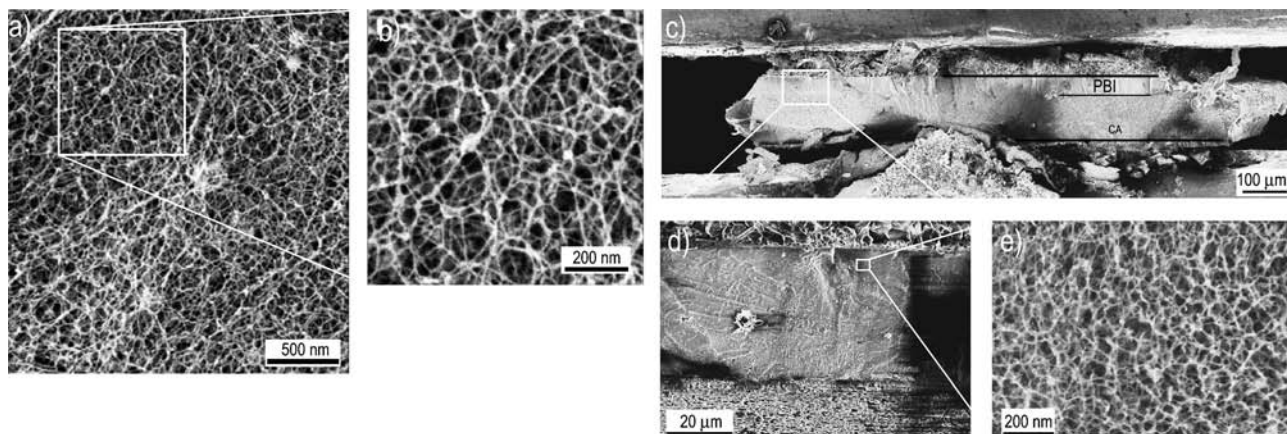
duktiven Bedingungen geht dieses Gel in eine fluide Lösung über. Da auch dieser Prozess reversibel ist, kann das Gel durch Luftsauerstoff zurückgebildet werden. Interessanterweise kann das Lösungsmittel quantitativ entfernt werden, ohne dass dies die Struktur der geordneten PBI-Fasern beeinflusst. Trotz der lediglich nicht-kovalenten Bindung zwischen den PBIs widersteht das robuste Netzwerk äußeren mechanischen Einflüssen. Indem sie die Aggregatlösung filtrierten, gelang den Autoren die Isolierung einer porösen, supramolekularen Schicht, die als Membran fungieren kann (Abbildung 15c–e).<sup>[62]</sup> Dies wurde an wässrigen Lösungen von Goldnanopartikeln demonstriert, die nach ihrer Größe aufgetrennt werden konnten. Kleine Goldnanopartikel, maximal 5 nm groß, konnten die Membran passieren, während größere zurückblieben. Diese Membran lässt sich rezyklieren, indem man sie in organischen Lösungsmitteln auflöst und durch Zugabe von Wasser den Selbstorganisationsprozess erneut initiiert.

PBI **24** besitzt mit einer in Buchtposition angebrachten Terpyridineinheit eine Ankerfunktionalität, die insbesondere weiche Übergangsmetallkationen binden kann. In Anwesenheit verschiedener Kationen ordnet sich das Molekül daher auch unterschiedlich an, und verschiedene Morphologien konnten beobachtet werden.<sup>[63]</sup> PBI **24** alleine bildet in wässrigem Medium lange fadenartige Strukturen, die aus einer Aneinanderreihung einzelner Segmente bestehen, in denen wiederum nur die PEG-Ketten dem Wasser zugewandt sind. Bindet dieses PBI das Metallkation  $\text{Pd}^{2+}$ , so bilden sich ebenfalls lange, faserartige Strukturen, die allerdings einen röhrenartigen Aufbau aufweisen. Den inneren Hohlraum umschließen die Rezeptoreinheiten, deren kationische Pd-Zentren die Oberfläche bilden. Bei der Bindung von  $\text{Ag}^+$  bildet **24** bevorzugt ein zweidimensionales Aggregat.

In Gegenwart von Platinkationen bildet PBI **24** überwiegend vesikuläre Aggregate mit einer Doppelschichtmembran, zu deren Entstehung womöglich Pt-Pt-Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten Komplexen beitragen.<sup>[63]</sup> Über die Thiolgruppe von Cysteinresten, die an das koordinierte Platin binden, ließen sich außerdem Tripeptidgerüste mit dem PBI verknüpfen.<sup>[64]</sup> Bei der Selbstorganisation dieser Komplexe im wässrigen Medium konnten kinetische Zwischenstufen spektroskopisch und elektronenmikroskopisch erfasst werden. Unter dem Einfluss starker hydrophober Wechselwirkungen von PBIs in Wasser erfolgt die Bildung äquibrierter supramolekularer Strukturen somit nur verzögert. Das hier beschriebene Strukturmotiv konnte auch in PBI-Oligomere eingebaut werden. Das PBI-Pentamer **25** bildet in wässriger Lösung ein zweidimensionales Netzwerk,<sup>[65]</sup> während sich das PBI-Hexamer **26** in einer Wasser/THF-Mischung (7:3) zu röhrenartigen Strukturen zusammenlagert, die begrenzte Excitonenwanderung und somit lokalisierte Emission aufweisen. Für die Aggregation von PBI **26** wurde darüber hinaus eine hohe Bindungskonstante von etwa  $10^9 \text{ M}^{-1}$  berichtet, welche in Einklang mit den eingangs für PBI **6** beschriebenen thermodynamischen Daten ist.<sup>[66]</sup>

#### 4. $\pi$ - $\pi$ -Stapelung von PBIs in und mit DNA

Die herausragenden Fluoreszenz- und Elektronenakzeptor-Eigenschaften von PBIs erscheinen besonders interessant im Hinblick auf einen diagnostischen Einsatz bei Interkalation in Ribonucleinsäuren (RNA) oder Desoxyribonucleinsäuren (DNA). Diesem Thema wird daher ein eigener Abschnitt gewidmet, weil es das Potential von PBIs aufzeigt, Biomakromoleküle sowie ihre physiologische Funktion



**Abbildung 15.** a) Cryo-REM-Bild einer Probe aus einer Lösung von aggregiertem **23** ( $10^{-4}$  M) in einer 4:1-Mischung aus Wasser und THF. b) Eine Vergrößerung des umrandeten Bereichs aus (a). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [61]. Copyright (2009) American Chemical Society. c) Querschnitt einer  $1 \times 1$  mm großen Fläche der supramolekularen Membran ( $0.65 \text{ mg } \mathbf{23} \text{ pro cm}^2$ ) auf Celluloseacetat (CA). d) Vergrößerung aus (c), die die Abgrenzung zwischen grober CA-Schicht und der feineren PBI-Membran kennzeichnet. e) Hochoaufgelöste Vergrößerung der PBI-Membran. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [62]. Copyright (2011) Nature Publishing Group.

anhand veränderter Absorptionseigenschaften, eines veränderten Fluoreszenzsignals oder Änderungen der elektronischen Eigenschaften zu studieren. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, wie PBIs mit DNA wechselwirken können. Zum einen können diese Chromophore Teil eines PBI-DNA-Konjugates sein, wenn Oligonucleotide kovalent mit ihnen verknüpft wurden. Zum anderen besteht die Möglichkeit der nicht-kovalenten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen DNA-Basen und Perylenbisimiden (Interkalation).

Seit langem ist bekannt, dass wasserlösliche PBIs mit DNA-Basen  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen einzugehen vermögen. Insbesondere zeigten kationische PBI-Derivate ein enormes Potential in der Stabilisierung von DNA-G-Quartetten, einer guaninreichen Sekundärstruktur der DNA, die vor allem am Ende der Chromosomen, den Telomeren, zu finden ist und eine wichtige Rolle im Prozess der Zellteilung und DNA-Replikation spielt.<sup>[67]</sup> Die Telomere bestehen aus einer Aneinanderreihung der G-reichen Sequenz TTAGGG, die bis zu 25 000 Basen umfassen kann. Diese Hexanucleotid-Sequenz am Ende der linearen Chromosomen garantiert die komplette Replikation der Chromosomen-DNA und schützt sie vor Fusion und Abbau. Obwohl der größte Teil der Telomer-DNA doppelsträngig vorliegt, existieren auch nicht-kanonische Basenpaare, wie die viersträngigen G-Quadruplexe, in denen die vier Guaninbasen über Hoogsteen-Wechselwirkungen<sup>[68]</sup> eine planare Ebene bilden. Weil die Telomere mit der Zeit altern und mit jeder Zellteilung kürzer werden, entwickelte sich ein Enzymsystem, das diese Telomere biokatalytisch verlängert. Das entscheidende Enzym, die Telomerase, ist eine reverse Transkriptase, die zunächst diese G-Quartett-Strukturen entwinden muss, um die Telomere anschließend zu verlängern. Weil die Telomerase gerade in Krebszellen hohe Aktivität zeigt und überexprimiert vorliegt, wurden viele Versuche zur Inhibierung dieses Enzyms unternommen, um einen Ansatz für Krebstherapien zu entwickeln. Es zeigte sich, dass ausgedehnte  $\pi$ -konjugierte Moleküle G-Quartette durch Komplexbildung derart stabilisie-

ren können, dass sie nicht mehr entwunden werden können und die Telomeraseaktivität daher gehemmt wird.<sup>[69,70]</sup>

Im Hinblick auf G-Quartett-PBI-Wechselwirkungen ist das wohl am besten untersuchte PBI-Derivat das Molekül **27** (Abbildung 16), das zwei Piperidin-Substituenten enthält und in der Literatur daher allgemein als PIPER bezeichnet wird.<sup>[71–74]</sup> Die Protonierung der Amin-Stickstoffe unter neutralen Bedingungen garantiert die Wasserlöslichkeit und stärkt die ansonsten über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und einer tetramer vorliegenden, parallelen G-Quadruplex-DNA erfolgende Bindung durch elektrostatische Wechselwirkungen der positiv geladenen Ammoniumseitenketten mit dem negativ geladenen Phosphatgrundgerüst der DNA.<sup>[71]</sup> Zudem forciert **27** die Bildung von G-Quartetten aus DNA-Oligomeren, die zwei aufeinander folgende TTAGGG-Sequenzen besitzen, was ohne PBI nicht möglich ist.<sup>[72]</sup> PBI **27** kann auch den Übergang von über Watson-Crick-Wasserstoffbrücken gepaarte Duplex-DNA in G-Quadruplex-DNA bewirken.<sup>[73]</sup> Studien mit einem Enzym, der Helikase Sgs1, die bevorzugt G-Quadruplex-DNA entwindet, aber in geringerem Maße auch Duplex-DNA, belegten eindrucksvoll die Selektivität der Bindung von PBI **27** an DNA.<sup>[74]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die nahezu ausschließliche Bindung von **27** an Quadruplex-DNA deren Entwindung durch dieses Enzym verhindert, während Duplex-DNA aufgrund einer fehlenden Stabilisierung durch **27** nach wie vor enzymatisch entwunden wird. Im gleichen Maße wie die Tendenz zur Aggregation von **27** vom Säuren zum Basischen zunimmt – die Protonierung im Säuren wirkt der Aggregation entgegen (siehe Abschnitt 3) – so nimmt auch die Bindungs-Selektivität zu. Beispielsweise ist die Selektivität von **27** für G-Quadruplex-DNA gegenüber Duplex-DNA bei pH 8.5 höher als bei neutralem pH-Wert.<sup>[75]</sup>

Aufgrund dieser interessanten Eigenschaften ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl verschiedener in Imidposition substituierter PBIs mittlerweile in Bezug auf ihre Wechselwirkung mit G-Quartetten untersucht wurden. Abbildung 16 zeigt eine kleine Auswahl solcher PBIs, die im

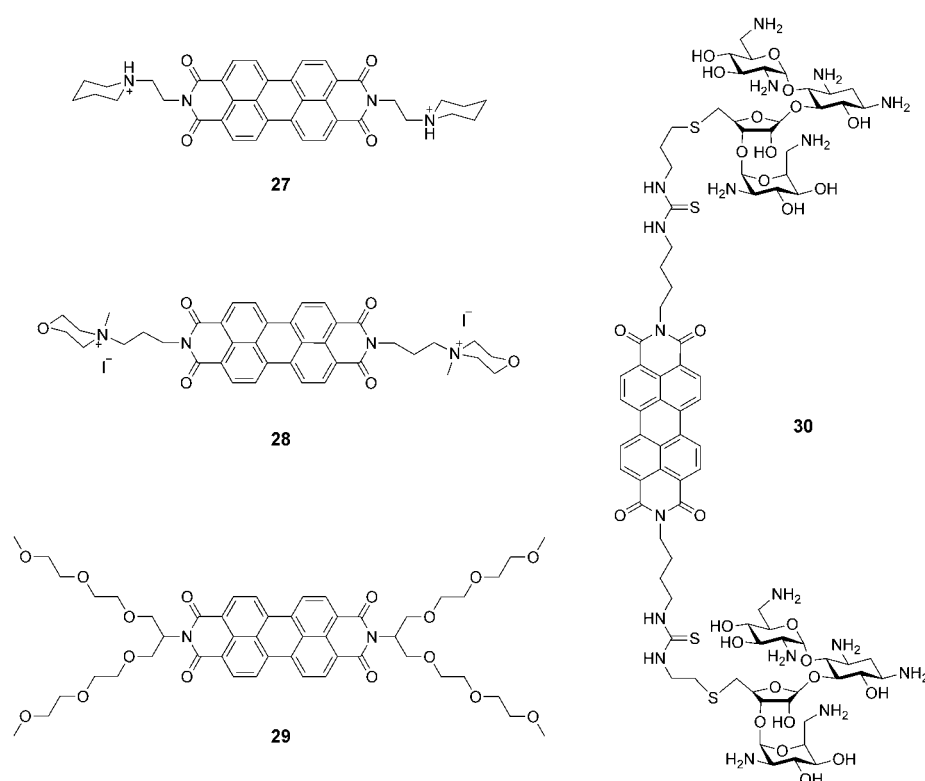


Abbildung 16. Chemische Strukturen der G-Quartett-bindenden PBIs 27–30.

Folgenden etwas näher diskutiert werden soll. PBIs mit basischen Resten bzw. kationischen Seitenketten (**27**, **28**) erwiesen sich als am geeignetsten.<sup>[76]</sup> Auch ungeladene PBIs, wie **29**, stabilisieren G-Quartette, allerdings mit vergleichsweise geringer Affinität,<sup>[77]</sup> während negativ geladene PBIs kaum binden,<sup>[76b]</sup> was den gewichtigen Einfluss der ionischen Wechselwirkung mit dem DNA-Rückgrat verdeutlicht. Weiterhin kann die Affinität erhöht werden, wenn das PBI spezielle DNA-furchenbindende Einheiten als Substituenten enthält, wie z. B. in PBI **30**.<sup>[78]</sup> Auch in den Buchtpositionen substituierte PBIs wurden erfolgreich getestet, wodurch sich die optischen Eigenschaften des gebildeten Komplexes variieren lassen.<sup>[79]</sup> G-Quartette können sich auch dann bilden, wenn das PBI in der Imidposition mit einem guaninreichen DNA-Strang endständig verknüpft ist. Die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den terminalen PBIs und den DNA-Basen lenken die Zusammenlagerung der Guaninstränge, sodass bevorzugt ein tetramolekulares, paralleles G-Quartett gebildet wird.<sup>[80]</sup> Weil nicht alle Aspekte dieses Themas, wie z. B. die Selektivität von PBIs für bestimmte Topologien von G-Quartetten und Selektivität im Vergleich zu Duplex-DNA, im Rahmen dieses Aufsatzes vertieft werden sollen, sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[70]</sup>

Es ist auch seit langem bekannt, dass als Linkereinheit in DNA-Haarnadel-Konstrukte eingebaute PBIs des Weiteren auch eher ungewöhnliche DNA-Sekundärstrukturen wie DNA-Triplices durch hydrophobe Wechselwirkungen mit benachbarten DNA-Basen stabilisieren können. So wurde gezeigt, dass ein zu erfassender DNA-Einzelstrang von zwei

durch einen PBI-Linker verknüpften, zum Einzelstrang komplementären DNA-Strängen gebunden werden kann unter Ausbildung einer Haarnadel-Triplex-Struktur.<sup>[81]</sup> Watson-Crick-Basenpaarung zum einen Strang und Hoogsteen-Basenpaarung<sup>[68]</sup> zum anderen Strang tragen zur Stabilisierung bei. Wie wirkt sich nun aber tatsächlich der kovalente Einbau des PBI-Chromophors in DNA-Sequenzen aus? Zahlreiche DNA-PBI-Konguate, in denen PBIs mit Oligonucleotiden kovalent verknüpft sind, wurden in den letzten Jahren synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht. Diese Arbeiten werden im Folgenden diskutiert.

Schon bald konnte aufgezeigt werden, dass DNA-PBI-Konguate, in denen einzelsträngige DNA-Sequenzen in den Imidpositionen angebracht sind, mit komplementären DNA-PBI-Analoga hybridisieren können,<sup>[82, 83]</sup> wobei die daraus resultierende Duplex-DNA erhöhte Stabilität aufweist,

weil dazu neben den Wasserstoffbrücken der DNA-Basen auch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den in der Duplex-DNA gegenüberliegenden PBIs beitragen.<sup>[82]</sup> Wie sich aber der Einbau eines solchen PBI in einzelsträngiger DNA auf die Aggregation auswirkt, wurde zunächst anhand eines DNA-PBI-Oligomers, in dem sich die PBI-Chromophore temperaturabhängig stapeln, untersucht.<sup>[84]</sup> Bei Raumtemperatur werden zwischen den PBI-Einheiten des in Abbildung 17 gezeigten Polynucleotids (DNA **1**) keine Wechselwirkungen beobachtet, weil die DNA-Sequenzen aufgrund ihrer sterischen und anionischen Eigenschaften diese offenbar verhindern. Beim Erhitzen dieses Konguats beobachtet man dann jedoch eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der Perylenbisimide, die zu einer

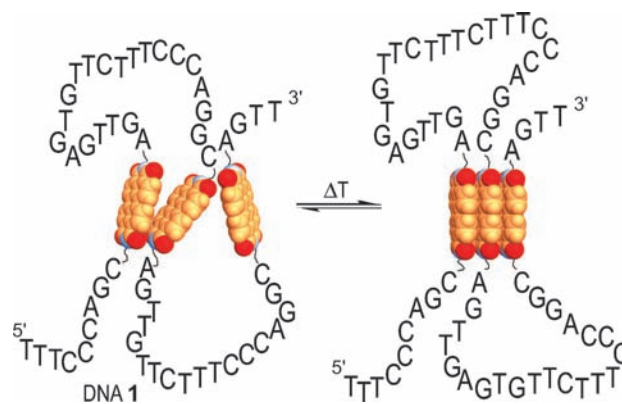
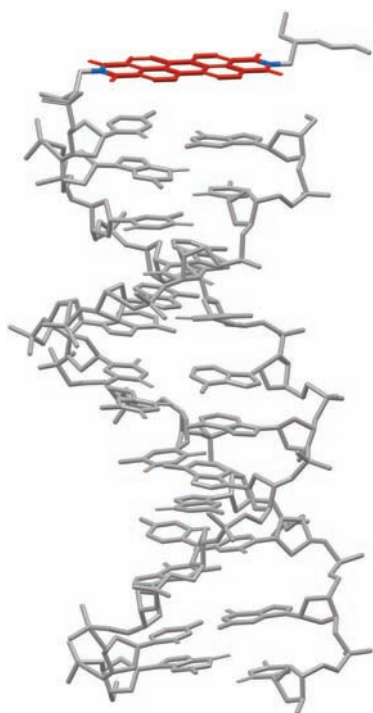


Abbildung 17. Thermophile Eigenschaften des DNA-PBI-Trimers DNA **1**.



Faltung dieses Polynucleotids führt. Da dieser Faltungsprozess aufgrund eines Verlustes an Konformationsentropie bei höheren Temperaturen grundsätzlich benachteiligt sein sollte, muss offenbar ein ausgeprägter entropiegetriebener hydrophober Effekt vorliegen, der die Aggregation bei höheren Temperaturen bewirkt.

In einer sehr viel größeren Zahl an Arbeiten konnten PBIs in doppelsträngige DNA eingebaut und ihre Funktion als Basenpaar-Surrogat erforscht werden. Wesentlich für diese Anwendung dürfte die Tatsache sein, dass die Molekülgröße eines PBI in etwa derjenigen eines Basenpaares

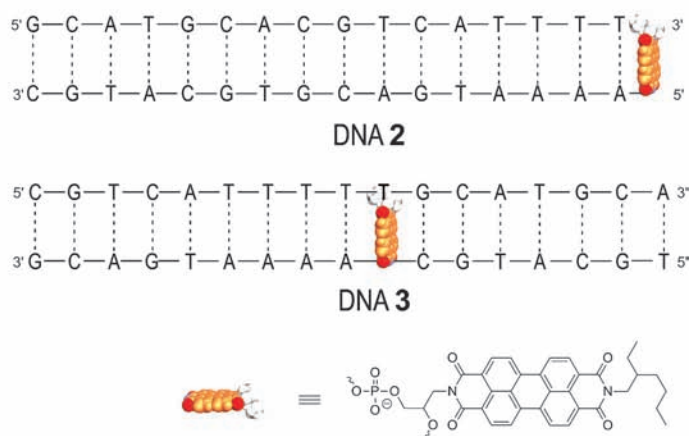
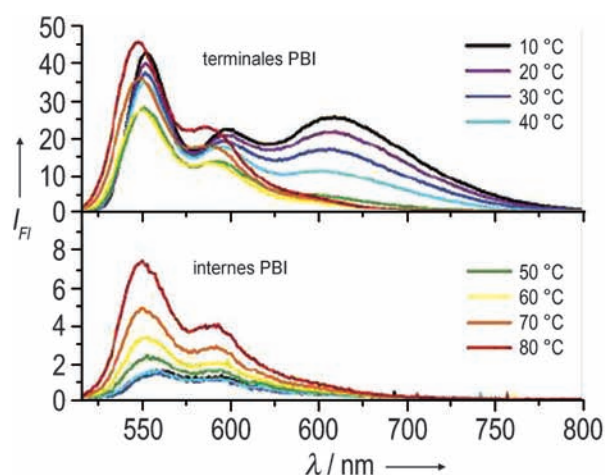


**Abbildung 18.** Modell der  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung eines an Duplex-DNA endständig angebrachten PBI-Chromophors (rot) mit benachbarten DNA-Basen.

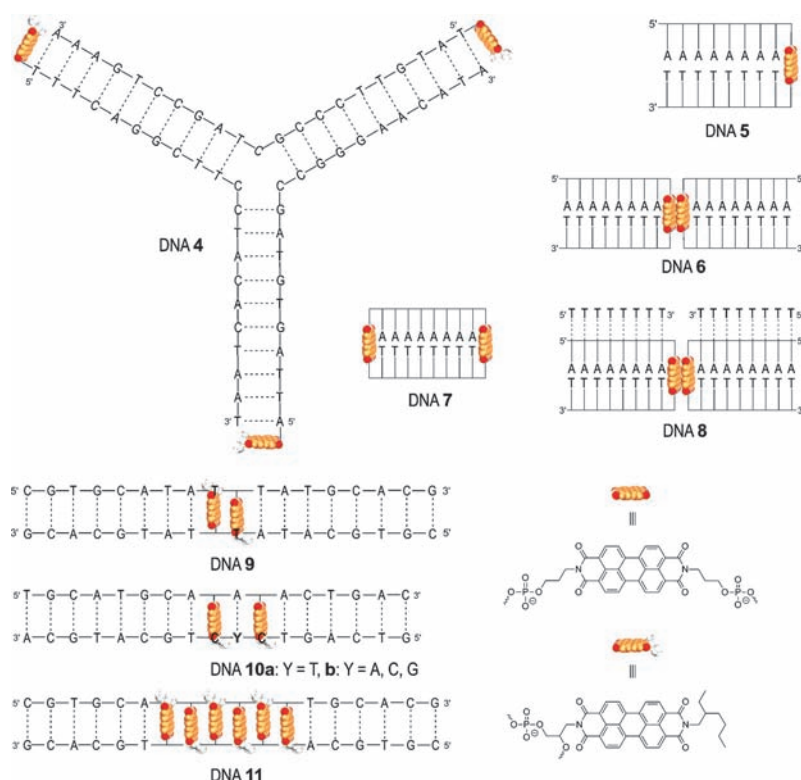
entspricht, und dass es somit auch eine ähnlich starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zu benachbarten Basenpaaren in DNA aufweisen dürfte. Abbildung 18 zeigt ein Modell, wie ein PBI-Chromophor am 5'-Terminus mit einem DNA-Doppelstrang  $\pi$ -stapeln kann. Damit dies auch in einer internen Position möglich ist, muss an entsprechender Stelle im Gegenstrang ein basenfreies 2'-Desoxyribofuranosid-Derivat eingebaut sein. In diesem Fall emittiert das PBI aufgrund von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder photoinduzierten Elektronentransferprozessen mit den benachbarten DNA-Basen nur schwach. Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren zeigten, dass die Emission aber auch nach Dehybridisierung nur in bescheidenem Umfang ansteigt (Abbildung 19) und die PBI-Absorptionsspektren nur eine leichte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der Dehybridisierung erfahren.<sup>[85]</sup> Die generell nur schwache Emission spricht für eine Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransferprozesse von den elektronenreichen DNA-Basen auf das elektronenarme PBI.<sup>[86]</sup>

Intensiv fluoreszierende DNA-PBI-Konjugate lassen sich allerdings konstruieren, wenn die PBI-Wechselwirkung mit sich selbst oder den benachbarten Basenpaaren unterdrückt wird. Dies gelang durch den Einbau von „Isolator“-Molekülen, die keine  $\pi$ -Elektronen aufweisen und daher das Chromophor vor benachbarten  $\pi$ -Systemen abschirmen.<sup>[87]</sup> Ein zweiter Ansatz basiert auf der Einführung elektronenschiebender Substituenten in die PBI-Buchtpositionen. Als Folge des elektronenreicheren aromatischen Kerns tritt im Falle von *N*-Pyrrolidinyl-Substituenten kein Löschungseffekt durch benachbarte Guaninreste mehr auf.<sup>[88]</sup>

Ist das PBI wie z. B. in DNA **2** terminal an Duplex-DNA angebracht (Abbildung 19, rechts), so wird eine Excimeremission beobachtet, welche für eine Dimerisierung zweier PBI-DNA-Stränge durch Aggregation der endständigen PBIs spricht.<sup>[89]</sup> Interessanterweise ist diese PBI-Dimeraggregation nach Dehybridisierung nicht mehr möglich, was sich in monomerähnlicher PBI-Fluoreszenz bekundet. Eine vollständig intakte Sekundärstruktur ist also für die Excimerbildung Voraussetzung. In folgenden Arbeiten wurde dieses



**Abbildung 19.** Schematische Darstellung der PBI-DNA-Konjugate mit terminalem (DNA **2**) und internem PBI-Chromophor (DNA **3**) und dazugehörige temperaturabhängige Fluoreszenzspektren (2.5  $\mu$ M DNA in 10 mM Natriumphosphat-Puffer, pH 7,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 505 nm). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [85]. Copyright (2006) American Chemical Society.



**Abbildung 20.** Schematische Darstellung verschiedener PBI-DNA-Konjugate (DNA 4–11).

Motiv dann zum Aufbau supramolekularer DNA-Strukturen genutzt, die sich durch die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen endständig angebrachten PBIs definiert anordnen. Das dreiarmige Duplex-DNA-PBI-Konjugat DNA 4 (Abbildung 20) aggregiert deshalb spontan oberhalb einer kritischen Konzentration.<sup>[90]</sup>

Eine PBI-Stapelung ist auch dann möglich, wenn das Chromophor als eine Linkereinheit in einer DNA-Haarnadel-Struktur (z. B. DNA 5) oder in einem hantelförmigen DNA-Konstrukt (z. B. DNA 7) fungiert (Abbildung 20, oben rechts). Lewis und Mitarbeiter konnten eine Serie solcher PBI-DNA-Haarnadeln herstellen<sup>[82,91]</sup> und zeigen, dass die PBI-Einheiten in gepufferter, wässriger Lösung nicht miteinander wechselwirken, dafür aber mit dem benachbarten Basenpaar stabile  $\pi$ - $\pi$ -Stapel bilden (DNA 5). Die Wechselwirkung mit benachbarten AT-Basenpaaren führt zum Löschen der Fluoreszenz, weshalb in diesen Konjugaten die PBIs nur sehr schwach fluoreszieren. Wenn ein Überschuss an Natriumchlorid vorhanden ist, dann bilden solche DNA-Haarnadeln durch PBI-PBI-Wechselwirkungen assoziierte Dimere (DNA 6). Dieser Effekt beruht unter anderem darauf, dass die erhöhte Salzkonzentration den hydrophoben Effekt auf die  $\pi$ -Flächen der PBIs verstärkt und damit die Stapelung veranlasst. Die PBI-PBI-Wechselwirkung ist dann so stark, dass sie bei Temperaturerhöhung erst mit dem Schmelzen der doppelsträngigen DNA gelöst wird. Im Vergleich dazu findet bei niedrigeren Salzkonzentrationen die Dimer-Dissoziation vor der Dehybridisierung statt. Die Autoren schlussfolgerten, dass die bei genügend hoher Salzkonzentration gegebene intakte Sekundärstruktur eine Vor-

aussetzung für ein stabiles Dimer aus zwei PBI-DNA-Haarnadeln darstellt.<sup>[91a]</sup> Ein ähnliches Verhalten wurde für das hantelförmige PBI-DNA-Konjugat DNA 7 beobachtet, in dem die PBIs in gepufferter wässriger Lösung zunächst ein monomeres PBI-Absorptionsspektrum aufweisen, bei genügend hoher Salzkonzentration aber erneut das Auftreten von PBI-Dimeraggregaten beobachtet wird, welche die Bildung von supramolekularen Polymeren nahelegt. In der Tat konnten AFM- und TEM-Aufnahmen die Bildung verzweigter Fasern aufzeigen, die aus sieben hexagonal angeordneten DNA-Doppelstrang-Polymeren bestehen.<sup>[92]</sup> Wenn diese DNA-Strukturen jedoch dehybridisiert werden, so stapeln sich die PBI-Einheiten intramolekular, womit dann strukturell definierte ausgedehnte Aggregatstrukturen nicht mehr zugänglich sind.<sup>[93]</sup> Mit DNA-Haarnadeln, in denen ein GC-Basenpaar eingeführt wurde und dessen Abstand zum PBI-Linker systematisch vergrößert wurde, wurden Untersuchungen bezüglich angeregtem Zustand, Ladungstransport und Spindynamik durchgeführt.<sup>[94]</sup> Basierend auf diesen Haarnadel-Strukturen gelang zudem die Stabilisierung von DNA-Triplices (DNA 8). So gelang die Herstellung verschiedener Triplices durch Bindung von Poly-(dT)-Einzelsträngen an PBI-Haarnadel-Strukturen aus Poly-(dT) und Poly-(dA).<sup>[95]</sup>

$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen PBIs, die eine interne Position in doppelsträngiger DNA einnehmen, können dann beobachtet werden, wenn die PBIs in unmittelbarer Nachbarschaft am selben Einzelstrang angeordnet sind oder in der Doppelhelix gegenüberliegend positioniert sind (Abbildung 20). In letzterem Fall (DNA 9) weisen die PBIs eine starke elektronische Wechselwirkung mit Excimerfluoreszenz auf, die bei der Dehybridisierung der Doppelhelix in die komplementären DNA-Einzelstränge in eine monomertypische Fluoreszenz übergeht.<sup>[89]</sup> Erst kürzlich konnte dieses Verhalten in einer DNA-Sonde genutzt werden, in der zwei PBIs in einer Haarnadel gegenüberliegend positioniert sind und daher miteinander koppeln. Durch Zugabe eines komplementären DNA-Zielstranges wird das PBI-Dimer getrennt, sodass die Hybridisierung mit dem Zielstrang durch Erscheinen monomerartiger Fluoreszenz des PBI-Chromophors nachgewiesen werden konnte.<sup>[96]</sup> Höhere Schmelztemperaturen der DNA-PBI-Konjugate im Vergleich zu den Analoga ohne PBIs zeigen, dass die hydrophoben PBI-Wechselwirkungen im Doppelstrang stabilisierend wirken.<sup>[89,97]</sup> Die Triebkraft zur stranginternen Dimerbildung ist so groß, dass sich PBIs nur dann voneinander isolieren lassen, wenn sie durch ein komplementäres DNA-Basenpaar, z. B. AT in DNA 10a, getrennt sind. Schon bei nicht-komplementärer Basenpaarung, z. B. AA in DNA 10b und der daraus resultierenden schwächeren Wechselwirkung der Basen wird das Basenpaar von beiden PBIs aus dem Strang verdrängt und es tritt wiederum Excimerfluoreszenz auf.<sup>[89]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass solche PBI-DNA-Stränge ein-

deutig zwischen komplementärem und nicht-komplementärem Gegenstrang unterscheiden können. Selbst in Mischungen beider Gegenstränge ließ sich darauf basierend die Menge des vorliegenden komplementären Gegenstrangs angeben.<sup>[89]</sup> Befindet sich ein Basenpaar zwischen zwei PBI-Chromophoren, die an gegenüberliegenden Strängen positioniert sind, kann dieses auch wegen der starken PBI-Wechselwirkungen aus dem Strang verdrängt werden. Ein AT-Basenpaar, das nur zwei Wasserstoffbrücken bildet, wird schon bei Raumtemperatur getrennt, während dies bei einem GC-Basenpaar mit drei Wasserstoffbrücken erst bei höherer Temperatur der Fall ist.<sup>[98]</sup>

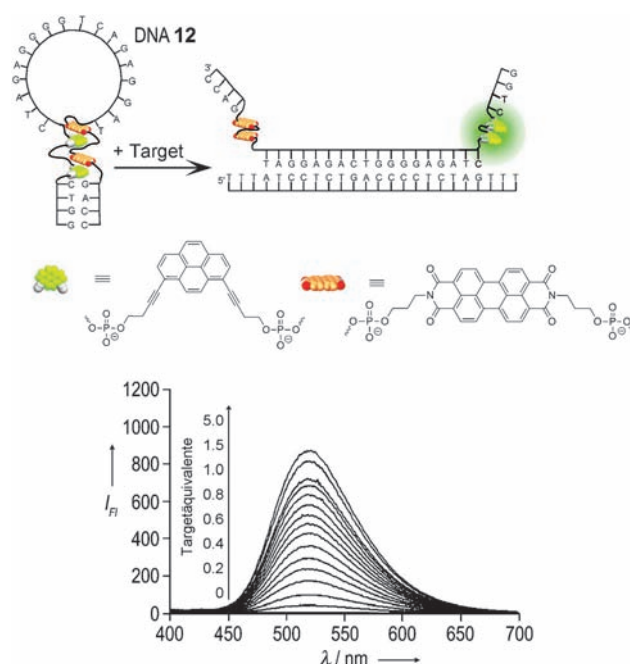
Durch den Einbau mehrerer miteinander stapelnder PBI-Einheiten in Duplex-DNA wird jedoch keine weitere Stabilisierung der DNA erzielt. Wie Wagenknecht und Mitarbeiter feststellten, toleriert die DNA-Doppelhelix zwar die Bildung eines Dimers, verliert jedoch an Stabilität bei mehreren miteinander wechselwirkenden PBIs, was anhand der DNA mit sechs diagonal interagierenden PBIs (DNA **11**) gezeigt werden konnte.<sup>[97]</sup> In diesem Fall sind die PBIs wie in einem Reißverschluss abwechselnd gestapelt angeordnet. Hier kann die Excimerfluoreszenz durch Schmelzen der DNA allerdings nicht in monomerartige überführt werden, weil nach wie vor eine starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der drei direkt benachbarten PBIs im Einzelstrang vorliegt.

Ein anderer Detektionsansatz für einzelsträngige DNA wurde von Häner und Mitarbeitern entwickelt, indem sie elektronenreiche Pyren-Chromophore in Duplex-DNA mit PBI-Chromophoren in Wechselwirkung brachten und dadurch einen stabilen Donor-Akzeptor-Komplex erzeugten.<sup>[99]</sup> Infolge dieser Wechselwirkung wird die Fluoreszenz von PBI und Pyren nahezu komplett gelöscht.<sup>[100]</sup> Mit beiden Chromophoren als Teil einer DNA-Haarnadel (DNA **12**) liegt nun eine sehr stabile Aggregatstruktur mit einer Pyren-PBI-Pyren-PBI-Sequenz vor. Erfolgt nun aber als Folge der Hybridisierung mit einem DNA-Gegenstrang die Trennung der PBIs und der Pyrene voneinander, so bewirkt die Excimerbildung zwischen den beiden Pyrenen eine intensive Fluoreszenz, über die die Bindung zum Gegenstrang detektiert werden kann (Abbildung 21).

In diesem Abschnitt haben wir diskutiert, wie an Nucleinsäurestränge gebundene PBIs über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit sich selbst oder mit (Pseudo-)Basenpaaren in der DNA wechselwirken. Für einen allgemeinen Überblick über die Anordnung von Chromophoren in DNA-Farbstoff-Konjugaten wird auf einen kürzlich von Häner und Mitarbeitern publizierten Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[101]</sup>

## 5. $\pi$ - $\pi$ -Stapelung zwischen PBIs und Kohlenstoff-Funktionsmaterialien

Neben der Wechselwirkung von PBI-Farbstoffen mit DNA und den daraus resultierenden interessanten Anwendungsmöglichkeiten, vor allem im medizinischen Bereich, sollten wasserlösliche PBIs aufgrund der eingangs diskutierten Eigenschaften auch  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen mit anderen  $\pi$ -Systemen in Wasser eingehen können. Ein besonders schönes Beispiel für diese Fähigkeit wurde tatsächlich kürz-

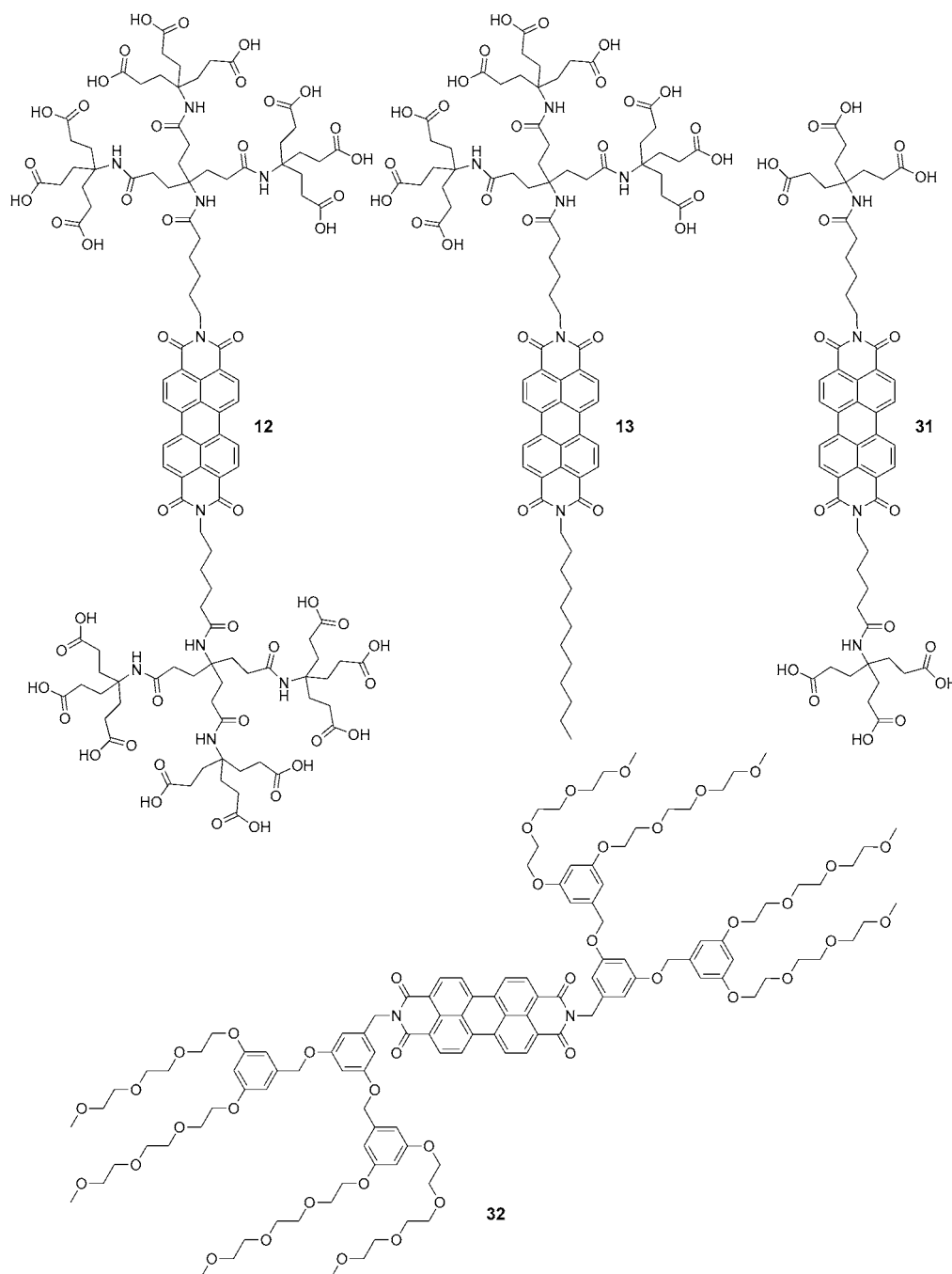


**Abbildung 21.** Oben: schematische Darstellung der Funktionsweise einer PBI-Pyren-funktionalisierten Haarnadel als DNA-Sonde. Hybridisierung mit der Ziel-DNA separiert die PBI- und Pyren-Einheiten aus ihrem nicht-fluoreszenten Donor-Akzeptor-Komplex unter Bildung eines emittierenden Pyren-Excimers. Unten: Fluoreszenzauslesen bei der Hybridisierung von DNA **12** mit komplementärer Ziel-DNA ( $\lambda_{\text{ex}} = 370$  nm, 10 mM Phosphatpuffer, pH 7.0, 100 mM NaCl, 37°C). Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [99b]. Copyright (2010) Wiley-VCH.

lich von Hirsch und Mitarbeitern unter Nutzung der von ihnen entwickelten Newkome-Dendron-substituierten PBIs (Abbildung 22) gegeben.<sup>[102]</sup> Diese eignen sich hervorragend, um ausgedehnte und schwerlösliche  $\pi$ -konjugierte Kohlenstoffmaterialien zu dispergieren, wie z.B. einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) oder Graphen. Grundlage ist die starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen PBI-Derivat und der  $\pi$ -Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien. Durch die Wechselwirkung von SWCNTs mit dem wasserlöslichen PBI-Amphiphil **13** konnten Dispersionen der Kohlenstoff-Nanoröhren in wässrigem Medium realisiert werden, in denen einzelne Nanoröhren sogar isoliert vorliegen. Aufgrund der Adsorption des PBI auf der Röhrenoberfläche wird dessen Fluoreszenz gelöscht. Aus spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass zwischen Kohlenstoffröhre und PBI eine ausgeprägte elektronische Kopplung besteht, die photoinduzierte Ladungstransferprozesse erwarten lässt.<sup>[102–104]</sup>

Die Dispersions- und Isolierung einzelner Kohlenstoff-nanoröhren, die sich bereits ab einer PBI-Konzentration von etwa 0.004 Gew.-% wahrnehmen lässt,<sup>[102]</sup> kann anhand der Fluoreszenz der Röhren verfolgt werden, die allerdings wegen der Wechselwirkung mit dem PBI geringer ausfällt als im Falle der Verwendung von herkömmlichen Detergentien wie Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) anstelle von PBI. Untersuchungen mit dem PBI-Bolaamphiphil der ersten Generation (PBI **31**) zeigten, dass die Kohlenstoffnanoröhren





**Abbildung 22.** Chemische Strukturen von Newkome- (**12**, **13**, **31**) und OEG-dendronisierten (**32**) PBIs, die für die Dispersion von Kohlenstoff-Funktionsmaterialien Einsatz fanden. Die Strukturen von **12** und **13** sind zur besseren Übersicht nochmal gezeigt.

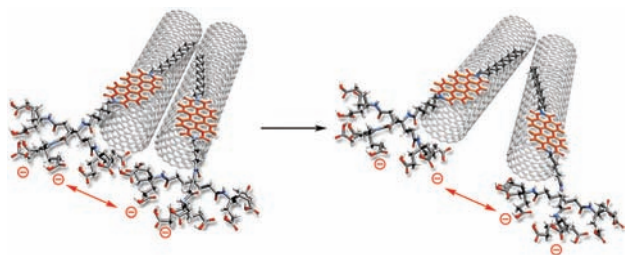
durch die Wechselwirkung mit dem starken PBI-Elektronenakzeptor die ungewohnte Rolle eines Elektronendonors einnehmen und sich als Folge eines photoinduzierten Elektronentransfers ein Radikal-Ionenpaar bildet.<sup>[103,104]</sup> Dass verschiedene PBIs unterschiedlich mit den Nanoröhren wechselwirken, konnte durch den Vergleich der Nahinfrarot-(NIR)-Fluoreszenz der Nanoröhren verdeutlicht werden. Während PBI **12** in der Lage ist, die NIR-Fluoreszenz der Nanoröhren komplett zu löschen, ist diese bei der Wechsel-

wirkung mit PBI **13** noch deutlich vorhanden. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung der PBIs mit den SWCNTs von der Struktur der PBIs abhängig ist und vermutlich mit dessen Selbstorganisationsneigung (siehe Abschnitt 3) in Zusammenhang steht. Auch der pH-Wert der eingesetzten Pufferlösung hat einen gewichtigen Einfluss auf die Fähigkeit des PBI **12** zur Dispergierung der Nanoröhren. Diese ist bei höherem pH-Wert größer als Folge einer Coulombschen Abstoßung zwischen den negativ geladenen Carboxylatgruppen des PBI (Abbildung 23).<sup>[105]</sup> Es soll auch erwähnt werden, dass PBI **12** in der Dispergierung von einzelnen Graphenschichten erfolgreich eingesetzt wurde, was das Potential waserlöslicher PBIs als Tenside zur Dispergierung von Kohlenstoffmaterialien unterstreicht. Dabei konnten auch Stapel, die mehrere Schichten enthielten, von Graphit abgetrennt werden.<sup>[106]</sup>

Mit der Verwendung von OEG-Dendronen (wie in PBI **32**) anstelle der Newkome-Dendrone konnten auch SWCNT-Dispersionen in organischem Medium erhalten werden. Die Stabilität der PBI/SWCNT-Hybride wird allerdings mit

zunehmender Größe der Dendronsubstituenten kleiner, weil dadurch der sterische Anspruch und die Hydrophilie der PBIs zunimmt.<sup>[107]</sup>

Die nicht-kovalente Modifikation von SWCNTs bietet verschiedene Vorteile. Zum einen bleibt dadurch die molekulare Struktur der Nanoröhre erhalten, wie auch eine Vielzahl ihrer intrinsischen Eigenschaften. Zum anderen erschließt sich aus der Dispergierung von Nanoröhren ein Weg zu deren Aufreinigung. SWCNTs, wie synthetisiert, liegen



**Abbildung 23.** Schematische Darstellung der Trennung einzelner Kohlenstoffnanoröhren durch PBI-Adsorption.

nicht homogen und definiert vor, sondern als Mischungen metallischer und halbleitender Röhren, deren Länge und Durchmesser ebenso variieren kann. Nach Dispergierung mit wasserlöslichen PBIs gelang bereits deren Aufreinigung und Auftrennung durch Ultrazentrifugation.<sup>[108]</sup>

Die hier diskutierten Beispiele haben eindrucksvoll demonstriert, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der PBIs in Wasser zu supramolekularen Strukturen führt, die ein großes Anwendungspotential auf zahlreichen Gebieten von den Materialwissenschaften bis hin zu Medizin aufweisen.

## 6. Zusammenfassung

Perylenbisimide (PBIs) sind für ihre vielfältigen Anwendungen als Farbpigmente,<sup>[60]</sup> Fluoreszenzfarbstoffe<sup>[20]</sup> und n-Halbleitermaterialien für die organische Elektronik<sup>[109,110]</sup> bekannt. Daher konzentrierten sich in den letzten Jahren große Forschungsaktivitäten darauf, in organischen Solventen besser lösliche und damit einfacher zu reinigende und besser prozessierbare PBIs zu entwickeln, sowie eine Kontrolle ihrer Anordnung im Festkörper und supramolekularen Molekülverband<sup>[19]</sup> zu erreichen. Während sich PBIs als eine herausragende Klasse von Funktionsmaterialien in diesen Gebieten etablierten, drängte sich ihr Einsatz im wässrigen Medium zunächst kaum auf. Dieser Aufsatz sollte daher verdeutlichen, dass Wasser als Lösungsmittel für diese Farbstoffklasse sehr wohl geeignet ist und viele Chancen bietet, gerade im Hinblick auf selbstorganisierte Molekülverbände, deren Entstehung im Falle von PBIs durch besonders starke hydrophobe Wechselwirkungen getrieben wird. Da  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen in Wasser nicht nur PBIs vorbehalten sind, mag dieser Aufsatz auch andere Arbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Farbstoffchemie in wässrigen Medien stimulieren.

Die hier diskutierten Konzepte und supramolekularen Synthesestrategien zeigten, dass PBIs durch Einführung hydrophiler Substituenten ziemlich einfach dem Medium Wasser zugänglich gemacht werden können. PBIs lassen sich sowohl in Imid- als auch in Bucht-Position mit Wasserlöslichkeit vermittelnden Substituenten versehen, woraus sich vielfältige Variationsmöglichkeiten ergeben, welche bislang bestenfalls ansatzweise erschlossen wurden. Die dadurch zugänglichen wasserlöslichen Farbstoffe weisen dann stark hydrophobe  $\pi$ -Flächen auf, welche mit sich selbst oder mit anderen  $\pi$ -Systemen in Wechselwirkung treten können. Durch

ersteren Prozess entstehen reizvolle makroskopische Molekülverbände wie Micellen, Vesikel oder Nanofasern mit vielfältigen Anwendungsperspektiven für die Materialforschung bis hin zur künstlichen Photosynthese.<sup>[12c,111]</sup> Dass bereits wohldefinierte PBI-Farbstoffaggregate und -doppelschichtmembranen in Wasser erhalten werden konnten, ist vielversprechend, denn gerade die Lichtsammelsysteme der Natur verdeutlichen eindrucksvoll die Funktion und den Nutzen hochorganisierter membrangebundener Farbstoffanordnungen.

Unter den Wechselwirkungen mit anderen  $\pi$ -Systemen stechen dagegen die Dispergierung der Kohlenstoffnanoröhren und von Graphen hervor, sowie diejenige mit DNA. War der Einsatz von PBI-basierten Fluoreszenzsonden bereits Gegenstand eines früheren Aufsatzes in der *Angewandten Chemie*,<sup>[24]</sup> so sollte der vorliegende Aufsatz aufzeigen wie PBI-basierte Molekülverbände zum besseren Verständnis der Struktur und der physiologischen Funktion von Biomakromolekülen wie DNA beitragen können. Die in diesem Aufsatz diskutierten Beispiele haben weiterhin eindrucksvoll demonstriert, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen PBIs und ausgedehnten  $\pi$ -Flächen von CNTs und Graphen in Wasser zu supramolekularen Strukturen führt, die ein großes Potential für materialwissenschaftliche bis hin zu photokatalytischen Anwendungen<sup>[112]</sup> haben. Die Themen in diesem Aufsatz repräsentieren hochaktuelle Forschungsschwerpunkte, die weitere interessante Arbeiten auf dem Gebiet wasserlöslicher  $\pi$ -konjugierter Chromophore im Allgemeinen und von Perylenbisimiden im Besonderen erwarten lassen.

*Die Autoren danken ihren früheren Mitarbeitern, welche die Grundlage für die hier beschriebenen Forschungsarbeiten gelegt haben, und den aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die mit ihnen zusammen Selbstorganisationsprozesse in Wasser erforschen. Unser besonderer Dank gilt Dr. Chantu Saha-Möller für vielfältige Arbeiten und Korrekturen am Manuskript sowie die Übersetzung ins Englische. Finanziell wurden unsere Arbeiten unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt Wu 317/11) und die Alexander von Humboldt-Stiftung (Postdoktoranden-Stipendium für X.Z.).*

Eingegangen am 9. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 9. Mai 2012

- [1] a) P. Ball, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108; b) T. H. Lilley, *Philos. Trans. R. Soc. London B* **2004**, *359*, 1321–1322.
- [2] Y. Zubavicus, M. Grunze, *Science* **2004**, *304*, 974–976.
- [3] a) J. Kyte, *Biophys. Chem.* **2003**, *100*, 193–203; b) C. Tanford in *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, **1980**.
- [4] S. Garde, A. J. Patel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 16491–16492.
- [5] D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640–647.
- [6] D. Matulis, V. A. Bloomfield, *Biophys. Chem.* **2001**, *93*, 53–65.
- [7] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610–1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545–1579.
- [8] a) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–

- 1250; b) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [9] J. N. Israelachvili in *Intermolecular & Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, **1991**, S. 122–394.
- [10] a) D. González-Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 310–325; b) F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410; c) D. M. Bassani, L. Jonusauskaitė, A. Lavie-Cambot, N. D. McClenaghan, J. L. Pozzo, D. Ray, G. Vives, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2429–2445.
- [11] a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260–7314; b) W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 554–567; c) J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876–3892; d) Z. Bao, J. Locklin in *Organic Field-Effect Transistors*, CRC, Boca Raton, **2007**; e) H. Klauk in *Organic Electronics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; f) M. Schwoerer, H. C. Wolf, in *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [12] a) R. Bhosale, J. Mišek, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 138–149; b) T. Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 44–57; c) M. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910–1921; d) N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1922–1934.
- [13] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [14] a) J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 1043–1054; b) Y.-b. Lim, M. Lee, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 401–405; c) B.-S. Kim, W.-Y. Yang, J.-H. Ryu, Y.-S. Yoo, M. Lee, *Chem. Commun.* **2005**, 2035–2037; d) B.-S. Kim, D.-J. Hong, J. Bae, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16333–16337.
- [15] a) F. J. M. Hoeben, I. O. Shklyarevskiy, M. J. Pouderoijen, H. Engelkamp, A. P. H. J. Schenning, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1254–1258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1232–1236; b) M. Wolfis, F. J. M. Hoeben, E. H. A. Beckers, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13484–13485.
- [16] a) F. García, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3138–3146; b) F. García, G. Fernández, L. Sánchez, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6740–6747.
- [17] a) R. E. Hughes, S. P. Hart, D. A. Smith, B. Movaghar, R. J. Bushby, N. Boden, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6638–6645; b) T. Bast, R. Hentschke, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12162–12171; c) N. Boden, R. J. Bushby, M. V. Jesudason, B. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1342–1343.
- [18] a) G. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 719–722; b) J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 48–50; c) W. Jin, T. Fukushima, A. Kosaka, M. Niki, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8284–8285; d) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481–1483.
- [19] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [20] a) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407; b) H. Langhals, *Heterocycles* **2005**, *88*, 1309–1343; c) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [21] a) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 43–54; b) W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 189–204; c) H. Langhals, Deutsche Patentanmeldung, DE 3703513, **1987**; d) G. Schnurpfeil, J. Stark, D. Wöhrle, *Dyes Pigm.* **1995**, *27*, 339–350.
- [22] a) T. Tang, A. Herrmann, K. Peneva, K. Müllen, S. E. Webber, *Langmuir* **2007**, *23*, 4623–4628; b) C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297–5310; c) J. Qu, C. Kohl, M. Potte, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1554–1557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528–1531.
- [23] S. K. Yang, X. Shi, S. Park, S. Doganay, T. Ha, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9964–9967.
- [24] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9252–9278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [25] V. Percec, M. Peterca, T. Tadjiev, X. Zeng, G. Ungar, P. Leowanawat, E. Aqad, M. R. Imam, B. M. Rosen, U. Akbey, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, H. W. Spiess, P. A. Heiney, S. D. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197–12219.
- [26] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [27] Z. Chen, B. Fimmel, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, DOI: 10.1039/C2OB07131B.
- [28] a) 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; b) R. F. 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.
- [29] 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.
- [30] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886–4887.
- [31] a) T. Z. Mordasini Denti, W. F. van Gunsteren, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6044–6051; b) D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 339–343; c) D. B. Smithrud, T. B. Wyman, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5420–5426.
- [32] A. J. Zych, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8898–8909.
- [33] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer, V. Engel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13475–13482.
- [34] Die excitonische Kopplung zwischen PBI-Farbstoffen wurde auch in Modellsystemen, welche über eine kovalente Brücke verbrückte Chromophore enthalten, untersucht: a) H. Langhals, R. Ismael, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1915–1917; b) J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8530–8531; c) B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7497–7505; d) C. Hippus, I. H. M. v. Stokkum, E. Zangrando, R. M. Williams, M. Wykes, D. Beljonne, F. Würthner, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14626–14638.
- [35] J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903–974.
- [36] M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [37] T. Heek, C. Easting, C. Rest, X. Zhang, F. Würthner, R. Haag, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1884–1886.
- [38] B. Gao, H. Li, H. Liu, L. Zhang, Q. Bai, X. Ba, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3894–3896.
- [39] S. Rehm, V. Stepanenko, X. Zhang, T. H. Rehm, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3372–3382.
- [40] Y. Liu, K.-R. Wang, D.-S. Guo, B.-P. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2230–2235.
- [41] K.-R. Wang, D.-S. Guo, B.-P. Jiang, Z.-H. Sun, Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 101–106.
- [42] H. Langhals, W. Jona, F. Einsiedl, S. Wohnlich, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1022–1024.
- [43] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5497–5505.
- [44] C. D. Schmidt, C. Böttcher, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5337–5349.
- [45] a) H. Yin, Z. Zhou, J. Huang, R. Zheng, Y. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2238–2241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2188–2191; b) P. Lesieur, M. A. Kiselev, L. I. Barsukov, D. Lombardo, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 623–627.
- [46] J. Leng, S. U. Egelhaaf, M. E. Cates, *Biophys. J.* **2003**, *85*, 1624–1646.



- [47] a) B.-P. Jiang, D.-S. Guo, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7258–7264; b) L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168–3181.
- [48] a) H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 72–82; b) J.-H. Ryu, H.-J. Kim, Z. Huang, E. Lee, M. Lee, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5430–5433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5304–5307; c) J. Bae, J.-H. Choi, Y.-S. Yoo, N.-K. Oh, B.-S. Kim, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9668–9669.
- [49] T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401–1443.
- [50] O. Uzun, A. Sanyal, H. Nakade, R. J. Thibault, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14773–14777.
- [51] X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 623–630.
- [52] Y. Huang, J. Hu, W. Kuang, Z. Wei, C. F. J. Faul, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5554–5556.
- [53] Y. Huang, B. Quan, Z. Wei, G. Liu, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3929–3933.
- [54] C. R. Weitzel, T. A. Everett, D. A. Higgins, *Langmuir* **2009**, *25*, 1188–1195.
- [55] a) S.-W. Tam-Chang, J. Helbley, I. K. Iverson, *Langmuir* **2008**, *24*, 2133–2139; b) S.-W. Tam-Chang, I. K. Iverson, J. Helbley, *Langmuir* **2004**, *20*, 342–247.
- [56] a) J. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10071–10099; b) S.-W. Tam-Chang, L. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 1957–1967.
- [57] B. Rybtchinski, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6791–6818.
- [58] J. Baram, E. Shirman, N. Ben-Shitrit, A. Ustinov, H. Weissman, I. Pinkas, S. G. Wolf, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14966–14967.
- [59] a) M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2047–2056; b) E. Shirman, A. Ustinov, N. Ben-Shitrit, H. Weissman, M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8855–8858.
- [60] W. Herbst, K. Hunger in *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [61] E. Krieg, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14365–14373.
- [62] E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimoni, B. Rybtchinski, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 141–146.
- [63] G. Golubkov, H. Weissman, E. Shirman, S. G. Wolf, I. Pinkas, B. Rybtchinski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 944–948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 926–930.
- [64] Y. Tidhar, H. Weissman, S. G. Wolf, A. Gulino, B. Rybtchinski, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6068–6075.
- [65] H. Weissman, A. Ustinov, E. Shimoni, S. R. Cohen, B. Rybtchinski, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 133–138.
- [66] A. Ustinov, H. Weissman, E. Shirman, I. Pinkas, X. Zuo, B. Rybtchinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16201–16211.
- [67] a) V. Urquidí, D. Tarin, S. Goodison, *Ann. Rev. Med.* **2000**, *51*, 65–79; b) C. H. Buys, *N. Engl. J. Med.* **2000**, *342*, 1282–1283; c) V. A. Zakian, *Science* **1995**, *270*, 1601–1607.
- [68] C. Giovannangeli, T. Monteny-Garestier, M. Rougée, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7775–7777.
- [69] a) D. Monchaud, M.-P. Teulade-Fichou, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 627–636; b) A. Arola, R. Vilar, *Curr. Top. Med. Chem.* **2008**, *8*, 1405–1415; c) S. M. Kerwin, *Curr. Pharm. Des.* **2000**, *6*, 441–471.
- [70] a) M. Franceschin, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2225–2238; b) B. Tuesuwan, J. T. Kern, P. W. Thomas, M. Rodriguez, J. Li, W. M. David, S. M. Kerwin, *Biochemistry* **2008**, *47*, 1896–1909.
- [71] O. Y. Fedoroff, M. Salazar, H. Han, V. V. Chemeris, S. M. Kerwin, L. H. Hurley, *Biochemistry* **1998**, *37*, 12367–12374.
- [72] H. Han, C. L. Cliff, L. H. Hurley, *Biochemistry* **1999**, *38*, 6981–6986.
- [73] A. Rangan, O. Y. Fedoroff, L. H. Hurley, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 4640–4646.
- [74] H. Han, R. J. Bennett, L. H. Hurley, *Biochemistry* **2000**, *39*, 9311–9316.
- [75] a) W. Tuntiwechapikul, T. Taka, M. Béthencourt, L. Makonkawkeyoon, T. R. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4120–4126; b) J. T. Kern, P. W. Thomas, S. M. Kerwin, *Biochemistry* **2002**, *41*, 11379–11389; c) S. M. Kerwin, G. Chen, J. T. Kern, P. W. Thomas, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 447–450.
- [76] a) L. Rossetti, M. Franceschin, S. Schirripa, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 413–420; b) J. T. Kern, S. M. Kerwin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 3395–3398; c) L. Rossetti, M. Franceschin, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2527–2533.
- [77] R. Samudrala, X. Zhang, R. M. Wadkins, D. L. Mattern, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 186–193.
- [78] L. Xue, N. Ranjan, D. P. Arya, *Biochemistry* **2011**, *50*, 2838–2849.
- [79] a) M. Franceschin, E. Pasucci, A. Alvino, D. D'Ambrosio, A. Bianco, G. Ortaggi, M. Savino, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 2515–2522; b) C. L. Mazzitelli, J. S. Brodbelt, J. T. Kern, M. Rodriguez, S. M. Kerwin, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 593–604.
- [80] a) M. Franceschin, N. Borbone, G. Oliviero, V. Casagrande, M. Scuotto, T. Coppola, S. Borioni, L. Mayol, G. Ortaggi, A. Bianco, J. Amato, M. Varra, *Bioconjugate Chem.* **2011**, *22*, 1309–1319; b) S. Saha, J. Cai, D. Eiler, A. D. Hamilton, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1685–1687.
- [81] a) S. Bevers, S. Schutte, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5905–5915; b) S. Bevers, T. P. Odea, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11004–11005.
- [82] Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *Chem. Commun.* **2005**, 4795–4797.
- [83] M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4057–4060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3967–3970.
- [84] W. Wang, W. Wan, H.-H. Zhou, S. Niu, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5248–5249.
- [85] C. Wagner, H.-A. Wagenknecht, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4191–4194.
- [86] T. A. Zeidan, R. Carmieli, R. F. Kelley, T. M. Wilson, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13945–13955.
- [87] H. Kashida, K. Sekiguchi, H. Asanuma, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11554–11557.
- [88] F. Menacher, H.-A. Wagenknecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4564–4570.
- [89] D. Baumstark, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2652–2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2612–2614.
- [90] F. Menacher, V. Stepanenko, F. Würthner, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6683–6688.
- [91] a) M. Hariharan, Y. Zheng, H. Long, T. A. Zeidan, G. C. Schatz, J. Vura-Weis, M. R. Wasielewski, X. Zuo, D. M. Tiede, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5920–5929; b) F. D. Lewis, L. Zhang, R. F. Kelley, D. McCamant, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3457–3464.
- [92] P. P. Neelakandan, Z. Pan, M. Hariharan, Y. Zheng, H. Weissman, B. Rybtchinski, F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15808–15813.
- [93] M. Hariharan, K. Siegmund, Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20466–20471.
- [94] R. Carmieli, T. A. Zeidan, R. F. Kelley, Q. Mi, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4691–4700.
- [95] Y. Zheng, H. Long, G. C. Schatz, F. D. Lewis, *Chem. Commun.* **2006**, 3830–3832.

- [96] F. Menacher, H.-A. Wagenknecht, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1275–1278.
- [97] a) R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Commun.* **2009**, 2615–2624; b) D. Baumstark, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6640–6645.
- [98] T. A. Zeidan, M. Hariharan, K. Siegmund, F. D. Lewis, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 916–922.
- [99] a) S. M. Biner, D. Kummer, V. L. Malinovskii, R. Häner, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2628–2633; b) R. Häner, S. M. Biner, S. M. Langenegger, T. Meng, V. L. Malinovskii, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1249–1252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1227–1230.
- [100] N. Bouquin, V. L. Malinovskii, R. Häner, *Chem. Commun.* **2008**, 1974–1976.
- [101] V. L. Malinovskii, D. Wenger, R. Häner, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 410–422.
- [102] C. Backes, C. D. Schmidt, F. Hauke, C. Böttcher, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2172–2184.
- [103] C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 243–249.
- [104] C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4580–4586.
- [105] a) C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2588–2601; b) C. Backes, C. D. Schmidt, K. Rosenlehner, F. Hauke, J. N. Coleman, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 788–802.
- [106] J. M. Englert, J. Röhl, C. D. Schmidt, R. Graupner, M. Hundhausen, F. Hauke, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4265–4269.
- [107] U. Hahn, S. Engmann, C. Oelsner, C. Ehli, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6392–6401.
- [108] a) C. D. Schmidt, A. Hirsch in *Advances in Synthetic Chemistry* (Hrsg.: B. Pignataro), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 283–304; b) C. Backes, F. Hauke, C. D. Schmidt, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2009**, 2643–2645.
- [109] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, W. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268–284.
- [110] F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109–5115.
- [111] D. A. Doval, J. Areephong, E.-K. Bang, L. Bertone, P. Charbonnaz, A. Fin, N.-T. Lin, M. Lista, S. Matile, J. Montenegro, E. Orentas, N. Sakai, D.-H. Tran, A. V. Jentzsch, *Langmuir* **2011**, *27*, 9696–9705.
- [112] D. M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 606–610.