

# Weißlichtemittierende supramolekulare Gele\*\*

Vakayil K. Praveen, Choorikkat Ranjith und Nicola Armaroli\*

Energietransfer · Gele · Lichtsammelsysteme ·  
Selbstorganisation · Weißlichtemission

**W**eißlicht(WL)-emittierende organische Materialien finden zunehmend Beachtung für mögliche Anwendungen in elektrolumineszierenden Funktionseinheiten und Sensoren.<sup>[1]</sup> Im Allgemeinen bestehen WL-emittierende Systeme aus einer oder mehreren Komponenten, die entweder die drei Grundfarben (Rot, Grün und Blau) oder zwei Komplementärfarben (z. B. Orange und Türkis) emittieren, um damit den gesamten sichtbaren Spektralbereich (380–750 nm) abzudecken.<sup>[1]</sup> Die gezielte Kontrolle von Energietransferprozessen innerhalb der Komponenten (oder zwischen ihnen) ist für das Erreichen einer WL-Emission entscheidend und wird durch ein geeignetes Moleküldesign sowie durch die Beeinflussung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in Lösung oder im festen Zustand ermöglicht.<sup>[1]</sup> Ein hierfür prädestiniertes Medium, das Eigenschaften einer Lösung und eines festen Stoffs zugleich aufweist, sind supramolekulare Gele, die durch spontane Selbstorganisation von Molekülen gebildet werden.<sup>[2]</sup> Das Gel ist in der Lage, die lumineszierenden Komponenten aufzunehmen (als Anregungsenergiedonoren oder -akzeptoren), wodurch sich letztlich die Effizienz des Energietransferprozesses beeinflussen lässt.<sup>[2c,d]</sup> Wir präsentieren hier einige Beispiele von Chromophor-basierten Gelen als Trägersubstanzen für die Anordnung von WL-emittierenden weichen Materialien.

Ajayaghosh und Mitarbeiter beschrieben ein WL-emittierendes Organogel basierend auf der Selbstorganisation des Energiedonors.<sup>[3a]</sup> Die unterschiedlichen Molekülpackungen der Cholesterin-funktionalisierten OPV-Donoren (OPV = Oligo(*p*-phenylvinyl)) (Abbildung 1) in den verdrehten (**1**) oder verknäulten Helices (**2**) führen zu Unterschieden in der Migration der Anregungsenergien. Aufgrund schwacher Gelierung und langsamer Excitonendiffusion erfolgte nur ein partieller Energietransfer (63 %) von den Aggregaten von

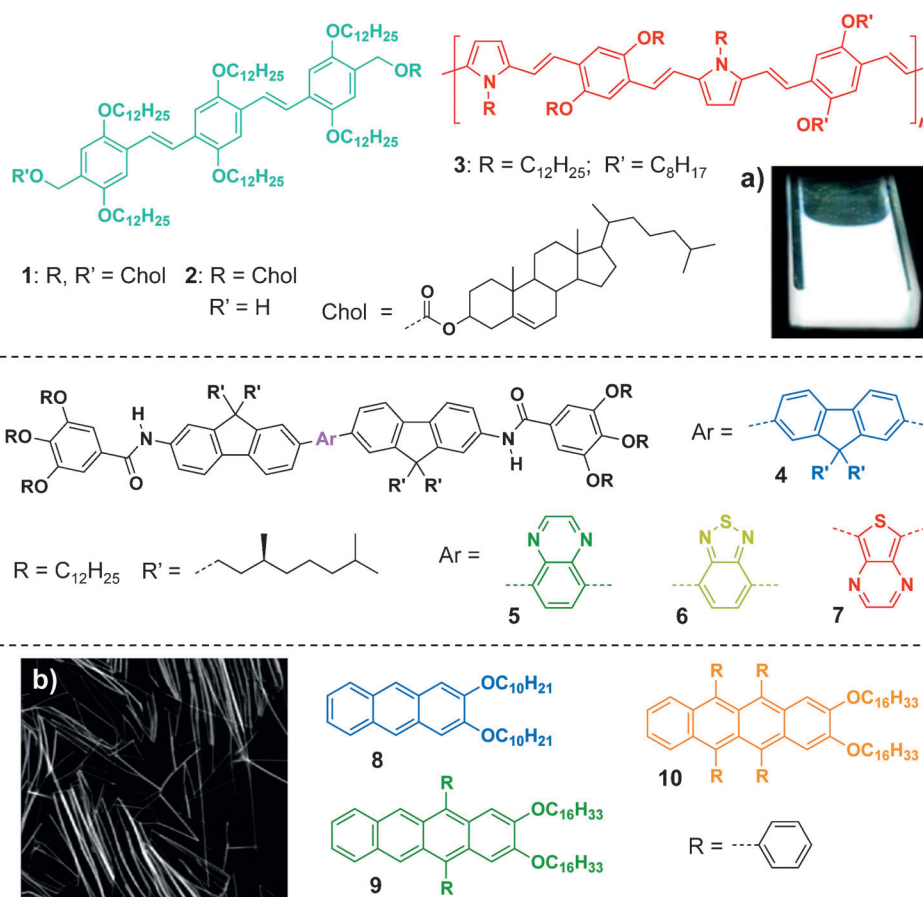
**1** zu dem als Dotand zugefügten Rotlicht-emittierenden Akzeptor **3** (Abbildung 1), was in der Emission von weißem Licht resultiert (Commission Internationale de l'Éclairage, Farbkoordinaten nach CIE 1931:  $x=0.31$ ,  $y=0.35$ ; Abbildung 1a).<sup>[3a]</sup> Die Emission resultiert aus der Kombination der roten Emission des Akzeptors mit der blauen bzw. grünen Emission der Monomere und Aggregate des partiell emissionsgelöschten Donors. Starke Gelierung und schnelle Excitonendiffusion in **2** ermöglichten dagegen einen effizienten Energietransfer (90 %) und resultierten in der roten Emission des Akzeptors.<sup>[3]</sup>

Schenning und Mitarbeiter entwickelten und synthetisierten eine Serie selbstorganisierter Fluoren-basierter Co-oligomere **4–7** mit einstellbaren Emissionseigenschaften (Abbildung 1).<sup>[4]</sup> Wurden diese Moleküle mit ihren unterschiedlichen Emissionsfarben – **5** (Grün), **6** (Gelb) und **7** (Rot) – in einem Gel von **4** im Molverhältnis 0.7:0.2:0.1:4.5 (**5/6/7/4**) gemischt, resultierte ein partieller photoinduzierter Energietransfer vom blau emittierenden Donor zu den Akzeptoren, und das Gel emittierte weißes Licht.

Del Guerzo und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung von WL-emittierenden Gelnanofasern und ihre Charakterisierung mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie.<sup>[5]</sup> Dazu verwendeten sie ein blau emittierendes Gel von 2,3-Bis(decyloxy)anthracen (**8**; Abbildung 1) als lichtsammelnde Matrix zur Aufnahme und Sensibilisierung der Akzeptoren. Die grün bzw. rot emittierenden Tetracen-basierten Akzeptoren **9** und **10** (Abbildung 1) wurden speziell zur Emission im niederenergetischen Bereich und zur Erzielung hoher Lumineszenzquantenausbeuten entwickelt. Eine weitere erwünschte Eigenschaft war ihre strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Donor. Weißlichtemission wurde erreicht, indem das Dotierverhältnis im coaggregierten Gel und, auf diese Weise, die Effizienz des Energietransfers vom Donor zu den Akzeptoren gezielt eingestellt wurde. So führte die Zugabe von **9** (0.012 Äquiv.) und **10** (0.012 Äquiv.) zu **8** zu WL-Emission mit CIE-Koordinaten 0.32, 0.33. Untersuchungen mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie belegten eindeutig die WL-Emission der selbstorganisierten Nanofasern (Abbildung 1b) infolge eines partiellen Energietransfers vom Donor zu den Akzeptoren.<sup>[5a]</sup> In einer separaten Studie wurden die Mechanismen der Energietransferprozesse untersucht, die für die Farbabstimmung und WL-Emission ausschlaggebend sind.<sup>[5b]</sup> Mithilfe statischer und zeitaufgelöster Emissionsspektroskopie wurde die Beteiligung mehrerer Prozesse nachgewiesen: 1) direkte Energietransfers **8**→**9** und **8**→**10**; 2) stufenweiser Energietransfer **8**→**9**→**10**; und 3) Hopping

[\*] Dr. V. K. Praveen, Dr. N. Armaroli  
Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività  
Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISOF-CNR)  
Via Gobetti 101, 40129 Bologna (Italien)  
E-Mail: nicola.armaroli@isof.cnr.it  
Homepage: <http://www.isof.cnr.it/?q=content/armaroli-nicola>  
Dr. C. Ranjith  
Dipartimento di Chimica Organica, Università degli Studi di Milano  
Via Golgi 19, 20133 Milano (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch: EC (FP7-Marie Curie-IF „GELBRID“ PIF-GA-2010-276574), MIUR (PRIN 2010 INFOCHEM – CX2TLM; FIRB Futuro in Ricerca SUPRACARBON – RBFR10DAK6) und CNR (SOLARFUEL-TANDEM – EUROCORES ESF und Progetto Bandiera N-CHEM).



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von Energietransferdonoren und -akzeptoren für die Entwicklung von weißlichtemittierenden supramolekularen Gelen. a) Fotografie eines weißlichtemittierenden Gels (1 + 3). b) Fotografie eines weißlichtemittierenden Gels (8 + 9 + 10) mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie. Nachdruck von (a) und (b) mit Genehmigung aus Lit. [3a] bzw. [5a].

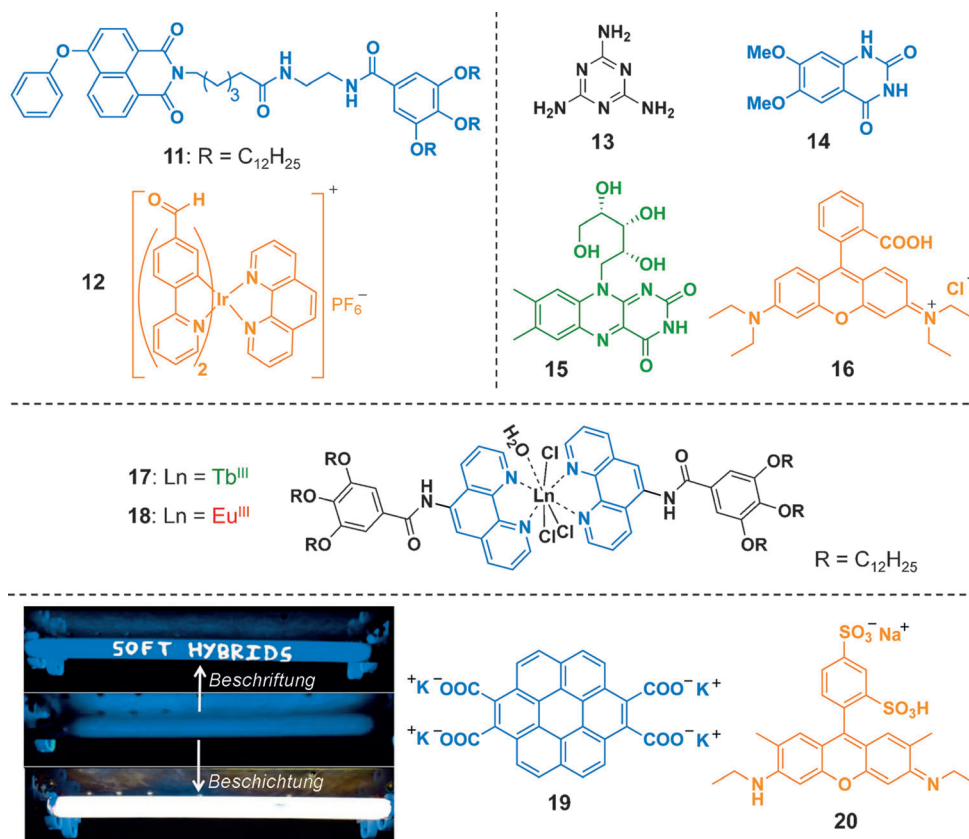
**8→8.** Der Erfolg dieses Systems beruht eindeutig auf der hohen Ordnung der Moleküle im Gelfasernetzwerk, wodurch die kontrollierte Energiemigration möglich wird.

Yi und Mitarbeiter berichteten über ein WL-emittierendes supramolekulares Gel bestehend aus einem Naphthalimid-basierten Gelbildner **11** (Donor) und einem phosphoreszierenden Ir<sup>III</sup>-Komplex **12** (Akzeptor) (Abbildung 2).<sup>[6]</sup> Die morphologische Analyse offenbarte, dass Nanopartikel aus dem Komplex **12** in der Gelmatrix von **11** gut verteilt vorliegen. Lumineszenzstudien in Abhängigkeit vom Molverhältnis Donor/Akzeptor belegten, dass eine partielle Löschung der blauen Emission von **11** und die orangefarbene Lumineszenz von **12** zu einer Emission mit CIE-Koordinaten im WL-Bereich führt. Die Morphologie des gemischten Gels und die optischen Eigenschaften der Donormatrix und des eingebetteten Akzeptors werden als Schlüsselfaktoren für die gezielte Steuerung der Effizienz des Energietransferprozesses angesehen. Die Autoren demonstrierten außerdem die Anwendung des WL-emittierenden Gels als Sensor für Cystein, wobei die Wechselwirkung von Cystein mit dem Ir<sup>III</sup>-Komplex genutzt wird. In Gegenwart von Cystein zeigt das WL-emittierende Gel eine deutliche Spektralverschiebung nach Blau, die mit bloßem Auge zu sehen ist.

Nandi und Mitarbeiter untersuchten das Gelierungsverhalten und die morphologischen Eigenschaften eines Was-

serstoffbrückenkomplexes aus Melamin (**13**) und 6,7-Dimethoxy-2,4[1*H*,3*H*]-chinazolidinon (**14**; Abbildung 2).<sup>[7]</sup> Das blau emittierende Gel aus **13** + **14** kann einen effizienten Energietransfer zu einem dotierten Akzeptor wie Riboflavin (**15**; Abbildung 2) eingehen, und ein grün fluoreszierendes Gel wird erhalten.<sup>[7a]</sup> In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurde weiter gezeigt, dass der Zusatz von Rhodamin B (**16**; Abbildung 2) zu dem oben beschriebenen System die Emission in den WL-Bereich verschiebt (CIE-Koordinaten: 0.31, 0.36).<sup>[7b]</sup> So zeigte ein Gel, das 0.5 Mol-% **15** und 0.02 Mol-% **16** bezogen auf **13** + **14** enthielt, eine breite Emission mit den Banden von **14**, **15** und **16**, was das Auftreten von Energietransfers von **14** nach **15**, **14** nach **16** und **15** nach **16** bestätigt.

Metallkomplexe sind aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften attraktive Komponenten für die Einbindung in weiche Materialien.<sup>[2e]</sup> Kim und Chang nutzten dieses Konzept, um ein WL-emittierendes Metallogel aus den Tb<sup>III</sup>- und Eu<sup>III</sup>-Phenanthrolin-Komplexen **17** und **18** als Gelbildner zu erzeugen (Abbildung 2).<sup>[8]</sup> Durch die gleiche Ligandenart war eine perfekte Mischung von **17** und **18** gewährleistet. Bei einem Verhältnis von 19:1 Gew.-% **17/18** wurde eine WL-Emission erhalten (CIE-Koordinaten: 0.36, 0.30), die aus der Ausbalancierung der ligandenzentrierten bläulichen Emission mit der grünen bzw. roten Emission der Tb<sup>III</sup>- und Eu<sup>III</sup>-Ionen resultierte.



**Abbildung 2.** Molekülstrukturen von Energietransferdonoren und -akzeptoren für die Entwicklung von weißlichtemittierenden supramolekularen Gelen. Das Bild unten links (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [9]) demonstriert die Verwendung des **19-AC-20**-Hybridgels als Röhrenlampenbeschichtung: Bei UV-Bestrahlung durch die Röhre erzeugen teilbeschichtete (geschriebene Buchstaben) und vollständig beschichtete Lampen ein helles weißes Licht.

In einem kürzlich veröffentlichten Bericht beschrieben Eswaramoorthy, George und Mitarbeiter die Entwicklung eines WL-emittierenden weichen Hybridgels aus Aminfunktionalisiertem Organon (**AC**) und anionischen Farbstoffen.<sup>[9]</sup> Als Donor- und Akzeptor-Chromophore wurden blau emittierendes Coronentetracarboxylat (**19**) bzw. Sulforhodamin G (**20**) mit gelber Fluoreszenz verwendet (Abbildung 2). Mischen von **AC** mit der difunktionellen Verbindung **19** in Wasser resultierte in einer verstärkten supramolekularen Organisation und Gelierung. Nach Dotierung mit **20** zeigte das coaggregierte Gel eine partielle Fluoreszenzlöschung von **19** sowie der Emission von **20**, was den Anregungsenergie transfer anzeigt. Das hochtransparente Gel kann aufgrund seines thixotropen Verhaltens und der weichen Beschaffenheit auf jede Oberfläche aufgebracht werden (Abbildung 2). Ein mit 0.65 Mol-% des Akzeptors beladener Film ergab eine reine WL-Emission (CIE-Koordinaten: 0.33, 0.32), und die Donoremission war um 70 % gelöscht. Die gute Verarbeitbarkeit des Materials und das Vermögen, die Farbreinheit von weißem Licht im Xerogelzustand beizubehalten, lassen diesen Ansatz als sehr aussichtsreich für zukünftige Anwendungen erscheinen.

Mittels Fluoreszenzmikroskopie demonstrierten Lu und Mitarbeiter die durch einen Energietransfer vermittelte, leicht violette WL-Emission eines coaggregierten Gels, das aus einem blau emittierenden Carbazol-Gelbildner und ei-

nem Diaryldiketopyrrolopyrrol als Dotand zusammengesetzt war.<sup>[10]</sup>

Ein temperaturabhängiger Gel-Sol-Übergang, der zu WL-Emission führte, wurde für ein System aus einem Bis-hydroxy-OPV-Derivat und **3** beschrieben.<sup>[3b]</sup> Durch Erwärmen des Gels wurde das Selbstorganisations in ein Gemisch aus Monomeren und Aggregaten zerlegt, sodass der Energietransfer von den Aggregaten auf den Akzeptor **3** abgeschwächt wurde. In einem bestimmten Temperaturbereich (50–60 °C) erzeugt die Kombination aus der blauen Emission des Monomers, der roten Emission des Akzeptors und der grünen Restemission der Aggregate weiße Lumineszenz. In einer anderen Studie führte die Farbmodulation eines Hydrogelbildners auf Basis eines Phenylendivinylbis(*N*-octylpyridinium)-Salzes durch die Zugabe von NaBr zu WL-Emission in Lösung.<sup>[11]</sup> Durch Änderung der Temperatur oder der NaBr-Konzentration konnten das Ausmaß der Aggregation und die Emissionseigenschaften genau abgestimmt werden.

Neben den oben beschriebenen Beispielen wurden in den letzten Jahren viele andere erfolgversprechende Ansätze für WL-emittierende weiche Materialien entwickelt, die auf supramolekularen Polymeren,<sup>[12]</sup> Vesikeln,<sup>[13]</sup> Micellen,<sup>[14]</sup> organischen Nanopartikeln,<sup>[15]</sup> SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln,<sup>[16]</sup> 1D-Nanostrukturen,<sup>[17]</sup> DNA-Aggregaten,<sup>[18]</sup> lösungsmittelfreien Flüssigkeiten<sup>[19]</sup> und organisch-anorganischen Hybriden<sup>[20]</sup> basie-

ren. Wir haben uns hier auf einige neuere wesentliche Entwicklungen bei WL-emittierenden Gelen konzentriert. Die Verfügbarkeit einer Vielfalt von Chromophoren als Gelbildner sowie ihre leichte Herstellung und Verarbeitbarkeit machen supramolekulare Gele zu technologiefreundlichen weichen Materialien. Ihre praktische Anwendung in Funktionseinheiten muss jedoch noch erforscht werden; Effizienz und Haltbarkeit sind die größten Hemmnisse, die überwunden werden müssen. In den kommenden Jahren sind signifikante Entwicklungen in diese Richtung zu erwarten.

Eingegangen am 2. August 2013

Online veröffentlicht am 26. November 2013

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Wu, L. Ying, W. Yang, Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3391–3400; b) K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 572–582; c) G. M. Farinola, R. Ragni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3467–3482.
- [2] Übersichtsartikel: a) T. Ishi-i, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 258, 119–160; b) S. Yagai, *J. Photochem. Photobiol. C* **2006**, 7, 164–182; c) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 109–122; d) S. S. Babu, K. K. Kartha, A. Ajayaghosh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3413–3424; e) L. Maggini, D. Bonifazi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 211–241; f) A. Y.-Y. Tam, V. W.-W. Yam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1540–1567.
- [3] a) C. Vijayakumar, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2059–2063; b) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6260–6265; c) C. Vijayakumar, V. K. Praveen, K. K. Kartha, A. Ajayaghosh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 4942–4949.
- [4] R. Abbel, R. van der Weegen, W. Pisula, M. Surin, P. Leclère, R. Lazzaroni, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9737–9746.
- [5] a) C. Giansante, G. Raffy, C. Schäfer, H. Rahma, M.-T. Kao, A. G. L. Olive, A. Del Guerzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 316–325; b) C. Giansante, C. Schäfer, G. Raffy, A. Del Guerzo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 21706–21716.
- [6] X. Cao, Y. Wu, K. Liu, X. Yu, B. Wu, H. Wu, Z. Gong, T. Yi, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2650–2657.
- [7] a) P. Bairi, B. Roy, A. K. Nandi, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10850–10852; b) P. Bairi, B. Roy, P. Chakraborty, A. K. Nandi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 5478–5485.
- [8] H. Kim, J. Y. Chang, *RSC Adv.* **2013**, 3, 1774–1780.
- [9] K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy, S. J. George, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1713–1718.
- [10] X. Yang, R. Lu, P. Xue, B. Li, D. Xu, T. Xu, Y. Zhao, *Langmuir* **2008**, 24, 13730–13735.
- [11] S. Bhattacharya, S. K. Samanta, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16632–16641.
- [12] a) R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclère, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 833–843; b) M. R. Molla, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1290–1294; c) D. K. Maiti, A. Banerjee, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6909–6911.
- [13] a) X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 623–629; b) K.-P. Tseng, F.-C. Fang, J.-J. Shyue, K.-T. Wong, G. Raffy, A. Del Guerzo, D. M. Bassani, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7170–7174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7032–7036.
- [14] X. Zhang, D. Görl, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8178–8180.
- [15] a) R. Abbel, R. van der Weegen, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Commun.* **2009**, 1697–1699; b) B. Balan, C. Vijayakumar, S. Ogi, M. Takeuchi, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11224–11234; c) S. Kim, S.-J. Yoon, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12091–12097.
- [16] a) M. Melucci, M. Zambianchi, G. Barbarella, I. Manet, M. Montalti, S. Bonacchi, E. Rampazzo, D. C. Rambaldi, A. Zattoni, P. Reschiglian, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9903–9909; b) J. Malinge, C. Allain, A. Brosseau, P. Audebert, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8662–8665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8534–8537; c) F. Gai, T. Zhou, L. Zhang, X. Li, W. Hou, X. Yang, Y. Li, X. Zhao, D. Xu, Y. Liu, Q. Huo, *Nanoscale* **2012**, 4, 6041–6049.
- [17] a) X. Wang, J. Yan, Y. Zhou, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15872–15874; Übersichtsartikel: b) C. Zhang, Y. S. Zhao, J. Yao, *New J. Chem.* **2011**, 35, 973–978; c) Y.-L. Lei, Y. Jin, D.-Y. Zhou, W. Gu, X.-B. Shi, L.-S. Liao, S.-T. Lee, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5345–5351.
- [18] a) R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9307–9310; b) K. S. Sanju, P. P. Neelakandan, D. Ramaiah, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1288–1290.
- [19] S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa, N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, H. Möhwald, T. Nakanishi, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3447–3451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3391–3395.
- [20] Übersichtsartikel: a) G. Calzaferri, K. Lutkouskaya, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 879–910; b) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 789–800; c) K. V. Rao, K. K. R. Datta, M. Eswaramoorthy, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2184–2194.