

Weißlichtemittierende supramolekulare Gele**

Vakayil K. Praveen, Choorikkat Ranjith und Nicola Armaroli*

Energietransfer · Gele · Lichtsammelsysteme ·
Selbstorganisation · Weißlichtemission

Weißlicht(WL)-emittierende organische Materialien finden zunehmend Beachtung für mögliche Anwendungen in elektrolumineszierenden Funktionseinheiten und Sensoren.^[1] 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.^[1] 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.^[1] 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.^[2] Das Gel ist in der Lage, die lumineszierenden Komponenten aufzunehmen (als Anregungsenergiedonoren oder -akzeptoren), wodurch sich letztlich die Effizienz des Energietransferprozesses beeinflussen lässt.^[2c,d] 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.^[3a] Die unterschiedlichen Molekülpakungen der Cholesterin-funktionalisierten OPV-Donoren (OPV = Oligo(*p*-phenylenvinylen)) (Abbildung 1) in den verdrillten (**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

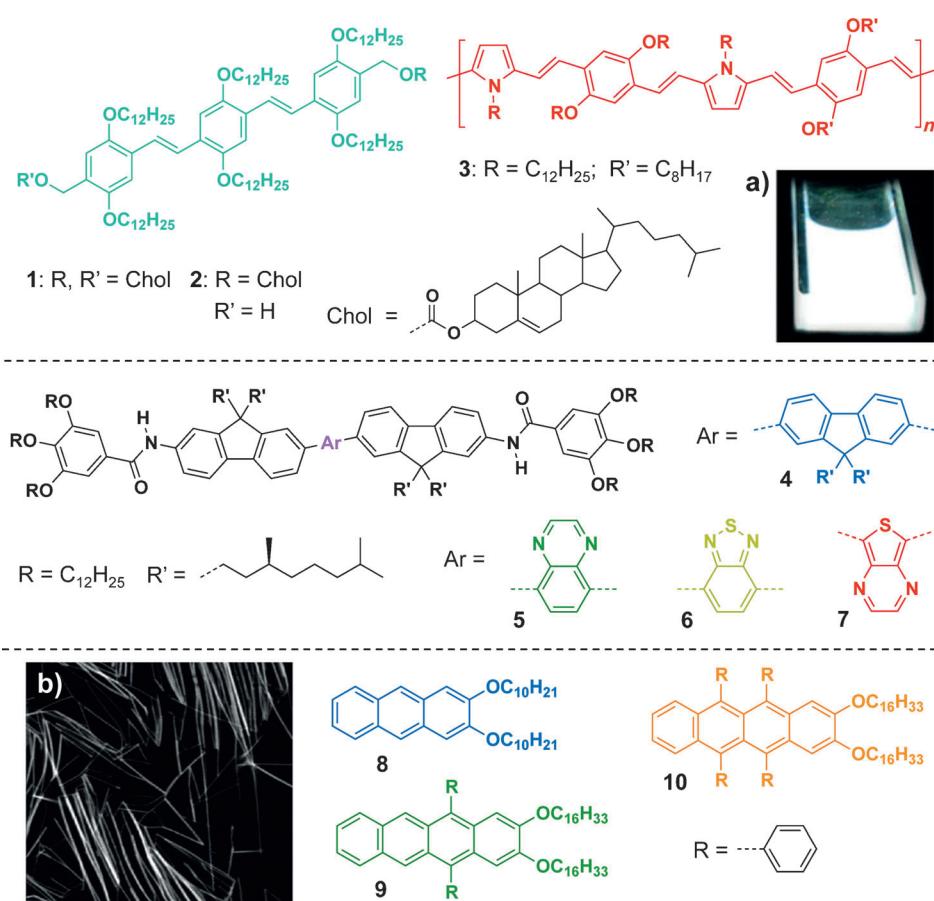
1 zu dem als Dotand zugefügten Rotlicht-emittierenden Akzeptor **3** (Abbildung 1), was in der Emission von weißem Licht resultiert (Commission Internationale de l'Éclairage, Farbkoordinaten nach CIE 1931: $x = 0.31$, $y = 0.35$; Abbildung 1a).^[3a] Die Emission resultiert aus der Kombination der roten 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.^[3]

Schenning und Mitarbeiter entwickelten und synthetisierten eine Serie selbstorganisierter Fluoren-basierter Oligomere **4–7** mit einstellbaren Emissionseigenschaften (Abbildung 1).^[4] 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.^[5] 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 niederengetischen 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.^[5a] In einer separaten Studie wurden die Mechanismen der Energietransferprozesse untersucht, die für die Farbabstimmung und WL-Emission ausschlaggebend sind.^[5b] 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-IIF „GELBRID“ PIIF-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).



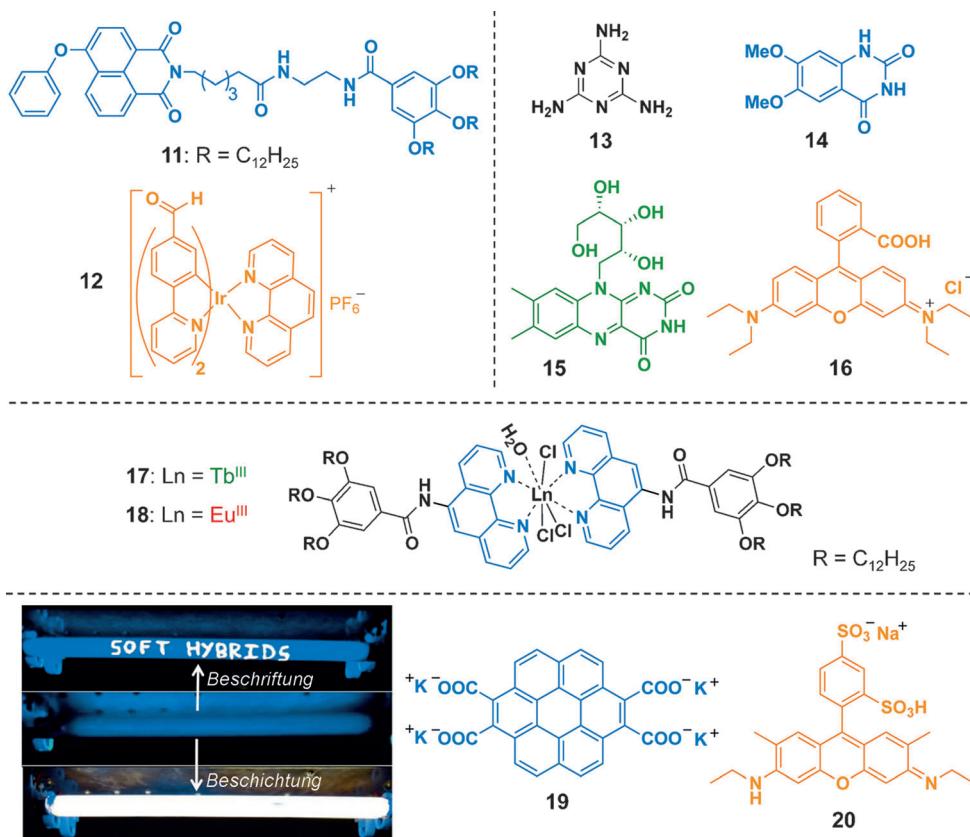


Abbildung 2. Molekülstrukturen von Energietransferdonoren und -akzeptoren für die Entwicklung von weißlichtemittierenden supramolekularen Gelen. Das Bild unten links (Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [9]) demonstriert die Verwendung des **19-AC-20**-Hybridgels als Röhrenlampenbeschichtung: Bei UV-Bestrahlung 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 Organoton (**AC**) und anionischen Farbstoffen.^[9] 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 Fluoreszenzlösung von **19** sowie der Emission von **20**, was den Anregungsenergi 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.^[10]

Ein temperaturabhängiger Gel-Sol-Übergang, der zu WL-Emission führte, wurde für ein System aus einem Bis-hydroxy-OPV-Derivat und **3** beschrieben.^[3b] Durch Erwärmen des Gels wurde das Selbstorganisat in ein Gemisch aus Monomeren und Aggregaten zerlegt, sodass der Energie transfer 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 Phenylendivinylenbis(*N*-octylpyridinium)-Salzes durch die Zugabe von NaBr zu WL-Emission in Lösung.^[11] 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,^[12] Vesikeln,^[13] Micellen,^[14] organischen Nanopartikeln,^[15] SiO₂-Nanopartikeln,^[16] 1D-Nanostrukturen,^[17] DNA-Aggregaten,^[18] lösungsmittelfreien Flüssigkeiten^[19] und organisch-anorganischen Hybriden^[20] 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 Funktions-einheiten 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.* **2007**, *119*, 6376–6381; *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. Zatttoni, P. Reschigian, *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.