

Supramolekulare Anordnungen mit Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophoren

Anindita Das und Suhrit Ghosh*

Amphiphile · Charge-Transfer · Flüssigkristalle · Gele ·
Supramolekulare Chemie

In diesem Kurzaufsatz werden supramolekulare Anordnungen diskutiert, bei denen eine (nichtkovalente) Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung zwischen einem organischen Donor und Akzeptor genutzt wird, um Strukturen wie fibrilläre Gele, Micellen, Vesikel, Nanoröhren, Foldamere, konformativ eingeschränkte Makromoleküle und flüssigkristalline Phasen zu erzeugen. Nicht zuletzt auch nach dem Vorbild der Natur haben Chemiker die Wasserstoffbrücke als ein Hilfsmittel für die Herstellung von supramolekularen Anordnungen aus einer vielfältigen Auswahl an abiotischen Bausteinen umfassend genutzt. Als Strukturmotiv können CT-Komplexe hinsichtlich ihrem gerichteten Charakter und ihrer Komplementarität mit Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen verglichen werden. Vorteile von CT-Wechselwirkungen sind eine breite Lösungsmitteltoleranz und ihre einfache spektroskopische Messung. Ein potentieller Nachteil ist jedoch ihre geringe Assoziationskonstante. Um dieses Hindernis zu überwinden, wurden verschiedene Strategien entwickelt, z. B. die Verstärkung von CT-Wechselwirkungen mit zusätzlichen nichtkovalenten Kräften, ohne dass die Art der Donor-Akzeptor-Stapelung beeinträchtigt wird. Ein besonders vielversprechendes Anwendungsfeld von Donor-Akzeptor-CT-Komplexen ist die organische Elektronik.

Synthons,^[14] die Selbstorganisation metallhaltiger Bausteinen,^[15,16] die Aggregation von π -konjugierten Amphiphilen^[17] und Peptiden^[18] in wässrigem Medium, supramolekulare Materialien,^[19,20] fibrilläre Gele^[21] sowie die Bedeutung der supramolekularen Chemie in der Biologie.^[22] Bei der Identifizierung geeigneter Moleküleinheiten mit spezifischen Erkennungseinheiten für gerichtete Wechselwirkungen wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt, und es wurden fundierte Einblicke in die strukturellen Nuancen dieser Bausteine erhalten, die die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene und infolgedessen die makroskopischen Eigenschaften bestimmen.

1. Einführung

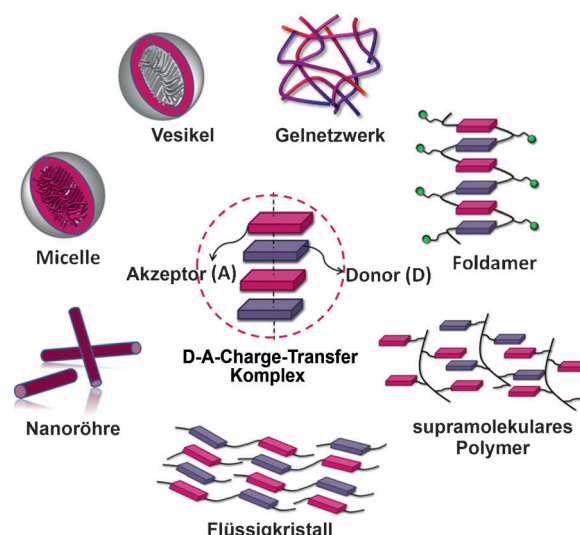
Die supramolekulare Chemie^[1–3] widmet sich der gezielten Anordnung von Molekülen mittels nichtkovalenter Wechselwirkungen. Die Längenskala supramolekularer Systeme erstreckt sich von Nanometern bis zu mehreren Mikrometern. Teilbereiche dieses vielfältigen Forschungsgebiets, die in der jüngsten Vergangenheit zusammenfassend diskutiert wurden, umfassen selbstorganisierte π -konjugierte Chromophore,^[4–10] supramolekulare Polymere,^[11,12] Kristall-Engineering,^[13] den gezielten Entwurf supramolekularer

Ein Wechselwirkung, die aufgrund ihres stark gerichteten Charakters, ihrer strukturellen Vielfalt und der mittleren bis sehr hohen Assoziationskonstanten in der supramolekularen Chemie umfassend genutzt wurde, ist die Wasserstoffbrücke. Übersichtsartikel erörtern die nichtkovalente Synthese mittels Wasserstoffbrücken,^[23] vierfach Wasserstoffverbrückte Systeme,^[24] Verfahren zur Modulation der Stärke von Wasserstoffbrücken,^[25] supramolekulare Polymere^[11] und selbstorganisierte π -konjugierte Chromophore.^[26] Zur Wasserstoffbrücke gehören eine Donoreinheit mit acidem Wasserstoffatom und eine Akzeptoreinheit mit einem nichtbindenden freien Elektronenpaar. Je nachdem, ob sie zu einem

[*] A. Das, Dr. S. Ghosh
Polymer Science Unit
Indian Association for the Cultivation of Science
2A & 2B Raja S. C. Mullick Road, Kolkata, 700032 (Indien)
E-Mail: psusg2@iacs.res.in

einziges Molekül oder zu unterschiedlichen Molekülen gehören, sowie in Abhängigkeit von der Abfolge der Verknüpfung und anderer Parameter kann eine Wasserstoffbrücke entweder selbstkomplementär sein (Amid, Harnstoff, Carbonsäure, Urethan, Uridopyrimidin), oder zwei Einheiten können wechselseitig komplementär sein (H-Brücke zwischen zwei unterschiedlichen Nukleobasen).

Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen bewirken die abwechselnde Stapelung von aromatischen Donor(D)- und Akzeptor(A)-Chromophoren^[27] und sind aufgrund ihres komplementären Charakters mit der Wasserstoffbrücke vergleichbar. CT-Komplexe verschiedenster D-A-Paare wurden untersucht.^[28–33] D-A-Cokristalle wurden vor Jahren isoliert^[34,35] und werden manchmal als CT-Salze bezeichnet.^[36–38] Dennoch gibt es deutlich weniger Beispiele von selbstorganisierten CT-Komplexen als von wasserstoffverbrückten Systemen. Möglicherweise limitieren die sehr kleinen bis mittleren Assoziationskonstanten, insbesondere bei intermolekularen D-A-Komplexen, ihr Potenzial für die Bildung organisierter Strukturen mit Fernordnung. Eine häufige Strategie zur Stabilisierung von CT-Komplexen ist das Einbringen zusätzlicher nichtkovalenter Kräfte wie solvophober Kräfte, Metall-Ligand-Koordination, Wasserstoffbrücken usw. Beispiele hierfür wurden in mehreren Übersichtsartikeln mit Schwerpunkt auf aromatischen Wechselwirkungen,^[39,40] Foldameren,^[41] Gelen^[42] und organischer Elektronik^[43] diskutiert. Zu den supramolekularen Anordnungen, für deren Aufbau D-A-Wechselwirkungen genutzt wurden, zählen Organogele, synthetische Ionenkanäle, Rotaxane, Catenane, Foldamere, Superamphiphile und flüssigkristalline Materialien. In diesem Kurzaufsatz haben wir einige Beispiele von supramolekularen Strukturen (Schema 1) mit CT-Wechselwirkungen zusammengestellt, mit Schwerpunkt auf der Assemblierung von elektronenreichen und elektronenarmen Chromophoren. Obwohl CT-Komplexe auch zur Herstellung von Rotaxanen und Catenanen umfassend genutzt wurden, haben wir dieses Gebiet ausgeklammert, da sie bereits an anderer Stelle behandelt wurden.^[44–48] CT-Komplexe und ähnliche supramolekulare Anordnungen, die durch einen externen Wirt stabilisiert werden (z. B. Cucurbit[8]uril-CT-Komplexe),^[49] wurden kürzlich ebenfalls diskutiert und werden deshalb nicht behandelt.



Schema 1. Verschiedene Arten supramolekularer D-A-Systeme, die in diesem Kurzaufsatz erörtert werden.

2. D- und A-Chromophore und CT-Komplexe

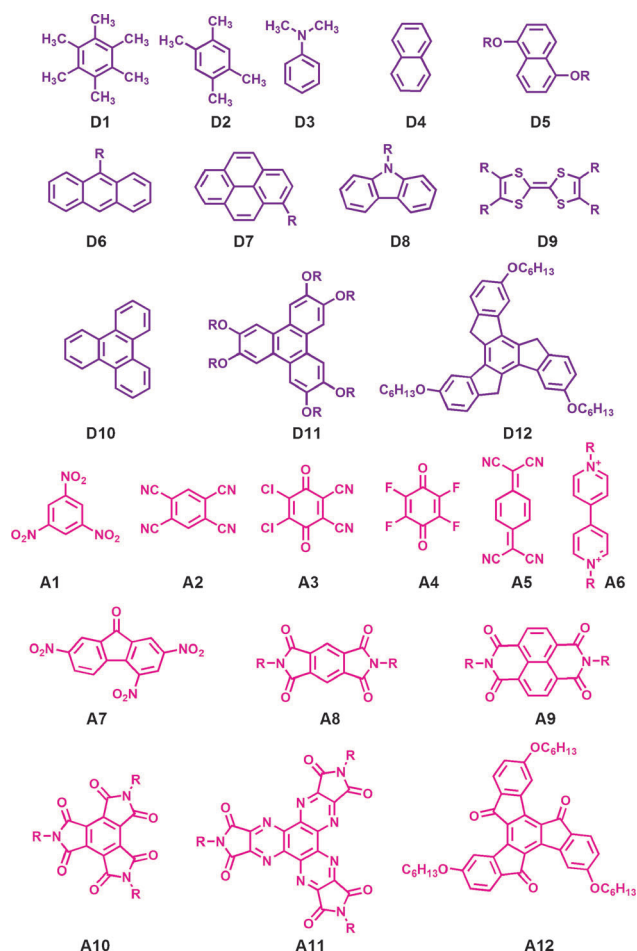
Beschreibung von D- und A-Chromophoren: Verschiedenste Donor- und Akzeptor-Chromophore wurde auf ihre Neigung zur Bildung von CT-Komplexen hin untersucht. Aufgrund der großen Zahl von Molekülen, die bisher veröffentlicht wurden, ist es praktisch unmöglich, eine umfassende Darstellung ihrer Strukturen und Eigenschaften zu bieten. Stattdessen haben wir einige Beispiele repräsentativer π -Donoren (D1–D12) und π -Akzeptoren (A1–A12) (Schema 2) ausgewählt, um wichtige Aspekte von CT-Komplexen hervorzuheben. Es muss außerdem angemerkt werden, dass in diesem Kurzaufsatz weder Elektronenpaar-Donoren (n-Donoren) wie aliphatische Amine, Phosphane und Alkohole noch σ -Akzeptoren wie I_2 , Br_2 und ICN behandelt werden,^[27] da wir uns auf π -Donoren und π -Akzeptoren beschränken. Hexamethylbenzol (D1), Tetramethylbenzol (D2), *N,N*-Dimethylanilin (D3) und viele andere strukturell verwandte, mit elektronenschiebenden Gruppen substituierte Benzolderivate wurden schon früh als Donoreinheiten erkannt.^[27] Ähnlich fungieren 1,3,5-Trinitrobenzol (A1), Tetracyanbenzol (A2)



Anindita Das erhielt 2009 ihren M. Sc. in organischer Chemie an der Universität Kalkutta. Anschließend begann sie ihre Promotion innerhalb der Association for the Cultivation of Science auf dem Gebiet der supramolekularen Assemblierung von Donor-Akzeptor-Chromophoren und amphiphilen Makromolekülen.



Suhrit Ghosh erhielt 2000 seinen M. S. in Chemie am Indian Institute of Science in Bangalore und promovierte 2006 über gefaltete Polymere. Danach war er Postdoktorand an der University of Massachusetts in Amherst (2005–2007) und an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2007–2008), bevor er sich 2008 der Polymer Science Unit der Indian Association für the Cultivation of Science anschloss, wo er gegenwärtig Associate Professor ist. Seine Forschungsinteressen gelten der supramolekularen Anordnung von π -konjugierten Chromophoren, der Assemblierung von amphiphilen Polymeren und ihrer Wechselwirkung mit Biomakromolekülen.



Schema 2. Strukturen repräsentativer π -Donoren und -Akzeptoren.

und strukturell ähnliche Chromophore mit elektronenziehenden Gruppen als Akzeptor-Gegenstücke zur Bildung von CT-Komplexen. Einige Chinonderivate wie 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (A3), Tetrafluor-*p*-benzochinon (A4) und andere verwandte Verbindungen wurden als Akzeptoreinheiten für CT-Wechselwirkungen mit Benzol-Donoren eingehend untersucht.^[27] Kondensierte Arene mit größeren π -Oberflächen, wie Naphthalin (D4), Dialkoxynaphthalin (DAN; D5), Anthracen (D6), Pyren (D7), Carbazol (D8) und Triphenylen (D10), können als Donorkomponenten für die Bildung von CT-Komplexen mit Akzeptoren wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (A7), Pyromellitindiimid (A8), Naphthalindiimid (NDI; A9), Mellitintriimid (A10) und Viologenderivate (A6) wirken. Tetrathiafulvalen (TTF) und seine Derivate^[50] (D9) stellen eine wichtige Klasse von Donoren dar, die auf effiziente Weise CT-Komplexe mit 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ, A5) bilden, die metallischen Charakter aufweisen.^[51] Mit A6, A8 und A9 bilden TTF-Derivate Verbindungen wie Rotaxane und Catenane.^[44–48] Neuere Arbeiten haben gezeigt, dass C_3 -symmetrische Donoren wie D11 (Hexakisalkoxytriphenylen) und D12 (Truxenderivate) mit den komplementären Akzeptoren A11 (Hexaazatriphenylen)^[52] bzw. A12 (Truxenderivat)^[53] äußerst stabile D-A-Paare bilden können, aufgrund ihrer nahezu identischen Form und Größe.

Untersuchung von CT-Komplexen: Nach der Molekülorbitaltheorie entsteht die CT-Bande als Folge eines Elektronenübergangs vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Donors zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors. Die Bildung eines CT-Komplexes kann durch das Auftreten einer oder mehrerer neuer Banden niederenergetischer Absorptionen leicht nachgewiesen werden, während die Absorptionspeaks der Einzelkomponenten D und A deutlich erhalten bleiben. Da jedoch die Extinktionskoeffizienten der breiten CT-Banden in vielen Beispielen nicht so hoch sind, wird es schwierig, sie bei schwachen Komplexen in einer verdünnten Lösung eines 1:1-Gemischs aus D und A zu erkennen. Daher kann die Erhöhung der Konzentration einer der Komponenten bei der Visualisierung der CT-Bande oft hilfreich sein. In vielen Beispielen zeigen CT-Komplexe außerdem eine neue Emissionsbande, die in spiegelbildlicher Beziehung zu den CT-Absorptionsspektren steht.^[27] CT-Komplexe wurden zudem routinemäßig mit NMR-Verfahren analysiert,^[54] wobei die alternierende Fläche-an-Fläche-Stapelung von D und A wegen des Abschirmungseffekts zu Hochfeldverschiebungen der aromatischen Protonen führt. Außerdem wurden in der jüngsten Vergangenheit Verfahren der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie angewendet,^[54] um die räumliche Kommunikation zwischen den Protonen aus den alternierend gestapelten D- und A-Einheiten nachzuweisen. Vor kurzem wurden die elektronischen Strukturen von D-A-Anordnungen mittels UV-Photoelektronenspektroskopie untersucht.^[55]

Assoziationskonstante: Die Bindungsaffinitäten von D-A-Komplexen sind von mehreren Parametern abhängig, wie dem Elektronendonator- und Elektronenakzeptorvermögen der D- und A-Chromophore, der sterischen Hinderung durch den Substituenten am aromatischen Ring, der Lösungsmittelpolarität und der korrekten Passform der π -Oberflächen der komplementären D- und A-Einheiten. Am häufigsten werden UV/Vis- und NMR-Techniken zur Bestimmung der Assoziationskonstanten von D-A-Komplexen genutzt. In einigen Fällen wurde auch die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) zur direkten Ermittlung der mit der CT-Komplexierung verbundenen thermodynamischen Parameter eingesetzt. Eine ausführliche Erörterung von Verfahren zur Bestimmung von Assoziationskonstanten und eine umfassende Darstellung thermodynamischer Parameter für verschiedene D-A-Komplexe wurden an anderer Stelle vorgenommen.^[27,56] Eine sehr geeignete Methode zur Bestimmung der Assoziationskonstanten ist die UV/Vis-Spektroskopie, da die Assoziationsbildung mit dem Erscheinen einer einzelnen, charakteristischen CT-Absorptionsbande einhergeht. Die Berechnung der Assoziationskonstanten eines 1:1-D-A-Komplexes erfolgt mit Gleichung 1,^[57] wobei c die Konzentration der einzelnen Komponenten in einem 1:1-D/A-Gemisch, A die Absorption der CT-Bande und l die optische Weglänge ist. Die Werte von c und A werden durch eine Serie von UV/Vis-Experimenten mit unterschiedlichen Verdünnungen bestimmt. Anschließend können aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der linearen Auftragung von c/A gegen $1/A^{1/2}$ die Assoziationskonstante K und der molare Extinktionskoeffizient ϵ des CT-Komplexes ermittelt werden.

$$\frac{c}{A} = \left(\frac{1}{K_{el}} \right)^{1/2} \frac{1}{A^{1/2}} + \frac{1}{\epsilon l} \quad (1)$$

Tabelle 1 zeigt einige Beispiele, um den Einfluss der Struktur und des Lösungsmittels auf die Assoziationskon-

Tabelle 1: Assoziationskonstanten (K) einiger D-A-Paare aus Schema 2.

D-A-Paar	Lösungsmittel	T [°C]	K [M ⁻¹]
D1-A1	Cyclohexan	20	13.5 ± 0.4
D1-A1	CCl ₄	20	5.7 ± 0.3
D1-A1	Chloroform	20	0.76 ± 0.05
D1-A4	CCl ₄	33.5	15.4
D2-A4	CCl ₄	33.5	4.90
D5-A8 ^[a]	CDCl ₃	25	12.0
D5-A9 ^[a]	CDCl ₃	25	42.0
D11-A11 ^[a]	CH ₂ Cl ₂	^[b]	2.6(±0.8) × 10 ⁴

[a] Derivate mit unterschiedlichen Resten R wurden in den Komplexierungsexperimenten verwendet. [b] Nicht angegeben.

stante zu veranschaulichen. Gestützt auf umfangreiche experimentelle Daten wird stark angenommen, dass in schwach ionisierenden Lösungsmitteln höhere K erhalten werden können. Beispielsweise ist der K -Wert des D1-A1-Komplexes^[58] in Cyclohexan etwa 20-mal größer als in Chloroform. Abgesehen von der Polarität können auch andere strukturelle Parameter der Lösungsmittelmoleküle die Lage des Gleichgewichts beeinflussen. So können Lösungsmittel wie THF und Ether als n-Donoren fungieren, und andere Lösungsmittel (sogar Chloroform) können an schwachen Wasserstoffbrücken mit den D/A-Chromophoren beteiligt sein. Deshalb müssen die errechneten K für ein spezielles D-A-Paar nicht immer einen linearen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels aufweisen.^[27] Die K -Werte zeigen außerdem eine starke Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Chromophore. Beispielsweise beträgt K für das D1-A4-Paar^[27] 15.4 M⁻¹ (Tabelle 1) und ist damit etwa dreimal höher als der K -Wert von D1-A1 im gleichen Lösungsmittel (CCl₄). Dies kann auf den elektronenärmeren Charakter von A4 im Vergleich zu A1 zurückgeführt werden. Mit einem festen Akzeptor (A4) zeigt D2 im Vergleich zu D1 ein kleineres K ^[27] aufgrund der geringeren Zahl an elektronenschiebenden Methylgruppen in D2. Stoddart und Mitarbeiter untersuchten systematisch CT-Komplexe einer Reihe von TTF-Derivaten (Schema 3) mit Cyclobis(paraquat- p -

phenylen) (CBPQT⁴⁺) als Akzeptor,^[59] um den Einfluss des Elektronendonormögens der TTF-Einheiten und anderer struktureller Parameter auf K zu erfassen.

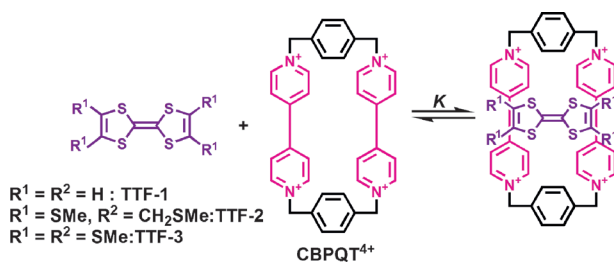
Die Studien belegten den erheblichen Einfluss des ersten Redoxpotenzials ($E^{1/2}$) der TTF-Donoren auf die beobachteten K -Werte (Tabelle 2). So nimmt in MeCN der $E^{1/2}$ -Wert

Tabelle 2: Assoziationskonstanten (K) verschiedener TTF-Derivate (siehe Schema 3) mit CBPQT⁴⁺, bestimmt durch NMR-Experimente ($T = 30$ °C).

TTF	Lösungsmittel	K [M ⁻¹]	$E^{1/2}$ [V] (MeCN)
TTF-1	MeCN	10 000	+ 0.34
TTF-2	Me ₂ CO ^[a]	490	+ 0.45
TTF-3	MeCN	180	+ 0.51

[a] Für MeCN wurden keine Daten angegeben.

von TTF-3 nach TTF-1 ab, während K um fast zwei Zehnerpotenzen steigt. Obwohl es nicht statthaft ist, die absoluten K -Werte dieser verzahnten Systeme mit den Werten in Tabelle 1 zu vergleichen, kann der beobachtete Trend sicher als gutes Beispiel für den beträchtlichen Einfluss des Elektronendonormögens von D auf die Bindungskonstanten einer spezifischen Serie von D-A-Komplexen herangezogen werden. Außer elektronischen Effekten hat auch die korrekte Passform der komplementären π -Oberflächen einen wesentlichen Einfluss auf das Assoziationsverhalten. Beispielsweise hat D5 eine höhere Bindungsaffinität mit A9 als mit A8^[60] (Tabelle 1), obwohl beide Akzeptoren zwei Imidgruppen enthalten. Dies kann auf eine wirksamere π -Überlappung im D5-A9-Komplex zurückgeführt werden. Chai, Liu und Mitarbeiter berichteten über eine auffallend hohe Assoziationskonstante (Tabelle 1) für D11-A11, die aus der komplementären Ladungsverteilung und der perfekten Formpassung dieses D-A-Paares resultiert.^[52] Dies ist eine der höchsten Assoziationskonstanten, die für einen D-A-Komplex, der nicht durch zusätzliche nichtkovalente Wechselwirkungen zusätzlich stabilisiert wird, veröffentlicht wurde. Kürzlich berichteten Wilson und Mitarbeiter über eine systematische Untersuchung der Assemblierung einer Serie von Homopolymeren mit unterschiedlichen Donor-Anhängseln (Carbazol, Phenothiazin und Pyren) mit Akzeptoren wie Pyromellitindiimid, Naphthalindiimid und Perylendiimid.^[61] Anhand der experimentellen Daten ermittelten sie Pyren-NDI (D7-A9) als bestes D-A-Paar unter allen getesteten D-A-Kombinationen in dieser Serie. Bemerkenswert in diesem Fall ist, dass die Größe der π -Oberfläche der anderen beiden Donoren nur um maximal 10% abweicht. Daher wurde der Unterschied in K auf die hohe Kongruenz zwischen dem HOMO von Pyren und dem LUMO von NDI zurückgeführt, die eine wirksame HOMO-LUMO-Überlappung bei der kofacialen Stapelung bedingt. Obgleich die meisten Untersuchungen der Assoziationskonstanten von CT-Komplexen in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, zeigten Iverson und Mitarbeiter mittels ¹H-NMR-Experimenten den starken und positiven Einfluss von Lösungsmitteln mit hoher Polarität, wie MeOH und H₂O, auf die alternierende D-A-Stapelung des D5-A9-Paares.^[62] Bei



Schema 3. Chemische Strukturen von TTF-Derivaten, CBPQT⁴⁺ und ihrem CT-Komplex.

Tabelle 3: Einfluss des Lösungsmittels auf die Bindungsparameter des D5-A9-Komplexes bei $T = 298$ K.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal mol ⁻¹]	K [M ⁻¹]	$-\Delta G^\circ$ [kcal mol ⁻¹]
CDCl ₃	39.1	2 ± 0.5	0.4
[D ₆]Aceton	42.2	8 ± 0.5	1.2
[D ₆]DMSO	45	3 ± 0.5	0.7
CD ₃ CN	45.6	11 ± 0.5	1.4
CD ₃ OD	55.5	30 ± 0.5	2.0
CD ₃ OD/D ₂ O (3:1)	57	63 ± 2	2.5
CD ₃ OD/D ₂ O (1:1)	58.9	254 ± 41	3.3
CD ₃ OD/D ₂ O (1:3)	60.8	952 ± 64	4.1
D ₂ O	63	2045 ± 63	4.5

[a] Empirischer Lösungsmittelpolaritätsparameter für nichtdeutiertes Lösungsmittel.

Verwendung von D₂O anstelle von CDCl₃ erhöhte sich K um etwa drei Zehnerpotenzen (Tabelle 3).

Die Autoren ermittelten die thermodynamischen Parameter für die Bildung von CT-Komplexen in einer Reihe von Lösungsmitteln mittlerer Polarität und korrelierten den berechneten K - und ΔG° -Wert mit dem empirischen Lösungsmittelpolaritätsparameter $E_T(30)$. Die Ergebnisse belegen die höhere Stabilität der Komplexe in polaren Lösungsmitteln, ein Trend, der zu den in Tabelle 1 angegebenen Werten genau entgegengesetzt ist. Dieses gegenseitige Verhalten deutet darauf hin, dass in Lösungsmitteln mit geringer Polarität wegen der dominierenden elektrostatischen Kräfte die Assoziationskonstanten in umgekehrter Beziehung zur Dielektrizitätskonstante stehen, während in hochpolaren Lösungsmitteln wie MeOH und H₂O die starke solvophobe Abstoßung zu einer sehr stabilen alternierenden D-A- π -Stapelung führt, was auch durch Literaturberichte zur Selbstorganisation anderer π -Systeme gestützt wird.^[63,64]

3. Gelbildung aus CT-Komplexen

Supramolekulare Gelatoren mit niedrigem Molekulargewicht finden in jüngerer Zeit großes Interesse^[65–68] aufgrund ihrer potenziellen Anwendungen im Wirkstofftransport, als Lichtabsorber in der organischen Photovoltaik und als Template. Gele aus D-A-CT-Komplexen wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.^[69–80] Maitra und Mitarbeiter berichteten 1999 zuerst über eine durch CT-Wechselwirkungen vermittelte Gelbildung.^[69] Sie untersuchten die Assemblierung von Donoren mit Gallensäure-Anhängsel (Abbildung 1) mit dem elektronenarmen Chromophor Trinitrofluorenon (TNF, **1f**) und beobachteten Gelbildung von TNF mit **1a–c**. Es wurde festgestellt, dass die kritische Gelbildungskonzentration (CGC) in geeigneten Lösungsmitteln unter 1 Gew.-% lag, was auf eine Supergelierung schließen lässt. Die Gel-Sol-Übergangstemperatur (T_g) von **1a/1f** (1:1) betrug nur 35 °C in CHCl₃ ($c = 62$ mM, jeweilige Komponente), was auf eine geringe thermische Beständigkeit hindeutet. **1d** und **1e** bildeten kein Gel, was darauf schließen lässt, dass die Anordnung der Donoreinheit am Gallensäuregerüst eine entscheidende Rolle bei der Assemblierung und Gelbildung spielt. Des Weiteren wurde die Assemblierung von Alkyl-

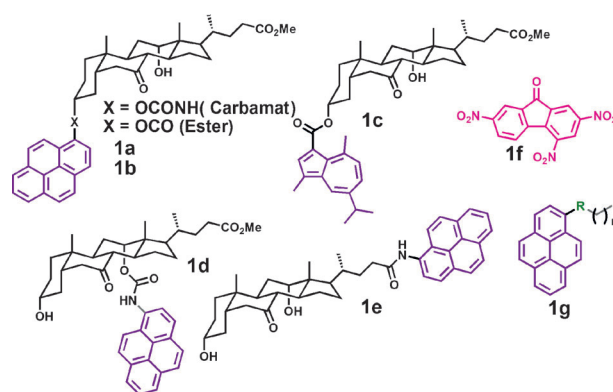


Abbildung 1. Erste D- und A-Bausteine für die durch CT-Komplexierung geförderte Gelbildung.^[69–72]

substituierten Pyrenderivaten ohne Gallensäuregerüst (**1g**, wobei R unterschiedlichen funktionellen Gruppen entspricht) mit TNF untersucht.^[70] Interessanterweise bildeten Pyrenderivate ohne H-Brücken-bildende Gruppen ein CT-Gel, während Derivate mit Amid-, Urethan- oder Harnstoffgruppen eher zur Selbstorganisation als zur Assemblierung mit TNF neigten. In der Folge erschienen weitere Berichte zur Gelbildung verschiedener D-A-Paare, die den Zusammenhang zwischen dem Gelbildungsverhalten und der molekularen Struktur der Bausteine, der Art des Lösungsmittels und der D/A-Stöchiometrie untersuchten.^[71–74]

Während in diesen Beispielen Gelbildungen ausschließlich über CT-Wechselwirkungen beschrieben wurden, ist es von beträchtlichem Interesse, auch andere supramolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrücken zur Bildung fibrillärer Anordnungen zu nutzen. TTF und TTF-Derivate^[75–77] sind bekannte Donoren mit elektroaktiven Eigenschaften. Sie können elektrochemisch/chemisch zu Radikalkationen und -dikationen oxidiert werden, womit sich weitere Möglichkeit bieten, ihre Selbstorganisation extern zu beeinflussen. Zhu und Mitarbeiter^[75] beschrieben die spontane Gelbildung von Harnstoff-funktionalisiertem TTF (**2a**, Abbildung 2 A) in 2-Propanol, Cyclohexan und 1,2-Dichlorethen (DCE).

Die Lösungsmittelpolarität scheint eine wichtige Rolle bei der Gelbildung des TTF-TCNQ-CT-Komplexes zu spielen. In einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan wechselt die Morphologie des TTF-Gels in Gegenwart von TCNQ (**2b**) von faserförmig zu röhrenförmig, einhergehend mit einer tiefgrünen Farbe aufgrund von CT-Komplexierung (Abbildung 2 B). In DCE hingegen wird bei Zugabe von TCNQ das TTF-Gel zerstört, und man beobachtet eine dunkelgrüne Suspension (Abbildung 2 B). Dieses gegensätzliche Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass in einem stärker polarisierbaren Lösungsmittel wie DCE mehr Ladung am TTF-Gelator vorhanden ist. Durch die chemische Oxidation des TTF-Chromophors mit einer äquivalenten Menge an [Fe(ClO₄)₃] wurde ebenfalls die Gelphase zerstört, aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen den positiven Ladungen des oxidierten TTF-Produkts (Abbildung 2 B).

Smith und Mitarbeiter berichteten über die metastabile Gelbildung von Styrol/Divinylbenzol (90:10) mit einem di-

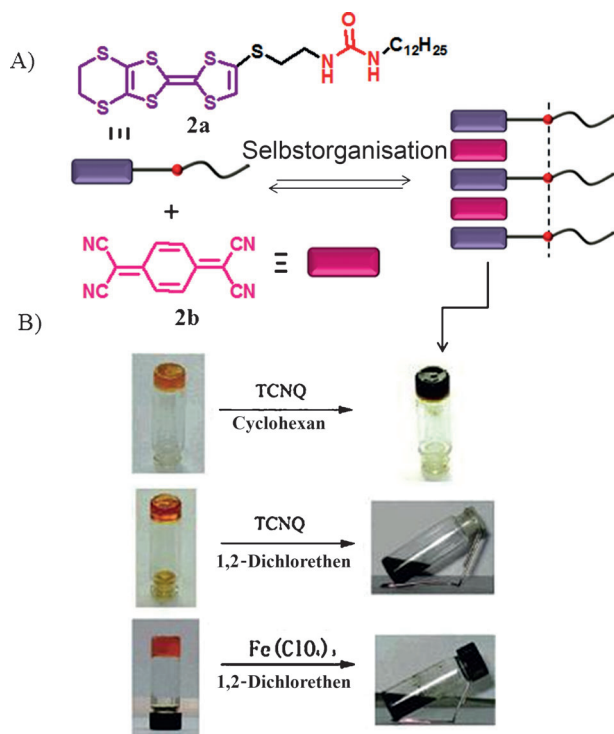


Abbildung 2. A) TTF-Gelator und dessen Assemblierung mit TCNQ. B) Einfluss des Lösungsmittels auf die Gelbildung aus TCNQ und TTF (oben und Mitte) und oxidativ bewirkter Gel-Sol-Übergang (unten). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [75]. Copyright 2005 American Chemical Society.

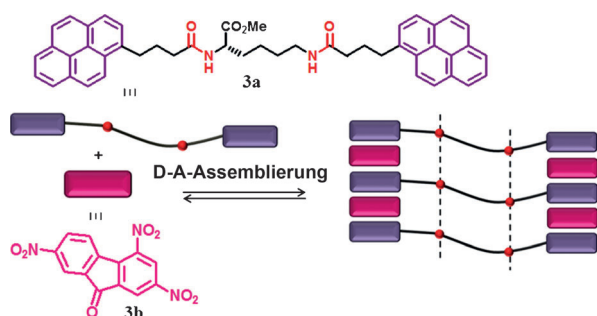


Abbildung 3. Durch gleichzeitig auftretende Wasserstoffbrückenbindung und CT-Wechselwirkungen geförderte Gelbildung.

meren Amid-funktionalisierten Pyren-Donor (**3a**, Abbildung 3) nur in Gegenwart eines TNF-Akzeptors (**3b**).^[78] In diesem Fall deutet ein niedriger T_g -Wert (34 °C bei $c = 20$ mM (**3a**); **3a/3b** = 1:2) auf eine schwache Assemblierung hin. Die räumliche Ordnung der Bausteine mit sich abwechselnden D- und A-Einheiten scheint erforderlich zu sein, damit die Amidgruppen über Wasserstoffbrücken gebunden bleiben; dies war bei Homoaggregaten der Pyrendimere nicht der Fall. Interessanterweise wandelt sich das fibrilläre Gelnetzwerk durch Faser-Faser-Aggregation allmählich in Mikrokristalle um, was auf einen engen Zusammenhang zwischen Gelbildung und Kristallisation hinweist.^[67]

Wir haben die Assemblierung von Bis(trialkoxymethyl)-funktionalisierten DAN-Donoren mit NDI-Akzepto-

ren (Abbildung 4A) mit unterschiedlichen Spacerlängen (L_1 bei A-Chromophoren bzw. L_2 bei D-Chromophoren) zwischen den beiden Amidgruppen untersucht. Alle Verbindungen (siehe Abbildung 4A) zeigen allein spontane Gelbildung^[79,80] in unpolaren Lösungsmitteln wie Methylcyclohexan (MCH). Die Auswahl der Bausteine erfolgte nach dem

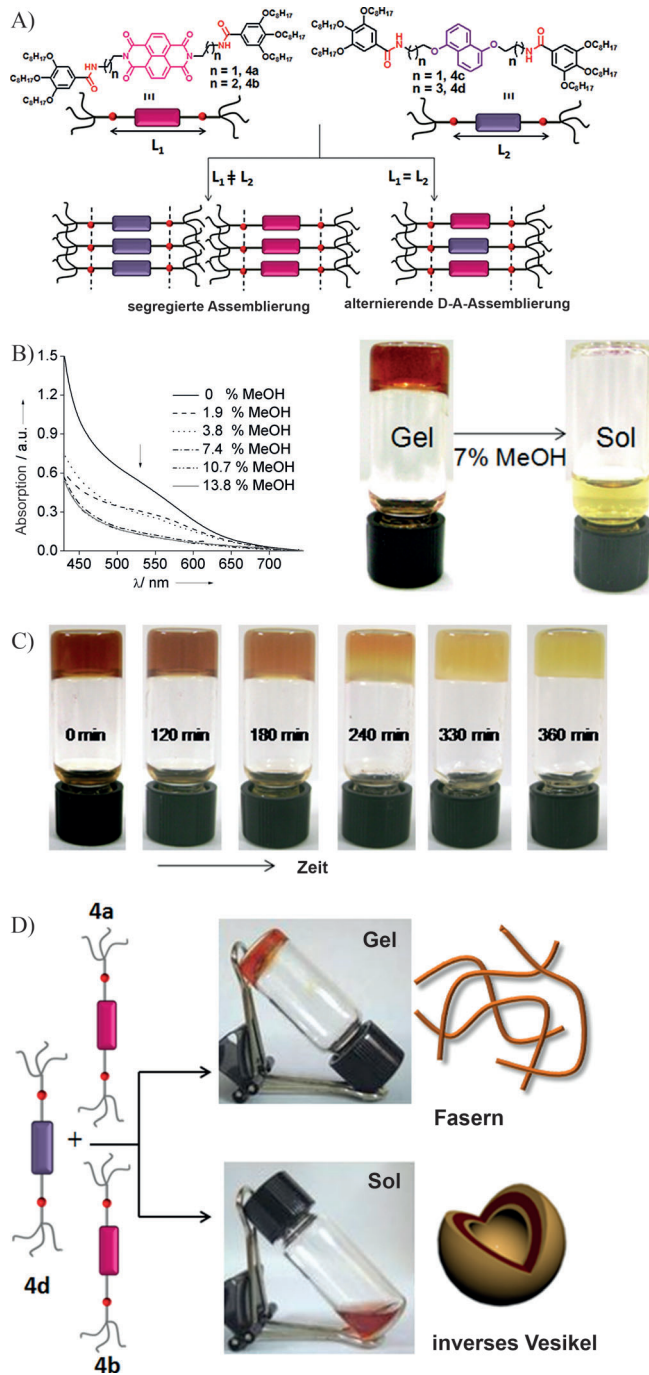


Abbildung 4. A) Strukturen von NDI- und DAN-basierten Bausteinen und deren Assemblierung. B) Einfluss der MeOH-Konzentration auf die CT-Absorptionsbande (links) und die Gelbildung (rechts) von **4a/4d** in TCE. C) Übergang vom CT-Gel (**4a/4d**) zu einem selbstsortierten Gel in MCH. D) Strukturabhängige Morphologie und Gelbildung von D-A-CT-Komplexen. Abdruck der Abbildungen 4 B und 4 C mit Genehmigung aus Lit. [80].

Kriterium, dass sie die Selbstorganisation in einem unpolaren Lösungsmittel durch die synergistische Wirkung von Wasserstoffbrücken zwischen den Amid-, π - π -Stapelung/CT-Wechselwirkung zwischen den D- und A-Chromophoren und hydrophoben Effekten durch die endständigen Trialkoxybenzamidgruppen vermitteln können. Wir fanden, dass die Art der Assemblierung in solchen Systemen stark von der feinen Balance verschiedener Faktoren abhängt. Für den Fall, dass die jeweiligen Abstände zwischen den beiden Amidgruppen in den D- und A-Chromophoren nicht passend war ($L_1 \neq L_2$), wurde Selbstsortierung^[81] durch π - π -Stapelung und die Bildung starker Wasserstoffbrücken zwischen den A-A- und D-D-Chromophoren beobachtet.^[82] Waren die Abstände vergleichbar ($L_1 \approx L_2$), gab es zwei Möglichkeiten:^[79,80] a) alternierende D-A-Stapelung, die durch mäßig starke Wasserstoffbrücken (da die Abstände fast gleich sind, aber nicht genau übereinstimmen) zwischen den Amidgruppen der D- und A-Chromophore sowie durch CT-Wechselwirkungen stabilisiert wird; b) Selbstsortierung, unter Beteiligung von geometrisch uneingeschränkten Wasserstoffbrücken sowie π -Stapelung zwischen den Chromophoren.

In einem mäßig polarisierbaren Lösungsmittel wie Tetrachlorethylen (TCE), in dem Wasserstoffbrücken weniger Einfluss haben, tragen CT-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in ähnlicher Weise zur Gelbildung bei. **4a/4d** (1:1) bilden daher ein stabiles rotes CT-Gel^[79] (Abbildung 4B) bei einer kritischen Gelbildungskonzentration (CGC) von 3.0 mM und einem T_g -Wert von 72 °C ($c = 10$ mM, jeweilige Komponente). Es wird angenommen, dass die sehr hohe thermische Beständigkeit des CT-Gels (im Vergleich zu früheren Ergebnissen)^[69,78] eine Folge der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidgruppen in der alternierend gestapelten D-A-Anordnung ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass das CT-Gel in TCE in Gegenwart von nur 7 % Methanol zerstört wird, einhergehend mit dem Verschwinden der CT-Absorptionsbande. Die Ursache ist, dass Methanol als ein protisches Lösungsmittel um die Wasserstoffbrücken konkurriert (Abbildung 4B). Im Unterschied zu TCE wird in einem weniger polarisierbaren Lösungsmittel wie MCH, für das stärkere Wasserstoffbrücken erwartet werden, die Art der Anordnung allein durch die Wasserstoffbrücken bestimmt, da die nun relativ schwachen π -Stapel- und CT-Wechselwirkungen keine ausschlaggebende Rolle spielen. In MCH wird zuerst ein kinetisch kontrolliertes, rotes CT-Gel aus **4a/4d** gebildet, das sich dann innerhalb von 5 bis 6 h durch Selbstsortierung in das thermodynamisch kontrollierte, stabilere gelbe Gel umwandelt (Abbildung 4C), in dem die Wasserstoffbrückenbindungen ihre maximale Wirkung erzielen. Diese Umwandlung wurde durch FT-IR-Studien bestätigt, die eine Verschiebung des Peaks der NH-Streckung von 3309 cm^{-1} nach 3271 cm^{-1} infolge des supramolekularen Umlagerungsprozesses ergaben. Die Stabilität und Morphologie der CT-Komplexe sowie die Geschwindigkeit der supramolekularen Umlagerung (vom CT-Zustand zum getrennten Zustand) werden bereits durch geringe Strukturänderungen an den Bausteinen, die Lösungsmittelpolarität und das DAN/NDI-Verhältnis stark beeinflusst.^[80] So führte bei einem bestimmten D-A-Paar die Einführung nur einer zusätzlichen Methyleinheit in den

Abstandhalter des NDI-Bausteins zu einer kompletten Änderung der Morphologie, und es wurde Gelbildung beobachtet (Abbildung 4D). In TCE bildet der DAN-Baustein **4d** mit **4a** eindimensionale Fasern und mit **4b** zweidimensionale inverse Vesikel (Sol), folglich wird Gelbildung nur bei dem Paar **4d/4a** beobachtet. Als Assoziationskonstanten der Assemblierung von **4d/4b** (Sol) und **4d/4a** (Gel) wurden 1300 M^{-1} bzw. 342 M^{-1} , in TCE bei $T = 25^\circ\text{C}$ bestimmt.^[80] Die für **4d/4b** erhaltene Assoziationskonstante in der Größenordnung von etwa 10^3 M^{-1} ist der bisher höchste berichtete Wert für NDI-DAN-Paare in organischen Lösungsmitteln und kann auf die zusätzliche, durch Wasserstoffbrücken vermittelte Stabilisierung der D-A-Stapelung zurückgeführt werden. Abbildung 4D gibt aber auch wieder, dass eine stabilere Anordnung nicht das alleinige Kriterium für Gelbildung ist, selbst bei strukturell sehr ähnlichen Bausteinen. Schon eine zusätzliche Methylengruppe wie in **4b** im Vergleich zu **4a** – mit nur geringfügigen Unterschieden in der Flexibilität der Abstandhalter – kann dazu führen, dass eine Gelbildung trotz stabiler D-A-Komplexe ausbleibt.

4. Amphiphile CT-Komplexe

Amphiphile kleine Moleküle^[83] und Makromoleküle^[84] bilden in wässrigem Medium vielfältige nanostrukturierte Anordnungen. Die Beschaffenheit der Aggregate und ihr funktioneller Nutzen stehen in engem Zusammenhang mit der Struktur des Amphiphils. Das gezielte Strukturdesign amphiphiler Moleküle beschränkte sich in den meisten Fällen auf Variationen des Volumens oder der Fläche der hydrophoben Schwanzgruppen oder hydrophilen Kopfgruppen. Die Einführung einer speziellen supramolekularen funktionellen Gruppe in ein amphiphiles Molekül kann zu größerer Diversität in den Aggregationseigenschaften durch die Wirkung gerichteter nichtkovalenter Wechselwirkungen beitragen.^[85]

Zhang und Mitarbeiter zeigten, dass CT-Wechselwirkungen die Aggregationseigenschaften von D/A-Amphiphilen erheblich modulieren können.^[86–89,92,93] Zum Beispiel lagert sich ein Pyren-funktionalisiertes kationisches Tensid (**5a**, Abbildung 5A)^[87] durch π -Stapelung der Pyren-Chromophore zu Nanoröhren zusammen. In Gegenwart eines Akzeptors (**5b**, Abbildung 5A) wird hingegen eine durchsichtige gelbe Lösung beobachtet. Die Ursache ist die Bildung von CT-Komplexen, die aufgrund des kleineren Krümmungsradius der alternierend gestapelten D-A-Anordnungen einen Wechsel der Morphologie von Nanoröhren zu Vesikeln bewirken.

In einer anderen Studie wurde die Assemblierung eines viologenhaltigen Amphiphils (**5d**) mit einem wasserlöslichen anionischen Pyren-Donor (**5c**) beschrieben (Abbildung 5B). Im Unterschied zum vorherigen Beispiel (Abbildung 5A) bildet **5d** kugelförmige Vesikel,^[88] während der CT-Komplex von **5d** mit **5c** gestreckte Fasern mit einer pH-abhängigen gewellten oder glatten Morphologie aufweist. In einem neueren Bericht wurde die pH-abhängige Aggregation von amphiphilen CT-Komplexen aus strukturähnlichen Chromophoren näher beleuchtet.^[89]

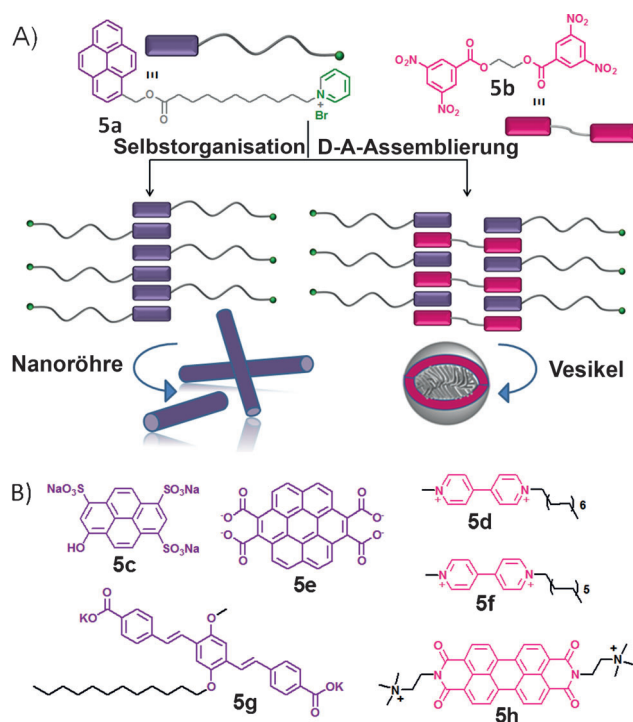


Abbildung 5. A) Anordnung eines Pyren-funktionalisierten Tensids zu Nanoröhren und Wechsel der Morphologie zu kugelförmigen Vesikeln aufgrund von CT-Wechselwirkungen in Gegenwart eines Akzeptors. B) Strukturen von Donor- und Akzeptor-Amphiphilen, die von Zhang (5c, 5d) und George (5e, 5f, 5g und 5h) untersucht wurden.

Unter Anwendung ähnlicher Methoden beschrieben George und Mitarbeiter die Bildung eines Hydrogels durch Assemblierung eines Coronentetracarboxylatsalzs-Donors (5e, Abbildung 5B) und eines Dodecylmethylviologen-Akzeptors (5f, Abbildung 5B).^[90] Sie zeigten außerdem die Assemblierung eines p-leitenden Oligo(phenylvinyl)-Donors (5g, Abbildung 5B) und eines n-leitenden Perylenbisimid-Akzeptors (5h, Abbildung 5B), die zylinderförmige Micellen und bei höheren Konzentrationen ein Hydrogel bildeten.^[91] Leitfähigkeitsuntersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie an einer ausgewählten Gelfaser zeigten eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit (0.02 Scm^{-1}), was Perspektiven für die Verwendung dieser Materialien in der organischen Elektronik eröffnet.

In einer anderen Studie demonstrierten Zhang und Mitarbeiter die erheblichen Auswirkungen einer geringfügigen Strukturveränderung auf die Assemblierung von Donor- und Akzeptor-Tensiden (Abbildung 6). Einzeln betrachtet weist 6a in wässrigem Medium eine fibrilläre Morphologie auf, 6b^[92] bildet kugelförmige Micellen. Ein äquimolares Gemisch aus 6a und 6b führt hingegen zu einer stabförmigen Morphologie bestehend aus alternierenden D-A-Stapeln X-förmiger Superamphiphile.^[85] Im Unterschied dazu bildet 6c (Abbildung 6), das sich von 6b nur durch die Position der beiden Alkoxy-Substituenten unterscheidet, mit 6a einen H-förmigen D-A-Komplex, und es resultiert eine zweidimensionale Nanoblattmorphologie.

Das Strukturspektrum dieser Superamphiphile wurde durch Anknüpfen zweier Viologen-Akzeptoren an die Enden

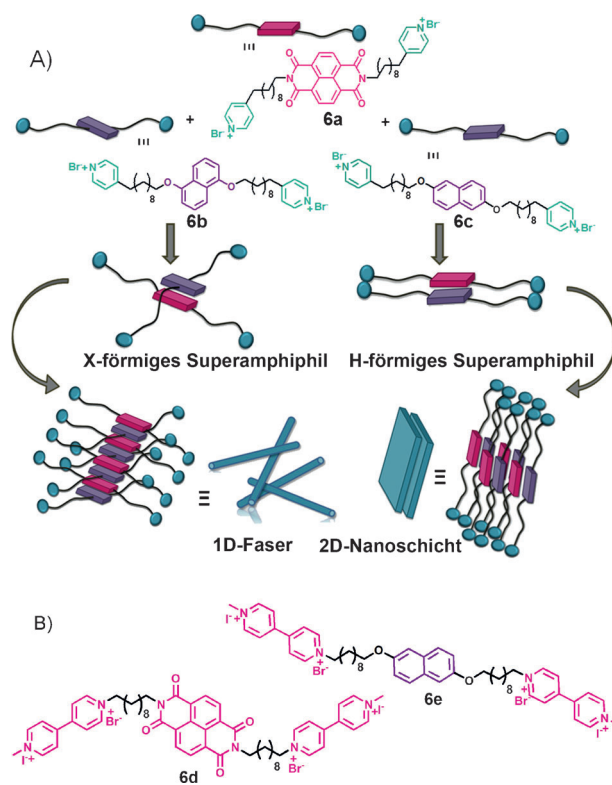


Abbildung 6. A) Geometrieabhängige Aggregation von NDI-DAN-Superamphiphilen. B) Struktur von Donor-Akzeptor-Tensiden, die endständige Akzeptoreinheiten enthalten. Siehe Lit. [93].

der Bausteine 6a und 6c erweitert (Abbildung 6B).^[93] Ein Gemisch aus 6d und 6e bildet ebenfalls eine zweidimensionale blattförmige Morphologie, ähnlich der von 6a + 6c. In Gegenwart eines Pyren-Donors kann die Struktur in eine eindimensionale Faser überführt werden, verursacht durch die zusätzlichen CT-Wechselwirkungen zwischen dem Pyren und den endständigen Viologeneinheiten. Diese Beispiele veranschaulichen die weitreichenden Möglichkeiten, die Aggregationseigenschaften amphiphiler Moleküle durch CT-Wechselwirkungen abzustimmen.

Bis hierhin haben wir gemischte Anordnungen von alternierend gestapelten D- und A-Amphiphilen mittels CT-Wechselwirkungen erörtert. Unsere Überlegung war nun, durch Einbeziehung von wasserstoffbrückenbildenden Gruppen die Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Aggregation dieser π -konjugierten Amphiphile auszudehnen. Mit diesem Ziel untersuchten wir die Selbstorganisation eines elektronenarmen Naphthalindiimid-Amphiphils (NDI-1, Abbildung 7),^[94] das zwei hydrophile Trialkoxybenzhydrazid-Keile an beiden Armen des Chromophors zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit und zwei Hydrazidgruppen für die Wasserstoffbrückenbindung enthielt. In wässrigem Medium bildete NDI-1 durch die synergistische Wirkung von π -Stapelung und Wasserstoffbrücken spontan Vesikel (Abbildung 7). Wir konnten zeigen, dass das elektronenarme NDI-1 einen wasserunlöslichen elektronenreichen Pyren-Donor mittels starker CT-Wechselwirkungen ($K = 9.69 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) interkalieren kann. Wichtig ist, dass selbst im CT-Zustand mit alternierender Stapelung das Wasserstoffbrückennetzwerk

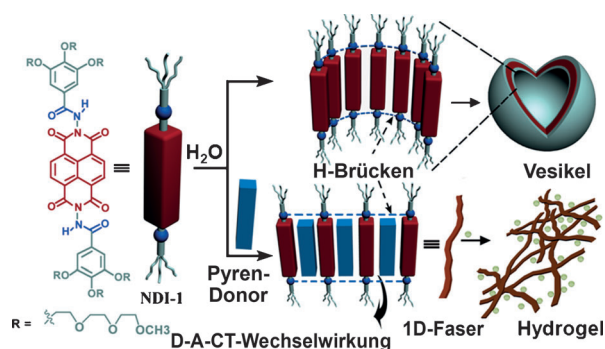


Abbildung 7. Selbstorganisation eines Hydrazid-funktionalisierten NDI-Bolaamphiphils und Morphologieübergang durch Interkalation von Pyren infolge von CT-Wechselwirkungen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [94]).

zwischen den Hydraziden unbeeinflusst bleibt. In dieser Anordnung bewirkt jedoch eine Vergrößerung des Krümmungsradius^[95] als Folge der Interkalation von Pyren einen allmählichen Morphologieübergang von Vesikeln zu eindimensionalen Fasern, einhergehend mit einem Anstieg der Viskosität bis zur Gelbildung.

In einem Versuch, dieses Interkalationsphänomen für die Oberflächenfunktionalisierung des NDI-Vesikels zu nutzen, untersuchten wir die Interkalation eines Carboxylat-funktionalisierten wasserlöslichen Pyrenderivats. Messungen des Zeta-Potentials zeigten unterschiedliche Oberflächenladungen in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem Carboxylat-funktionalisiertem Pyren. Dieses Ergebnis eröffnet eine Möglichkeit zur weiteren Oberflächenmodifizierung ähnlicher NDI-Vesikel über D-A-CT-Wechselwirkungen durch Interkalation verschiedener funktionalisierter Pvrene.

5. Foldamere und konformativ eingeschränkte Makromoleküle

Foldamere sind synthetische Oligomere/Makromoleküle, die in Lösung wohldefinierte Konformationen einnehmen.^[41, 96–99] Um eine geordnete gefaltete Anordnung zu erreichen, muss der Entropieaufwand durch die Enthalpiezunahme mit Beiträgen aus intrachenaren nichtkovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken kompensiert werden. Während die Natur dies perfekt ausführt, ist es immer noch eine schwierige Aufgabe, eindeutig definierte Sekundärstrukturen synthetischer Polymere/Oligomere zu erhalten, insbesondere bei flexiblen Gerüsten mit großem Konformationsraum in Lösung. Intrachenare CT-Wechselwirkungen zwischen D- und A-Einheiten innerhalb einer einzelnen Polymerkette wurden genutzt, um derartige gefaltete Anordnungen zu identifizieren. Iverson und Mitarbeiter demonstrierten die Faltung einer Reihe von D-A-Oligomeren mit unterschiedlicher Kettenlänge, wobei die DAN- und NDI-Chromophore über flexible Aminosäure-Linker, die eine Carbonsäure-Seitenkette enthielten, verbunden waren.^[100] Im UV/Vis-Spektrum wurde eine Abnahme der Bandenintensitäten und das Auftreten einer Rotverschiebung der CT-Bande bei höheren Oligomeren beobachtet, was auf

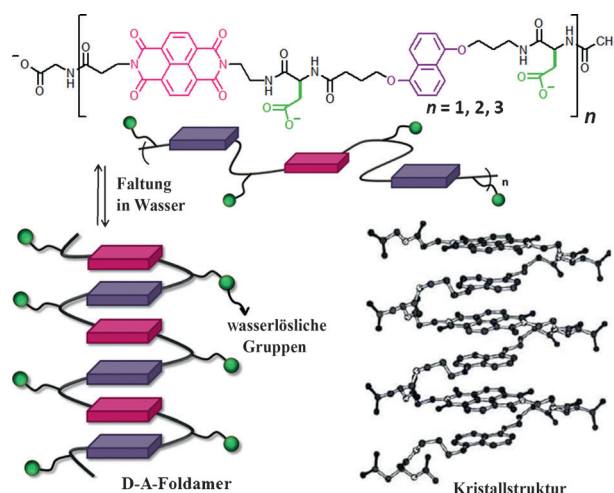


Abbildung 8. Faltung von D-A-Oligomeren (oben) in wässrigem Medium durch intrachainare CT-Wechselwirkungen. Die Kristallstruktur ist unten rechts dargestellt. Abdruck aus Lit. [100] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd. Copyright 1995.

das Vorliegen der gefalteten Struktur durch intrachainare D-A-Stapelung hinweist (Abbildung 8). Bestätigt wurde dies durch die Veränderung der chemischen Verschiebung der Protonen am aromatischen Ring und durch NOE-Studien. In einer nachfolgenden Studie wurde gezeigt, dass derartige gefaltete Strukturen eine irreversible thermische Denaturierung durchlaufen können^[101,102] – ein Phänomen, das der Denaturierung von Proteinen ähnelt. Weitere strukturell verwandte D-A-Oligomere mit unterschiedlichem Molekulaufbau wurden untersucht, um einen detaillierten Einblick in den Faltungsprozess zu erhalten.^[54,103] Ein interessantes Ergebnis wurde beim Vergleich der Faltungsmuster einiger D-A-Oligomere mit unterschiedlichen D-A-Sequenzen gefunden (Abbildung 9). Oligomere mit einer DAD-Sequenz bildeten eine gefaltete Struktur, während ein DDA-System ein interkalatives Faltungsmuster aufwies.^[104]

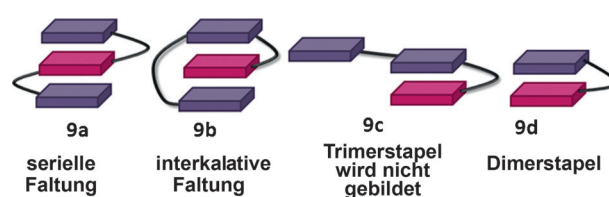


Abbildung 9. Sequenzabhängige Faltung verschiedener D-A-Oligomere.

Weiterhin wurde demonstriert, dass Foldamerstrukturen durch interhenare CT-Wechselwirkungen zwischen strukturell ähnlichen NDI- und DAN-Oligomeren erreicht werden können (Abbildung 10).^[105] Der Einfluss der Oligomerlänge auf die thermodynamischen Parameter der doppelhelikalen Struktur wurde mittels NMR-Spektroskopie und isothermaler Titrationskalorimetrie (ITC) untersucht. Die Messungen ließen eine 1:1-Stöchiometrie der NDI- und DAN-Oligomere erkennen und ergaben Stabilitätskonstanten bei 318 K von $3.5(\pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ und $1.3(\pm 0.1) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ für die längsten

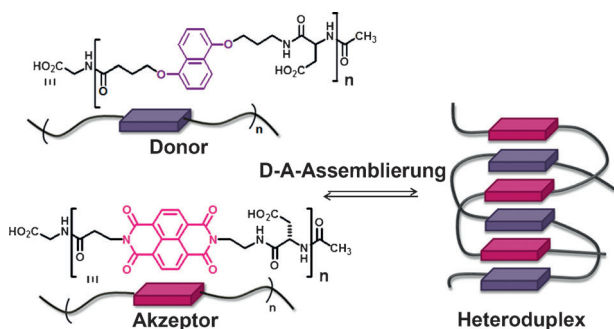


Abbildung 10. Heteroduplexbildung aus gefalteten Donor- und Akzeptor-Oligomeren.

($n = 4$) bzw. kürzesten Oligomere ($n = 1$). Solche erheblichen Auswirkungen der Kettenlänge auf die Bindungsaffinität können auf den multivalenten Effekt zurückgeführt werden, der bei höheren Oligomeren immer markanter wird.

Li, Chen und Mitarbeiter untersuchten die Faltung von Oligopeptiden mit DAN-Donoreinheiten und Pyromellitdiimid-Akzeptoreinheiten und wiesen eine stabile gefaltete Konformation in Lösung aufgrund von D-A-Wechselwirkungen nach.^[106]

Ramakrishnan und Mitarbeiter zeigten, dass CT-Wechselwirkungen, die mit anderen nichtkovalenten Kräften zusammenwirken, sogar die Faltung hochmolekularer Polymere mit flexiblem Grundgerüst vermitteln können.^[107–114] Sie untersuchten die Selbstorganisation eines segmentierten Donor-Akzeptor-Polyimids, das aus einem alternierend gestapelten Pyromellitdiimid(PMD)-Akzeptor und einem DAN-Donor, verbunden durch einen hydrophilen Hexa(ethylenoxid)(OE)-Spacer, aufgebaut war (Abbildung 11 A).^[107] In Gegenwart eines geeigneten Alkalimetallions wie K^+ , das mit dem OE-Spacer wirksam einen Komplex bilden kann, nimmt das Polymer in einem relativ polaren organischen Medium ($CHCl_3/CH_3CN$ 1:1) durch synergistische Wirkung der CT-Wechselwirkungen, der Metallionenkomplexierung und solvophober Kräfte eine gefaltete Konformation ein. In einer Studie zur lösungsmittelabhängigen ($CHCl_3/MeOH$ -Gemische) Faltung beobachteten Ramakrishnan und Mitarbeiter ein gegenläufiges Verhalten, wie es in Abschnitt 2 erörtert wird. Weitere Studien der Faltung strukturell ähnlicher Polymere mit unterschiedlichen Spacersegmenten ergaben eine alkalimetallselektive Faltung verschiedener Polymere mit OE-Spacern.^[108] Eine umfassende spektroskopische Untersuchung mit Modellverbindungen des DAD-, ADA- und DA-Typs zeigte, dass die D- und A-Einheiten des Polymers in der gefalteten Konformation einer ähnlichen chemischen Umgebung ausgesetzt sind wie die Modellverbindungen des ADA- bzw. DAD-Typs. Dies lässt auf beträchtliche mittlere Stapelungslängen des gefalteten Polymers schließen.

In einer nachfolgenden Studie wurde ein externes Faltungsreagens (FA) eingeführt, das die Faltung eines Akzeptor-Polymers über eine Zweipunktbindung unter Einbeziehung der CT-Wechselwirkungen und der Komplexierung des Ammoniumions des FA (**11a**) mit dem OE-Spacer der Polymerkette bewirkt (Abbildung 11 B).^[109] Als Assoziationskonstanten (aus NMR-Experimenten in $CDCl_3/CH_3CN$ 1:1)

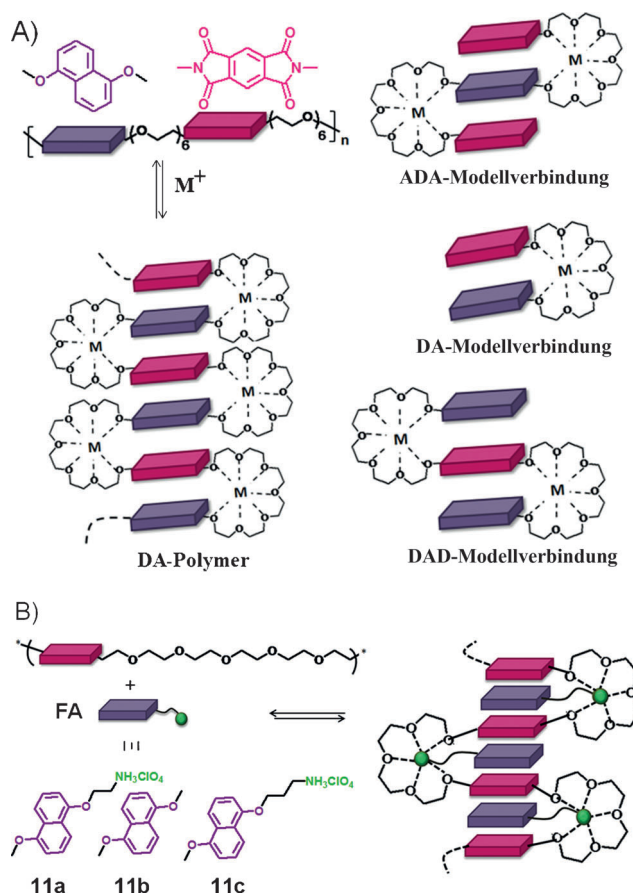


Abbildung 11. A) Durch Metallionenkomplexierung induzierte CT-Wechselwirkungen und Faltung von D-A-Polymeren und Modellverbindungen. B) Durch ein externes Faltungsreagens bewirkte Faltung eines flexiblen Polymers.

für die beiden strukturell ähnlichen FAs **11a** und **11c** wurden 850 M^{-1} bzw. 600 M^{-1} bestimmt. Noch interessanter ist, dass ein physikalisches Gemisch aus **11b** und NH_4ClO_4 eine Assoziationskonstante von nur 30 M^{-1} mit dem Akzeptor-Polymer aufwies, was den Einfluss der Synergie zwischen den beiden unterschiedlichen nichtkovalenten Kräften widerspiegelt.

Faltungsreagentien wurden später auch bei einem leicht modifizierten System unter Einbeziehung von CT-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken genutzt (Abbildung 12).^[110] In diesem Fall konnte erreicht werden, dass ein Donor-Polymer (**12a**) in Gegenwart von Verbindung **12c**, die eine Akzeptoreinheit und eine komplementäre wasserstoffbrückenbindende Gruppe enthält, eine gefaltete Konformation einnimmt. Für **12a/12c** in $CHCl_3/MeOH$ (20:1) wurde eine bemerkenswert hohe Assoziationskonstante (1200 M^{-1}) aufgrund der synergistischen Wirkung von CT-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bestimmt. Interessanterweise sind die Assoziationskonstanten der Komplexierung von **12a** mit **12b** bzw. **12d** deutlich geringer (800 M^{-1} bzw. 300 M^{-1}), was die entscheidende Rolle der Zahl der Methyleinheiten im Akzeptor-Chromophor für Zweipunktwechselwirkungen unterstreicht.

Die Kombination dieser beiden Ansätze (metallioneninduzierte Faltung eines D-A-Polymers und FA-induzierte

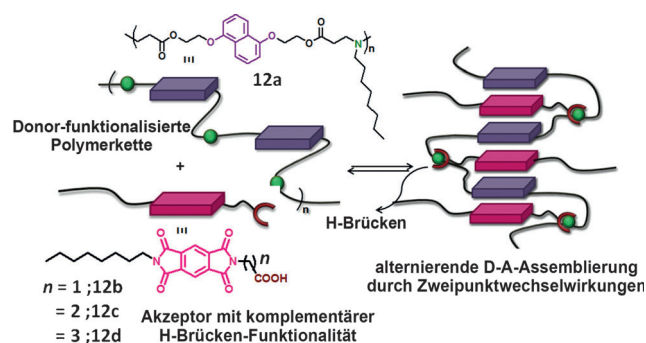


Abbildung 12. Extern bewirkte Faltung eines synthetischen Polymers durch Zweipunktwechselwirkungen unter Einbeziehung von Wasserstoffbrücken und CT-Wechselwirkungen.

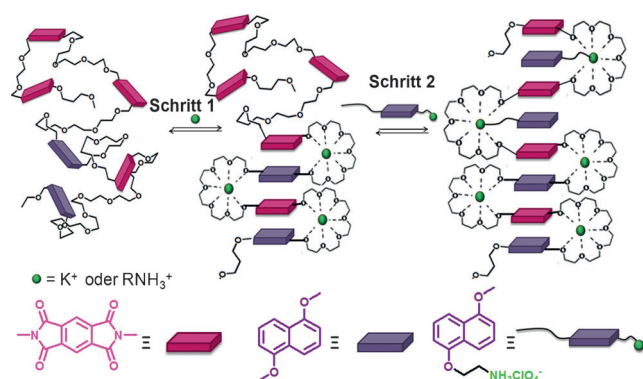


Abbildung 13. Faltung eines synthetischen Polymers mit D-A- und A-A-Sequenzen in zwei Schritten.

Faltung nur eines A-Polymers) in einem einzigen System^[111] ermöglicht die schrittweise Faltung einer Polymerkette mit zufällig verteilten D-A- und A-A-Segmenten (Abbildung 13). In Gegenwart eines geeigneten Alkalimetallions nimmt das Polymer aufgrund von intrachainaren CT-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten D-A-Einheiten eine teilweise gefaltete Konformation ein (Schritt 1). Die anschließende Zugabe des FA bewirkt die Faltung der übrigen, A-A-Sequenzen enthaltenden Segmente (Schritt 2).

Das Konzept der durch CT-Wechselwirkungen vermittelten Faltung von synthetischen Polymeren wurde auch in wässrigem Medium mit Ionen mit alternierenden D- und A-Einheiten untersucht.^[112] Starke solvophobe Abstoßung führt in diesem Fall zu einer relativ kontrollierten Globularisierung der Polymerkette infolge alternierender A-D-Stapelung. In einer jüngeren Studie kombinierten George und Mitarbeiter Amphiphilie und eine FA-basierte Methode und demonstrierten die Möglichkeit der Bindung mehrerer Akzeptoren an ein Gerüst mit nur einem Donor in wässrigem Medium.^[115]

Polymere mit D/A-Seitenketten werden seit langem schon erforscht, wobei das Hauptaugenmerk anfangs auf den verbesserten Ladungstransporteigenschaften als Folge der D-A-Stapelung lag.^[116–118] Das Konzept der supramolekularen Assemblierung in derartigen makromolekularen Systemen wurde vermutlich zuerst von Percec und Mitarbeitern auf-

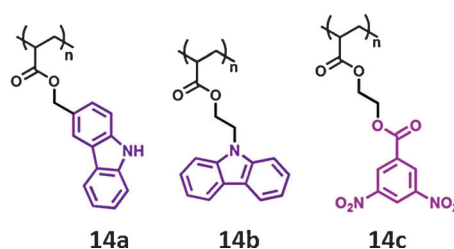


Abbildung 14. Frühe Beispiele von Polymeren mit aromatischen Donor- oder Akzeptoreinheiten in den Seitenketten.

gezeigt.^[119] Sie untersuchten die Mischbarkeit von Polymeren (Abbildung 14) mit Carbazol-Donor (**14a**, **14b**) und Dinitrobenzoat-Akzeptor (**14c**) im festen Zustand mittels umfassender thermischer Analysen. Die Glasübergangstemperatur eines Blends der beiden Polymere war größer als der gewichtsgemittelte Wert für die einzelnen Komponenten, was mit einer wirksamen D-A-CT-Wechselwirkung erklärt wurde.

Rotello und Mitarbeiter zeigten, dass die konformative Freiheit eines flexiblen Polymergerüsts durch intermolekulare CT-Wechselwirkungen in Lösung eingeschränkt werden kann (Abbildung 15).^[120] Zum Beispiel kann ein Polystyrolerivat (**15**) mit Anthracen-Seitenketten aufgrund schwacher intrachainarer π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Anthra-

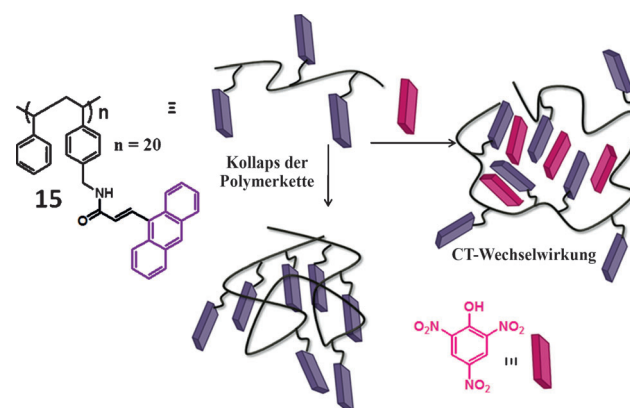


Abbildung 15. Intrachainare Globulisierung von Makromolekülen durch π -Stapelung und Stabilisierung der globulären Struktur durch CT-Wechselwirkungen.

cen-Chromophoren eine globuläre Konformation annehmen. Die Stabilität des Polymerkügelchens kann durch Zusatz von Pikrinsäure, einem Elektronenakzeptor, durch CT-Wechselwirkungen zwischen Pikrinsäure und Anthracen erheblich verbessert werden. Im Unterschied zu diesem Beispiel, das die Assemblierung einer einzelnen Polymerkette veranschaulicht, demonstrierten Kilbinger und Grubbs die physikalische Vernetzung mehrerer Polymerketten mit einem Pyren-Donor am Kettenende in Gegenwart von Perfluoraren-Akzeptoren durch CT-Wechselwirkungen, was zur Bildung des Netzwerks und Hydrogelbildung führte.^[121]

In weiteren Studien wurden supramolekulare Anordnungen zweier verschiedener Polymere mit mehreren elek-

tronenreichen oder elektronenarmen Chromophoreinheiten beschrieben. Iverson und Mitarbeiter zeigten,^[122] dass multivalente interchenare D-A-Wechselwirkungen zwischen wasserlöslichen Polymeren mit NDI- und DAN-Seitenketten zu einer Netzwerkstruktur aufgrund von CT-Wechselwirkungen führen können (Abbildung 16), wodurch eine violette viskose Flüssigkeit gebildet wurde. Konzeptionell ähnliche Methoden mit unterschiedlichen Polymergerüsten beschrieben auch Weck und Mitarbeiter^[123] sowie Wilson und Mitarbeiter^[124] für organische Lösungsmittel.

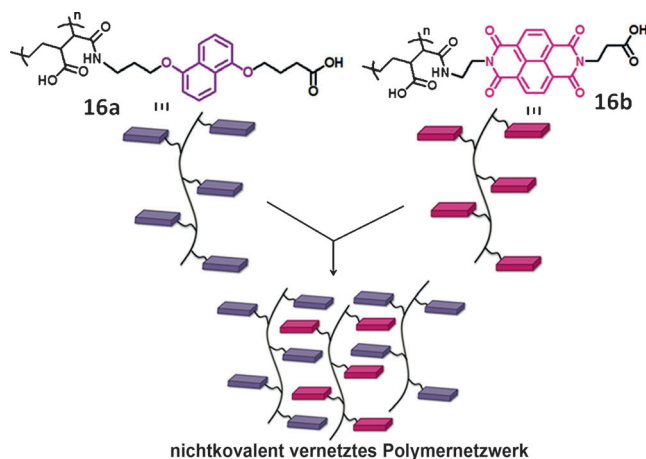


Abbildung 16. CT-vermittelte Netzwerkbildung von Polymeren mit Donor- und Akzeptoreinheiten.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Systeme zeigen entweder intrachenare Faltung oder interchenare Vernetzung aufgrund von CT-Wechselwirkungen. Colquhoun und Mitarbeiter untersuchten ein etwas anderes System, das beide Merkmale in sich vereinte. Ihre supramolekulare Anordnung aus einem Pinzettenmolekül, das zwei Bisamid-funktionalisierte Pyren-Donoren enthielt, und einem Pyromellitimid-Akzeptor zeigte aufgrund gleichzeitig auftretender Wasserstoffbrücken und CT-Wechselwirkungen eine hohe Bindungsaffinität (Abbildung 17).^[125] Die Untersuchungen offenbarten eine erhöhte Bindungsstärke des Pinzettenmoleküls mit Biphenylendisulfon-funktionalisiertem Pyromellitimid infolge der zusätzlichen π -Stapelwechselwirkungen in den assemblierten Systemen.

Diese Strategie wurde später auf makromolekulare Systeme ausgedehnt, in denen spezifische komplementäre D-A-Bindungsmotive ein Ablesen der Sequenz hochmolekularer Polymere^[126] im Nah- und Fernbereich unterstützen könnten.^[127,128] Die Wechselwirkungen der alternierenden Pyren-NDI-Stapelung wurde genutzt, um die supramolekulare Vernetzung eines gefalteten Polymers zu demonstrieren. Das System besteht aus einem Polyamidgerüst mit Pyrenguppen an beiden Enden, während die Faltung des anderen Polymers durch intrachenare π -Stapelwechselwirkungen zwischen den NDI-Einheiten erreicht wird.^[129] Ein Blend dieser beiden Polymere hat hervorragende mechanische Eigenschaften, die auf die supramolekulare Vernetzung durch D-A-CT-Wechselwirkungen zurückzuführen sind (Abbildung 18), sowie

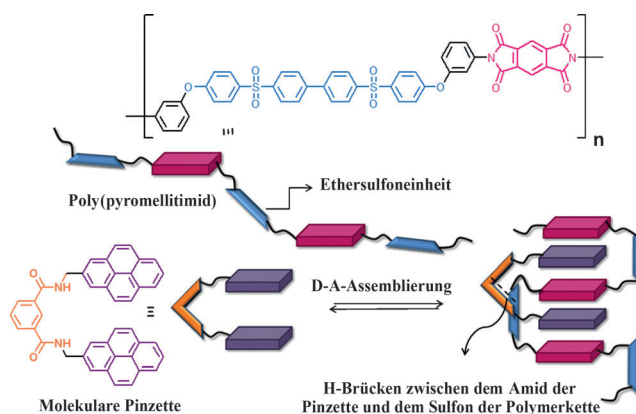


Abbildung 17. Assemblierung eines Donor-Pinzettenmoleküls und eines Akzeptor-Polymers durch CT-Wechselwirkungen.

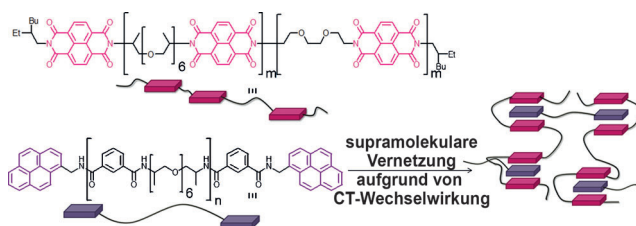


Abbildung 18. Supramolekulare Vernetzung durch D-A-Wechselwirkungen.

Selbstheilungseigenschaften aufgrund des nichtkovalenten Charakters der Vernetzung.

Colquhoun und Mitarbeiter untersuchten außerdem die mechanischen Eigenschaften von Blends aus dem gleichen gefalteten NDI-Polymer und ähnlichen telechelen Polyamiden mit einem pyrenhaltigen Pinzettenmolekül als Endgruppe.^[130] Im Vergleich zu den vorigen Systemen wurden deutlich bessere mechanische Eigenschaften der Blends aufgrund der stärkeren Bindung zwischen NDI und dem Pyren-Pinzettenmolekül festgestellt.

In einem erst kürzlich veröffentlichten Bericht zeigten Sada und Mitarbeiter, dass die untere kritische Lösungstemperatur (LCST) eines Polymers mit Donor-Seitenketten (Pyren) in organischen Lösungsmitteln durch CT-Wechselwirkungen gezielt eingestellt werden kann (Abbildung 19).^[131] In einem Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan ist das Polymer **19a** wegen des Vorliegens der starren aromatischen Einheiten für sich allein nicht löslich. In Gegenwart eines Akzeptors (**19b-d**), der mit verzweigten Alkylketten derivatisiert ist, wird jedoch der gebildete CT-Komplex löslich. Bei Temperaturerhöhung führt der Abbau des D-A-Komplexes folglich zur makroskopischen Ausfällung des Polymers, diese Temperatur gilt als die LCST. Da dieses Phänomen von der CT-Komplexierung abhängt, kann die Temperatur, bei welcher der Komplex abgebaut wird, und somit die LCST durch Veränderung der Struktur und Konzentration der Akzeptoreinheiten genau abgestimmt werden. Bemerkenswert ist, dass man LCST-Verhalten gewöhnlich bei wasserlöslichen Polymeren beobachtet, wo es durch die Wasserstoffbrücken zwischen einer speziellen funktionellen

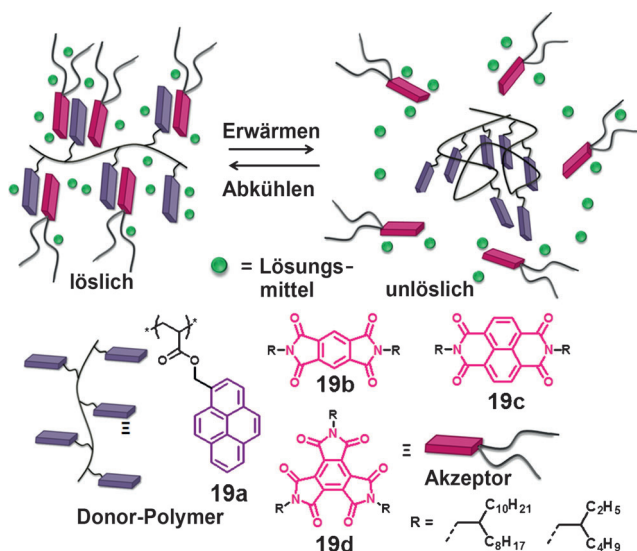


Abbildung 19. Oben: gezielte Steuerung eines Polymerphasenübergangs durch D-A-CT-Wechselwirkungen. Unten: Struktur des donorhaltigen Polymers und verschiedener Akzeptoren.

Gruppe des Polymers und Wasser bestimmt wird. In dieser Hinsicht ist das vorliegende Beispiel konzeptionell neu, weil es auf der Solubilisierung eines ansonsten unlöslichen Polymers in einem vorgegebenen Medium durch nichtkovalente Komplexierung mit einem kleinen Molekül, das die solubilisierende Gruppe trägt, beruht.

Alternierende D-A-Stapelwechselwirkungen wurden auch genutzt, um supramolekulare Polymere in Lösung zu erzeugen. Martín und Mitarbeiter demonstrierten die durch CT-Wechselwirkungen bewirkte supramolekulare Polymerisation eines AB-Monomers, das aus einem C_{60} -Akzeptor und einem Bis(exTTF)-Donor aufgebaut war (Abbildung 20 A).^[132]

Sessler und Mitarbeiter zeigten, dass CT-Wechselwirkungen die supramolekulare Polymerisation von A2- und B2-Monomeren (Abbildung 20 B) mit TTF-Donoren (**20b–d**) und Calyx[4]pyrrol-verankerten Dinitrophenyl(DNP)-Akzeptoren (**20e**) vermitteln.^[133] Bei **20e** wurden sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer (hinsichtlich der Positionierung der DNP-Einheiten) untersucht. Die Aggregation verschiedener Kombinationen dieser Monomere in $CHCl_3$ wurde ausführlich studiert, und es wurde gefunden, dass die supramolekulare Polymerisation von **20c** und **20e** (*trans*-Isomer) mit einem K -Wert von $7.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ und einem mittleren Polymerisationsgrad (N) von etwa 90 ($c = 20 \text{ mM}$) am effektivsten war. Als Ursache wurde die kombinierte Wirkung der TTF-DNP-CT-Wechselwirkungen und der Wasserstoffbrücke zwischen der Pyrrol-NH-Gruppe und der Nitrogruppe identifiziert. Die Autoren demonstrierten außerdem chemoresponsive Eigenschaften der Polymere in Gegenwart des Chloridions oder eines stärkeren Akzeptors wie Trinitrobenzol.

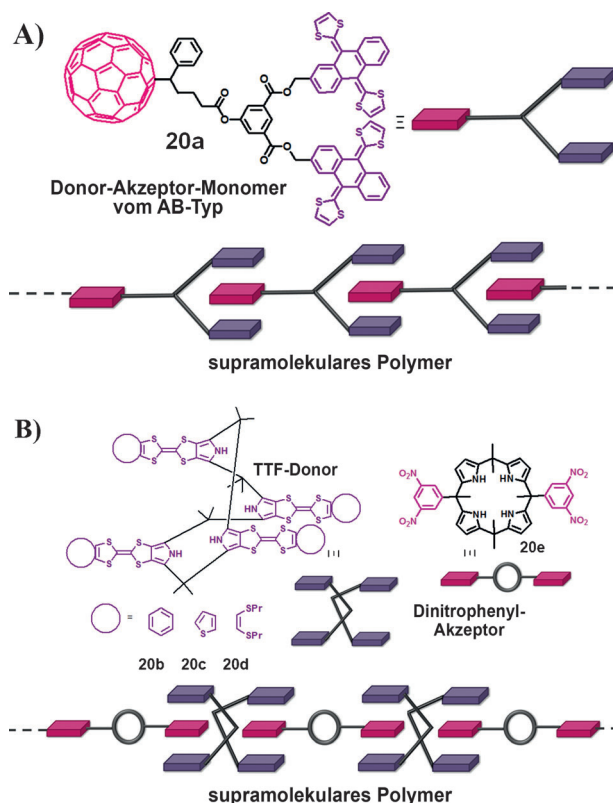


Abbildung 20. Durch D-A-Wechselwirkungen erzeugte supramolekulare Polymere.

6. Flüssigkristalline D-A-Materialien

Die Bildung alternierender D-A-Stapel wurde als ein Ansatz für die Erzeugung von thermotropen flüssigkristallinen Materialien (LC-Materialien) genutzt.^[134] Ringsdorf und Mitarbeiter demonstrierten die durch CT-Komplexierung vermittelte Induktion von LC-Phasen in sonst amorphen Haupt- und Seitenkettenpolymeren mit Triphenylen-Donoren in Gegenwart aromatischer Akzeptoren wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-ylidenmalondinitril (TNF-CN) (Abbildung 21 A).^[135] Die Haupt- und Seitenkettenpolymere weisen in Gegenwart von ca. 25 % TNF (**21b**) infolge von CT-Wechselwirkungen nematisch-kolumnare und kolumnare hexagonale Phasen auf. In Gegenwart des stärkeren Akzeptors TNF-CN (**21c**) kann die Klärtemperatur der hexagonalen Phase auf etwa den doppelten Wert im Vergleich zu TNF erhöht werden, was nahelegt, dass durch CT-Wechselwirkungen nicht nur die Induktion der Mesophasen, sondern auch die Modulation des Phasenverhaltens erreichbar ist. Weitere Studien galten der Induktion und Stabilisierung diskotischer Mesophasen, der Umwandlung von nematischen in diskotische Phasen und der Bildung kolumnarer Mesophasen mit elektronenreichen Triphenylen/Alkylpentakis(phenylethynyl)phenylethern durch CT-Wechselwirkungen mit TNF, das entweder außen angelagert oder kovalent mit dem Donor über verschiedene Linker verbunden wurde (**21d**, Abbildung 21 B).^[136–146]

Später zeigten Park, Hamilton und Mitarbeiter, dass C_3 -symmetrisches Mellitintriimid (Abbildung 21 B) zu einer

7. Ausblick

Das Phänomen, dass schwache nichtkovalente Kräfte eine entscheidende Rolle bei der Assemblierung von Biomolekülen spielen, hat Chemiker dazu angeregt, nichtbindende Wechselwirkungen, insbesondere die Wasserstoffbrücke, zum Aufbau abiotischer Systeme zu nutzen. In den letzten 20 Jahren hat sich das Gebiet der supramolekularen Chemie über die Wasserstoffbrückenbindung hinaus erweitert und umfasst nun die Anwendung anderer nichtkovalenter Kräfte wie π -Stapelwechselwirkungen,^[9,10] Metall-Ligand-Koordination^[15,16] und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.^[10] In diesem Kurzaufsatz haben wir die Nützlichkeit der in biologischen Systemen wenig verbreiteten Donor/Akzeptor-Charge-Transfer-Wechselwirkung für die Bildung von supramolekularen Strukturen aufgezeigt. Trotz einer ordentlichen Zahl an Arbeiten sind solche Strukturen noch immer weitaus seltener als wasserstoffverbrückte Systeme, was auf die geringe Assoziationskonstante der meisten CT-Komplexe zurückzuführen sein könnte.^[27] Ein Vorteil dieser D-A-Komplexe ist hingegen ihre leichte Nachweisbarkeit mit einfachen spektroskopischen Methoden und ihre breite Lösungsmitteltoleranz. So wurden CT-Komplexe mit hohen Assoziationskonstanten in einer Reihe von Lösungsmitteln wie TCE,^[80] CH₂Cl₂,^[52] CHCl₃,^[133] CHCl₃/MeOH,^[110] CH₃CN^[59] und auch in protischen Lösungsmitteln wie MeOH/H₂O^[62] und H₂O^[62] beschrieben. Für zukünftige Anwendungen wird entscheidend sein, inwieweit die Bindungsstärke der komplementären Donor- und Akzeptor-Bausteine gesteigert werden kann. Selbst nach Einbeziehung zusätzlicher nichtbindender Kräfte zur Stabilisierung des D-A-Komplexes gibt es derzeit kaum Beispiele hoher Assoziationskonstanten (im Bereich von 10³–10⁴ M⁻¹) für CT-Komplexe.^[52,62,80,94,110,133] Obwohl dies ermutigende Werte sind, sind sie immer noch um drei bis vier Zehnerpotenzen kleiner als einige der höchsten *K*-Werte, die für Wasserstoffbrückenbindung,^[24] π -Stapelung^[10] oder Dipolanordnungen^[152] veröffentlicht wurden. Eine Steigerung der Bindungsstärken erfordert indes die Erforschung neuer Materialien. Forschungen in diese Richtung dürften lohnend sein angesichts jüngster Berichte über die Verwendung alternierend gestapelte D-A-Systeme für ferroelektrische Materialien,^[153] Photoleiter^[154] und im ambipolaren Ladungstransport.^[155–159] Für die Zukunft eröffnen CT-Komplexe spannende Möglichkeiten hinsichtlich der Realisierung eleganter Strukturaufbauten mit funktionellen Eigenschaften für die organische Elektronik.

A.D. dankt dem CSIR (Neu-Delhi, Indien) für ein Forschungsstipendium. S.G. dankt dem SERB (Neu-Delhi, Indien) für die großzügige Förderung (Projekt: SR/S1/OC-18/2012).

Eingegangen am 3. September 2013,
veränderte Fassung am 18. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 21. Januar 2014

Übersetzt von Dr. Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley, New York, **1995**, S. 139–198.
- [2] *Supramolecular Dye Chemistry, Topics in Current Chemistry*, Band 258 (Hrsg.: F. Würthner), Springer, Berlin, **2005**.
- [3] R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3657.
- [4] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- [5] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4237.
- [6] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 644.
- [7] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bauerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.
- [8] M. R. Rao, S.-S. Sun, *Langmuir* **2013**, *29*, 15146.
- [9] F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- [10] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564.
- [11] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687.
- [12] F. Huang, O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5879.
- [13] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [14] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [15] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734.
- [16] J. Zhang, C.-Y. Su, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1373.
- [17] J.-H. Ryu, D.-J. Hong, M. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 1043.
- [18] C. A. E. Hauser, S. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2780.
- [19] L. Maggini, D. Bonifazi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 211.
- [20] B. Rybtchinski, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6791.
- [21] J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1379.
- [22] K. P. Milroy, M. H. Sonntag, L. Brunsveld, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10786.
- [23] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382.
- [24] R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2003**, 5.
- [25] G. Cooke, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 275.
- [26] D. G. Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 310.
- [27] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complex*, Academic Press, London, **1969**.
- [28] R. S. Mulliken, W. B. Person, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1962**, *13*, 107.
- [29] S. Shifrin, *Biochim. Biophys. Acta Spec. Sect. Enzymol. Subj.* **1964**, *81*, 205.
- [30] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 587.
- [31] P. Batail, S. J. LaPlaca, J. J. Mayerle, J. B. Torrance, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 951.
- [32] G. Saito, H. Sasaki, T. Aoki, Y. Yoshida, A. Otsuka, H. Yamochi O. O. Drozdova, K. Yakushi, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1640.
- [33] S. Horiuchi, T. Hasegawa, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 051016.
- [34] H. Kuroda, I. Ikemoto, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 547.
- [35] K. Tahara, T. Fujita, M. Sonoda, M. Shiro, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14339.
- [36] R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5347.
- [37] J. Liefbrig, O. Jeannin, T. Guizouarn, P. A. -Senzier, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4248.
- [38] T. Murata, Y. Morita, Y. Yakiyama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasugi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10837.
- [39] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urry, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651.
- [40] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.

- [41] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893.
- [42] K. K. Kartha, R. D. Mukhopadhyay, A. Ajayaghosh, *Chimia* **2013**, *67*, 51.
- [43] S. S. Babu, S. Prasanthkumar, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1766.
- [44] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [45] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405.
- [46] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795.
- [47] X. Ma, H. Tian, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 70.
- [48] S. F. M. van Dongen, S. Cantekin, J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 99.
- [49] Y. H. Ko, E. Kim, I. Hwang, K. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 1305.
- [50] M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153.
- [51] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [52] L. M. Klivansky, D. Hanifi, G. Koshkakaryan, D. R. Holycross, E. K. Gorski, Q. Wu, M. Chai, Y. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2009.
- [53] J.-Y. Wang, J. Yan, L. Ding, Y. Ma, J. Pei, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1746.
- [54] A. J. Zych, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8898.
- [55] K. Medjanik, D. Kutnyakhov, S. A. Nepijko, G. Schönhense, S. Naghavi, V. Alijani, C. Felser, N. Koch, R. Rieger, M. Baumgartend, K. Müllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7184.
- [56] G. Briegleb, *Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe*, Springer, Berlin, **1961**.
- [57] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, J. D. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 607.
- [58] R. Foster, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1075.
- [59] M. B. Nielsen, J. O. Jeppesen, J. Lau, C. Lomholt, D. Damgaard, J. P. Jacobsen, J. Becher, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3559.
- [60] Q.-Z. Zhou, M.-X. Jia, X.-B. Shao, L.-Z. Wu, X.-K. Jiang, Z.-T. Lia, G.-J. Chen, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7117.
- [61] N. S. S. Kumar, M. D. Gujrati, J. N. Wilson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5464.
- [62] M. S. Cubberley, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7560.
- [63] D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 339.
- [64] Z. Chen, B. Fimmela, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845.
- [65] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201.
- [66] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821.
- [67] P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2699.
- [68] L. E. Buerkle, S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6089.
- [69] U. Maitra, P. V. Kumar, N. Chandra, L. J. D'Souza, M. D. Prasanna, A. R. Raju, *Chem. Commun.* **1999**, 595.
- [70] P. Babu, N. M. Sangeetha, P. Vijaykumar, U. Maitra, K. Rissanen, A. R. Raju, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1922.
- [71] R. K. Das, S. Banerjee, G. Raffy, A. D. Guerzo, J.-P. Desvergne, U. Maitra, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7227.
- [72] R. Kandaneli, U. Maitra, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1724.
- [73] B. G. Bag, G. C. Maity, S. K. Dinda, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5457.
- [74] D. Rizkov, J. Gun, O. Lev, R. Sicsic, A. Melman, *Langmuir* **2005**, *21*, 12130.
- [75] C. Wang, D. Zang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17372.
- [76] Y. Liu, N. Zheng, H. Li, B. Yin, *Soft Matter* **2013**, *9*, 5261.
- [77] X. Mei, J. Ouyang, *Langmuir* **2011**, *27*, 10953.
- [78] J. R. Moffat, D. K. Smith, *Chem. Commun.* **2008**, 2248.
- [79] A. Das, M. R. Molla, A. Banerjee, A. Paul, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6061.
- [80] A. Das, M. R. Molla, B. Maity, D. Koley, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9849.
- [81] M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784.
- [82] M. R. Molla, A. Das, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10084.
- [83] D. F. Evans, H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain*, 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [84] R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, X. Zhang, C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 94.
- [85] X. Zhang, C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 94.
- [86] C. Wang, Z. Q. Wang, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 608.
- [87] C. Wang, S. Yin, S. Chen, H. Xu, Z. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9049.
- [88] C. Wang, Y. Guo, Y. Wang, H. Xu, R. Wang, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8962.
- [89] C. Wang, Y. Guo, Z. Wang, X. Zhang, *Langmuir* **2010**, *26*, 14509.
- [90] K. V. Rao, K. Jayaramulu, T. K. Maji, S. J. George, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4314; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4218.
- [91] K. V. Rao, S. J. George, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14286.
- [92] K. Liu, C. Wang, Z. Li, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4952.
- [93] K. Liu, Y. Yao, Y. Liu, C. Wang, Z. Li, X. Zhang, *Langmuir* **2012**, *28*, 10697.
- [94] M. R. Molla, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9860.
- [95] H. T. McMahon, J. L. Gallop, *Nature* **2005**, *438*, 590.
- [96] S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173.
- [97] C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448.
- [98] G. Guichard, I. Huc, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5933.
- [99] D. W. Zhang, X. Zhao, J. L. Hou, Z. T. Li, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5271.
- [100] R. S. Lokey, B. L. Iverson, *Nature* **1995**, *375*, 303.
- [101] J. Q. Nguyen, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2639.
- [102] C. Peebles, R. Piland, B. L. Iverson, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11598.
- [103] V. J. Bradford, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1517.
- [104] G. J. Gabriel, S. Orey, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2637.
- [105] G. J. Gabriel, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15174.
- [106] X. Zhao, M.-X. Jia, X.-K. Jiang, L.-Z. Wu, Z.-T. Li, G.-J. Chen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 270.
- [107] S. Ghosh, S. Ramakrishnan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3264.
- [108] S. Ghosh, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **2005**, *38*, 676.
- [109] S. Ghosh, S. Ramakrishnan, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5441.
- [110] S. De, D. Koley, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3183.
- [111] S. G. Ramkumar, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2307.
- [112] S. De, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8599.
- [113] S. De, S. Ramakrishnan, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 149.
- [114] S. G. Ramkumar, S. Ramakrishnan, *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 187.
- [115] K. Jalani, M. Kumar, S. J. George, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5174.
- [116] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 5033.
- [117] S. R. Turner, C. Auclair, *Macromolecules* **1976**, *9*, 868.
- [118] S. R. Turner, *Macromolecules* **1980**, *13*, 782.
- [119] J. M. R. Parade, V. Percec, *Macromolecules* **1986**, *19*, 55.
- [120] F. Ilhan, M. Gray, K. Blanchette, V. M. Rotello, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6159.
- [121] A. F. M. Kilbinger, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1563.
- [122] J. J. Reczek, B. L. Iverson, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5601.

- [123] J. Romulus, S. Patel, M. Weck, *Macromolecules* **2012**, *45*, 70.
- [124] Lit. [61].
- [125] H. M. Colquhoun, Z. Zhu, D. J. Williams, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4353.
- [126] H. M. Colquhoun, Z. Zhu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5040.
- [127] H. M. Colquhoun, Z. Zhu, C. J. Cardin, Y. Gan, *Chem. Commun.* **2004**, 2650.
- [128] H. M. Colquhoun, Z. Zhu, C. J. Cardin, Y. Gan, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16163.
- [129] S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Commun.* **2009**, 6717.
- [130] S. Burattini, B. W. Greenland, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, H. M. Colquhoun, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 6.
- [131] S. Amemori, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4174.
- [132] G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1094.
- [133] J. S. Parka, K. Y. Yoonb, D. S. Kima, V. M. Lynch, C. W. Bielawskia, K. P. Johnstonb, J. L. Sessler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20913.
- [134] K. Praefcke, D. Singer in *Handbook of Liquid Crystals*, Band 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vills), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 945.
- [135] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914.
- [136] M. Ebert, G. Frick, C. Baher, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 293.
- [137] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141.
- [138] V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Langmuir* **1993**, *9*, 614.
- [139] W. Kranig, C. Boeffel, H. W. Spiess, O. Karathaus, H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 375.
- [140] M. Möller, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 17.
- [141] D. Janietz, K. Praefcke, D. Singer, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 247.
- [142] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 147.
- [143] K. Praefcke, D. Singer, M. Langner, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *215*, 121.
- [144] D. Janietz, *Chem. Commun.* **1996**, 713.
- [145] S. Mahlstedt, D. Janietz, C. Schmidt, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1359.
- [146] S. Mahlstedt, D. Janietz, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Chem. Commun.* **2000**, 1.
- [147] L. Y. Park, D. G. Hamilton, E. A. McGehee, K. A. McMenimen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10586.
- [148] J. J. Reczek, K. R. Villazor, V. Lynch, T. M. Swager, B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7995.
- [149] P. M. Alvey, J. J. Reczek, V. Lynch, B. L. Iverson, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7682.
- [150] K. R. Leight, B. E. Esarey, A. E. Murray, J. J. Reczek, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3318.
- [151] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *417*, 384.
- [152] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431.
- [153] A. S. Tayi, A. K. Shveyd, A. C.-H. Sue, J. M. Szarko, B. S. Rolczynski, D. Cao, T. J. Kennedy, A. Sarjeant, C. L. Stern, W. F. Paxton, W. Wu, S. K. Dey, A. C. Fahrenbach, J. R. Guest, H. Mohseni, L. X. Chen, K. L. Wang, J. F. Stoddart, S. I. Stupp, *Nature* **2012**, *488*, 485.
- [154] J. Luo, L. Chen, J.-Y. Wang, T. Lei, L.-Y. Li, J. Pei, Y. Song, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2530.
- [155] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357.
- [156] J. J. Tan, Z. Ma, W. Xu, G. Zhao, H. Geng, C. Di, W. Hu, Z. Shuai, K. Singh, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 558.
- [157] J. Zhang, H. Geng, T. S. Virk, Y. Zhao, J. Tan, C.-a. Di, W. Xu, K. Singh, W. Hu, Z. Shuai, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2603.
- [158] S. K. Park, S. Varghese, J. H. Kim, S.-J. Yoon, O. K. Kwon, B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4757.
- [159] A. A. Sagade, K. V. Rao, S. J. George, A. Datta, G. U. Kulkarni, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5847.