

- [16] Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158, zit. Lit.
 [17] J. B. Jones, J. Petersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2889.
 [18] M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 267.
 [19] Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit Programmen ausgeführt, die beschrieben sind in: C. van Wüllen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 8, zit. Lit.; Triple-Zeta-artige Basissätze wurden für die leichten Atome H bis Cl verwendet und quasirelativistische, effektive Rumpfpotentiale für die Zr-Atome, zusammen mit einer 8s7p6d-Valenzbasis, die zu 6s5p4d kontrahiert wurde.
 [20] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

Fluoreszenzuntersuchungen einzelner Dendrimermoleküle mit mehreren Chromophoren**

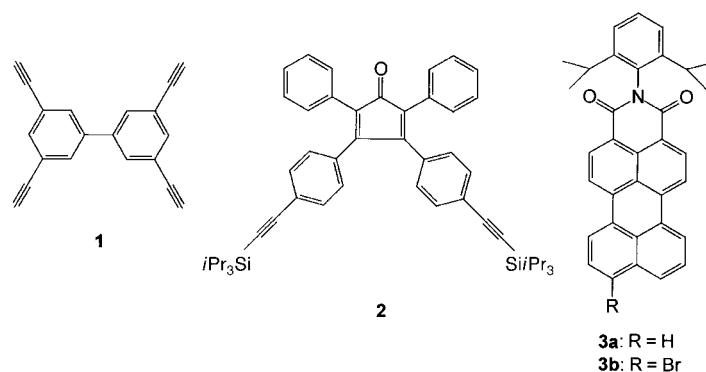
Thomas Gensch, Johan Hofkens, Andreas Herrmann, Kenji Tsuda, Wendy Verheijen, Tom Vosch, Thomas Christ, Thomas Basché, Klaus Müllen* und Frans C. De Schryver*

Im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten in den Gruppen von Moerner und Orrit^[1] wurden auf dem Gebiet der hochauflösenden Einzelmolekülspektroskopie (SMS = single molecule spectroscopy) bei tiefen Temperaturen zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.^[2] Auch bei Raumtemperatur wurden mit Methoden der optischen Mikroskopie Einzelmoleküle, die in dünnen Polymerfilmen und Gelen sowie auf Glassubstraten immobilisiert waren, untersucht.^[3, 4] Auch mit der SMS von Molekülen in Lösung hat man sich intensiv befaßt, und sie entwickelt sich derzeit zu einem neuen Werkzeug der Analytischen Chemie.^[5]

In den meisten SMS-Studien wurde das Fluoreszenzverhalten von Einzelmolekülen untersucht. Dabei wurden häufig abrupte Sprünge der Fluoreszenzintensität beobachtet, was als An-Aus-Verhalten des Einzelmoleküls bezeichnet wird. Dagegen fällt die Fluoreszenzintensität bei Messungen an Viel-molekülsystemen exponentiell mit der Bestrahlungsdauer ab, da Photobleichprozesse auftreten. Wir beschreiben hier die Unterschiede, die bei der SMS eines einzelnen Chromo-

phors und eines Mehrchromophorsystems auftreten, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Übergang vom typischen An-Aus-Verhalten eines Einzelmoleküls zum Verhalten eines Chromophorenensembles liegt. In diesem Mehrchromophorsystem müssen die Chromophore definierte Abstände voneinander haben, ohne daß dazu chemische Bindungen zwischen ihnen nötig sind. Ein Weg zu einem derartigen System ist die Synthese entsprechend substituierter Dendrimere.

Kürzlich haben wir eine neue Klasse von Dendrimern und hyperververzweigten Polyphenylenen vorgestellt, die aus Penta- oder Hexaphenylbenzoleinheiten mit stark verdrehten Phenylsubstituenten bestehen.^[6, 7] Diese Dendrimere werden durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen aufgebaut. Als Kerne dienen dabei Ethinyl-substituierte aromatische Verbindungen, wie 3,3',5,5'-Tetraethinylbiphenyl **1**, und als Verzweigungsreagens des A₂B-Typs wird das Cyclopentadienonderivat **2** eingesetzt. Dem schrittweisen Aufbau der einzelnen Generationen liegt folgender Mechanismus zugrunde: Bei der Reaktion von **1** mit **2** fungiert dieses ausschließlich als Dien, da die Ethinylfunktionen durch Triisopropylsilylgruppen sterisch abgeschirmt sind. Durch Abspaltung der Silylgruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid läßt sich der Dienophilcharakter von **2** aktivieren. Die letzte Diels-Alder-Reaktion kann dazu dienen, funktionelle



Gruppen in die Dendrimerperipherie einzuführen. Während das Polyphenylengerüst selbst nicht im sichtbaren Bereich absorbiert, kann eine definierte Anzahl von Farbstoffmolekülen in der Peripherie plaziert werden, was einzigartige Nanoemitter liefert. Wegen der hohen Photostabilität, der Absorptionswellenlänge (um 500 nm), des hohen Extinktionskoeffizienten und der hohen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_F = 0.90$) wurde das Perylendicarbonsäureimid **3a** als Chromophor gewählt. Dessen Bromderivat **3b** wurde mit **4** in einer Suzuki-Reaktion^[8] gekuppelt. Das entstandene Diphenylacetylen **5** wurde über das α -Diketon **6** in das funktionalisierte Cyclopentadienon **7** umgewandelt (Schema 1).

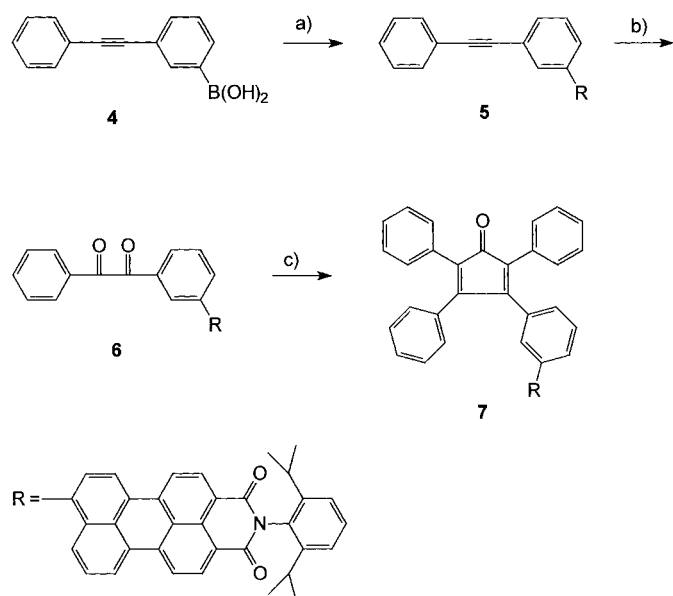
Durch die Diels-Alder-Reaktion von **7** mit dem Kern **1** wurde die erste Generation des Polyphenylendendrimers mit vier Fluorophoren erhalten, über das an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Diels-Alder-Reaktion von **7** mit dem Dendrimer **8** ergab das höhere Homologe **9**, das die zweite Generation mit acht kovalent in der Peripherie gebundenen Fluorophoren darstellt (Schema 2). Wegen der beiden regiochemisch unterschiedlichen Angriffsmöglichkeiten des unsymmetrischen Cyclopentadienons **7** können Isomere von **9** entstehen, was jedoch nicht dessen hier beschrie-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, A. Herrmann
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
 Fax: (+49) 6131-379350
 E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Prof. Dr. F. C. De Schryver, T. Gensch, J. Hofkens, K. Tsuda,
 W. Verheijen, T. Vosch
 Department of Chemistry
 Katholieke Universiteit Leuven
 Celestijnenlaan 200F, B-3001 Heverlee (Belgien)
 Fax: (+32) 16-327989
 E-mail: frans.deschryver@chem.kuleuven.ac.be

T. Christ, T. Basché
 Fakultät für Chemie der Universität
 Welderweg 11, D-55099 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der FWO, dem flämischen Ministerium für Bildung (GOA/1/96), der Europäischen Union (TMR-Projekte „Sisotomas“ und „Marie Curie“), der Volkswagen-Stiftung und der DWTC (Belgien; IUAP-IV-11) gefördert. J.H. dankt der FWO für ein Graduiertenstipendium.

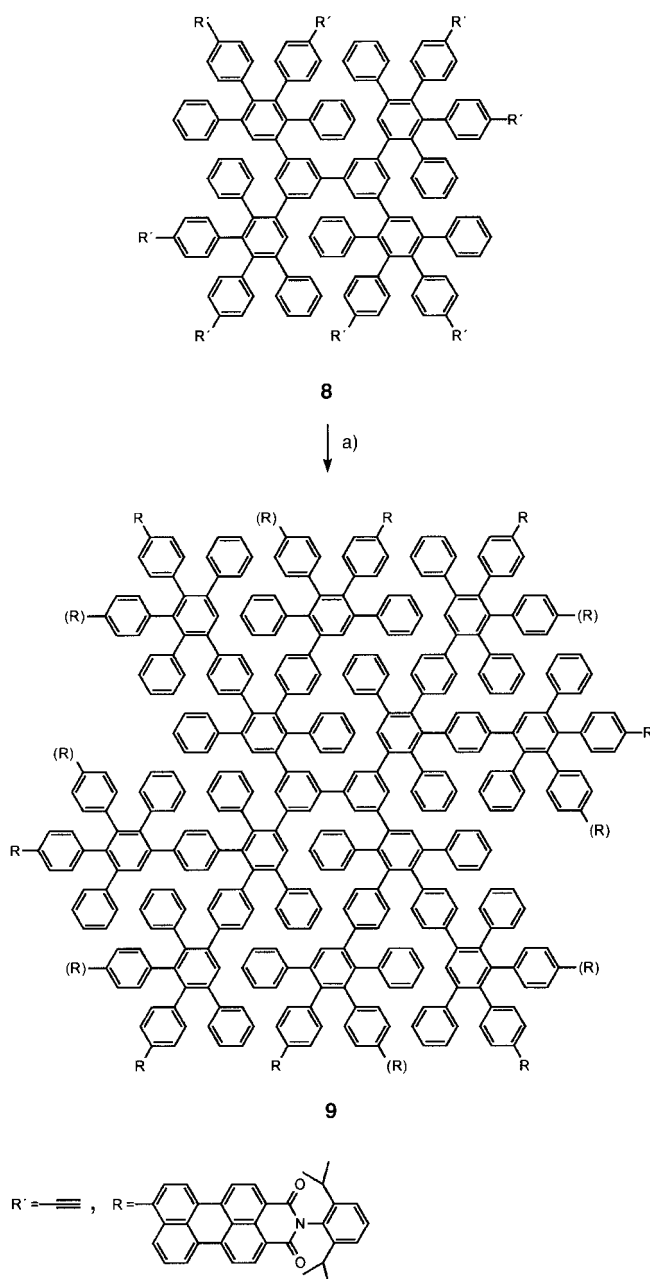


Schema 1. a) **3b**, 5 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Toluol, 2 M K_2CO_3 , Ethanol, 120°C , 12 h, 72 %; b) I_2 , DMSO, 150°C , 12 h, 85 %; c) Diphenylaceton, 0.8 M *n*-Tetrabutylammoniumhydroxid, Toluol, 90°C , 1 h, 68 %.

bene photophysikalische Charakterisierung beeinflusst, da nur photophysikalische Untersuchungen in Lösung zu Vielmolekülmittelwerten führen werden. Die Strukturdefektfreiheit von **9** wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie bewiesen. Als Modellverbindung für **9** stellten wir das Hexaphenylbenzol **10** mit nur einem Perylendicarbonsäureimidchromophor her (Schema 3).^[9]

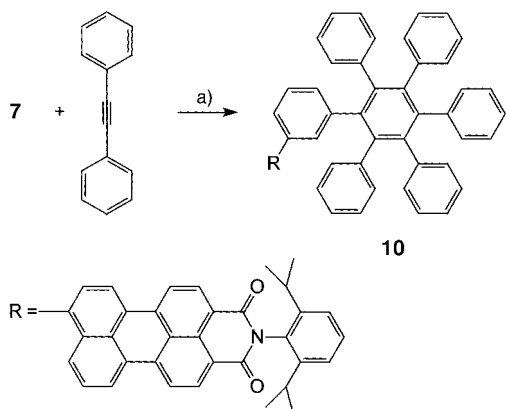
Anhand der durch SMS erhaltenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **10** und **9** kann das Fluoreszenzverhalten eines einzelnen Chromophors mit dem von acht Chromophoren in einem Einzelmolekül verglichen werden (Abbildung 1). Das Absorptionsspektrum von **9** ist an der roten Kante leicht verbreitert (Halbhöhenbreite = 3100 cm^{-1} für **10** und 3300 cm^{-1} für **9**) und weist im Bereich von 515 nm weniger Feinstruktur auf. Auch die Fluoreszenzeigenschaften von **9** weichen signifikant von denen von **10** ab. Das Spektrum von **9** ist weniger strukturiert, die Quantenausbeute ist geringer, und die Fluoreszenz fällt multiexponentiell ab, wobei die Abklingzeit als Hauptkomponente die von **10** und dazu noch mindestens zwei weitere Komponenten enthält (Tabelle 1). Die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren von **9** und **10** weisen auf Wechselwirkungen der acht Chromophore von **9** schon im Grundzustand hin. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit über das dynamische Verhalten von **9** und **10** in Lösung wurden einige Prozesse für **9** nachgewiesen, die bei **10** nicht auftraten. Diese Prozesse, mit charakteristischen Zeiten von einigen Picosekunden bis zu Nanosekunden, wurden Anregungstransferprozessen zwischen zwei oder mehreren der acht Chromophore und Wechselwirkungen im angeregten Zustand zugeordnet.^[10]

Die Aufnahmen von **10** und **9** in einem aus verdünnten Lösungen hergestellten Polyvinylbutyral (PVB)-Film, erhalten mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop, zeigen auf einer Fläche von $5 \times 5\text{ }\mu\text{m}$ typischerweise 10 bis 25 helle Punkte, die Einzelmolekülen von **10** bzw. **9** zugeordnet werden können. Die Aufnahmen von **9** weisen gegenüber

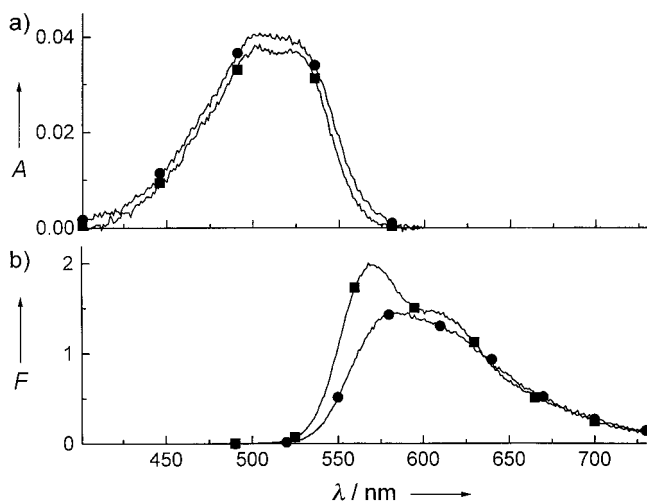


Schema 2. a) 12 Äquiv. **7**, Diphenylether, Tetraethylenglycol, 195°C , 82 %. (R) = alternative Positionen der Substituenten R.

denen von **10**, in denen fast ausschließlich einheitliche Punkte erscheinen, die drei- bis vierfache Intensität und ein dynamisches An-Aus-Verhalten („Blinken“) auf (Abbildung 2, Tabelle 1). Die Fluoreszenzzeitspuren, d. h. die Fluoreszenzintensität eines Einzelmoleküls als Funktion der Zeit, wurden dadurch erhalten, daß man den Anregungsstrahl auf einen fluoreszierenden Punkt in den Einzelmolekülaufnahmen positionierte. Auf diese Weise wurden von **10** 81 und von **9** 74 Einzelmoleküle untersucht. Typische Zeitspuren wurden sowohl visuell als auch durch Annäherung mittels Histogrammen untersucht (Abbildung 3). Obwohl sowohl für **10** als auch für **9** An-Aus-Verhalten sowie Sprünge zwischen verschiedenen Fluoreszenzintensitätsniveaus nachgewiesen werden, unterscheiden sich deren Verhalten doch sehr. Die Zeitspuren der Einzelmoleküle **9** weisen mehr Niveaus, mehr

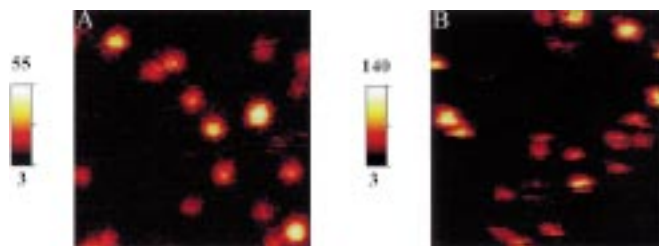
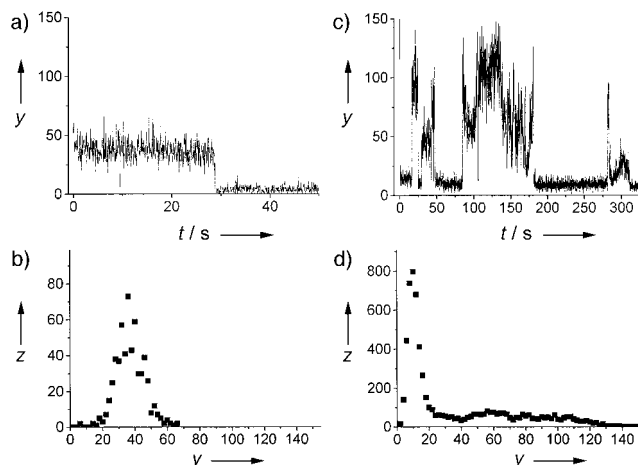


Schema 3. a) Diphenylether, 260 °C, 85 %.

Abbildung 1. Absorptions- (a) und Fluoreszenzspektren (b, Anregung bei 508 nm) von **10** (■) und **9** (●) in Chloroform.Tabelle 1. Fluoreszenzeigenschaften von **10** und **9** in Lösung und als Einzelmoleküle.

Verbindung	Φ_F	τ_F [ns] ^[a]	$N_{\text{Einzelmolekül}}$	$t_{\text{Lebensdauer}}$ [s] ^[b]	n [s ⁻¹] ^[b, d]	ϵ [mol ⁻¹ cm ⁻¹] ^[c]
10	0.80	4.2 (100 %)	81	70	1200	35 000
9	0.65	0.25 (25 %) 4.2 (60 %) 7.5 (15 %)	74	250	3500	240 000

[a] Gemessen bei 570 nm, $\chi^2 < 1.1$; in Klammern ist die normierte relative Amplitude angegeben. [b] Mittelwert für alle $N_{\text{Einzelmolekül}}$. [c] Gemessen bei 495 nm. [d] Maximale Zählrate.

Abbildung 2. Konfokale Fluoreszenzaufnahmen (5 × 5 μm, Skala in Zähler pro 10 ms; $\lambda_{\text{Anregung}} = 543.5$ nm, linear polarisiertes Licht, $P = 200$ W cm⁻², 10 ms Zählzeit pro Pixel) von Einzelmolekülen **10** (A) und **9** (B) in einem PVB-Film.Abbildung 3. Fluoreszenzintensität y (50 ms Zählzeit) von a) **10** und c) **9** sowie Histogramme (z = Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten Zählrate) der Zeitspuren von b) **10** und d) **9**.

Sprünge und eine längere Lebensdauer auf als die der Moleküle **10** (siehe Tabelle 1 und Abbildung 3). Wenn die acht Chromophore in **9** unabhängig voneinander absorbieren und emittieren würden, sollten hauptsächlich Sprünge zwischen benachbarten Intensitätsniveaus auftreten. Man beobachtet jedoch Sprünge von hoher zu niedriger Fluoreszenzintensität (eingeschlossen das Null-Niveau) und umgekehrt. Dies deutet auf starke elektronische Wechselwirkungen zwischen mehreren Perylen-carbonsäureimidchromophoren innerhalb eines einzelnen Dendrimermoleküls hin und stützt die Folgerungen, die aus Vielmolekülmessungen in Lösung gezogen wurden.^[10]

Die unterschiedlichen Fluoreszenzniveaus können von folgenden Prozessen herrühren: rotatorische und spektrale Diffusion, elektronische Kopplung oder Entkopplung der einzelnen Chromophore (nur bei **9**), Veränderung der Population von (verglichen mit der Zählzeit von 10 bis 50 ms) kurzlebigen Aus-Zuständen wie dem Triplettzustand oder reversible photochemische Reaktionen. Die spektralen Sprünge beeinflussen sehr wahrscheinlich die Dynamik des Fluoreszenzsignals, da die Anregung an der roten Kante des Absorptionsspektrums von **10** und **9** erfolgt. Zur detaillierteren Untersuchung wurde deshalb ein Satz Spektren der Einzelmoleküle (jeweils 30 für beide Verbindungen) aufgenommen (Abbildung 4). Beim Vergleich der Spektren wird zum einen die kürzere Lebenszeit der Anregung bei **10** deutlich, zum anderen zeigen die meisten Spektren von **10** eine einheitliche spektrale Form mit einer Schwingungsfeinstruktur ähnlich der in den Lösungsspektren und nur kleinen Verschiebungen des Emissionsmaximums, während die Spektren von **9** sehr verschieden sind; sowohl Spektren mit breiter, unstrukturierter Bandenform, vergleichbar den Spektren von **9** in Lösung, als auch Spektren mit einer Schwingungsfeinstruktur, die der von **10** in Lösung ähnelt, kommen vor. Zudem treten sehr unterschiedliche Fluoreszenzmaxima auf (zwischen 560 und 595 nm).

Solche Veränderungen im Spektrum sowie die spektralen Verschiebungen der Maxima während der Lebensdauer eines Moleküls zu beobachten ist äußerst ungewöhnlich. Das

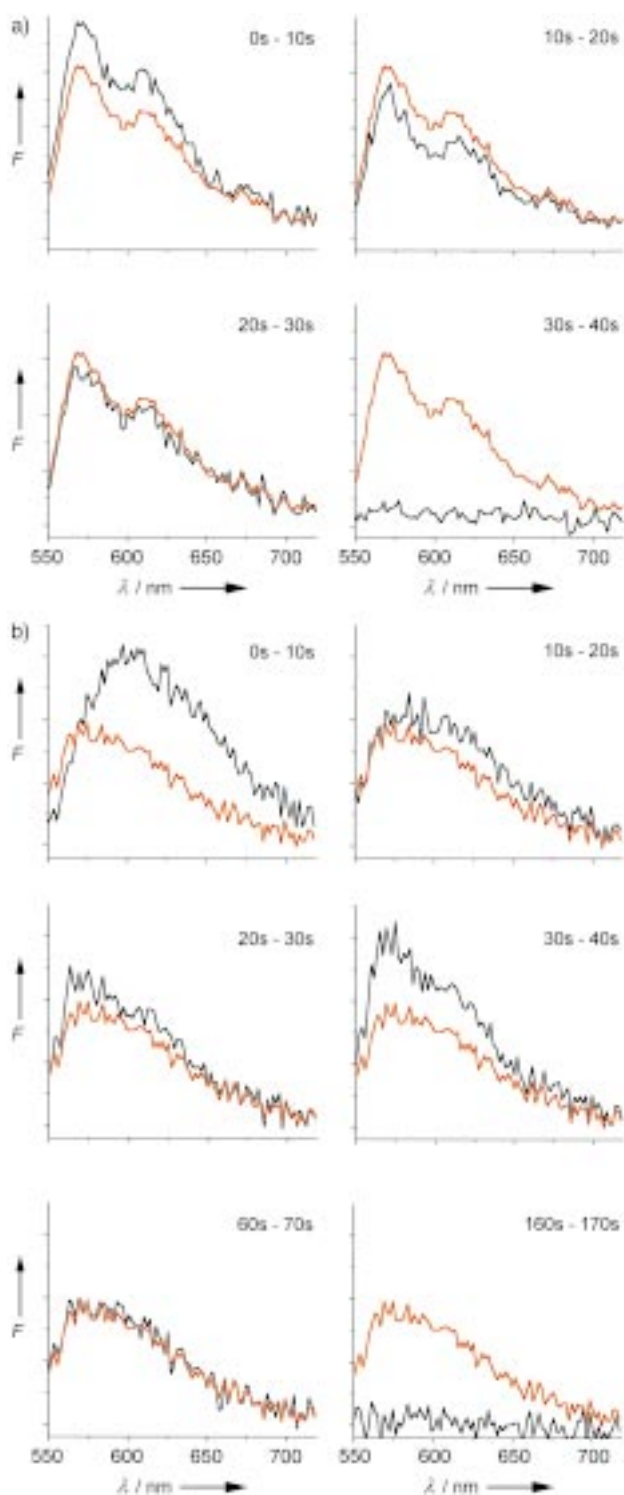


Abbildung 4. Zu unterschiedlichen Zeiten nach der Anregung aufgenommene Fluoreszenzspektren (10 s Integrationszeit) eines Einzelmoleküls von a) **10** und b) **9**. Das gemittelte Fluoreszenzspektrum, integriert über die Zeit, in der das Einzelmolekül untersucht wurde, ist rot eingezeichnet.

Molekül **9** in Abbildung 4b liefert zu Beginn der Messung eine breite, unstrukturierte, rotverschobene Bande, die in den nächsten 40 s eine starke Blauverschiebung erfährt und zugleich eine Schwingungsfinestruktur entwickelt. Nach weiteren 30 s hat sich eine breite spektrale Bande entwickelt, deren Maximum gegenüber dem im Anfangsspektrum blauverschoben ist. Während der nächsten 90 s treten nur geringe

spektrale Veränderungen mit kleinen Intensitätsschwankungen auf; nach 160 s entsteht in einer irreversiblen Photoreaktion ein nicht emittierendes Photoprodukt von **9**. Ein Grund hierfür kann entweder die geringe Fluoreszenzquantenausbeute oder eine starke Verschiebung des Absorptionsmaximums des Photoprodukts sein, die eine Anregung bei 543 nm unmöglich macht. Die Tatsache, daß die Fluoreszenzspektren einzelner Dendrimere von **9** denen von **10** ähneln, kann durch das Wegfallen von elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren innerhalb des Dendrimers erklärt werden. Dieser Prozeß kann statisch sein, wie in **10**, das nur strukturierte Spektren liefert, oder dynamisch wie in **9**, bei dem die Fluoreszenz zwischen zwei spektralen Formen wechselt. Anhand dieser Serie von Fluoreszenzspektren konnte zumindest teilweise die größere Dynamik der Intensität des Fluoreszenzsignals von **9** gegenüber **10** erklärt werden.

Zur Zeit werden neben **10** und **9** weitere Generationen dieses Dendrimertyps und ähnliche dendritische Mehrchromophorsysteme in Lösung und als Einzelmoleküle mit Hilfe verschiedenster Methoden der Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie untersucht. Diese Arbeiten eröffnen die Möglichkeit, die Lücke zwischen Einzelmoleküluntersuchungen an Einzelchromophoren^[11] und Untersuchungen von Mehrchromophorsystemen, wie fluoreszierenden Polymeren, Phycoerythrocyanin und lichtammelnden Proteinkomplexen des photosynthetischen Apparats,^[12] zu schließen. Die hier beschriebene Synthesestrategie erlaubt, die Art und Zahl der Chromophore im Molekül sowie deren Wechselwirkungen einfach zu steuern. Somit können maßgeschneiderte Moleküle für SMS-Untersuchungen hergestellt werden.

Experimentelles

Herstellung der PVB-Filme: Lösungen von **10** oder **9** in CHCl_3 (10^{-9} M) wurden mit Polyvinylbutyral in CHCl_3 (3 mg mL^{-1}) gemischt. Diese Gemische wurden durch Schleuderbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U s^{-1} auf einen Glaträger aufgebracht, wobei Filme mit einer Dicke von 10 nm erhalten wurden. Die Gefäße der Proben- und Polymerlösungen sowie die Glaträger wurden zuvor im Ultraschallbad in Aceton, in 10proz. NaOH und in MilliQ-Wasser gereinigt.

Die Absorptionsspektren wurden auf einem Lambda-6 von Perkin-Elmer, die Fluoreszenzspektren auf einem Fluorolog-1680 von SPEX aufgenommen. Der SPT-Apparat zur Bestimmung der zeitaufgelösten Fluoreszenz mit 10 ps Auflösung wurde bereits beschrieben.^[13]

Die Fluoreszenz der Einzelmoleküle wurde mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops (Diaphot 200, Nikon) mit einem Ölimmersionsobjektiv hoher numerischer Apertur ($\text{NA} = 1.4$) gemessen. Weiterhin bestand die Apparatur aus einer Avalanche-Photodiode im Einzelphotonen-Zählmodus (SPCM AQ 151, EG & G) als Detektor und geeigneten Filtern (Notch Plus 543.5, Kaiser Optics). Die Fluoreszenzintensität wurde mit 10 bis 50 ms Zeitzeilen gemessen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einer mit Stickstoff gekühlten, von hinten beleuchteten CCD-Kamera (LN/CCD-512SB, Primatone Instruments), die an einen 150-mm-Polychromator (SpectraPro 150, Acton Research Corporation) gekoppelt war, und 5 oder 10 s Integrationszeit aufgenommen. Die Anregungsquelle war ein grün emittierender He/Ne-Laser (543.5 nm, Melles Griot), dessen kontinuierliche Strahlung mit Hilfe eines Glan-Thompson-Polarisators linear polarisiert war. Die Anregungsleistungsdichte an der Probe betrug zwischen 100 und 500 W cm^{-2} .

Eingegangen am 2. November 1998,
veränderte Fassung am 20. Mai 1999 [Z12741]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3752–3756

Stichwörter: Chromophore • Cycloadditionen • Dendrimere
• Einzelmolekülspektroskopie • Fluoreszenzspektroskopie

- [1] a) W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535–2538; b) M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2716–2719.
- [2] a) U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, A. Renn, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 451–455; b) T. Basché, W. E. Moerner, *Nature* **1992**, 355, 335–337; c) *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Hrsg.: T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] a) T. Hirschfeld, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 2965–2966; b) T. Hirschfeld, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 3135–3139.
- [4] a) N. J. Dovichi, J. C. Martin, J. H. Jett, M. Trkula, R. A. Keller, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 348–354; b) J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus, E. Betzig, *Nature* **1994**, 369, 40–42; c) T. Schmidt, G. J. Schuetz, W. Baumgartner, H. J. Gruber, H. Schindler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17662–17668; d) R. M. Dickson, D. J. Norris, Yih-Ling Tzeng, W. E. Moerner, *Science* **1996**, 274, 966–968; e) X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 598–606; f) S. Nie, R. N. Zare, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, 26, 567–596; g) S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8435–8440.
- [5] a) E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davis, R. A. Keller, S. A. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 553–557; b) M. D. Barnes, K. C. Ng, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2360–2365; c) R. Rigler, U. Mets, J. Widengren, P. Kask, *Eur. Biophys. J.* **1993**, 22, 169–175; d) S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Science* **1994**, 266, 1018–1021; e) P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 607–613; f) C. Zander, K. H. Drexhage, K.-T. Han, J. Wolfrum, M. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 286, 457–465; g) D. Chen, N. J. Dovichi, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 690–696; h) A. Lyon, M. M. Fang, W. E. Haskins, S. Nie, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1743–1748; i) P. C. Simpson, D. Roach, A. T. Woolley, T. Thorsen, R. Johnston, G. F. Sensabaugh, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 2256–2261; j) A. van Orden, N. P. Machara, P. M. Goodwin, R. A. Keller, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1444–1451; k) G. J. Schuetz, W. Trabesinger, T. Schmidt, *Biophys. J.* **1998**, 74, 2223–2226; l) C.-Y. Kung, M. D. Barnes, N. Lerner, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 658–661.
- [6] a) C. Kübel, F. Morgenroth, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207–1211; b) F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349–15366.
- [7] a) F. Morgenroth, M. Wagner, A. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 1139–1140; b) F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U. M. Wiesler, A.-J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon* **1998**, 36, 833–837.
- [8] a) M. Suzuki, S. Sawada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1989**, 22, 1505–1507; b) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513–519; c) Y. Hoshino, N. Miyaura, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3008–3010.
- [9] **10**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 8.56 (d, 3J = 9 Hz, 2H), 8.38 (m, 4H), 7.40 (dd, 3J = 7.8 Hz, 2H), 7.25 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H), 7.10 (dd, 3J = 7.8 Hz, 2H), 6.97–6.76 (m, 32H), 2.65 (m, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, Spin-Echo-Experiment): δ = 163.7 (q; C=O), 145.4 (q), 143.7 (q), 140.9 (q), 140.4 (q), 140.3 (q), 140.2 (q), 139.8 (q), 139.5 (q), 137.7 (q), 137.6 (q), 132.7 (CH), 132.2 (q), 131.8 (CH), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (q), 130.3 (q), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (q), 128.0 (CH), 127.8 (q), 127.7 (q), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 125.0 (CH), 124.8 (CH), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 120.5 (q), 120.4 (q), 120.1 (CH), 119.8 (CH), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); FD-MS (8 kV): m/z = 1011.7, ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{55}\text{NO}_2$: 1013.4. **9**: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ = 8.58–8.41 (br., 32H), 8.37–8.15 (br., 64H), 2.78–2.76 (m, 32H), 1.18 (d, 96H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, Spin-Echo-Experiment): δ = 163.6 (q, C=O), 145.3 (q), 143.2 (q), 141.1 (q), 140.2 (q), 139.6 (q), 138.8 (q), 138.0 (q), 137.7 (q), 137.4 (q), 137.2 (q), 137.0 (q), 132.0 (q), 131.4 (CH), 131.0 (q), 130.1 (q), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 123.8 (CH), 120.2 (q), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); MALDI-TOF-MS: m/z = 8560.2, ber. für $\text{C}_{644}\text{H}_{450}\text{N}_8\text{O}_{16}$: 8556.4. Beide Verbindungen ergeben im Dünnschichtchromatogramm unabhängig vom Eluens jeweils nur einen Fleck.
- [10] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 1–9.
- [11] a) S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2849–2857; b) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3979–3982; c) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, S. Weiss, *IEEE Sel. Top. Quantum Electron.* **1996**, 2, 1115–1128; d) J. K. Trautmann, J. J. Macklin, *Chem. Phys.* **1996**, 205, 221–229; e) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 1–5; f) D. T. Chiu, R. N. Zare, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 335–339; g) C. Zander, M. Sauer, K. H. Drexhage, D.-S. Ko, A. Schulz, J. Wolfrum, L. Brand, C. Eggeling, C. A. Seidel, *Appl. Phys. Lett. B* **1997**, 65, 517–523; h) C. Eggeling, J. R. Fries, L. Brand, R. Guenther, C. A. M. Seidel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 1556–1561.
- [12] a) D. C. Nguyen, R. A. Keller, J. H. Jett, J. C. Martin, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2158–2161; b) K. Peck, L. Stryer, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 4087–4091; c) M. Wu, P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17406–17409; d) D. A. Vanden Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Science* **1997**, 277, 1074–1077; e) M. Bopp, Y. Jia, L. Li, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 10630–10635; f) W.-T. Yip, D. Hu, J. Yu, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, D.-K. Fu, T. A. Swager, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7564–7575; g) L. Ying, X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10399–10409; h) C. Tietz, R. Daum, A. Draebenstedt, J. Schuster, L. Fleury, A. Gruber, J. Wachtrup, C. von Borczykowski, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 164–170; f) A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9363–9366.
- [13] T. Gensch, J. Hofkens, J. van Stam, H. Faes, S. Creutz, K. Tsuda, T. Jérôme, H. Masuhara, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8440–8451.

Templateeffekte bei der Herstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe: Cyclodehydrierung und Planarisierung eines Hexaphenylbenzols an einer Kupferoberfläche**

Klaus Weiss, Gunda Beernink, Florian Dötz, Alexander Birkner, Klaus Müllen und Christof H. Wöll*

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) wie Triphenylen **1a**, Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC, **2a**) und sein höheres Homologes **3** (Schema 1) bilden zwei- und dreidimensionale Überstrukturen, die für das Studium von Ladungsprozessen bedeutsam sind.^[1–4] Die Erzeugung von Adsorbatschichten auf Substratoberflächen, ein zentraler Schritt für die Nutzung solcher Scheibchenmoleküle in der Nanoelektronik, kann durch Aufdampfen im Ultrahochvaku-

[*] Prof. Dr. C. H. Wöll, Dr. K. Weiss, G. Beernink, Dr. A. Birkner
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
Fax: (+49) 234-32-14182
E-mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de
F. Dötz, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55127 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Europäischen Union (TMR-Projekt „SISITOMAS“) gefördert. Wir danken J. Diedrich Brand für hilfreiche Diskussionen.