

Form können einfach hergestellt werden.^[6] Geeignet funktionisierte Scheibenmoleküle (Schema 1) sind nicht nur gute Testsysteme für theoretische Modelle der Eigenschaften von Graphitsegmenten,^[7] sondern sie bilden auch columnare

Flüssigkristalle

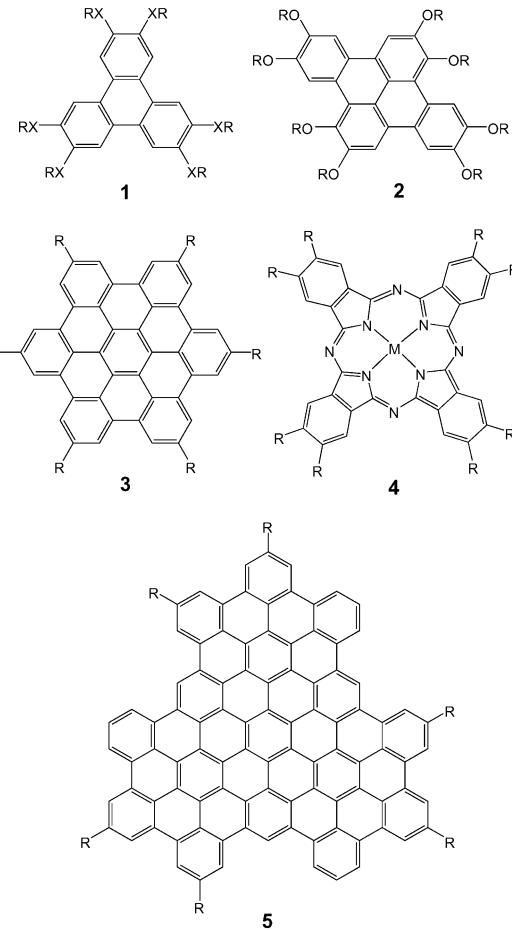


Columnare Flüssigkristalle auf Superphenalen-Basis**

Željko Tomović, Mark D. Watson und Klaus Müllen*

Aus der Lösung verarbeitbare Oligomere sind im Bereich der molekularen Elektronik Alternativen zu Polymeren und organischen Halbleitern aus kristallinen kleinen Molekülen.^[1] Während die niedermolekularen Substanzen einfach durch Sublimation zu reinigen und zu verarbeiten sind, sollte die Verarbeitung der flüssigkristallinen Materialien aus Lösung kostengünstig sein. Weiterhin haben diese Materialien gute Filmbildungseigenschaften, sie können durch Standardtechniken angeordnet werden und regenerieren sich selbst.^[2] Bei linear konjugierten Systemen führen die präzise Steuerung der Regioregularität und die Verwendung definierter Oligomere in einigen Fällen zu außergewöhnlich guten Transistorleistungen, was auf höhere supramolekulare Ordnung zurückgeführt wurde.^[3] Als Alternative können diskrete lösliche planare Ringsysteme mit spezifischen Substitutionsmustern von oligomerer Dimension in Betracht gezogen werden. Die Scheibengröße wurde entweder durch kovalentes Anknüpfen von Einheiten an Phthalocyanine^[4a–d] oder durch nichtkovalentes Anfügen von Scheibensegmenten erweitert.^[4e,f]

Wohldefinierte benzoide polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (BPAKs)^[5] unterschiedlicher Größe und



Schema 1. Molekulare Strukturen ausgewählter diskotischer Flüssigkristalle.

flüssigkristalline Phasen.^[8] Triphenylene **1**, Dibenzopyrene **2**, Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBCs) **3** sowie die Nicht-BPAK-Phthalocyanine **4** sind aufgrund ihrer elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften Kandidaten für Anwendungen in Solarzellen, Feldeffekttransistoren (FETs) und anderen molekularen elektronischen Bauteilen.^[9–12]

Größere Scheiben sollten zu einer höheren Stabilität und Ordnung der Säulen sowie zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger führen.^[13] Kleinere Scheiben tendieren dazu, sich gegen die Stapelachse zu verkippen. Ab einer kritischen Scheibengröße sollten neue Typen von Mesophasen entstehen, in denen die Scheiben graphitähnlich gestapelt sind, um die Orbitalwechselwirkungen zu optimieren. Eine Herausforderung könnte sein, ausgedehntere lösliche Graphituntereinheiten mit definierten Größen, Symmetrien und Substitutionsmustern zu synthetisieren,^[14] um so die Leistung elektronischer Bauteile entscheidend zu steigern. Wir entschieden uns für das Superphenalene **5a**^[15] als BPAK-Kern, einen etwa sechsmal größeren Kern als Triphenylen und

[*] Ž. Tomović, Dr. M. D. Watson, Prof. Dr. K. Müllen

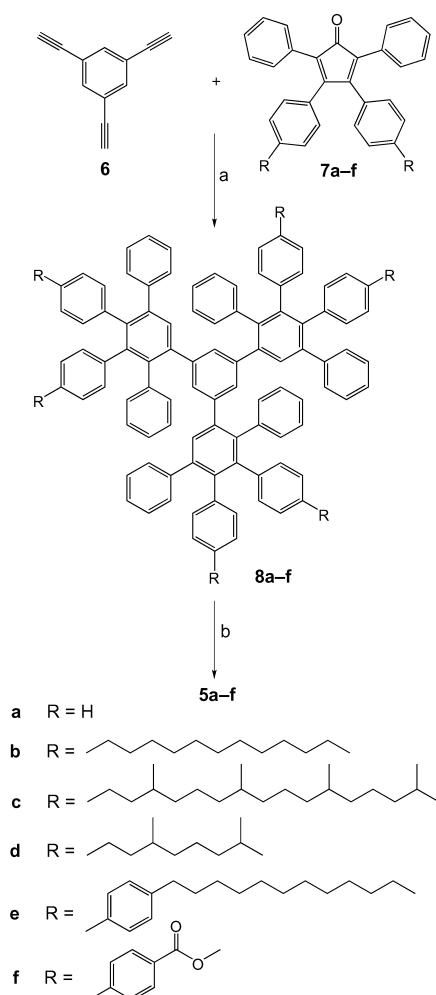
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379100
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch das Zentrum für Multifunktionelle Werkstoffe und Miniaturisierte Funktionseinheiten (BMBF 03N 6500) und die EU-Projekte DISCEL (G5RD-CT-2000-00321) und MAC-MES (GRD2-2000-30242) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

einen fast dreimal größeren als HBC, da dessen Symmetrie (D_{3h}) sowie die leichte regiospezifische (C_3 -symmetrische) Funktionalisierung in der Peripherie zu einer helicalen Phase und zum Auftreten von Chiralität durch die Musterung der Oberfläche führen könnten.^[16] Eine raumeffiziente Fläche-Fläche-Stapelung sollte durch die fast dreieckige Form realisierbar sein, ohne dass es zu Störungen durch nahe den Scheitelpunkten befindliche Seitenketten kommt. Mit 96 Kern-Kohlenstoffatomen (34 verknüpften Benzolringen) liegen diese Materialien zwischen kleinen Molekülen und polymeren elektronischen Bauteilen.

Die einfache Synthese der sechsfach substituierten C_{96} -Scheibenmoleküle **5b-f** (Schema 2), basierend auf dem allgemeinen Syntheseweg zu großen BPAKs, gelingt in zwei Stufen: Die Diels-Alder-Reaktion von kommerziell verfügbarem 1,2,3-Triethinylbenzol (**6**) mit 3.6 Äquiv. der Cyclopentadienon-Derivate **7a-f** in *o*-Xylool bei 170°C (Schema 2) führt nahezu quantitativ zu den Polyphenylenen **8b-f**.^[17] Struktur und Reinheit der in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Verbindungen konnten eindeutig durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt werden.



Schema 2. a) *o*-Xylool, 170°C, 18 h, 97%; b) FeCl_3 , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 , 15 h, ~70%.

Der Schlüsselschritt in der Synthese ist die abschließende oxidative Cyclodehydrierung der Polyphenylen-Vorstufen unter Lewis-sauren Bedingungen.^[18] Die Planarisierung von **8b** gelang in CH_2Cl_2 durch Behandlung mit FeCl_3 (90 Äquiv., d.h. 2.5 Äquiv. je zu entfernendem Wasserstoffatom) in CH_3NO_2 . Längere Reaktionszeiten und ein hoher Überschuss an Oxidationsmittel waren nötig, um nahezu quantitative Umsetzung zu erzielen. Ein tief rotbrauner Feststoff wurde mit Methanol aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt, getrocknet und durch Säulenchromatographie (1. Säule: Wasser/THF; 2. Säule: Toluol) von anorganischen Verunreinigungen und partiell cyclodehydrierten Produkten befreit.^[19] Die geringen Löslichkeiten von **5d** und **5e** haben eine präparative Chromatographie bisher unmöglich gemacht.

Die Verbindungen **5b-f** wurden mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie (siehe Hintergrundinformationen) identifiziert.^[20,21] Obwohl die Cyclodehydrierung eines Hexaphenylbenzols mit den Funktionalitäten von **8f** zum analogen HBC nicht möglich ist, wurde **5f** unter Standardbedingungen erhalten. Das lösliche **5f** ist ein neuartiger funktionalisierter mesogener Baustein, der dank der Estergruppen weitere Möglichkeiten zur chemischen Modifizierung bietet, z.B. durch das Anbringen von Polymerarmen oder zusätzlichen elektronischen Komponenten zur Herstellung columnarer „Koaxialkabel“.^[22]

In den ^1H -NMR-Spektren waren die Signale der Alkylseitenketten-Protonen unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur (bis 170°C) aufgelöst, jedoch nicht die der aromatischen Kern-Protonen. Letzteres ist auf die niedrige Mobilität und die wegen der dynamischen Aggregation vielfältigen lokalen Umgebungen zurückzuführen.^[23] **5b** aggregiert in Lösung so stark, dass mit Gelpermeationschromatographie (THF, Polystyrolstandard) eine bimodale Molekulargewichtsverteilung bis 200 kDa gemessen wird. Verdünnen der Lösung um eine Größenordnung und Erwärmen unmittelbar vor der Messung führten zu einem monomodalen Elutionsprofil mit einem Maximum bei ca. 2 kDa, was eindeutig die dynamische Aggregation belegt.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **5b** in THF (Abbildung 1) zeigt ein breites, unaufgelöstes Profil ($\lambda_{\max} \approx 460$ nm), das gegen 700 nm ausläuft. Die Größe von BPAKs korreliert gut mit ihrer Absorption λ_{\max} ,^[6b] und die Verbin-

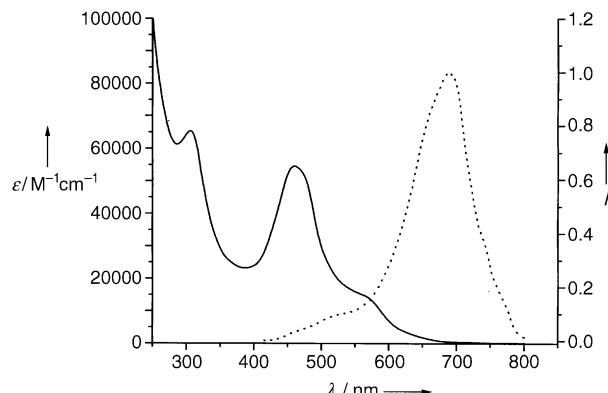


Abbildung 1. UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrum (unterbrochene Linie) von **5b** (6.3 μM , THF).

dungen **5** mit C₉₆-Kernstruktur passen in diese Korrelation. Relativ zu HBC ($\lambda_{\text{max}} \approx 360$ nm) ist das Absorptionsmaximum in den sichtbaren Bereich verschoben, sodass die Entwicklung leistungsstärkerer Solarzellen auf der Basis dieser Strukturen denkbar ist.^[24]

Das Lösungsverhalten der Derivate **5** war nicht vorhersehbar. **5b**, **5c** und **5f** lösen sich schon bei Raumtemperatur in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln gut und fallen, trotz ihres ausgedehnten aromatischen Kerns, auch bei Konzentrationen bis zur Bildung lyotroper Phasen nicht aus. Ganz anders verhält sich das bedeutend kleinere HBC-C₁₂ (**3**, R = n-C₁₂H₂₅), welches nach dem Lösen in heißen organischen Lösungsmitteln schon bei submikromolaren Konzentrationen beim Abkühlen auf Raumtemperatur fast quantitativ ausfällt. **5b** bildet unter geeigneten Bedingungen aus der Lösung weiche Filme.^[25] Dies steht wiederum im Gegensatz zum Verhalten von HBC-C₁₂, das die Mutterlauge durch Selbstorganisation zu Mikro- und Nanofasern geliert.^[26] Die Seitenketten der Derivate **5d** und **5e**, die bei HBC-Derivaten zu hoher Löslichkeit führen, bedingen bei **5d** und **5e** eine schlechte Löslichkeit, unabhängig von Lösungsmittel und Temperatur. Die kurzen 4-Methoxycarbonylphenyl-Seitenketten der Verbindung **5f** bewirken wider Erwarten eine sehr gute Löslichkeit der Verbindung, während **5e** mit den langen flexiblen 4-n-C₁₂H₂₅-Phenyl-Seitenketten schlecht löslich ist. Die Löslichkeit ist offensichtlich eine Funktion der Seitenketten-Raumerfüllung und -Packung (starke Aggregation in Lösung spricht dafür, dass Lösen eher durch intercolumnares als durch intracolumnares Eindringen der Lösungsmittelmoleküle verursacht wird), obgleich bisher keine klare Korrelation abgeleitet werden konnte. Die Hydrolyse der Estergruppen von **5f** zu freien Carbonsäuren (nicht gezeigt) führt zu einer guten Löslichkeit in alkalischer wässriger Lösung, wobei wahrscheinlich columnare Micellen gebildet werden.

Feste Proben von **5b-f** wurden durch Differentialthermoanalyse (DSC), Polarisationsmikroskopie (POM) und Röntgenweitwinkelbeugung (WAXD) charakterisiert. **5b** ist^[27] dadurch, dass die Scheiben innerhalb ihrer Säulen verkippt sind und die Seitenketten nur teilweise kristallisieren, bei Raumtemperatur ein weiches, wachsartiges Material, während HBC-C₁₂ ein mikrokristallines Pulver bildet. Während die Derivate **5c-f** keine Phasenübergänge zwischen –100 und 250°C zeigen (DSC), lässt sich bei **5b** ein reversibler endothermer Übergang erster Ordnung bei 38°C messen. Der flüssigkristalline Charakter von **5b** wurde durch den Nachweis doppelbrechender, scherbarer dünner Filme zwischen gekreuzten Polarisatoren bestätigt, es konnten jedoch keine temperaturabhängigen scharfen Übergänge beobachtet werden. Stattdessen wurde durch Tempern bei 150°C eine stetige Zunahme der Doppelbrechung und die Bildung von bisher nicht zuzuordnenden Texturen erreicht. Die Doppelbrechung ist beständig, d.h., die Probe wird bis zum experimentell erreichbaren Temperaturmaximum von 550°C nicht isotrop (zum Vergleich HBC-C₁₂: $T_{\text{Isotropisierung}} \approx 410\text{--}420^\circ\text{C}$).

5b und **5c** wurden durch eine 0.7-mm-Düse extrudiert, um Fasern zu erhalten, in denen Säulen- und Faserachsen zusammenfallen.^[27] **5d-f** konnten auch bei 200°C nicht

durch den Extruder gepresst werden. Aus den 2D-WAXD-Diffraktogrammen von **5b** (Abbildung 2) und **5c** folgen hexagonal gepackte, columnare Mesophasen mit Scheibenflächen senkrecht zu den Säulenachsen, was aus den folgenden Hauptmerkmalen abgeleitet werden konnte: 1) Äquato-

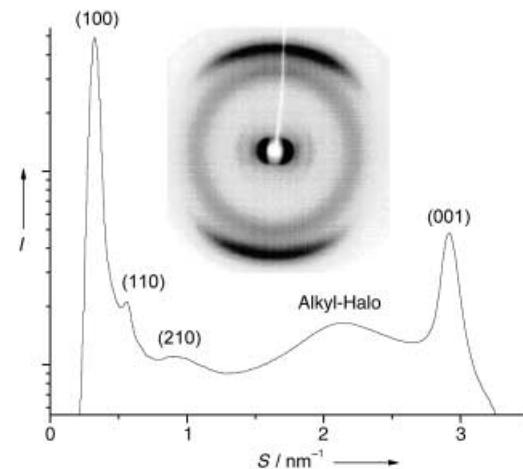


Abbildung 2. 2D-Röntgendiffraktogramm und Darstellung der integrierten Intensitätsverteilung einer Faser von **5b** (Raumtemperatur, nach 12 h Tempern bei 150°C). Die Faser/Säulenachse verläuft im Diffraktogramm vertikal.

riale Reflexe mit den relativen reziproken Längen von 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ etc. weisen auf eine hexagonale Packung hin. 2) Die flüssigkeitsähnlichen Seitenketten ergaben einen diffusen Halo. 3) Auf dem Meridian verliefen intensive symmetrische Bögen bei $d = 0.34$ nm, was typisch für eine $\pi\text{-}\pi$ -Stapelung ist. Die Breite und die geringen relativen Intensitäten der Reflexe höherer Ordnung können auf das Elektronendichteprofil (großer Scheibenquerschnitt mit „düninem Alkylkettenmantel“) oder eine Nahordnung lateral zu den Säulen zurückzuführen sein, was wiederum ein Grund für die hohe Löslichkeit trotz der starken Packung sein könnte.

Die meridionalen Reflexe ($d = 0.34$ nm, 001-Reflex) sind recht intensiv, was auf eine intracolumnare Fernordnung hinweist. Das „Kristallisieren“ (Verkippen) der Scheiben, das häufig bei columnaren diskotischen Materialien und planaren π -Systemen beobachtet wird,^[28] ist im Fall von **5b** bei Raumtemperatur komplett unterdrückt. In Übereinstimmung mit den POM-Beobachtungen wurde bei Temperaturänderung kein abrupter Wechsel im Diffraktogramm beobachtet. Jedoch waren alle Banden nach 12 h Tempern bei 150°C schmäler und intensiver.

Kühlt man **5b** unter die Temperatur des endothermen Übergangs ab und misst anschließend bei Raumtemperatur, so zeigt sich eine reversible Reorganisation zu einer Überstruktur, die der hexagonalen columnaren Anordnung überlagert ist. Es treten zusätzliche schwache meridiale und äquatoriale Reflexe bei kleineren Winkeln auf sowie Reflexe außerhalb des Meridian, die den ursprünglichen Reflex bei ~ 0.34 nm flankieren (Abbildung 2). Hinzu kommt, dass einige der äquatorialen Kreisbögen nun ein Minimum am Äquator aufweisen (siehe Hintergrundinformationen). Erste

Festkörper-NMR- und rheologische Untersuchungen beweisen das Einfrieren der Scheibenmobilität und eine starrere Phase unterhalb des endothermen Übergangs (DSC). Darüber sowie über eine detaillierte Charakterisierung der Überstruktur wird später berichtet werden.^[29] Diese Effekte werden auf die vorhergesagte helicale Anordnung und/oder auf die Bildung einer „plastischen“^[30a] oder „glasartigen“ Mesophase^[30b] zurückgeführt, die durch das Windrad-Substitutionsmuster und den ausgedehnten BPAK-Kern erleichtert wird. Kleinere diskotische π-Systeme werden immobil und verkippen, um ihre intermolekularen Orbitalwechselwirkungen zu optimieren.^[28b] Dieser thermodynamische Beitrag wird bei hoher Temperatur überkompensiert. Bleibt das Verkippen aus, was wir auch für andere große BPAKs beobachtet haben (bisher unveröffentlichte Ergebnisse), könnten günstige Orbitalwechselwirkungen durch eine laterale Verschiebung der Scheiben erreicht werden (Graphit-ähnliche Stapelung).

Wir haben somit unsere Syntheseroute zu columnaren diskotischen Flüssigkristallen auf BPAK-Kerne ausgedehnt, deren Größe der vielversprechender linearer organischer Halbleiter ähnelt. Die bei Raumtemperatur hohe Löslichkeit der Derivate **5b** und **5c** sowie ihre guten Filmbildungseigenschaften können durch eine ineffiziente Packung der Seitenketten um gut ausgebildete Säulen erklärt werden. Die Form und das Substitutionsmuster könnten zu einer symmetriebrechenden chiralen zweidimensionalen Ordnung auf Oberflächen und zu helicalen columnaren Überstrukturen führen. Wir befassen uns zurzeit mit der Synthese und dem Phasenverhalten größerer alkylierter BPAK-Derivate mit 114, 132 und 222 Kohlenstoffatomen in der Scheibe.

Eingegangen am 12. September 2003 [Z52855]

Online veröffentlicht am 8. Januar 2004

Stichwörter: Cyclodehydrierungen · Diels-Alder-Reaktionen · Flüssigkristalle · Graphit · Polycyclen

- [1] F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209–215.
- [2] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135–1146.
- [3] a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117; b) D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571–588; c) F. Garnier, *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 253–262.
- [4] a) B. Mohr, G. Wegner, K. Ohta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 995–996; b) J. M. Fox, T. J. Katz, S. V. Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3453–3459; c) A. N. Camidge, H. Gopee, *Chem. Commun.* **2002**, 966–967; d) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9957–9965; e) R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2003**, 5–16; f) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyankovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duank, *Nature* **2002**, *419*, 384–387.
- [5] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press und Springer Verlag, Berlin, **1964**; b) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**; c) J. R. Dias, *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons—part a: Benzenoid Hydrocarbons*, Elsevier, Amsterdam, **1987**; d) I. Gutman, S. J. Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer, Berlin, **1989**;

- e) M. Zander, *Polycyclische Aromaten-Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [6] a) F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Ghergel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707–7717; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300; c) M. Lee, J.-W. Kim, S. Peleshenko, K. Larsen, Y.-S. Yoo, D. Vaknin, S. Markutysa, V. V. Tsukruk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121–9128; d) R. Rathore, C. L. Burns, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4071–4074.
- [7] a) D. Moran, F. Stahl, H. F. Bettinger, H. F. Schäfer III, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6746–6752; b) M. Randić, X. F. Guo, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 251–260; c) I. Gutman, V. Ivanov-Petrović, J. R. Dias, *Polycyclic Aromat. Compd.* **2000**, *18*, 221–229; d) F. Negri, C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3306–3317.
- [8] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *7*, 471–480; b) R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343–354; c) R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *6*, 569–578.
- [9] a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141–143; b) E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghari, A. Wood, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2161–2165; c) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghari, K. J. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13274–13280; d) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghari, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2081–2086.
- [10] S. Kumar, J. Naidu, D. S. S. Rao, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1335–1341.
- [11] a) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611; b) A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472; c) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119–1122; d) A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495–499; e) C.-Y. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 124–130.
- [12] a) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, C. F. van Nostrum, G. H. Gelinck, R. J. M. Nolte, M. J. Copyn, J. W. Zwikkert, M. K. Engel, M. Hanack, Y. H. Chang, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6880–6894; b) C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 171–182; c) H. Eichhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 88–102.
- [13] A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130–133.
- [14] a) V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2843–2846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696–2699.
- [15] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1675–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604–1607.
- [16] 1,7,13-Substituierte Decacyclene: a) C. Li, Q. Zeng, P. Wu, S. Xu, C. Wang, Y. Qiao, L. Wan, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13262–13267; b) E. Keinan, S. Kumar, R. Moshenberg, R. Ghirlando, E. J. Wachtel, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 251–254.
- [17] a) M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367; b) S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327–4342; c) F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15349–15366; d) F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 631–634; e) U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F.

- Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 187–199.
- [18] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357–379.
- [19] Wir danken Beate Müller vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung für die HPLC-Untersuchungen.
- [20] a) L. Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4591–4597; b) K. Yoshimura, L. Przybilla, S. Ito, J. D. Brand, M. Wehmeier, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 215–222.
- [21] Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit C₆₀- und C₇₀-Fullerenen kalibriert. Als Matrix diente 7,7,8,8-Tetracyanodimethan (TCNQ).
- [22] N. Tchebotareva, M. D. Watson, D. Felder, J. F. Nierengarten, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] Nur alkylierte Scheibenmoleküle mit bis zu 60 Scheiben-Kohlenstoffatomen zeigen aufgelöste NMR-Spektren.
- [24] Erste durch PR-TRMC (Pulse-Radiolysis Time-resolved Microwave Conductivity) gemessene Ladungsträger-Beweglichkeiten und -Lebensdauern sind ähnlich oder höher als jene von HBCs: M. Debie, Ž. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, J. Warman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] Diese Filme sind eigentlich Netze aus ineinander verflochtenen, gewundenen Nanofasern (AFM-Visualisierung): P. Samori, M. Palma, Ž. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] A. Tracz, D. Wostek, I. Kucinska, J. K. Jeszka, M. Watson, K. Müllen, T. Pakula in *NATO Sci. Ser. II* **2002**, *59*, 315–318.
- [27] I. Fischbach, T. Pakula, P. Minkin, A. Fechtenkötter, K. Müllen, H. W. Spiess, K. Saalwächter, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408–6418.
- [28] a) G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 473–482; b) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **2001**, 651–669.
- [29] Wir danken Ingrid Fischbach und Prof. Tadeusz Pakula vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung für die NMR-Untersuchungen und rheologischen Messungen.
- [30] a) B. Glüsen, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1997**, *303*, 115–120; b) N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, A. El-Mansouri, P. S. Martin, Z. Lu, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1391–1402.