

## Selbstorganisation

# Die Steuerung der Selbstorganisation vollständig substituierter Arene durch Wasserstoffbrücken

Mark L. Bushey, Thuc-Quyen Nguyen, Wei Zhang, Dana Horoszewski und Colin Nuckolls\*

**Stichwörter:**

Aromatizität · Molekulare Erkennung · Nanotechnologie · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

**D**as Design, die Synthese und die Selbstorganisation einer neuen Klasse vollständig substituierter Arene, die kolumnare Überstrukturen bilden, werden in diesem Kurzaufsatz detailliert beschrieben. Die Selbstorganisation dieser Moleküle führt zur Bildung von helicalen und polaren Säulen, deren Anordnung mit elektrischen Feldern gesteuert werden kann. In konzentrierten Lösungen ordnen sich die Säulen in helicalen Überstrukturen an, die zirkular polarisiertes Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich reflektieren. Durch Schleuderbeschichtung erzeugte Filme bilden, abhängig von der Struktur der verwendeten Seitenketten, entweder polare Monoschichten oder isolierte molekulare Stränge, die rastersondenmikroskopisch beobachtet werden können. Darüber hinaus werden Methoden beschrieben, mit denen diese Mesogene zu monodispersen Oligomeren verknüpft werden können, die sich zu definierten Sekundärkonformationen falten.

## 1. Einführung

Selbstorganisation ist eine wirkungsvolle Methode zur Herstellung neuartiger Materialien mit besonderen charakteristischen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Diskotische Flüssigkristalle sind ein derartiges selbstorganisierendes System.<sup>[2]</sup> Diese relativ neue Klasse von flüssigkristallinen Verbindungen, die 1977 von Chandrasekhar und Mitarbeitern entdeckt wurde,<sup>[3]</sup> besteht aus geordneten eindimensionalen Säulen, die sich durch Selbstorganisation bilden. Die einzelnen Säulen ähneln molekularen Drähten, denn im Inneren einer Säule befinden sich direkt aufeinander liegende  $\pi$ -Systeme, die von einer Hülle aus einer isolierenden Kohlenwasserstoffschicht umgeben ist.<sup>[4]</sup> Aus dieser Anordnung der aromatischen Ringe

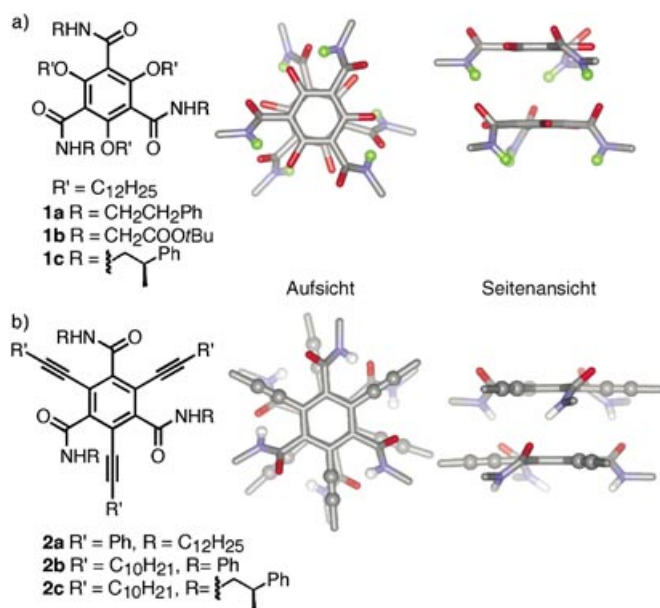
resultieren die nutzbaren elektronischen und optischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen.<sup>[5]</sup>

Bei herkömmlichen diskotischen Materialien besteht wegen der geringen elektrostatischen Anziehung der elektronenreichen  $\pi$ -Oberflächen nur eine geringe Affinität zwischen den einzelnen molekularen Untereinheiten.<sup>[6]</sup> Kolumnare Strukturen, die stärker untereinander gebunden sind, wurden

mit Strategien erhalten, die Metall-Ligand-Wechselwirkungen,<sup>[7]</sup> molekulare Erkennung von Polymerketten,<sup>[8]</sup> elektrostatische Komplementarität zwischen  $\pi$ -Oberflächen<sup>[9]</sup> sowie Wasserstoffbrücken<sup>[10]</sup> nutzen.

Hier werden detailliert Struktur und Eigenschaften einer neuen Klasse kolumnarer Materialien beschrieben, deren Zusammenhalt auf Wasserstoffbrücken beruht.<sup>[11]</sup> Im Zentrum der Struktur steht ein hexasubstituierter Benzolring (**1** und **2** in Abbildung 1), der in 1-, 3- und 5-Position Amidgruppen und an den drei übrigen Positionen andere Substituenten trägt. In den folgenden vier Abschnitten werden die Eigenschaften der Selbstorganisation von **1** und **2** beschrieben: 1) Das allgemeine Design und die Synthese dieser neuen Klasse von Mesogenen. 2) Die Synthese kleiner, aber mit einem hohen Informationsgehalt versehener, chiraler Untereinheiten, die sich zu helicalen Säulen stapeln. Die Anordnung dieser Säulen kann durch elektrische Felder ausgerichtet werden. In konzentrierten Lösungen bildet sich eine helicale Überstruktur, die zirkular polarisiertes Licht im Bereich der sichtbaren Wellenlängen reflektiert. 3) Die Beobachtung der Organisation dieser Mesogene in Monoschichten ergab, dass, gesteuert durch die Substituenten in den

[\*] M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, Prof. C. Nuckolls  
Department of Chemistry  
Columbia University  
New York, NY 10027 (USA)  
Fax: (+1) 212-932-1289  
E-mail: cn37@columbia.edu



**Abbildung 1.** Die vollständig substituierten Arene und Molekülmodelle der energieminierten Strukturen. (Seitenketten und Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.)

Seitenketten, Filme mit zwei Orientierungen entstehen. In der einen Oberflächenkonformation bildet sich ein zweidimensionaler Film, der makroskopisch polar ist. In der anderen Orientierung entstehen auf der Oberfläche eindimensionale  $\pi$ -Säulen, die nur wenige Moleküle breit, aber einige Mikrometer lang sind. 4) Wenn die Substituenten an den einzelnen Amidgruppen verändert werden, erhält man aus diesen hoch funktionalisierten Mesogenen eine neue Klasse monodisperser Oligomere, die schrittweise verlängert werden können. Werden geeignete Linker in diese Oligomere integriert, so falten sie sich zu definierten Sekundär-Überstrukturen.

## 2. Design, Synthese und Struktur in der Volumenphase

Das Design der Verbindungen in Abbildung 1 basierte auf einer Vielzahl von bekannten Benzol- und Cyclohexan-

Derivaten, die sich durch Wasserstoffbrücken direkt aufeinander stapeln.<sup>[10]</sup> Besonders wichtig sind die Kristallstrukturen von Benzol-<sup>[10d,f]</sup> und Cyclohexan-Derivaten,<sup>[10d,e]</sup> die Amidgruppen an ihren 1-, 3- und 5-Positionen tragen. Analog zu ähnlichen Verbindungen, die sich von kolumnaren Flüssigkristallen ableiten, die von den Arbeitsgruppen von Matsunaga<sup>[10a]</sup> und Meijer<sup>[10b]</sup> untersucht wurden, bilden diese Substanzen eine Struktur aus eindimensionalen Säulen, die von Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen zusammengehalten werden.

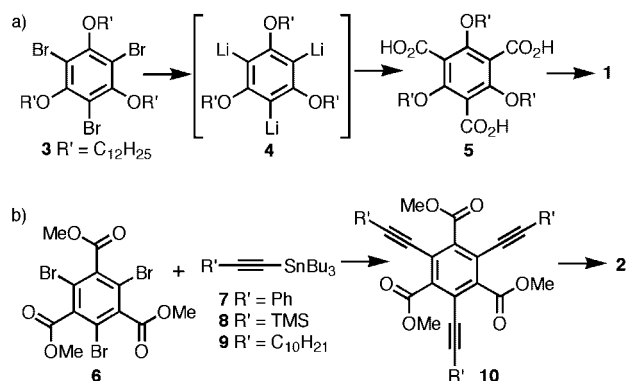
Beim Design der in Abbildung 1 gezeigten Verbindungen wurde folgendes Prinzip befolgt: Wie lassen sich die flankierenden Alkoxygruppen in **1** und die Alkynylsubstituenten in **2** dazu verwenden, die Amidgruppen aus der Ebene des zentralen aromatischen Rings hinauszudrehen und in eine Konformation zu zwingen, in der sich drei intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden? Die energieminierten Strukturen der Dimere von **1** und **2** (Abbildung 1)<sup>[11a,b,e]</sup> zeigen, dass die Größe der flankierenden Substituenten den Winkel zwischen der Amidgruppe und der Ebene des zentralen Rings bestimmt und so auch den Abstand zwischen benachbarten Benzolringen moduliert. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Ringe beträgt in **1** ungefähr 3.8 Å und in **2** 3.6 Å, entsprechend den relativen Größen der Alkoxy- und Alkynylsubstituenten. Ein zweites interessantes Merkmal der in Abbildung 1 gezeigten Modelle ist, dass jede Untereinheit ein permanentes, senkrecht zur Ringebene gerichtetes Dipolmoment hat. Beim Stapeln der Moleküle könnten sich daher die Dipole addieren, sodass Säulen mit einem makroskopischen Dipolmoment entstehen, wie es ähnlich bei manchen Metallomesogenen und konischen Flüssigkristallen beobachtet wird.<sup>[12]</sup> Prinzipiell könnten diese polaren Säulen nicht nur erklären, wie polare Eigenschaften im Nanometerbereich entstehen, sondern auch nützlich sein für die Herstellung kleiner piezoelektrischer, pyroelektrischer und ferroelektrischer Objekte.

### 2.1. Synthese

Da **1** und **2** vor Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen nicht bekannt waren, musste ein flexibler Syntheseansatz geschaffen werden, um eine große Anzahl von Derivaten zu erhalten und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu ermitteln. Darüber hinaus bietet sich die hoch substituierte Struktur dieser Arene als Testsystem für die Entwicklung neuer Synthesemethoden an. Entscheidend für die Synthese von **1** war ein dreifacher Lithium-Halogen-Austausch mit **3**, um das Trilithioderivat **4** herzustellen (Schema 1). Abfangen von **4** mit  $CO_2$  oder seinem Syntheseäquivalent liefert die substituierten Tricarbonsäure-Derivate.<sup>[11a]</sup> Im Fall der alkylnylsubstituierten Derivate **2** war der entscheidende Schritt die Farina-Stille-Kopplung eines Alkynylstannans mit einem 1,3,5-Tribrombenzoltriesther.<sup>[11e]</sup> In beiden Fällen konnten mehrere Gramm der vielseitig verwendbaren Trisäurechloride synthetisiert werden. Diese Säurechloride wurden mit leicht zugänglichen Aminen zu den in Abbildung 1 gezeigten Triamiden umgesetzt.



Colin Nuckolls wurde 1970 in Lakenheath (Großbritannien) geboren und promovierte 1998 an der Columbia University in New York. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Scripps Research Institute kehrte er 2000 als Assistant Professor für Organische Chemie an die Columbia University zurück. Seine Arbeitsgebiete sind Design, Synthese und Struktur molekularer elektronischer Materialien. Unter seinen Auszeichnungen sind der NSF CAREER Award (2003), der Beckman Award (2002) und der Dupont Young Investigator Award (2002) und der NYSTAR James D. Watson Investigator Award (2002). Er ist Gründungsmitglied des Columbia University Nanoscience Center.



**Schema 1.** Die Synthesen von **1** (a) und **2** (b).

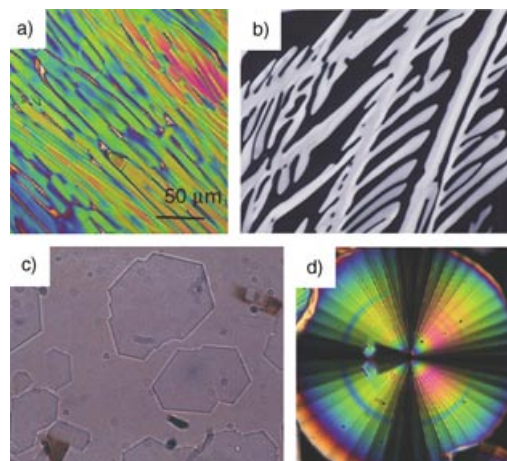
## 2.2. Struktur in der Volumenphase

Die Verbindungen **1** sind ausführlicher untersucht worden. Dabei wurde die Struktur in der Volumenphase aus verschiedenen Experimenten abgeleitet, z.B. Synchrotron-Röntgenbeugung, Polarisationsmikroskopie, Infrarotspektroskopie und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).<sup>[11a,b]</sup> Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Größe und die Polarität der Amidseitenketten die Struktur bestimmen. Wenn beispielsweise die Amidsubstituenten relativ klein sind, so wie die Phenethylsubstituenten von **1a**, ordnet sich das Material in sehr regelmäßigen Zylindern, die in millimetergroßen Bereichen hexagonal gepackt sind. Wenn die Phenethylseitenkette gegen R = CH<sub>2</sub>COO*t*Bu ausgetauscht wird (**1b**, Abbildung 1a), können sich die Moleküle nicht mehr in perfekten Zylindern stapeln, und die Untereinheiten werden schräg oder versetzt positioniert. Diese mangelhafte Ausrichtung hat für **1b** ein verzerrt hexagonales Gitter zur Folge. Verstärkt man den Trend weiter, indem man den noch sperrigeren, von D-Alanin abgeleiteten Substituenten R = CH(CH<sub>3</sub>)COO*t*Bu verwendet, so ist in der Volumenphase kein Mesomorphismus mehr erkennbar.

Die Seitenketten von **2** scheinen den Mesomorphismus weniger stark beeinflussen,<sup>[11c]</sup> allerdings stehen weniger entsprechende Daten zur Verfügung. Die in Abbildung 1b gezeigten Derivate **2a–c** sowie einige weitere Verbindungen weisen eine hexagonale Packung von Zylindern auf. Dieser Unterschied in den Stapelungseigenschaften von **1** und **2** ist wahrscheinlich auf die „zahnradartige“ Anordnung der Seitenketten in **1** zurückzuführen, die in **2** wegen der Linearität der Alkylsubstituenten nicht auftritt.

## 3. Transfer von chiraler Information

Chirale Zentren in den Amidseitenketten haben einen großen Einfluss auf die mesomorphen Eigenschaften der von **1** abgeleiteten Verbindungen.<sup>[11b]</sup> Abbildung 2a zeigt eine Polarisationsmikroskopie-Aufnahme von enantiomerenreinem **1c**, Abbildung 2d eine entsprechende Aufnahme des Racemats von **1c**. In Kombination mit Synchrotron-Röntgenbeugungsexperimenten belegen diese Aufnahmen, dass beide Proben zwar eine hexagonale kolumnare Struktur mit



**Abbildung 2.** a) Polarisationsmikroskopie-Bild von enantiomerenreinem (–)-**1c** nach Abkühlung unter den Klärpunkt; b) Polarisationsmikroskopie-Bild von enantiomerenreinem **1c** zwischen zwei Elektroden (Indiumzinnoxid (ITO)-beschichteten Glasplatten), Abstand 5 µm, 0 V; c) wie in b), ohne Polarisatoren, 30 V; d) Polarisationsmikroskopie-Bild von racemischem **1c** nach Abkühlung unter den Klärpunkt.

ähnlichen Gitterkonstanten haben, aber ein vollkommen unterschiedliches Phasenverhalten aufweisen. Diese und weitere Untersuchungen zeigen, dass die enantiomerenreine Verbindung in einer kolumnaren flüssigkristallinen Phase vorliegt, während das Racemat eine weiche oder plastische kristalline Phase bildet. Die sphärolithischen Domänen des Racemats sind die gleichen wie bei Verbindung **1a**, der die Methylgruppen fehlen. Die chiralen Zentren in der Molekülperipherie üben einen sehr geringen Einfluss auf die entstehende Struktur aus, denn die Klärpunkte, Gitterkonstanten, IR-Schwingungen und Umwandlungsenthalpien sind für (–)-**1c** und (±)-**1c** sehr ähnlich. Modelle von **1c** zeigen, dass die Methyl- und Phenylsubstituenten nur dann wechselwirken können, wenn das Material racemisch ist. Dies könnte für den Transfer von chiraler Information zwischen den Untereinheiten der Säulen sorgen.

## 3.1. Elektrostatistische Selbstorganisation

Anhand der flüssigkristallinen Phase in enantiomerenreinem (–)-**1c** kann geprüft werden, ob die kolumnare Struktur durch das Anlegen elektrischer Felder ausgerichtet werden kann.<sup>[11b]</sup> Die Mikroskopiebilder in Abbildung 2b und 2c wurden aufgenommen, während eine Probe von (–)-**1c** zwischen ITO-beschichteten Gläsern (Abstand 5 µm) durch Abkühlen von der isotrop-flüssigen in die flüssigkristalline Phase überführt wurde. Ohne elektrisches Feld weist das Material eine ausgeprägte Doppelbrechung auf; die kolumnaren Achsen sind dabei parallel zur Oberfläche orientiert (Abbildung 2b). Wird ein elektrisches Feld angelegt, so wird das Material optisch isotrop, und erst nach Entfernen des Polarisators werden die in Abbildung 2c gezeigten mikrometergroßen Vielecke sichtbar. Die Winkel in diesen Vielecken betragen genau 120°, was auf die hexagonale Symmetrie des zugrunde liegenden Gitters hinweist. Die racemischen Mate-

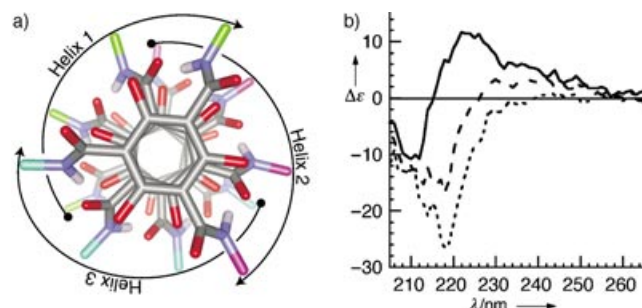


rien zeigen keinen solchen Effekt, denn hier bilden sich mit und ohne Anlegen eines elektrischen Felds sphärolithische Domänen, wie sie in Abbildung 2d gezeigt sind.

Daraus folgt, dass elektrische Felder im enantiomerenreinen Material die Anordnung der Säulen und ihrer Dipole ausrichten können. Normalerweise wird der Aufbau diskotischer Mesophasen wegen der magnetischen Anisotropie von aromatischen Ringen leichter durch magnetische Felder<sup>[13]</sup> als durch elektrische Felder beeinflusst. Bei den hier diskutierten, vollständig substituierten Mesogenen sind elektrische Felder wirksam, da die Kopf-Schwanz-Wasserstoffbrücken in den Mesogenen eine Polarität der Säulen bewirken. Auch die von Meijer und Mitarbeitern untersuchten Triamide können mithilfe von elektrischen Feldern geschaltet werden, allerdings nur, wenn sie durch Lösungsmittel verdünnt werden.<sup>[14]</sup> Vermutlich befinden sich diese verdünnten Mesogene in einer lyotropen nematischen Phase, die sich aufgrund ihrer dielektrischen Anisotropie schalten lässt. Der Unterschied zwischen den Schaltmechanismen in diesen lyotropen Flüssigkristallen und in enantiomerenreinem **1c** beruht möglicherweise auf dem Zusammenspiel von Chiralität und polaren Eigenschaften, das nur im reinen Material auftreten kann. Diese Sichtweise stützen Untersuchungen an enantiomerenreinen Trialkinen, die Schaltzeiten im Mikrosekundenbereich und Charakteristika polarer Strukturen aufweisen.<sup>[11e]</sup>

### 3.2. Helicale Strukturen und Überstrukturen in Lösung

Das in Abbildung 3a gezeigte Modell macht deutlich, dass beim Stapeln der Moleküle die Wasserstoffbrücken drei Helices bilden, die die Säulen umschließen;<sup>[11b]</sup> ähnliche Strukturen wurden auch für 1,3,5-Benzotriamide ohne weitere Substituenten beobachtet.<sup>[10d,f]</sup> Die Amidgruppen sind um weniger als 90° aus der Ebene des jeweiligen Benzolrings hinausgedreht, sodass die Moleküle nur dann gestapelt werden können, wenn alle Amidgruppen gleichphasig gedreht sind. Da alle sechs Substituenten über den Benzolring miteinander verbunden sind, kann eine von zwei möglichen Verkippungsrichtungen für die Substituenten vorgegeben werden, und eine chirale Seitenkette könnte eine Richtung begünstigen. Auch die Chiralitätszentren in **1c** könnten die Struktur dieser Helices beeinflussen. Der Packungsunterschied der Helices im Racemat und im reinen Enantiomer

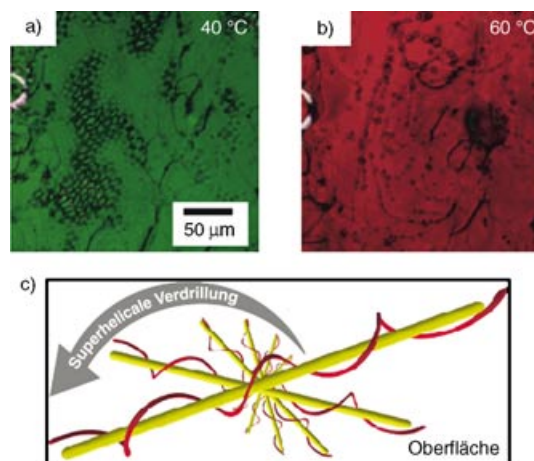


**Abbildung 3.** a) Ein Modell aus vier Molekülen von **1** zeigt die Entstehung der drei Wasserstoffbrücken-Helices um die Säulen; b) Circular dichroismus (CD)-Spektren für **1c** in Hexan mit verschiedenen Anteilen Dichlormethan (— 15%, - - - - 20%, --- 30%).

könnte erklären, warum sich die beiden Materialien so unterschiedlich verhalten.<sup>[15]</sup>

Einen experimentellen Beweis für die Helicität in den Säulen von **1c** liefern die CD-Spektren (Abbildung 3b). In Lösungsmitteln, die die Wasserstoffbrücken nicht aufbrechen, bilden die Moleküle Aggregate, sodass sich die Chromophore in den Amidseitenketten benachbarter Moleküle nahe genug für eine excitonische Kopplung kommen und ein Cotton-Effekt auftritt (Abbildung 3b). Ähnliche Effekte wurden bei anderen kolumnaren Systemen mit Chiralitätszentren in den Seitenketten beobachtet.<sup>[16]</sup> In Lösungsmitteln, in denen die Wasserstoffbrücken nicht erhalten bleiben, verschwindet die CD-Aufspaltung, da die Molekülaggregate aufgelöst und die Chromophore folglich getrennt werden. Im CD-Spektrum der isolierten Moleküle ist ihre immanente Chiralität noch erkennbar, aber die Aufspaltung, die durch die excitonische Kopplung verursacht wird, tritt nicht mehr auf.

Konzentrierte Lösungen von Verbindungen wie **1** und **2** in Kohlenwasserstoffen zeigen einen ausgeprägten lyotropen Mesomorphismus.<sup>[11b]</sup> Wenn **1b**, das in Dodecan eine nematische Textur zeigt, mit (–)-**1c** gemischt wird, reflektieren die Lösungen zirkular polarisiertes Licht im sichtbaren Bereich. Dieses Verhalten ist kennzeichnend für cholesterische flüssigkristalline Phasen, eine wohlbekannte Struktur bei helical verdrehten Polymeren.<sup>[17–21]</sup> In dieser Mesophase bilden die Helices eine dichte Packung mit definierten Verdrehungswinkeln (Abbildung 4c).



**Abbildung 4.** Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht bei einer Mischung von (–)-**1c**, **1b** und Dodecan: a) bei 40 °C; b) bei 60 °C; c) schematische Darstellung der cholesterischen helicalen Überstruktur.

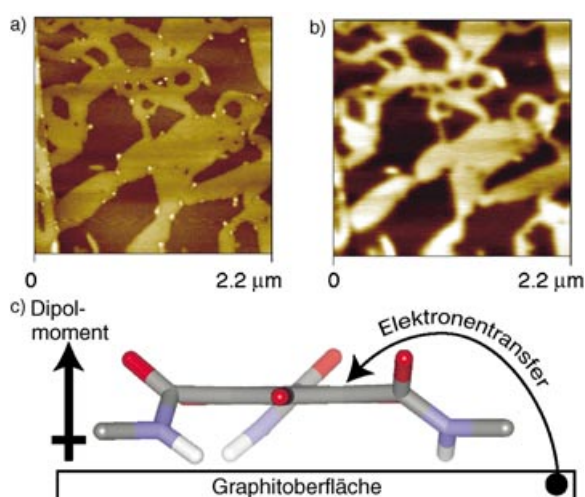
Dass cholesterische Phasen zirkular polarisiertes Licht mit einer bestimmten Wellenlänge reflektieren, ist für eine Reihe von Anwendungen nutzbar (von der Temperatursensorik<sup>[22]</sup> bis hin zu Lasern<sup>[23]</sup>). Im Fall der Mischung von **1b** und (–)-**1c** kann diese Wellenlänge leicht über das Verhältnis der Komponenten, die Temperatur und die Lösungsmittelmenge eingestellt werden. Bei der Mischung, die in den Polarisationsmikroskopie-Bildern in Abbildung 4a und 4b gezeigt ist, liegt die Wellenlänge des reflektierten zirkular polarisierten Lichts im sichtbaren Spektralbereich, und die

Farbe der Probe ändert sich von Grün bei 40 °C nach Rot bei 60 °C. Obwohl diese flüssigkristalline Phase bei stabförmigen helicalen Polymeren weit verbreitet ist,<sup>[16–20]</sup> wurde sie bisher nicht für klassische diskotische Flüssigkristalle oder andere selbstorganisierte kolumnare Strukturen beobachtet.<sup>[15a]</sup> Vermutlich bewirken die Wasserstoffbrücken eine stärkere Zusammenlagerung in Richtung der Säulenachse, sodass in Lösung Säulen mit beträchtlicher Länge gebildet werden, deren Helicität von den chiralen Seitenketten bestimmt wird. Im Wesentlichen verhalten sich die Aggregate in Lösung wie nichtkovalente Polymere.<sup>[24]</sup>

## 4. Organisation in Monoschichtfilmen

### 4.1. Polare Monoschichten

Ein potenziell nutzbares Merkmal der Phasen, die Derivate von **1** und **2** bilden, hängt mit ihren polaren Eigenschaften und deren Ausbildung im Nanometerbereich zusammen. Die Voraussetzungen für die Untersuchung der strukturellen und polaren Eigenschaften von **1** und **2** auf diesen Längenskalen wurden dadurch geschaffen, dass mithilfe von Schleuderbeschichtung Filme mit einer Bedeckung unterhalb einer Monoschicht auf Substraten aus hochgeordnetem pyrolytischem Graphit hergestellt wurden.<sup>[11c]</sup> Die Topographie und die Polarität dieser Filme können mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und elektrostatischer Kraftmikroskopie (EFM) gleichzeitig untersucht werden.<sup>[25]</sup> Die Dicke des in Abbildung 5a gezeigten Films von **1b** auf dem Substrat beträgt etwa 0.5 nm, was zeigt, dass die aromatischen Ringe parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass das AFM-Bild (Abbildung 5a) und das EFM-Bild (Abbildung 5b) im Wesentlichen gleich aussehen. Daraus folgt, dass der Film insgesamt eine negative Nettoladung trägt. Das EFM-Signal wird durch die molekulare Ladung, die größtenteils auf einem Ladungstransfer vom Substrat beruht, und/oder durch ein senkrechtes permanentes Dipolmoment be-

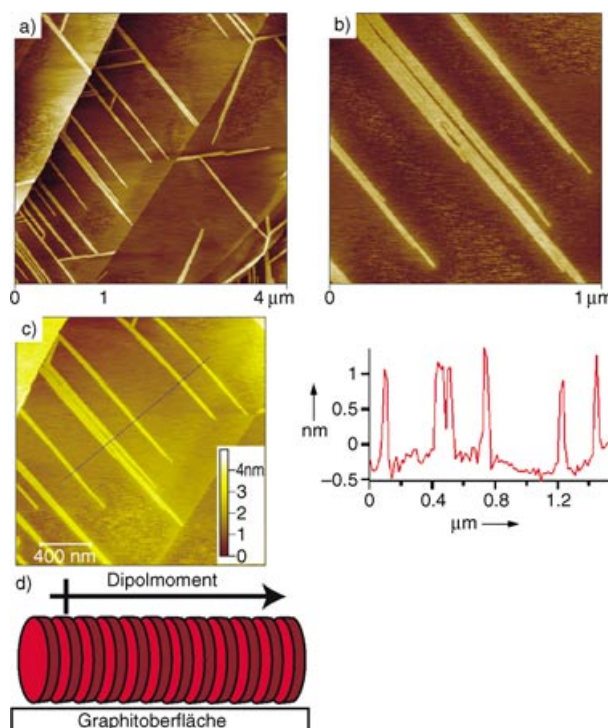


**Abbildung 5.** a) 4.8 µm²-AFM-Bild (Filmdicke); b) EFM-1ω-Bild desselben Films; c) Dipolmoment und Elektronentransfer in dünnen Filmen von **1b**. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11c]. (Copyright 2002 The American Chemical Society.)

stimmt. Die positive Partialladung am N-H-Proton der Amidgruppe könnte zusammen mit seiner Out-of-plane-Orientierung zu einer N-H/π-Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat führen (Abbildung 5c).<sup>[26]</sup> Die Oberfläche könnte so eine Orientierung der Amidsubstituenten bewirken und dadurch die molekularen Dipole ausrichten.<sup>[27]</sup> Ein Elektronentransfer vom Graphitsubstrat zur Monoschicht könnte ebenfalls zum EFM-Signal beitragen.

### 4.2. Isolierte Säulen

Bemerkenswerterweise tritt die entgegengesetzte Orientierung, bei der sich die Säulen parallel zur Oberfläche ausrichten (Abbildung 6d), bei allen anderen in Abbildung 1



**Abbildung 6.** AFM-Bilder von **1c** auf Graphit mit verschiedenen Scanbereichen: a) 16 µm², b) 1 µm²; c) Querschnittsprofil einer Faser; d) schematische Darstellung der Orientierung von **1c** auf einem Graphitsubstrat. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11c]. (Copyright 2002 The American Chemical Society.)

gezeigten Verbindungen (**1a**, **1c** und **2a–c**) und bei anderen untersuchten Substanzen auf, die hexagonale Volumenphasen bilden. Das vorherrschende Merkmal in den AFM-Bildern (Abbildung 6) ist die große Zahl von Regionen mit molekularen Fasern. Jeder Streifen in einer Faser hat einen Durchmesser von ungefähr 2 nm (Abbildung 6b), die Höhe dieser Strukturen beträgt  $1.80 \pm 0.22$  nm (Abbildung 6c). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit dem Säulenabstand von 1.8 nm, der durch Synchrotron-Röntgenbeugung in der Volumenphase gemessen wurde.<sup>[11a,b]</sup> EFM-Untersuchungen ergaben, dass diese Fasern kein messbares Dipolmoment und keine messbare Ladung haben; offenbar ist das Dipolmoment

der Säulen parallel zur Oberfläche ausgerichtet (Abbildung 6d).

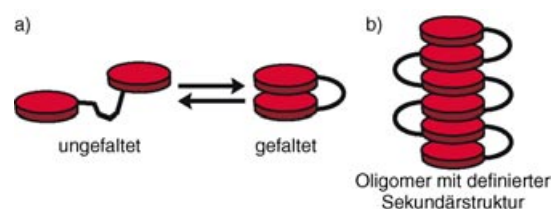
Es gibt nur wenige Beispiele von ähnlichen molekularen Fasern bei kolumnaren Mesophasen.<sup>[28]</sup> Möglicherweise bilden sich eindimensionale Strukturen bei typischen diskotischen Mesogenen nicht, weil die relativ schwachen  $\pi$ -Wechselwirkungen, die die Säulen zusammenhalten, nahezu genauso groß sind wie die zahlreichen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylseitenketten, die zur Bildung zweidimensionaler Filme führen.<sup>[29]</sup> Bei den Verbindungen in Abbildung 1 gewinnt wegen der Wasserstoffbrücken die Aggregation zu Säulen die Oberhand über die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Säulen, und einzelne Säulen können isoliert werden. In laufenden Experimenten wird die Rastertunnelmikroskopie eingesetzt, um die lokale Struktur in diesen Fasern zu bestimmen.

Ein wichtiges Ergebnis der oben beschriebenen AFM/EFM-Untersuchungen ist, dass die Positionierung der aromatischen Ringe auf dem Substrat (flach aufliegend bei **1b**, auf der Kante bei **1c**) die gleiche Neigung zur Strukturbildung widerspiegelt, die auch den Aufbau der Volumenphase bestimmt: **1b** weist eine homöotrope, **1c** dagegen eine planare Orientierung der Säulen auf.<sup>[11a,b]</sup> Was ist die Ursache dieser unterschiedlichen Orientierung von **1b** und **1c** sowohl in Monoschichtfilmen als auch in der Volumenphase? Eine mögliche Erklärung beruht auf dem unterschiedlichen Assoziationsverhalten von **1b** und **1c**. Die Moleküle von **1c** lagern sich leicht zu Säulen zusammen, die ihre Längsachsen parallel zum Substrat ausrichten. Bei **1b** dagegen erschweren die sterisch anspruchsvollen Seitenketten die Bildung von Säulen, sodass die Wechselwirkung mit der Oberfläche dominiert und die Moleküle sich flach auf dem Substrat anordnen. Möglicherweise bildet sich diese Monoschicht auch an der Grenzfläche der Volumenphase von **1b** und dient als Templat für den Aufbau der Mesogen-Säulen.

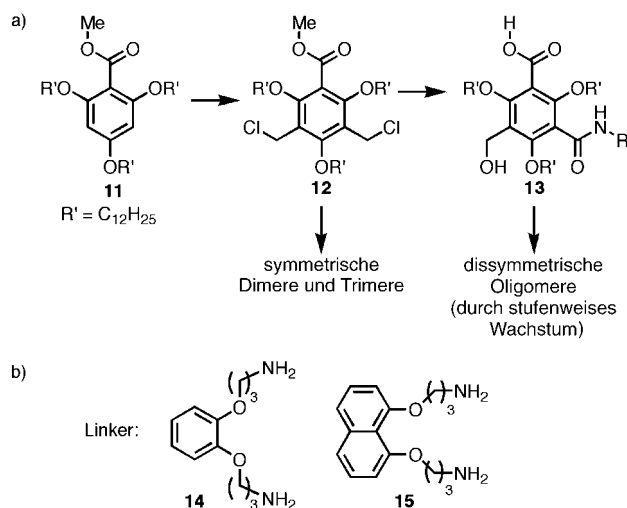
## 5. Gefaltete Oligomere

Ein besonderes Kennzeichen der besprochenen Arene ist der vollständig substituierte zentrale aromatische Ring mit zwei verschiedenen Arten von Seitenketten. Wenn die Amidgruppen unterschiedlich substituiert werden könnten, dann ließen sich die Untereinheiten zu monodispersen Oligomeren verknüpfen, die stufenweise verlängert werden könnten.<sup>[11d]</sup> Wegen der Helicität der Amid-Wasserstoffbrücken in den Säulen (Abbildung 3a) könnten solche Oligomere, ähnlich wie Peptide mit  $\alpha$ -Helix-Struktur, eine definierte Sekundärstruktur aufweisen und so eine neue Klasse von Foldameren bilden (Abbildung 7b).<sup>[30]</sup> Zunächst war es daher das Ziel, eine Synthesemethode zu entwickeln, die es ermöglicht, die Amidgruppen einzeln zu substituieren, und so zu prüfen, welche Linker gefaltete Konformationen wie in Abbildung 7a zur Folge haben.

Kürzlich gelang die Synthese von Derivaten von **1** mit hohen Ausbeuten und im großen Maßstab. Dabei wurde jede Amidgruppe einzeln modifiziert (Schema 2), und nicht nur Dimere sondern auch Oligomere mit definierter Länge konnten hergestellt werden (Abbildung 7b).<sup>[11d]</sup> Von zentra-



**Abbildung 7.** a) Schematische Darstellung der Verknüpfung zweier vollständig substituierter Arene zur Untersuchung des Faltungs- und Entfaltungsprozesses in Dimeren. b) Schematische Darstellung eines monodispersen Oligomers, das sich in eine definierte Konformation faltet.



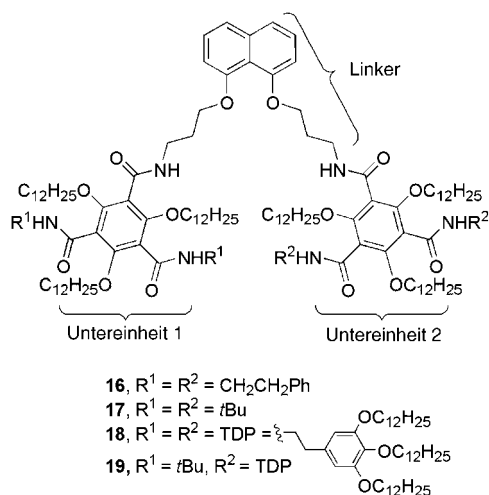
**Schema 2.** a) Die Synthese von unterschiedlich substituierten Triaminen. b) Bei der Oligomersynthese verwendete Linkermoleküle.

ler Bedeutung für die Synthese war die Chlormethylierung des tetrasubstituierten Arens **11**, wodurch die letzten beiden Kohlenstoffatome der hexasubstituierten Verbindung **12** eingeführt wurden. Über eine mehrstufige Abfolge von Hydrolyse, Oxidation und Kupplung können symmetrische Dimere (**16**, **17** und **18** in Abbildung 8) und Trimere aus **12** erhalten werden. Nach der Umwandlung von **12** in sein Diacetoxysterivat wurde eine der Acetatgruppen verseift und so das vollständig differenzierte Monomer **13** erhalten. Ausgehend von diesem Monomer sind unsymmetrische Dimere, Trimere und höhere Oligomere zugänglich.

### 5.1. Faltung bei Dimeren

Eine wesentliche Voraussetzung für eine Faltung dieser Oligomere in Lösung war die Verwendung von C-förmigen Linkern mit zentralen Catechol- oder 1,8-Naphthyl-Einheiten (Schema 2b).<sup>[11d]</sup> Dieses neue Faltungsmuster ist so robust, dass sogar Dimere in Lösung eine Sekundärstruktur aufweisen. Ein Kennzeichen der gefalteten Konformation bei Dimeren ist die Tieffeldverschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz des Amidprotons um etwa 1 ppm. Unsymmetrische Dimere zeigen zahlreiche NOE-Kopplungen; da diese Kopplungen durch den Raum vermittelt werden, deuten sie auf eine





**Abbildung 8.** Die Homo- und Heterodimere mit einem C-förmigen Linker, der eine 1,8-substituierte Naphthyl-Einheit enthält. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11d]. (Copyright 2003 The American Chemical Society.)

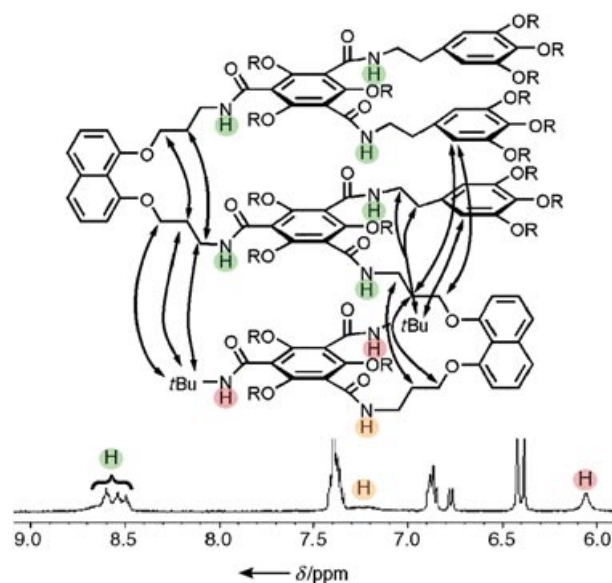
gefaltete Konformation hin (Abbildung 7a). Lineare aromatische Linker und Alkyllinker führen nicht zu derartigen Faltungseigenschaften; es ist offenbar wichtig, das System für intramolekulare Kontakte vorzuformen. Neben dem Linker spielen auch die Seitenketten dieser Oligomere eine wichtige Rolle bei der Bildung der Sekundärstruktur in Lösung. Wie bei den Monomeren in Abbildung 1 erwiesen sich Phenethyl- und substituierte Phenethylseitenketten als vorteilhaft für eine Faltung der Untereinheiten. *tert*-Butylamid-Seitenketten können in die terminale Untereinheit eingebaut werden und so eine Kopf-Schwanz-Aggregation der Oligomere bei Konzentrationen oberhalb des Millimolbereichs verhindern.

## 5.2. Faltung in höheren Oligomeren

Mithilfe von Tris(dodecyloxy)phenethyl(TDP)-Seitenketten, die die Löslichkeit stark erhöhen, und *tert*-Butyl-Seitenketten in der terminalen Untereinheit gelang die Synthese höherer Oligomere. Abbildung 9 zeigt die Struktur eines Trimers, das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die NOE-Kopplungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Das Oligomer bildet eine genau definierte kolumnare Struktur. Vor kurzem wurden auch Hexamere synthetisiert, und ihr Phasenverhalten sowie ihre Struktur in dünnen Filmen werden gegenwärtig untersucht. Aufgrund des hohen Substitutionsgrads sollte es möglich sein, diese Säulen mit chemischer Information zu versehen, die ihre Selbstorganisation in Strukturen höherer Ordnung steuern kann.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Kurzaufsatz beschreibt das Design, die Synthese und die Selbstorganisation einer neuen Klasse von Molekülen, die kolumnare Überstrukturen bilden. Wegen ihres hochsubstituierten zentralen Benzolrings sind die Strukturen von **1** und **2** besonders anspruchsvolle Synthesziele. Die



**Abbildung 9.** Die Struktur eines Trimers mit NOE-Kopplungen und das zugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (1 mm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 303 K,  $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11d]. (Copyright 2003 The American Chemical Society.)

molekularen Untereinheiten stapeln sich in helicalen und polaren Säulen, deren Anordnung mit elektrischen Feldern gesteuert werden kann. Diese helicalen Säulen bilden außerdem cholesterische Mesophasen in konzentrierten Lösungen; dieser Mesomorphismus ist beispiellos für selbstorganisierte kolumnare Mesogene. Durch Schleuderbeschichtung produzierte Filme von **1b** bestehen aus polaren Monoschichten, die mit AFM und EFM untersucht werden können. Der Polartitäts-transfer von dieser ersten Schicht auf die folgenden Molekülschichten muss aufgeklärt werden, denn er bildet die Grundlage für die Realisierung spontan polarer Materialien. Monoschichten von **1c** bilden isolierte Säulen, die mehrere Mikrometer lang, aber nur wenige Moleküle breit sind. Die Untersuchung der elektrischen und polaren Eigenschaften dieser Säulen ist eine wichtige Aufgabe bei dieser neuen Klasse von Nanomaterialien. Darüber hinaus wurden Methoden beschrieben, mit denen diese Mesogene zu monodispersen Oligomeren von **1** verknüpft werden können, die sich zu definierten Sekundärkonformationen falten. In laufenden Experimenten wird die Selbstorganisation dieser Oligomere zu Aggregaten höherer Ordnung erforscht.

*Wir danken für die Zusammenarbeit mit zahlreichen Arbeitsgruppen und die Unterstützung durch viele Mitarbeiter und Kollegen, die diese Untersuchungen möglich gemacht haben. Wir danken auch für die finanzielle Unterstützung durch folgende Organisationen: Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, US D.O.E. (No. DE-FG02-01ER15264), US National Science Foundation CAREER award (No. DMR-02-37860), Nano-scale Science and Engineering Initiative of the National Science Foundation (NSF Award Number CHE-0117752) und New York State Office of Science, Technology, and Academic Research (NYSTAR). C.N. dankt dem Beckman*

Young Investigator Program (2002), dem NYSTAR J. D. Watson Investigator Program (2003) und dem Dupont Young Investigator Program (2002) für finanzielle Unterstützung. M.L.B. dankt der ACS Division of Organic Chemistry für ein von Bristol-Myers Squibb gefördertes Graduiertenstipendium.

Eingegangen am 9. Juli 2003,

veränderte Fassung am 11. November 2003

Online veröffentlicht am 16. September 2004

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) J.-M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 96, 3–29; c) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418–2421; d) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260; e) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668; f) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155–1196; g) M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **1997**, 277, 1225–1232; f) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382–2426.
- [2] Grundlagen zu diskotischen Flüssigkristallen: a) S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 57–84; b) C. Destrad, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 121–146; c) S. Chandrasekhar, S. Prasad, J. Krishna, *Contemp. Phys.* **1999**, 40, 237–245; d) D. Guillon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1999**, 95, 41–82.
- [3] a) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471–480; b) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar, G. Venkatesh, *J. Phys. Colloq.* **1979**, 3, 120–124.
- [4] S. Chandrasekhar, *Handb. Liq. Cryst. Res.* **1998**, 2B, 749–780.
- [5] a) N. Boden, B. Movaghar, *Handb. Liq. Cryst. Res.* **1998**, 2B, 781–798; b) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2081–2086; c) A. M. Van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469–1472; d) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, 419, 384–387; e) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411–1420; f) J. Simon, C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1625–1629; g) O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, J. Schoonman, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3086–3093; h) T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stümpflen, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 48–52; i) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Hänssling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143; j) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119–1122.
- [6] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [7] a) *Metallomesogens* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, New York, **1996**; b) J. Simon, P. Bassoul in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, **1989**, Kap. 6; c) A. G. Serrette, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2252–2268.
- [8] V. Percec, *Handb. Liq. Cryst. Res.* **1997**, 2B, 259–346.
- [9] a) M. Müller, C. Kubel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2099–2109; b) H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wuestefeld, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 141–144; c) M. Weck, A. R. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2909–2912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2741–2745.
- [10] Stabilisierung von  $\pi$ -Stapeln mithilfe von Wasserstoffbrücken: a) Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 207–210; b) L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6175–6182, zit. Lit.; c) Y. Yasuda, E. Iishi, H. Inada, Y. Shirota, *Chem. Lett.* **1996**, 7, 575–576; d) M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Chem. Commun.* **1999**, 19, 1945–1946; e) E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 12, 1251–1252; f) D. Ranganathan, S. Kurur, R. Gilardi, I. L. Karle, *Biopolymers* **2000**, 54, 289–295; g) C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1696–1711, zit. Lit.; h) M. J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 24, 1868–1870; i) D. Goldmann, R. Dietel, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 407–411; j) G. Ungar, D. Abramic, V. Percec, J. A. Heck, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 73–86; k) V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1070–1083; l) J. Malthete, A. M. Levelut, L. Liebert, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 37–41; m) D. Pucci, M. Veber, J. Malthete, *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 153–155.
- [11] a) M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8157–8158; b) M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2952–2955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2828–2831; c) T.-Q. Nguyen, M. L. Bushey, L. E. Brus, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15051–15054; d) W. Zhang, D. Horoszewski, J. Decatur, and C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4870–4873; e) M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8264–8269.
- [12] a) D. Kilian, D. Knawby, M. A. Athanassopoulou, S. T. Trzaska, T. M. Swager, S. Wrobel, W. Haase, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 509–521; b) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* **1985**, 40, 149–160; c) J. Malthete, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7544–7545.
- [13] a) B. Hueser, T. Pakula, H. W. Spiess, *Macromolecules* **1989**, 22, 1960–1963; b) S. Ikeda, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1999**, 329, 1201–1207.
- [14] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 873–876.
- [15] Ähnlich wie die Beobachtung der Mesogenität bei Helicen-Flüssigkristallen: L. Vyklicky, S. H. Eichhorn, T. J. Katz, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3594–3601.
- [16] a) G. Gottarelli, E. Mezzina, G. P. Spada, F. Carsughi, G. Di Nicola, P. Mariani, A. Sabatucci, S. Bonazzi, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 220–234, zit. Lit.; b) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2763–2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2648–2651; c) S. T. Trzaska, H.-F. Hsu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4518–4519; d) C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelink, 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; e) H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, S. J. Picken, *Chem. Commun.* **1998**, 9, 979–980.
- [17] A. A. Kornyshev, S. Leikin, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 2576–2596, zit. Lit.
- [18] DNA- und Nucleinsäurederivate: a) F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet, J. P. Benoit, *Nature* **1989**, 339, 724–726; b) K. Merchant, R. L. Rill, *Biophys. J.* **1997**, 73, 3154–3163; c) R. L. Rill, F. Livolant, H. C. Aldrich, M. W. Davidson, *Chromosoma* **1989**, 98, 280–286; d) G. Gottarelli, G. Proni, G. P. Spada, S.



- Bonazzi, A. Garbesi, F. Ciuchi, P. Mariani, *Biopolymers* **1997**, *42*, 561–574; e) G. Proni, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3249–3253.
- [19] In Polypeptiden: a) D. B. DuPré, E. T. Samulski in *Liquid Crystals—The Fourth State of Matter* (Hrsg.: F. D. Saeva), Marcel Dekker, New York, **1979**, Kap. 5, 221–246; b) T. Hashimoto, S. Ebisu, N. Inaba, H. Kawai, *Polym. J.* **1981**, *13*, 701–713.
- [20] a) X. M. Dong, D. G. Gray, *Langmuir* **1997**, *13*, 3029–3034; b) T. Sato, J. Nakamura, A. Teramoto, M. M. Green, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1398–1405.
- [21] T. Sato, Y. Sato, Y. Umemura, A. Teramoto, Y. Nagamura, J. Wagner, D. Weng, Y. Okamoto, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4551–4559.
- [22] *Liquid Crystals—The Fourth State of Matter* (Hrsg.: F. D. Saeva), Marcel Dekker, New York, **1979**.
- [23] W. Cao, A. Munoz, P. Palfy-Muhoray, B. Taheri, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 111–113.
- [24] J. S. Moore, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 108–116.
- [25] EFM-Theorie und experimentelle Technik: a) T. D. Krauss, S. O'Brien, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1725; b) J. Jiang, T. D. Krauss, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11936–11941; c) O. Cherniavskaya, L. Chen, V. Chen, L. Yuditsky, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1525–1531.
- [26] Ähnlich wie die Erkennung von Kohlenstoffnanoröhren mit Aminien: a) J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rumberg, K. A. Smith, G. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 125–129; b) M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *332*, 461–466; c) J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2890–2893; d) M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 531–533.
- [27] Die Ausrichtung von Dipolen an Oberflächen (surface poling) wurde lokal in Polymerfilmen beobachtet: X. Q. Chen, H. Yamada, Y. Terai, T. Horiuchi, K. Matsushige, P. S. Weiss, *Thin Solid Films* **1999**, *353*, 259–263.
- [28] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759–14769.
- [29] a) P. Henderson, D. Beyer, U. Jonas, O. Karthaus, H. Ringsdorf, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj, S. S. Ghosh, O. Y. Mindyuk, J. Y. Josefowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4740–4748; b) N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. Y. Josefowicz, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Science* **1994**, *264*, 77–79; c) J. Y. Josefowicz, N. C. Maliszewskyj, S. H. J. Idziak, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Science* **1993**, *260*, 323–326; d) V. V. Tsukruk, D. H. Reneker, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, *9*, 2141–2144; e) T. Christ, F. Geffarth, B. Glösen, A. Kettner, G. Lüsse, O. Schäfer, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, V. V. Tsukruk, *Thin Solid Films* **1997**, *302*, 214–222.
- [30] Grundlagen zu Foldameren: a) R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3219–3232; b) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011; c) D. Seebach, A. K. Beck, M. Rueping, J. V. Schreiber, H. Sellner, *Chimia* **2001**, *55*, 98–103.