

3D-Hybridnetzwerke aus terthiophenfunktionalisierten Polyphenylendendrimern mit einstellbarer elektrischer Leitfähigkeit***Hermann John, Roland Bauer, Pamela Espindola, Prashant Sonar, Jürgen Heinze* und Klaus Müllen**

Eine der wichtigsten Eigenschaften konjugierter organischer Polymere wie Polypyrrol oder Polythiophen ist die elektrische Leitfähigkeit, die während der Dotierung ihrer π -Systeme einsetzt.^[1–3] Normalerweise stellen sich Werte im Halbleiterbereich ein, aber im hoch dotierten Zustand kann der Bereich der metallischen Leitfähigkeit erreicht werden. Ursprünglich wurde angenommen, dass der Ladungsträgertransport entlang der Polymerketten erfolge und deswegen in diesen „eindimensionalen“ Leitern von den Kettenlängen abhängig.^[4,5] Nach Befunden aus den 1990er Jahren jedoch übersteigen die effektive Konjugationslänge und sogar die echte Kettenlänge konjugierter Polymere generell die Zahl von 16–30 Einheiten nicht wesentlich.^[6,7] Weitere Daten belegen sogar die Bildung von Netzwerken während der Elektropolymerisation.^[8] Aus diesen Gründen sind neue Konzepte entwickelt worden, die unter anderem Hopping-Prozesse von Ladungen zwischen den Ketten enthalten.^[9] Dennoch sind eindeutige Belege für intrinsische zwei- oder auch dreidimensionale Leitfähigkeiten auf molekularer Ebene in konjugierten Polymeren mangels geeigneter molekularer Strukturen nur schwer zu erbringen.

Eine Klasse monodisperser Makromoleküle, die neue Perspektiven für die Synthese komplexer dreidimensionaler Systeme eröffneten, sind die Dendrimere.^[10–13] Sie sind als Schlüsselsysteme in der rasch fortschreitenden Entwicklung der Polymerchemie anzusehen. Neben einer großen Zahl an Dendrimern mit flexiblem Rückgrat wurden in den letzten zehn Jahren starre, formstabile Spezies wie Phenylacetylen-,^[14] Phenylvinyl-,^[15] Thiophen-^[16] und die hier untersuchten Polyphenylendendrimere synthetisiert.^[17] Diese formstabilen, nanometergroßen Makromoleküle zeigen starke Tendenzen zur Selbstorganisation; so wurde die Bil-

dung von sphärischen oligomeren Aggregaten, Nanodrähtchen^[18] und ausgedehnten Schichten mit parallelen Stäbchen^[19] beobachtet.

Wir stellen hier Polyphenylendendrimere vor, die einen Tetraphenylmethankern aufweisen und an der Peripherie mit Terthiopheneinheiten bestückt sind (**7a** und **7b**, Schema 1). Dank der Steifheit und Formstabilität dieser Dendrimere werden die π -konjugierten Terthiopheneinheiten radial auf der Oberfläche abgespreizt und maximieren so die Möglichkeiten für intermolekulare Wechselwirkungen. Daher entstehen aus dem igelartigen System **7a** durch elektrochemische oder chemische Oxidation Netzwerke. Über analoge Verknüpfungen zu 3D-Systemen mithilfe von Oligothiophenbrücken wurde bereits berichtet.^[13,20] Aufgrund der Möglichkeit, die vier Oligophenylflügel des Dendrimers durch anodische Cyclodehydrierung partiell zu planarisieren und so vier leitfähige Schichten zu erzeugen, die nahezu isotrop tetraedrisch ausgerichtet sind, eignen sich **7a** und **7b** als Bausteine eines dreidimensionalen Netzwerks.

Wir beschreiben hier die außergewöhnlichen Leitfähigkeitsphänomene der 3D-Hybridnetzwerke, die sich durch elektrochemische Oxidation aus **7a** bilden. Ein Hauptaspekt dabei ist, dass die Leitfähigkeit maximal ist, wenn die konjugierten Systeme in ein 3D-Netzwerk eingebettet sind; ein weiterer Punkt ist die Beobachtung, dass in diesem speziellen Netzwerk zwei unabhängige Leitfähigkeitsbereiche existieren.

Die Dendrimere **7** wurden gemäß Schema 1 nach der Vorschrift für die Synthese von Polyphenylendendrimern^[17] hergestellt. Die Synthese der terthiophensubstituierten Cyclopentadienone **5** ging von den unsymmetrischen Terthiophenderivaten **3** aus, die nach bewährten Verfahren^[21] zugänglich waren. Ihre Suzuki-Kreuzkupplung mit dem dioxaborolanfunktionalisierten Cyclopentadienon **4** lieferte die erwünschten Cyclopentadienonbausteine **5a** und **5b** in akzeptablen Ausbeuten (64 bzw. 61 %). Deren anschließende Diels-Alder-Cycloaddition mit dem octaethinylfunktionalisierten Polyphenylendendrimer der ersten Generation (**6**) in *o*-Xylol/Diphenylether lieferte die Zieldendrimere **7**. Sie wurden durch wiederholtes Waschen mit einer Dichlormethan/Methanol-Mischung gereinigt und als gelbe Pulver mit geringer Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln isoliert. Ihre Strukturen wurde mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigt, wobei den Diels-Alder-Reaktionen spezielle Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Die MALDI-TOF-Massenspektren enthalten Peaks, die mit Struktur und Masse der terthiophenfunktionalisierten Dendrimere **7a** (8827 g mol⁻¹) oder **7b** (9606 g mol⁻¹) in Einklang sind. Die UV/Vis- und Emissionsspektren der Verbindungen **7a**, **7b** und einiger Vorläuferverbindungen sowie ihre detaillierten Analysendaten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

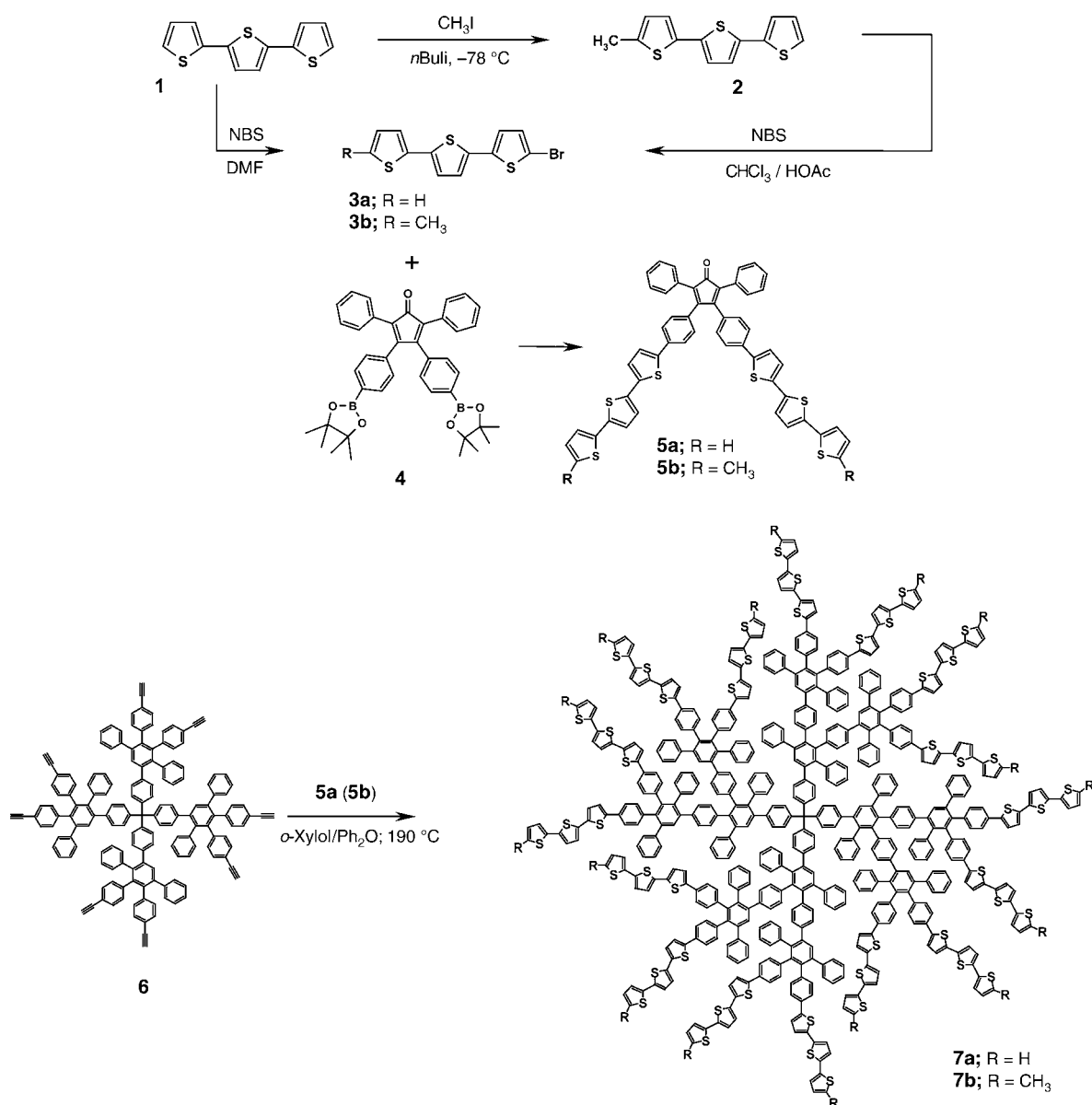
Die elektrochemische Oxidation des terthiophensubstituierten Dendrimers **7a** in Dichlormethan setzte bei einem Potential von +0.81 V ein. In potentiodynamischen Multisweep-Experimenten zwischen 0 und 1.2 V wurde ein elektroaktiver Film auf der Elektrode abgeschieden (Abbildung 1 in den Hintergrundinformationen). Dieser war zwischen 0.4 und 1.1 V redoxaktiv, bei höheren Potentialen bis 1.2 V

[*] Dipl.-Chem. H. John, Lic. en Qca. P. Espindola, Prof. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie
Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-2036237
E-mail: juergen.heinze@physchem.uni-freiburg.de

Dipl.-Chem. R. Bauer, Dipl.-Chem. P. Sonar, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung durch die Sonderforschungsbereiche SFB 428 (Freiburg) und SFB 625 (Mainz).

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



Schema 1. Synthese der terthiophenfunktionalisierten Polyphenylenendrimere **7a** und **7b**. NBS: *N*-Bromsuccinimid; DMF: Dimethylformamid.

jedoch fiel der Strom nahezu auf null ab (Abbildung 1). Der entstandene Film war extrem stabil und konnte ohne Zerstörung be- und entladen werden. In Übereinstimmung damit zeigten UV/Vis-Messungen bei der stufenweisen chemischen Oxidation von **7a**, dem Dendrimer mit unsubstituierten Terthiopheneinheiten, eine graduelle Abnahme der π - π^* -Absorption bei 390 nm, während sich um 600 und 1200 nm zwei neue Übergänge entwickelten (Abbildung 2a). Bei Entladung lieferte das abgeschiedene Material eine neue Bande bei 475 nm (Abbildung 2b), die durch die irreversible intermolekulare Kupplung eines Teils der Terthiopheneinheiten zu Sexithiophenbrücken erklärt werden konnte. Während weiterer Be- und Entladungszyklen verstärkte sich die Absorptionsbande bei 475 nm, was eine Zunahme der Zahl an Sexithiophenbrücken im Netzwerk belegt. Die Bande bei 407 nm wurde der Absorption verbleibender phenylsubstituierter Terthiopheneinheiten zugeordnet. Eine Auswertung

der Terthiophen- und Sexithiophen-Absorptionsbanden nach erfolgter Kupplung ergab, dass von 16 möglichen Verknüpfungen ca. 8 eintraten. All diese Daten beweisen die Bildung eines 3D-Netzwerks mit oligomeren Thiophenbrücken zwischen den Dendrimerkernen. Waren die α -Positionen der Terthiopheneinheiten blockiert (**7b**), waren sowohl der chemische als auch der elektrochemische Oxidationsprozess bei +0.87 V vollständig reversibel (Abbildung 2a in den Hintergrundinformationen), und bei der Entladung wurde die neutrale Ausgangsspezies rückgebildet. Dies beweist, dass die Terthiopheneinheiten in **7a** an den freien α -Positionen irreversibel oxidativ gekuppelt werden.

Die In-situ-Leitfähigkeitsmessungen des Kupplungsprodukts von **7a** zeigten einen Anstieg der Leitfähigkeit während der voltammetrischen Beladung der Thiophenkettens im abgeschiedenen Material, wobei die Leitfähigkeit ungefähr bei halber Beladung ein Maximum überschritt und auf

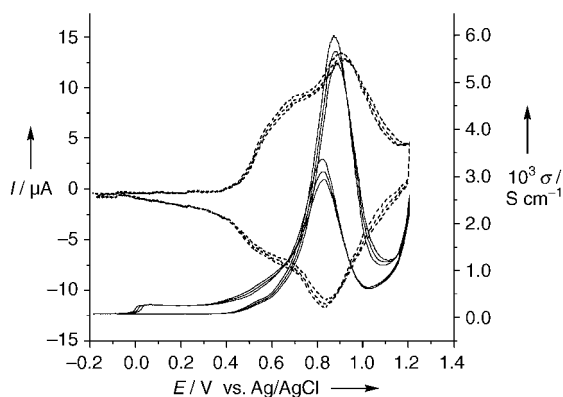


Abbildung 1. In-situ-Leitfähigkeitsmessung im Potentialbereich zwischen 0.0 und 1.2 V. Der Film wurde in einer Lösung von **7a** durch Polymerisation hergestellt und in monomerfreier Zelle vermessen. Herstellung des Films: zwei Voltammetriezyklen zwischen 0.0 und 1.5 V, 50 mVs^{-1} , $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$. Messung: $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, Raumtemperatur. Gestrichelte Kurven: Cyclovoltammogramm; durchgezogene Kurven: Leitfähigkeit gegen Potential.

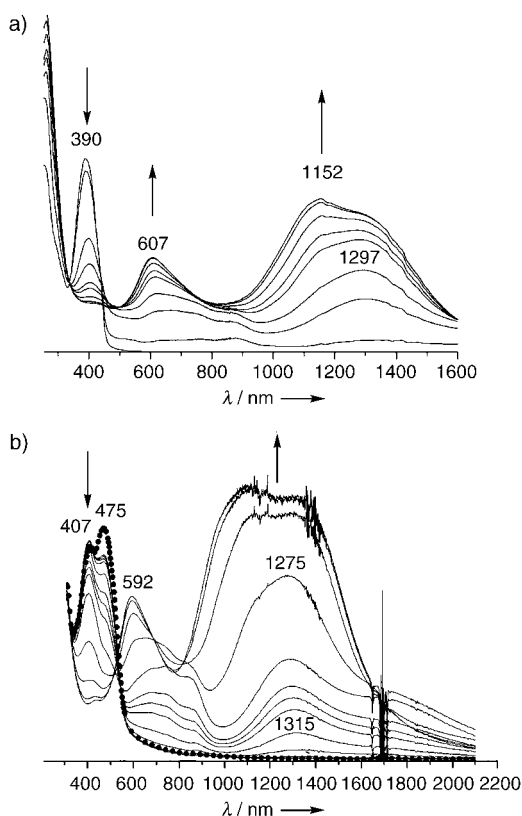


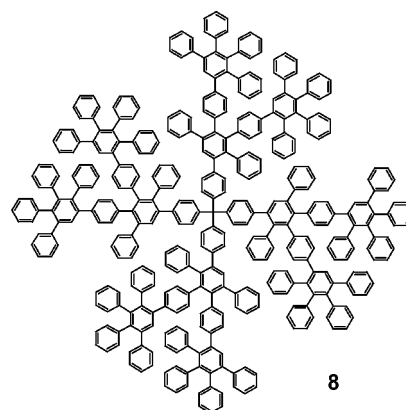
Abbildung 2. a) Abfolge von UV/Vis-Spektren, die während der chemischen Oxidation des Dendrimers **7a** in CHCl_3 mit Thianthreniumperchlorat aufgenommen wurden. b) Abfolge von UV/Vis-Spektren, die während der elektrochemischen Oxidation (—: 0.0 bis 0.725 V) eines aus **7a** erzeugten Polymerfilms und nach dessen Entladung (•••••: 0.0 V) aufgenommen wurden.

niedrige Werte zurückfiel, wenn bei höheren Potentialen alle dikationischen Zustände in den Sexithiophenkettens besetzt waren (Abbildung 1). Aus Sicht des Bipolaronmodells ist diese Entdeckung überraschend, sollten doch vollbesetzte

Bipolaronzustände ein Maximum an Leitfähigkeit aufweisen.^[4,22] Ein besseres Verständnis resultiert bei der Annahme von Hopping-Prozessen ähnlich denen, die in organischen Radikalionensalzen beobachtet werden.^[23,24] Alle experimentellen Daten aus Leitfähigkeitsmessungen an Radikalionensalzen lassen ein Maximum der Leitfähigkeit erkennen, wenn nur die Hälfte der Redoxzustände beladen ist, da hier die Zahl mobiler Ladungsträger, die intermolekular zwischen isoenergetischen Zuständen wechseln, den höchsten Wert erreicht.

Die bemerkenswerte Ähnlichkeit im Leitfähigkeitsverhalten dieser Oligomere und von Radikalionenstapeln als Funktion der Beladung legt den Schluss identischer Leitfähigkeitsmechanismen nahe. Der einzige offensichtliche Unterschied ist, dass Radikalionensalze wohlgeordnete kristalline Materialien sind, in denen Hopping-Prozesse der Ladungen bevorzugt entlang der Stapel stattfinden, während die dendritischen Netzwerke amorph sind, was einen dreidimensionalen Ladungstransport zur Folge hat.

Die Anwendung höherer Potentiale als 1.2 V induzierte neue Oxidationsprozesse, die den Dendrimerkern betrafen und allmählich durch Cyclodehydrierungsreaktionen eingeebnete „Propellerblätter“ erzeugten (Abbildung 3a). Solche Oxidationsprozesse konnten bereits mit chemischen Oxidationsmitteln wie FeCl_3 ausgelöst werden,^[25] aber auch die Oxidation der Verbindung **8** mit einem reinen Dendrimerkern



kern (siehe unten) bewies diesen Reaktionsverlauf. Im Voltammetrie-Experiment machte sich die zusätzliche elektrochemische Oxidation durch einen steilen Anstieg des Stroms bemerkbar, der einerseits für die Cyclodehydrierung verbraucht wurde und andererseits zur Beladung der sich langsam bildenden eingeebneten Propellerstrukturen diente. Die wichtigste Beobachtung war die Zunahme der Leitfähigkeit in diesem Material bis zu einem Wert von 0.13 S cm^{-1} (Abbildung 3a) trotz der Tatsache, dass die Redoxladungen für sich allein einen Wert von $5 \times 10^{-4} \text{ C}$ nicht überstiegen. Dieses wichtige Ergebnis beweist in vergleichender Wertung mit den Daten von **8** (siehe unten) den Ladungstransport zwischen den Dendrimerkernen und darüber hinaus die drastische Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Bildung einer Netzwerkstruktur.

Ebenfalls bemerkenswert ist die Tatsache, dass mit geeigneten Vorläufermolekülen ein quervernetztes Material mit

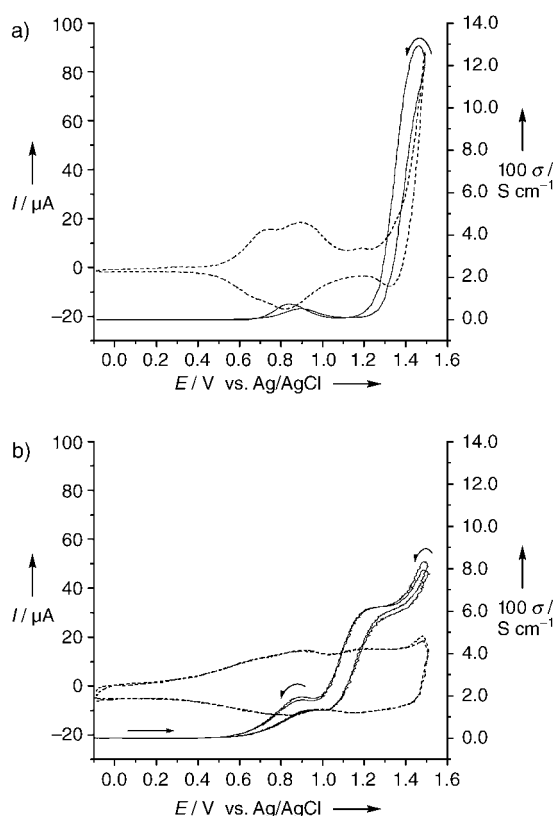


Abbildung 3. In-situ-Leitfähigkeitsmessungen im Potentialbereich zwischen 0.0 und 1.5 V. a) Der Film wurde in einer Lösung von **7a** durch Polymerisation erzeugt (2 Voltammetriezyklen zwischen 0.0 und 1.5 V, 50 mVs^{-1} , $c = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). b) Der Film wurde in einer Lösung von **8** durch elektrochemische Abscheidung erzeugt (300 Voltammetriezyklen zwischen 0.0 und 1.5 V, 50 mVs^{-1} , $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$). Beide Filme enthielten die gleiche Dendrimermenge und wurden in monomerfreier Zelle vermessen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, $\nu = 5 \text{ mVs}^{-1}$, Raumtemperatur).

zwei getrennten Leitfähigkeitsbereichen erhalten wird. Es existiert ein Bereich niedriger Leitfähigkeit, der durch die Redoxbeladung des Thiophensystems im Potentialbereich zwischen 0.5 und 0.9 V erreicht werden kann, und daran anschließend ein Bereich hoher Leitfähigkeit zwischen 1.3 und 1.6 V, der zum Graphenkern gehört. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines organischen leitfähigen Polymers, in dem zwei separate Leitfähigkeitsbereiche entdeckt wurden. Die beiden Bereiche sind durch Beladung des Polymers beim jeweils passenden Potential direkt zugänglich.

Die anodische Oxidation des reinen Kohlenwasserstoffdendrimers ohne Terthiopheneinheiten (**8**) setzte bei Potentialen oberhalb 1.35 V ($E_{\text{pa}} = +1.7 \text{ V}$) vs. Ag/AgCl ein und führte zur Abscheidung eines schwarzen Materials auf der Arbeitselektrode. Multisweep-Voltammetrie im Potentialbereich zwischen 0 und 1.8 V belegte, dass der wachsende Film elektroaktiv war und ab Potentialen größer $+0.2 \text{ V}$ reversibel be- und entladen werden konnte. Der ausgedehnte Potentialbereich, in dem die Beladung stattfand, beweist die Bildung multiplikationischer Zustände von **8**, wobei intramolekulare Kupplungsprozesse zwischen den Phenylringen der Dendrimerssegmente erfolgten sowie Eliminierung von Protonen und

Planarisierung der vier unabhängigen dendritischen Arme um den Tetraphenylmethankern eintraten.

Die resultierenden Nanopartikel mit graphenartigen Armen bildeten schwach wechselwirkende Aggregate, die partiell auf der Elektrode abgeschieden wurden, hauptsächlich aber als dunkle, bräunliche Schlieren in die Lösung diffundierten. Diese Beobachtung schließt die Bildung eines Netzwerks aus. In-situ-Leitfähigkeitsmessungen an Filmen gleicher Stoffmenge, die simultan mit voltammetrischen Messungen in einer elektrochemischen Zelle^[26] durchgeführt wurden, zeigten, dass die Leitfähigkeit des Materials aus **8** bei Beladung wie bei dem aus **7** drastisch zunahm und bei einem Potential von $+1.5 \text{ V}$ einen Maximalwert von $8.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ erreichte (Abbildung 3b). Während der Entladung sank die Leitfähigkeit wieder auf ihren Anfangswert ab. Sie erreichte maximal ungefähr zwei Drittel des Wertes von **7a**. Dagegen betrug die verfügbare Redoxladung, die während des Beladens in einen Film gleicher Dendrimermenge wie bei **7a** eingelagert wurde, $3 \times 10^{-3} \text{ C}$, was um den Faktor sechs größer ist als beim polymeren Material aus **7a**.

Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit im 3D-Netzwerk, das durch Elektropolymerisation aus **7a** entsteht, außergewöhnlich hoch ist, während sie in den schwach wechselwirkenden Aggregaten von **8** trotz hoher Redoxladung vergleichsweise niedrig bleibt. Da die Struktur des Dendrimerkerns in beiden Materialien gleich ist, ergibt sich als einziger Unterschied zwischen den Filmen aus **7a** und **8** der Abstand zwischen den leitenden Dendrimerkernen, der im polymeren 3D-Netzwerk klein ist, aber „groß“ in den schwach wechselwirkenden Aggregaten von **8**. Offensichtlich werden Hopping-Prozesse von Ladungsträgern im 3D-Netzwerk durch die kleineren Abstände zwischen den eingeebneten Flügeln verschiedener Dendrimerkern erleichtert. Daraus folgt, dass Ladungstransport und als Konsequenz die Leitfähigkeit Phänomene sind, die nicht nur mit linearen, kettenförmigen Leitern in Zusammenhang stehen, sondern auch mit 3D-Netzwerken.

Unsere Untersuchungen mit Materialien, die molekulare 3D-Netzwerke bilden, haben neue Einblicke in die Leitfähigkeitsmechanismen von konjugierten Polymeren ermöglicht. Die Verwendung verschiedener elektroaktiver Komponenten als Baugruppen solcher Systeme eröffnet neue Perspektiven bei der Erzeugung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Experimentelles

Die In-situ-Leitfähigkeitsmessungen wurden auf einer kammartigen Mikroarray-Arbeitselektrode (Abstand $5 \mu\text{m}$) ausgeführt. Die Arbeitselektrode war vom Potentiostaten durch zwei $1\text{-k}\Omega$ -Widerstände getrennt. Eine Spannung von 10 mV wurde an der Mikroarrayelektrode und einem dritten $1\text{-k}\Omega$ -Widerstand angelegt, an dem das Potential gemessen wurde. Die Leitfähigkeiten der Polymere auf der Mikroarrayelektrode wurden mit dem Ohmschen Gesetz berechnet. Dieser Versuchsaufbau wurde mit einem AMEL-553-Potentiostaten betrieben, und der Spannungsvorschub wurde mit einem Scangenerator EG&G PARC Modell 175 geregelt. Die spezifische Leitfähigkeit wurde aus der Fläche und Dicke der Filme abgeleitet. Die Dicke wurde mit einem Profilometer ermittelt. Zum Vergleich der Filme aus **7a** und **8** wurden Proben mit gleicher Fläche und Dicke gewählt.

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Lambda-9-Spektrometer von PerkinElmer vermessen.

Bezüglich aller weiteren experimentellen Details verweisen wir auf die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 20. November 2004

Online veröffentlicht am 10. März 2005

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · Dendrimere · Leitfähige Polymere · Netzwerke · Polymere

- [1] a) *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), 2. Aufl., Dekker, New York, **1998**; b) M. G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News* **1990**, 68(49), 36–54; c) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581–2590.
- [2] J. Heinze in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: A. J. Bard, M. Stratmann, H. J. Schäfer), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 605–644.
- [3] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711–738.
- [4] J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, R. R. Chance, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 6761–6773.
- [5] A. N. Samukhin, V. N. Prigodin, L. Jastrabík, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 326–329.
- [6] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Eckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292–295.
- [7] a) J. Kowalski, J. Płoszyńska, A. Sobkowiak, *Synth. Met.* **2002**, 130, 149–153; b) L. M. Goldenberg, S. Aeyach, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 335, 151–161.
- [8] a) K. Meerholz, J. Heinze, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 5040–5045; b) J. Heinze, P. Tschuncky in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 479–513.
- [9] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 5196–5203.
- [10] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138–175.
- [11] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [12] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710–1715.
- [13] R.-M. Sebastian, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, E. Levillain, L. Huchet, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2000**, 507–508.
- [14] Z. F. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1354–1357.
- [15] S. K. Deb, T. M. Maddux, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9079–9080.
- [16] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8735–8743.
- [17] U. M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Dendrimers III* **2001**, 212, 1–40.
- [18] D. J. Liu, S. De Feyter, P. C. M. Grim, T. Vosch, D. Grebel-Koehler, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, 18, 8223–8230.
- [19] S. Loi, H. J. Butt, C. Hampel, R. Bauer, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Langmuir* **2002**, 18, 2398–2405.
- [20] J. Roncali, C. Thobie-Gautier, H. Brisset, J.-F. Favart, A. Guy, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 381, 257–260.
- [21] P. Bäuerle, F. Wuerthner, G. Goetz, F. Effenberger, *Synthesis* **1993**, 1099–1103.
- [22] J. Brédas, G. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309–315.
- [23] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 352–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 361–381.
- [24] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 79–86.
- [25] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3139–3147.
- [26] A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P. Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 452, 87–95.