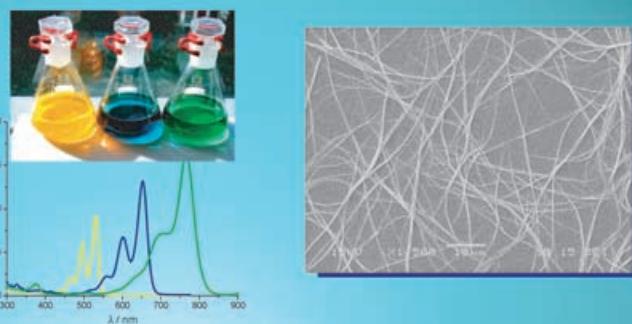


Die Chemie organischer Nanomaterialien

Andrew C. Grimsdale und Klaus Müllen*

Stichwörter:

Einzelmolekül-Spektroskopie · Nanomaterialien · Polyphenylene · Rastersondenmikroskopie · Supramolekulare Chemie



Die Entwicklung der Nanotechnologie mit organischen Materialien schreibt eine der größten intellektuellen, aber auch kommerziellen Erfolgsgeschichten unserer Zeit. Fortschritte in der Synthesechemie und bei Methoden zur Untersuchung und Manipulation einzelner Moleküle und kleiner Molekül-Ensembles brachten entscheidende Fortschritte im Bereich organischer Nanomaterialien hervor. Neue Erkenntnisse über die optischen und elektronischen Eigenschaften von Molekülen, die mit den Methoden der Einzelmolekül-Spektroskopie und Rastersondenmikroskopie gewonnen wurden, bildeten die Grundlage für den Entwurf und die Synthese neuartiger molekularer und supramolekularer Systeme. Auch für die Anwendung solcher Materialien in optoelektronischen Bauelementen wurde nach Methoden gesucht, wobei Prototypen und Modelle nanoskaliger Funktionseinheiten vielfach beschrieben sind. Ziel dieses Aufsatzes ist es aufzuzeigen, wie das gegenseitige Wechselspiel von Synthesechemie und Spektroskopie das Gebiet der organischen Nanomaterialien hin zum letztendlichen Ziel einer neuen Technologie führt.

1. Einleitung

1.1. Nanomaterialien, Nanotechnologie und Nanowissenschaften

Nanomaterialien sind funktionale Materialien, die aus Objekten mit zumindest einer Abmessung unter 100 nm zusammengesetzt sind. Bei solchen Objekten kann es sich entweder um Nanopartikel (kleine Ensembles von Molekülen) oder sogar um einzelne Moleküle handeln. Die Verwendung funktionaler Nanopartikel durch den Menschen reicht weit zurück. Ruß, der aus nanometergroßen Kohlenstoffpartikeln besteht (<1 µm), wurde von der Menschheit schon früh als Farbmittel genutzt, und kolloidale Goldpartikel dienten seit dem Mittelalter als Pigment, z.B. zum Anfärben von Rubinglas.^[1] Heute haben Nanoobjekte wie Polymerlatices oder Pigmentpartikel sowie Technologien, die mit dem speziellen Verhalten von Nanomaterialien zusammenhängen, eine große wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Es mag paradox klingen, dass die Nanotechnologie, die wir als eine Technologie definieren, die auf den besonderen Eigenschaften von Nanomaterialien basiert, als eine ultramoderne Technologie gesehen wird, die verwendeten Materialien chemisch betrachtet aber alles andere als neu sind.

Einer der reizvollsten Aspekte der Nanotechnologie ist es, dass die Eigenschaften von Nanoobjekten stark von den Eigenschaften der entsprechenden Stoffe abweichen können. Zum Beispiel zeigen Silber-Nanopartikel biologische (antimikrobielle) Aktivität, Silbermetall hingegen nicht.^[2] Die Leitfähigkeit von Metallpartikeln ändert sich mit kleiner werdender Teilchengröße deutlich,^[1] und auch die optischen und elektronischen Eigenschaften anorganischer Halbleiter-nanopartikel hängen von der Partikelgröße ab.^[3] Das Studium

Aus dem Inhalt

2. Detektion, Visualisierung und Manipulation einzelner Moleküle durch Einzelmolekül-Spektroskopie und Rastersondenmikroskopie	5735
3. Stäbchenpolymere als Nanoobjekte	5736
4. Zweidimensionale Polyphenylene: Graphenmoleküle als nanometergroße Halbleiter	5741
5. Rylene-Farbstoffe für die Einzelmolekül-Spektroskopie	5745
6. Dendrimere als Wirtsysteme in der Chemie, Physik und Biologie	5749
7. Farbstoffbeladene Dendrimere: emissive Nanopartikel	5755
8. Kombinationen ein-, zwei- und dreidimensionaler Polyphenylen-Nanostrukturen	5762
9. Von diskotischen Mesophasen zu Nano- und Mikrostrukturen des Kohlenstoffs	5764

der Eigenschaften und der Manipulation einzelner Nanoobjekte gilt deshalb zurecht als eine eigenständige wissenschaftliche Disziplin (Nanowissenschaften). Anzumerken ist, dass es trotz einer allgemein akzeptierten Definition von Nanomaterialien keine Übereinkunft über die genaue Bestimmung der Begriffe Nanowissenschaften und Nanotechnologie gibt, wie die abweichenden Definitionen durch zwei maßgebliche Protagonisten des Gebiets in zwei jüngst erschienenen Aufsätzen belegen;^[4,5] die obigen Begriffsbestimmungen sind als unser eigener Versuch einer Definition aufzufassen. Die Gebiete der Nanotechnologie und Nanowissenschaften, wie immer man sie definieren mag, müssen komplexe Funktionen von Nanoobjekten mit einschließen, etwa die Entwicklung von Bauelementen mit Abmessungen unter 100 nm. Gerade diese Entwicklungen sind es, denen das Gebiet seine öffentliche Aufmerksamkeit und seine weltweite Förderung mit Programmen zur Grundlagen- wie auch anwendungsorientierten Forschung verdankt. Als Folge davon sorgt „Nano“ als eines der Modewörter unserer Zeit für Investitionen in Forschung und Entwicklung.^[+] Der öffentlichen Begeiste-

[*] Dr. A. C. Grimsdale, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[+] Die Schreibweise „Nano“ ist die gebräuchliche Form in der Physik, Chemie und den Materialwissenschaften, wohingegen in der Biologie „Nanno“ bevorzugt wird, z. B. in Nannoplankton.^[6]

rung, aber auch den Bedenken hinsichtlich Umwelt- und anderen Risiken der Nanotechnologie wurde in großangelegten Studien der britischen Royal Society^[7] und der französischen Akademie für Wissenschaft und Technologie^[8] über die sozialen und anderen Auswirkungen dieser Technologien Rechnung getragen. Darüber hinaus steht eine ganze Reihe von Aufsätzen und Büchern über Nanowissenschaft und Nanotechnologie zur Verfügung, die sich mit verschiedenen Aspekten und Anwendungen von der Katalyse bis hin zu den Ernährungswissenschaften beschäftigen.^[9–23] Die Begeisterung über die mögliche Erschaffung von nanometergroßen Bauelementen, und speziell solchen aus Einzelmolekülen,^[24] geht zum Teil darauf zurück, dass solche Objekte den logischen Schlusspunkt einer fortwährenden Miniaturisierung setzen. Man denke z.B. an die Miniaturisierung integrierter Schaltkreise in Computern, die die Grundlage der elektronischen Revolution war. Schon Richard Feynman hatte in einem berühmten Vergleich darauf hingewiesen,^[25] dass, wenn 100 Atome ausreichen, um ein Bit Information zu speichern (im Binärsystem), alle Bücher, die je geschrieben wurden, in einem Würfel der Kantenlänge von 6 mm gespeichert werden können. Die möglichen Auswirkungen der Nanotechnologie auf die Informationsspeicherung und -verarbeitung können somit kaum überschätzt werden. Eine Technologie der Fertigung und Verarbeitung nanoelektronischer Bauelemente durch chemische Synthese würde mit sich bringen, dass man an einem Tag mehr solcher Bauelemente herstellen könnte als durch lithographische Methoden jemals erzeugt worden sind!

Angesichts dessen, dass die großenbezogene Definition von Nanoobjekten etwas diffus ist und auch Materialien mit einschließt, die sich in nur einer Dimension im Nanometerbereich befinden (z.B. selbstorganisierte Monoschichten),^[26,27] befassen sich die Nanowissenschaften überwiegend mit den Eigenschaften *einzelner* Moleküle oder Partikel und weniger mit Ensembles. Es ist jedoch stets zu beachten, dass Nanoobjekte auch supramolekulare Aggregate mit einschließen, die durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die Untersuchung von einzelnen Molekülen ist eine besondere Herausforderung und wurde erst durch die Entwicklung von physikalischen Methoden zur Erfassung

ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften ermöglicht. Zu nennen sind insbesondere die Einzelmolekül-Spektroskopie (SMS; single molecule spectroscopy) und die Rastertunnelmikroskopie (STM; scanning tunnelling microscopy). Diese technischen Neuerungen wiederum waren für Chemiker Anlass zur Entwicklung effizienter und reproduzierbarer Synthesen von Materialien mit optimalem Einzelmolekülverhalten oder mit der Fähigkeit zur selbstorganisierten Bildung wohldefinierter Nanostrukturen. Entsprechend bilden das Design und die Synthese solcher Strukturen für Chemiker einen der zentralen Aspekte der Nanowissenschaften. Weitere Fortschritte in den Nanowissenschaften und in der Nanotechnologie werden somit eine Kombination aus Synthese- und physikalischen Methoden erfordern.

1.2. Thematischer Umfang des Aufsatzes

In diesem Aufsatz geben wir einen Überblick über unsere jüngsten Arbeiten zur Entwicklung organischer Nanomaterialien. Insbesondere wollen wir aufzeigen, wie ein integrierter Ansatz, der viele Bereiche der Strukturchemie kombiniert (konjugierte Polymere, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Farbstoffe, Dendrimere, Biomaterialien etc.) zu handfesten Fortschritten führen kann. Von ebensolcher Bedeutung ist das enge Zusammenspiel unserer Synthesestudien mit der Entwicklung von Methoden zur Visualisierung, Manipulation und Detektion von Molekülen und kleinen Moleküllaggregaten. Betrachtet man die Vielzahl von Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre, die über SMS- und STM-Untersuchungen an kommerziellen Perylentetra-carboxydiimiden und -dianhydriden berichteten, und bedenkt außerdem, dass diese Moleküle meist nur deshalb ausgewählt wurden, weil sie leicht verfügbar sind, dann erkennen wir schnell, welche enormen Möglichkeiten sich der Synthesechemie zur Fortentwicklung der Nanowissenschaften eröffnen.

Es gibt drei Faktoren, die beim Entwurf und bei der Synthese einer neuen, als Nanomaterial dienenden Verbindung eine Rolle spielen. Als erstes zu nennen sind die Eigenschaften der einzelnen Moleküle (oder sogar einzelner



Klaus Müllen erwarb 1969 sein Chemie-Diplom an der Universität zu Köln bei Prof. E. Vogel und promovierte 1972 an der Universität Basel bei Prof. F. Gerson über EPR-Spektroskopie. Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt an der ETH Zürich bei Prof. J. F. M. Oth mit Forschungen zur dynamischen NMR-Spektroskopie und Elektrochemie sowie die Habilitation 1977 an gleicher Stelle. 1979 wurde er Professor am Institut für Organische Chemie in Köln, 1983 folgte er einem Ruf auf einen Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Mainz. 1989 wurde er Direktor am ebenfalls in Mainz beheimateten Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Schwerpunkte seiner Forschungen sind die synthetische makromolekulare Chemie und die Materialwissenschaften.

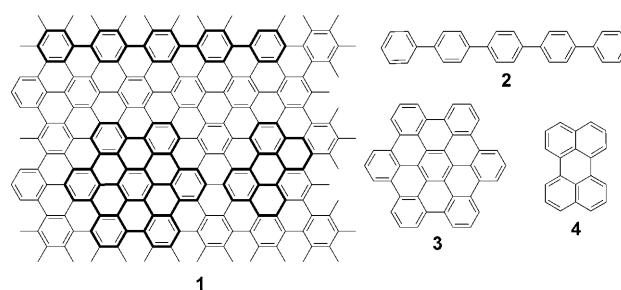


Andrew Grimsdale, geboren in Waiouru, Neuseeland, promovierte 1990 an der Universität Auckland bei Prof. R. C. Cambie über die Synthese von Analoga biologisch aktiver Drimanesquiterpene. Es folgten Forschungsprojekte zu photochromen und elektroaktiven Materialien bei Prof. A. Pelter an der University of Wales in Swansea und zu elektrolumineszenten Polymeren bei Prof. A. B. Holmes an der Universität Cambridge. 1999 schloss er sich der Arbeitsgruppe von Prof. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz an und koordinierte dort als Projektleiter die Forschungen über konjugierte Polymere. Im Mai 2005 kehrte er in die Gruppe von Prof. Holmes, nun an der Universität Melbourne, zurück. Seine gegenwärtigen Forschungsinteressen betreffen die Synthese von Polyphenylenmaterialien für optoelektronische Anwendungen.

funktioneller Gruppen innerhalb mehrfachfunktioneller Moleküle); diese entsprechen den Eigenschaften isolierter Moleküle, wie sie entweder in einer verdünnten Lösung, in einer Matrix oder auf einer Oberfläche beobachtet werden. Als zweites müssen die Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen (oder funktionellen Gruppen) betrachtet werden, und wie diese die Eigenschaften diskreter Ensembles von Molekülen beeinflussen. Schließlich muss eine Schnittstelle mit der Außenwelt hergestellt werden, um etwa Energie oder Ladung zuzuführen und ein Signal zu empfangen. Im Prinzip sind die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls (oder einer einzelnen funktionellen Gruppe) viel einfacher vorauszubestimmen und zu steuern als die einer Gruppe von Molekülen, da in letzterem Fall betrachtet werden muss, wie die einzelnen Moleküle miteinander wechselwirken, was wiederum auf sehr subtile Weise von der Größe und Gestalt der Moleküle abhängen kann. Der Entwurf eines Nanomaterials umfasst somit sowohl die Optimierung der funktionellen Einheiten als auch die Steuerung ihrer supramolekularen Anordnung. Das ultimative Ziel ist die Erzeugung von hierarchischen Strukturen mit unterschiedlichen Ordnungstypen auf unterschiedlichen Längenskalen,^[28,29] wie wir sie von lebenden Organismen her kennen.

Als Übertragungsmedien zwischen den Schnittstellen bieten sich Licht und/oder Ladung an. Beide lassen sich gut steuern und detektieren, selbst bei den sehr schwachen Ausgabesignalen, die von Einzelmolekülen oder Nanopartikeln erzeugt werden. Unser Ansatz beruht daher auf der Verknüpfung neuer funktionaler und struktureller Einheiten zu neuen Verbindungen und Materialien, in denen die supramolekulare Ordnung der funktionellen Einheiten so ausgelegt ist, dass erwünschte Wechselwirkungen maximiert und unerwünschte minimiert sind.

Wir beginnen mit einer kurzen Einführung in die Methoden zur Untersuchung der optischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften von Materialien auf der Nanoebene: SMS, STM und Kraftfeldmikroskopie (AFM; atomic force microscopy). Im Anschluss geben wir einen Überblick über die wichtigsten Klassen von molekularen Baugruppen, die wir zum Aufbau von Nanomaterialien verwendet haben: phenylenbasierte konjugierte Stäbchenpolymere und -oligomere (1D-Polyphenylene), planare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) und Rylen-Farbstoffe. Ein besonderer Schwerpunkt der Diskussion liegt hierbei auf den Materialeigenschaften auf der Nanoskala. Ein zentrales Merkmal dieser Materialklasse besteht darin, dass viele dieser Verbindungen als molekulare Untereinheiten des Graphits betrachtet werden können (Schema 1). Aus einer einzelnen Graphitlage (einer „Graphenlage“; **1**) können wir Untereinheiten herausgreifen, wie etwa das 1D-Oligophenyl Quinquephenyl (**2**) oder einen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff vom all-benzoiden Typ (Klassifikation nach E. Clar;^[382] „2D-Polyphenylen“; siehe Abschnitt 4.1), z.B. Hexabenzocoronene (HBC, **3**), oder nicht zu diesem Typ gehörende Untereinheiten wie Perylen (**4**). Da Graphit ein Leiter ist und Licht stark absorbiert, ist es nicht überraschend, dass auch solche molekularen Untereinheiten oft bemerkenswerte optoelektronische Eigenschaften haben.



Schema 1. Ein- und zweidimensionale Polyphenylene und Rylene als Untereinheiten des Graphits.

Im Unterschied zum Graphit sind die meisten Benzolringe in den Polyphenylen-Dendrimeren (3D-Polyphenylenen) – der nächsten zu besprechende Verbindungsklasse – nicht konjugiert (siehe Abbildungen 7 und 9). Während die vom Graphit abgeleiteten Materialien vornehmlich als funktionale Einheiten dienen, werden Dendrimere demnach meist als Gerüstelemente in Nanomaterialien genutzt.

Der nächste Schritt ist die Verknüpfung beider Klassen von Baueinheiten: Behandelt werden zunächst farbstoffsubstituierte Dendrimere, Polymere und molekulare Scheiben als nanoemissive Materialien, dann folgen Materialien, die aus Kombinationen von ein-, zwei- und dreidimensionalen Polyphenyen-Nanostrukturen mit steuerbarer Größe und Gestalt aufgebaut sind. Als logische Fortführung der Forschungen über kohlenstoffreiche Fasern und kolumnare Überstrukturen werden wir schließlich unsere neuen Methoden zur Erzeugung von Kohlenstoff-Nanopartikeln diskutieren. Das maßgebliche Ziel dieser Studien war es, eine bessere Kontrolle der Produktmorphologie durch Pyrolyse von Polyphenylenen in geordneten Mesphasen oder begrenzenden Geometrien zu erreichen.

In diesem Aufsatz zeigen wir nicht nur, wie sich die einzelnen Komponenten von Nanomaterialien (Graphene, Farbstoffe, Dendrimere etc.) optimieren lassen, sondern auch, wie wir diese wirksam kombinieren können, um die Eigenschaften der Produktmaterialien nach unseren Wünschen einzustellen. Insbesondere wird deutlich werden, wie sehr unsere Forschungen von der Zusammenarbeit mit physikalischen Arbeitsgruppen profitiert haben, die über die neusten SMS-, STM- und andere Techniken zur Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialien verfügen.

2. Detektion, Visualisierung und Manipulation einzelner Moleküle durch Einzelmolekül-Spektroskopie und Rastersondenmikroskopie

Um ein SMS-Experiment^[30,31] ausführen zu können, müssen die emittierenden Moleküle isoliert werden. Gänglich geht man so vor, dass man die Molekülprobe hoch verdünnt ($< 10^{-10} \text{ M}$) in einer transparenten festen Matrix, z.B. Polystyrol, verteilt. SMS-Messungen lassen sich auch in sehr verdünnten Lösungen ausführen, allerdings kommt es wegen der Brownschen Bewegung der Moleküle besonders bei Raumtemperatur zu Problemen. Absorption und Emis-

sion der Chromophore werden nach Anregung mit kurzen Laserpulsen detektiert, wobei die Experimente oft bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden. Während man bei der Vermessung einer gewöhnlichen Farbstoffprobe ein gemitteltes Absorptions- und Emissionssignal aufzeichnet, beobachtet man bei einem SMS-Experiment Spektren einzelner Spezies, die sogar ein ausgeprägtes Blinkverhalten^[38] zeigen können, entsprechend dem Ein- und Ausschalten einzelner Chromophore. Gewöhnlich wird ein SMS-Experiment so ausgeführt, dass man eine Reihe einzelner Moleküle analysiert und die Ergebnisse zu Histogrammen zusammenstellt. Diese können Informationen über die Zustandsverteilung liefern, die aus Ensemblemessungen nicht erhältlich sind. Darüber hinaus tritt bei Einzelmolekül-Experimenten keine störende Signalverbreiterung durch Unordnungsphänomene auf, sodass die einzelnen spektralen Merkmale besser aufgelöst sein können. Durch zeitaufgelöste Messungen lassen sich sonst schwer zugängliche Informationen über den Anregungsenergi transfer gewinnen. Auf diese Weise gelang es z. B. durch SMS, Quantenübergänge zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen von Terrylen direkt zu beobachten.^[32] Die Einzelmolekül-Spektroskopie ist somit eine äußerst wertvolle Methode zur Erforschung von Multichromophorsystemen, insbesondere zur Untersuchung der Kinetik von Wechselwirkungen zwischen Chromophoren. Durch Anbringen von Fluoreszenzmarkern an biologisch aktive Moleküle lassen sich außerdem biologische Prozesse durch SMS untersuchen. Auf diese Weise wurde beispielsweise der Infektionsweg von fluoreszenzmarkierten Viruspartikeln in eine Zelle aufgezeichnet.^[33,34]

Methoden der Rastersondenmikroskopie^[35] können zur Visualisierung von Einzelmolekülen im Realraum und zur Untersuchung ihrer chemischen und elektronischen Eigenschaften eingesetzt werden. Das Verfahren beruht auf einem Abtasten der auf einer Oberfläche abgeschiedenen Moleküle mit Auflösungen bis in den Subnanometerbereich. Darüber hinaus ist es mit einem Rastersondenmikroskop möglich, einzelne Nanoobjekte zu manipulieren. Zu einem Durchbruch in der Untersuchung einzelner Moleküle oder Partikel kam es mit der Erfindung der Rastertunnelmikroskopie (STM).^[36,37] Bei einem STM-Experiment wird die Mikroskopspitze über die auf einem leitfähigen Substrat, z. B. hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG), abgeschiedene Probe geführt und an jedem Punkt die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass Elektronen zwischen der Spitze und dem Substrat tunneln. Auf diese Weise lassen sich detaillierte Informationen über die lokale elektronische Zustandsdichte gewinnen.

Zur Visualisierung mit STM werden einzelne Moleküle auf einer Oberfläche immobilisiert, oft als Bestandteil einer geordneten monomolekularen Schicht. Durch eine kombinierte Anwendung von Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie können Spannungs-Potential-Kurven für einzelne Moleküle oder sogar für Teile von Molekülen aufgezeichnet werden.^[35,38] STM-Spitzen wurden außerdem zur Manipulation von Nanoobjekten (wie Metallatomen oder organischen Molekülen) sowie für chemische Umwandlungen durch Aufbrechen und Zusammenfügen einzelner chemischer Bindungen^[35] oder durch Auslösen einer Polymerisation^[39]

genutzt. Die Rastertunnelmikroskopie ist weiterhin eine wichtige Methode zur Untersuchung der supramolekularen Selbstorganisation von Molekülen innerhalb von Monoschichten und des epitaxialen Wachstums von Doppel- und Mehrfachschichten^[40] und wurde sogar zur Untersuchung von photoinduzierten chemischen Reaktionen in Monoschichten eingesetzt.^[39,41,42]

Eine weitere Rastertechnik, die zur Untersuchung von Nanostrukturen eingesetzt wird, ist die Kraftfeldmikroskopie (AFM)^[43] – bisweilen auch als Rasterkraftmikroskopie (SFM) bezeichnet. Bei einem AFM-Experiment wird die Oberfläche abgetastet und die Kontaktkraft zwischen der Mikroskopspitze und der Oberfläche an jedem Rasterpunkt gemessen. Ein Vorteil gegenüber der STM besteht darin, dass mit AFM auch isolierende Materialien als Substrate herangezogen werden können, wohingegen die STM auf elektrisch leitfähige Oberflächen angewiesen ist. Die Spitzes eines Kraftfeldmikroskops kann zur Manipulation von Nanoobjekten, z. B. Polymerketten,^[35] genutzt werden und lässt sich außerdem für Messungen von Bindungsstärken chemisch modifizieren. Beispielsweise wurden die Reißkräfte von Rutheniumkomplexen gemessen, die über Linker zwischen einer AFM-Spitze und dem Substrat eingespannt waren.^[44] Die Kraftfeldmikroskopie wurde auch zur direkten Bestimmung der Molekülmasse von Polymerketten in einem Langmuir-Blodgett-Film angewendet.^[45] Bei allem sollte man bedenken, dass Rastersondenmethoden in einem integrierten Ansatz zur Untersuchung von Nanomaterialien klassische Techniken wie die Elektronenmikroskopie oder verschiedene Spektroskopietechniken keinfalls ersetzen, sondern vielmehr ergänzen.

3. Stäbchenpolymere als Nanoobjekte

Konjugierte Polymere werden seit einigen Jahren als organische Halbleiter mit Anwendungen in Funktionseinheiten wie lichtemittierenden Dioden (LEDs),^[46] Solarzellen^[47] und Feldeffekttransistoren (FETs)^[48] untersucht. Auf eine ähnliche Aufmerksamkeit stoßen auch monodisperse konjugierte Oligomere, sowohl als aktive Materialien wie auch als Modelle für Polymere.^[49,50] Bei diesen Materialien handelt es sich um wohldefinierte molekulare Spezies, folglich sind verlässliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sehr viel leichter zu erhalten als von den entsprechenden polydisper sen Polymeren. Ziel ist es, die konjugierten Materialien so auszurüsten, dass sie durch Selbstorganisation wohldefinierte Nanostrukturen bilden können. Eine Reihe von Strategien wurde angewendet, um die Aggregation von konjugierten Polymeren und Oligomeren zu steuern. Beispielsweise kann die Bildung von Wasserstoffbrücken genutzt werden, um die Selbstorganisation von Oligo(phenylenvinylenen) zu Polymeren – unter anderem auch zu chiralen helicalen Polymeren^[51] – zu induzieren. So erzeugte Materialien wurden als aktive Komponenten in der Photovoltaik eingesetzt.^[52] Eine andere Möglichkeit zur Steuerung von Aggregationsprozessen findet sich bei Stäbchen-Knäuel- oder Knäuel-Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren durch Änderung der Zahl, chemischen Zusammensetzung und Größe der Knäuel-Einheiten.^[53–55] Mithilfe dieser Ansätze wurden vielfältige Topolo-

gien erzeugt, darunter Schichten pilzförmiger Aggregate,^[56,64] sphärische, vesikuläre, zylindrische und lamellare Aggregate,^[58–61,66] bis hin zu porösen Membranen.^[53,62,63]

3.1. Eindimensionale Polyphenylene und Poly(phenylenethiophene)

Eindimensionale Polyphenylene sind im Allgemeinen stäbchenförmige Moleküle mit strukturabhängigem Steifigkeitsgrad. Zur Steuerung der Steifigkeit wurden durch Friedel-Crafts-Alkylierung Methinbrücken eingeführt, um einige oder alle benachbarten Benzolringe zusätzlich zu fixieren. Die so erhaltenen leiterförmigen Poly(*para*-phenylene) wie Me-LPPP (**5**; Schema 2), bei denen die Brücken in einer polymeranalogen Friedel-Crafts-Reaktion gebildet werden,^[67] sind dementsprechend starre leiterförmige Moleküle, während die partiell verbrückten Polyfluorene (**6**, **7**)^[68] aufgrund ihrer nichtlinearen Monomereinheiten Knäuelstrukturen bilden können. Andere partiell verbrückte Strukturen wie Polyindenofluorene (PIFs, **8**)^[69,70] oder leiterförmige Poly(pentaphenylene) (**9**)^[71] bestehen aus linearen Monomeren und sind auf diese Weise starr-linear. Die Steifigkeit dieser Materialien wurde durch dynamische Lichtstreuung bestätigt. Die Experimente ergaben Persistenzlängen von 8 nm für **PFs** (**6**) bis 25 nm beim Pentaphenylenpolymer **8**.^[72] Synthetisiert wurden diese Polymere durch Nickel(0)-vermittelte Kupplung von Dihalogenarenenen^[73] oder durch Suzuki-Polykondensation von Dihalogenarenenen mit Diboronenaten.^[74] Die Molekülmassen waren sehr hoch (> 10⁵ g mol⁻¹), ent-

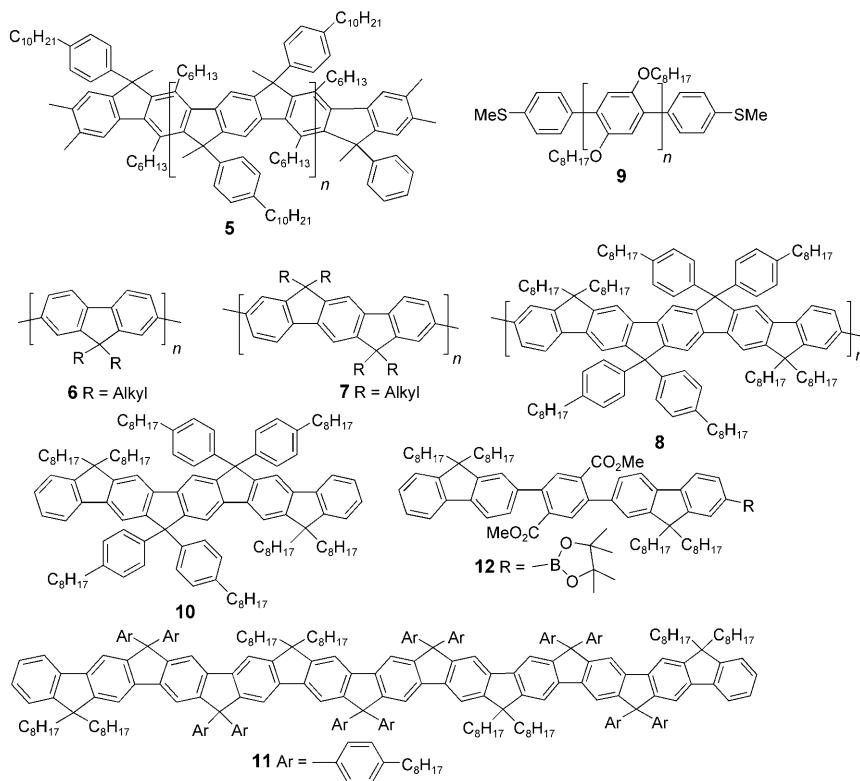
sprechend Moleküllängen von zehn bis zu mehreren hundert Nanometern. Es wurden Methoden entwickelt, um durch Zusätze von Endcapping-Reagentien zur Polymerisationslösung funktionelle Gruppen an den Enden der Polymerketten anzubringen.^[75–78] Solche Gruppen können zur Anbindung der Kette an eine Oberfläche dienen, z.B. unterstützen die Thiol-Endgruppen in **9** die Fixierung des Polymers an eine Goldelektrode. Solche Endcapping-Prozeduren bieten außerdem eine Möglichkeit zur Steuerung der Molekülmassen und der Kettenlängen der Polymere sowie zur Synthese von Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren.^[75,76,78]

Fluoren-Oligomere mit Größen bis hin zu Hexadecameren sind bekannt,^[79,80] wegen der Nichtlinearität des Fluorenmonomers handelt es sich jedoch nicht um starr-lineare Moleküle. Ebenfalls leicht zugänglich ist das leiterförmige Pentaphenyl **10**,^[71] ein bereits 2 nm langes starres Stäbchenmolekül, das difunktionalisiert und an andere Baugruppen wie Farbstoffmoleküle gekuppelt werden kann. Das größte bislang bekannte leiterförmige Oligophenyl ist das Undecamer **11**,^[81] das 4.5 nm lang ist und mit elf Benzolringen ähnlich groß ist wie die effektive Konjugationslänge des Polymers **5**.^[82] Das Schlüsselintermediat war das Pentaphenylenmonoboronat **12**, das mit einem Dibromterephthalat zu einem Undecaphenyl reagierte, das wiederum durch Zugabe mehrerer Äquivalente einer Aryllithiumverbindung und nachfolgenden Friedel-Crafts-Ringschluss in das Oligomer **11** überführt wurde. Die Synthese und die Reinigung unsymmetrisch substituierter Zwischenstufen wie **12** sind die entscheidenden Herausforderungen bei der Synthese großer verbrückter Oligomere.

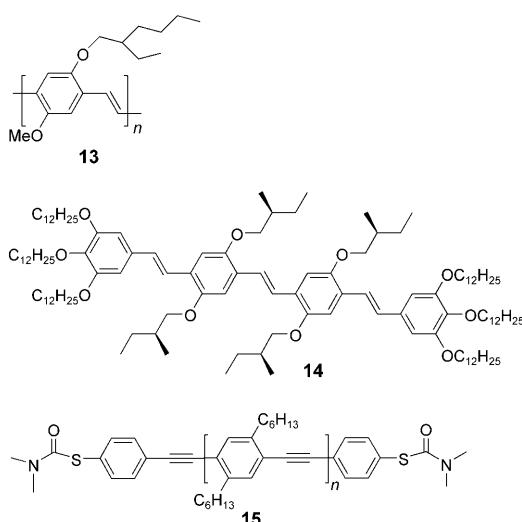
Phenylenvinylenpolymere wie MEH-PPV (**13**) und Oligomere wie das chirale OPV (**14**; Schema 3), sind nicht invariant bezüglich der Rotation um die C-C-Bindungen, weshalb diese Moleküle Knäuelstrukturen bilden können. Hingegen enthalten die Poly(phenylenethiophene) (PPEs)^[83] lineare Alkin-Linker und bilden starre Stäbchenmoleküle, die ebenfalls durch Endcapping mit funktionellen Gruppen modifiziert wurden, z.B. zum Polymer **15**.^[84,85] Durch Verwendung passender Endgruppen wurden außerdem Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymeren erhalten.^[86]

3.2. Untersuchung der Selbstorganisation von Polymeren und Oligomeren durch AFM und STM

Die beste Methode zur Untersuchung der mikroskopischen Oberflächenmorphologie von Polymerfilmen ist AFM im Tapping-Modus. Diese Technik ist allerdings oft nicht in der Lage, einzelne Moleküle oder Polymerketten zu unterscheiden, weshalb zu-



Schema 2. Eindimensionale Poly- und Oligophenylene.



Schema 3. Polymere und Oligomere von Phenylvinylen und Phenylenthinylen.

sätzliche Molekülmodellstudien nötig sind, um den supramolekularen Aufbau einer Morphologie zu verstehen. Mit einem solchen kombinierten Ansatz aus AFM/Molecular Modeling wurde die Selbstorganisation von konjugierten Phenylbenzopolymeren und Stäbchen-Knäuel-Copolymeren analysiert.^[87] Die am häufigsten beobachteten Strukturen in dünnen Filmen dieser Polymere sind Nanobänder oder Nanofasern, die durch π -Stapelung der Ketten entstehen. Ein Beispiel ist Poly(diocetylfluoren) (**6**, R = *n*-Octyl), das eine fibrillare Morphologie (Abbildung 1, links) mit geraden

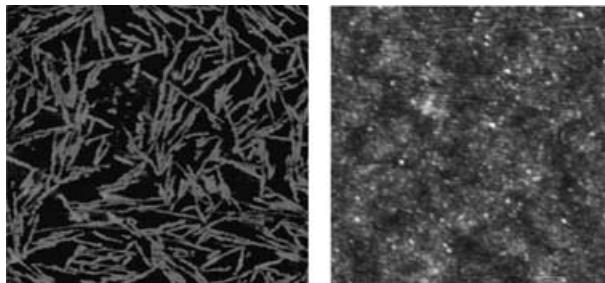
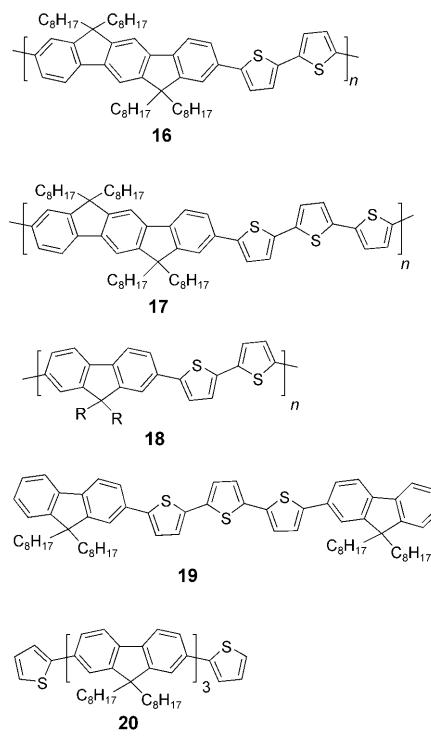


Abbildung 1. Morphologien dünner Filme von Poly(diocetylfluoren) (**6**; links) und Poly(tetra(2-ethylhexyl)indenofluoren) (**7**; rechts) (AFM-Aufnahmen).

Fibrillen aufweist.^[87] Die Fibrillen sind typischerweise nur einige nm hoch und einige zehn nm breit, was den Abmessungen einzelner Ketten entspricht und darauf hinweist, dass die Ketten senkrecht zur Hauptachse der Faser orientiert sind. Eine ähnliche Morphologie zeigt das ebenfalls octylsubstituierte Polyindenofluoren (**7**, R = *n*-Octyl), während ein Polyindenofluoren mit einem verzweigten Alkylsubstituenten (**7**, R = 2-Ethylhexyl) eine gleichmäßige, unstrukturierte Morphologie aufweist (Abbildung 1, rechts).^[88,89] Erklärt wurden diese Unterschiede mithilfe von Modellstudien, aus denen hervorgeht, dass die voluminöseren verzweigten Alkyl- oder Arylsubstituenten die π -Stapelung der Ketten behin-

dern.^[87,89,90] Auch die Bildung der thermotropen Phasen hängt von den Substituenten ab: PFs und PIFs mit *n*-Alkylsubstituenten bilden typischerweise zwei nematische flüssigkristalline (LC) Phasen, während Ethylhexyl-substituierte Polymere nur eine einzige Phase bilden.^[69,91–93] Durch Temperiern von PF-Filmen auf Polyimid-Ausrichtungsschichten wurden orientierte Filme erhalten, die eine polarisierte Lumineszenz zeigten.^[94]

Solche Unterschiede in der supramolekularen Ausrichtung schlagen sich in den optoelektronischen Eigenschaften der Materialien nieder: Eine dichte Packung erleichtert die Excitonendiffusion zu Defektstellen, was dazu führen kann, dass die Fluoreszenz unterdrückt wird oder die dominierende Emission von emissiven Defekten ausgeht. Als eine Folge hiervon korreliert das Ausmaß der grünen Defektemission bei PIF-Filmen mit dem Grad der π -Stapelung, wie eine fibrillare Morphologie in AFM-Aufnahmen belegt.^[88] Um eine stabile blaue Emission bei Materialien wie PIFs zu erzielen, sollten daher die Wechselwirkungen zwischen den Ketten möglichst gering sein. Möchte man hingegen einen effizienten Ladungstransport erreichen, so ist eine ausgeprägte π -Stapelung von Vorteil. Für Copolymere von Fluoren und Indenofluoren wie **16**, **17** und **18** (Schema 4) wurde gezeigt, dass eine fibrillare Morphologie



Schema 4. Copolymere von Oligothiophenen mit Indenofluoren und Fluoren.

mit einer relativ hohen Ladungsträgerbeweglichkeit korreliert.^[95–97] Modellstudien ergaben, dass die Ketten der Polymere **17** und **18** gestreckte Konformationen einnehmen und sich die Oligothiophen- und Oligophenyl-Einheiten in einer dichten Packung nebeneinanderlegen (Abbildung 2), während beim Polymer **16** die Kettenkonformation mit der

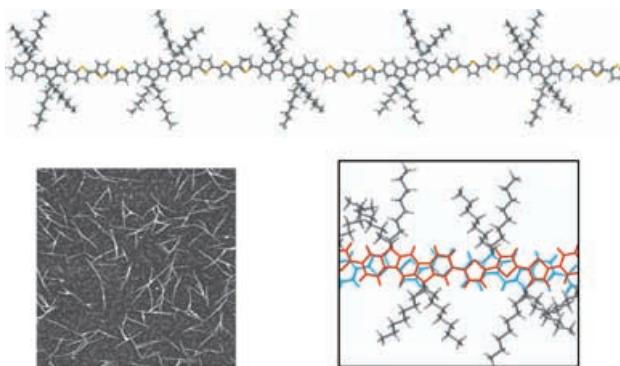


Abbildung 2. AFM-Bild des Copolymers **17** nach Abscheidung auf Glimmer und Simulationen der Kettenkonformation und Packung von **17**.

niedrigsten Energie gebogen ist, sodass die Ketten nicht auf diese Weise gepackt werden können.^[98] Das Terthienyl-Oligomer **19** bildet geordnete streifenförmige Nanostrukturen, wenn man es im Drop-Casting-Verfahren auf Glas, Glimmer oder Graphit abscheidet. Die Höhe dieser Streifen (ca. 3 nm) entspricht der Länge der Moleküle, was auf eine senkrechte Anordnung der Ketten auf der Oberfläche hinweist. Das Terfluorenyl-Oligomer **20** bildet hingegen nur ungeordnete Strukturen.^[99]

Schichten, die sich durch Physisorption des PPE **15** aus einer Lösung bildeten, ließen erkennen, dass Polymerketten ähnlicher Größen zu Clustern aggregiert waren.^[84, 100, 101] Diese Fraktionierung wurde damit erklärt, dass solche Cluster zunächst in Lösung gebildet und adsorbiert werden und dass in späteren Stadien dann Austauschprozesse zwischen adsorbierten und nichtadsorbierten Molekülen an der Festflüssig-Grenzfläche stattfinden, wobei bevorzugt größere Moleküle an den sterisch erlaubten Stellen adsorbieren. Größe und Form der Bänder hingen nicht vom Substrat ab, was darauf hinweist, dass hauptsächlich intermolekulare Wechselwirkungen den Strukturaufbau bestimmen. Die Stäbchen-Knäuel-Blockcopolymere mit Polyphenylen- oder PPE-Blöcken zeigen fibrillare Morphologien, wenn sie aus Lösungsmitteln abgeschieden werden, in denen die konjugierten Blöcke gut löslich sind. Bei der Abscheidung von Polyphenylen-Poly(ethylenoxid)(PPP-PEO)-Blockcopolymer aus Methanol – das die Knäuel-, aber nicht die Stäbchenkomponente löst –, entstehen hohle, runde Abscheidungsprodukte.^[87] Dies bestätigt erneut, dass die fibrillare Morphologie ein eindeutiges Zeichen für eine π -Stapelung konjugierter Einheiten ist. Die Selbstorganisation von chiralen Oligo(phenylenvinylene) und Oligothiophen-Oligo(ethylenoxid)-Blockcopolymeren auf Silicium führt zu chiralen helicalen Fibrillen.^[90, 102, 103]

Die Rastertunnelmikroskopie wurde ebenfalls zur Untersuchung von konjugierten Phenylenoligomeren und -polymeren auf Einzelmolekül niveau eingesetzt. Chirale Oligo(phenylenvinylene), z.B. **14**, bilden den Analysen zufolge geordnete Monoschichten, deren Packung von den Alkylketten dirigiert wird, sodass sich die Kettenenden aneinanderlagern. Bei längeren Oligomeren überwiegt dagegen der Einfluss des konjugierten Rückgrates, sodass dicht gepackte kolumnare

Phasen entstehen.^[104] Eine ähnliche dichte Packung wurde mit dem Polymer **15** beobachtet.^[84] Trimere Phenylethinylen, die als Modellmoleküle dienen, wurden durch stufenweise Hagihsara-Sonogashira-Kupplung synthetisiert und hinsichtlich ihrer 2D- und 3D-Strukturen im Festkörper untersucht.^[84] Die Bildung der fest gepackten 2D-Kristalle, die man epitaxial auf der Basisfläche von Graphit gezüchtet hatte, wurde durch STM visualisiert. Als entscheidende strukturbildende Parameter erwiesen sich die Rückgratsteifigkeit und die konformativen Beweglichkeit der Hexylseitenketten. Zwei Arten von Defekten wurden auf der Nanometer- und Subnanometerskala gefunden: fehlende Moleküle innerhalb eines Kristallits und Domänengrenzen, die solche Kristallite einrahmen. Beide Defekte waren dynamischer Natur, und zusätzlich trat Ostwald-Reifung ein. Derartige Informationen über die Kristallpackung sind hilfreich, um die Abstände zwischen den Ketten und die damit zusammenhängenden Hüpf-Prozesse abzustimmen. STM-Aufnahmen von weniger starren Materialien wie Polythiophenen zeigen eine lamellare dichte Packung von langen linearen Segmenten, die durch haarnadelartige Faltungen der Polymerkette verknüpft sind, was ebenfalls auf π -Wechselwirkungen als packungsbestimmenden Faktor hindeutet.^[105]

3.3. Nanostrukturierte Funktionseinheiten

In der nächsten Entwicklungsstufe werden die oben beschriebenen Nanomaterialien zum Aufbau nanostrukturierter Funktionseinheiten genutzt. Beispielsweise können Feldeffekttransistoren (FETs) gefertigt werden, indem man entweder ein Strukturelement zwischen zuvor abgeschiedenen Elektroden ausrichtet oder umgekehrt die Elektroden an einem zuvor abgeschiedenen Strukturelement anbringt. Zur Ausrichtung von Strukturen stehen drei Methoden zur Verfügung: 1) Durch Abkühlen der geordneten Mesophase eines flüssigkristallinen Materials wurden Materialien wie PF-T2 (**18**) in FETs ausgerichtet. Voraussetzung ist ein Material, das bei Temperaturen deutlich über Raumtemperatur flüssigkristallin ist, die Temperatur darf aber nicht so hoch liegen, dass andere Komponenten beschädigt werden. 2) Durch oxidative Nanolithographie von Silicium wurden Siliciumdioxidraster mit parallelen Linien von 30–50 nm Breite und Längen von mehreren μm erzeugt. Diese Raster dienten als Templat zur Abscheidung einer monomolekularen Schicht eines Oligothiophens.^[106] 3) Der dritte Ansatz beruht auf einem lithographisch kontrollierten Benetzungsprozess, durch den ein Stempel mit einem flüssigen dünnen Film in Kontakt gebracht wird. Kapillarkräfte bewirken, dass sich die Flüssigkeit ausschließlich unter den hervorstehenden Elementen des Stempels verteilt, sodass beim Verdampfen der Lösung Muster mit gleicher Längenskala wie der Stempel entstehen. Ein Stempel mit Submikrometerstrukturierung führt auf diese Weise zu Nanostrukturen mit Abmessungen von einigen 10 nm.^[107, 108] Die Methode wurde genutzt, um mithilfe streifenförmiger Strukturen des Oligomers **19** ein FET aufzubauen.^[109] Es ist anzumerken, dass man zwar selbstorganisierte Nanostrukturen mit Abmessungen herstellen kann, die beträchtlich kleiner sind als das kleinste derzeit verfügbare Bauelement,

die oben diskutierten Funktionseinheiten aber keineswegs kleiner sind als solche aus konventionellen Materialien, da die Stempel und Elektroden durch konventionelle Methoden gefertigt werden müssen. Weitere Fortschritte bei der Miniaturisierung erfordern daher neue Methoden zur Elektrodenabscheidung, z.B. durch Fortschritte beim Mikrokontaktdrucken.

3.4. Optische und elektrische Messungen an isolierten Polymerketten

Die Einzelmolekül-Spektroskopie gewährt fundamentale Einblicke in die Photophysik von Multichromophorspezies. Beispielsweise kann die Emission individueller Chromophoruntereinheiten von Me-LPPP (**5**) bei niedrigen Temperaturen aufgelöst werden, und auch die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren lassen sich untersuchen.^[110] Die spektrale Diffusionsdynamik individueller Chromophore in Me-LPPP und im gänzlich verschiedenen konjugierten Polymer MEH-PPV (**13**) scheint identisch zu sein, eine Emission aus mehreren Chromophoreinheiten ist jedoch nur bei letzterem möglich, was darauf hinweist, dass die Hauptunterschiede im Festkörperverhalten der Polymere auf morphologischen Unterschieden in der Kette beruhen, und dass die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei konjugierten Polymeren deshalb nicht mit der Natur der Chromophore zusammenhängen.^[111] Eine vergleichende SMS-Studie des Oligomers **10** und des Polymers **5** zeigt, dass das Polymer zwar individuelle Chromophore von der Größe des Oligomers enthält (zu erkennen an ihren Emissionsmaxima), ihre Fluoreszenzintensität aber weitaus höher ist und ihre Linienbreiten schmäler sind. In Ensemblemessungen sind die Fluoreszenzdynamiken des Oligomers und Polymers verschieden, wobei das Polymer merklich kürzere Lebensdauern im angeregten Zustand zeigt. Diese bedeutenden Unterschiede zwischen den Oligomer- und Polymerchromophoren werden darauf zurückgeführt, dass die angeregten Zustände beim Polymer excitonischen Charakter haben, während beim Oligomer eine molekulare Anregung stattfindet.^[81]

Ein neues Untersuchungsfeld für Einzelmolekülstudien ist die Anwendung von SMS auf einzelne Ketten eines konjugierten Polymers in einer LED-Struktur mit regelbarer elektrischer Vorspannung. Ziel ist es, die in einer solchen Funktionseinheit auftretenden Oxidations- und Reduktionsprozesse zu analysieren.^[112,113] Solche Studien könnten Aufschluss über die Funktions- und Versagensmechanismen von LEDs geben und für Optimierungen genutzt werden.

Seit erstmals vorgeschlagen wurde, elektrische Gleichrichter durch Überbrücken zweier Elektroden mit einzelnen Molekülen zu konstruieren,^[114] gab es zahlreiche Untersuchungen mit dem Ziel, konjugierte Moleküle und sogar Biomoleküle als „molekulare Drähte“ einzusetzen.^[115–119] In einem solchen Fall würde der Ladungsträgertransport entlang einer konjugierten Kette erfolgen und nicht entlang π -Stapeln von Ketten, wie oben diskutiert. Die Methoden, die zur Messung der elektrischen Eigenschaften von einzelnen Molekülen oder kleinen Ensembles eingesetzt wurden, sind in einer kürzlich erschienenen Übersicht zusammengefasst.^[120]

Meist untersucht man die Moleküle in Form einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM; self-assembled monolayer), z.B. durch Abtasten einer SAM auf einer Goldelektrode oder auf anderen leitfähigen Oberflächen mit einer STM- oder einer leitenden AFM-Spitze. Zum Anbringen der Moleküle an der leitfähigen Oberfläche verwendet man funktionelle Gruppen wie Isonitrile oder Thiole als „molekulare Krokodilklemmen“. Es wurde gezeigt, dass die Position dieser Ankergruppen in den Molekülen einen Einfluss auf den gemessenen elektrischen Strom hat.^[121] Die Ergebnisse aus Einzelmolekülmessungen sind nur begrenzt reproduzierbar. Die beste Methode, um die elektrischen Einzelmoleküleigenschaften verschiedener Substanzen zu vergleichen, ist eine statistische Analyse einer Anzahl von Einzelmessungen.^[122] Die Polymere **9** und **11** können mithilfe ihrer Thiol-Endgruppen an Goldelektroden gebunden werden. Durch Überbrücken von zwei Elektroden gelingt es, die elektrischen Eigenschaften einzelner Polymerketten zu messen. Ein mit Thiol-Endgruppen versehenes Poly(*para*-phenylen) (PPP, **9**) von ca. 8 nm mittlerer Länge wurde zwischen zwei Elektroden in einer Transistoranordnung angebracht. Bei wechselnder Gate-Spannung wurde ein schwaches Transistorverhalten beobachtet, was den Beleg erbrachte, dass isolierte konjugierte Polymere prinzipiell in Einzelmolekül-FETs eingesetzt werden können.^[123]

3.5. Konjugierte Polymere für chemische Sensoren

Eine wichtige nanotechnologische Entwicklung ist die Anwendung von Sensoren auf der Basis selbstorganisierter Monoschichten.^[26] Wie oben gezeigt wurde, können konjugierte Polymere geordnete Monoschichten bilden, und chemische Sensoren aus konjugierten Polymeren könnten eine höhere Empfindlichkeit erreichen als kleine Moleküle.^[124–126] Ausgangspunkt dieser Forschungen ist die Beobachtung, dass Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und dem Polymer eine Konformationsänderung der Polymerkette auslösen und so dessen elektrische und optische Eigenschaften beeinflussen. Messen lässt sich dies anhand von Veränderungen der Leitfähigkeit, des Redoxverhaltens (gemessen durch Cyclovoltammetrie), der Absorption oder der Fluoreszenz des Polymers. Zu den Materialien, die durch solche Methoden detektiert werden können, gehören Halogenid-Ionen,^[127,128] chemische Kampfstoffe,^[129] Proteine,^[130,131] Nucleinsäuren^[132–135] und sogar Bakterien.^[136] Eine Analyse, bei der nur 220 DNA-Moleküle in 180 μL ($2.4 \times 10^{-18}\text{ M}$) detektiert wurden,^[134] verdeutlicht eindrucksvoll die Empfindlichkeit dieser Methoden. Ein anderer Ansatz zur Detektion von DNA beruhte auf der Verwendung eines polykationischen Fluoren-Phenyl-Copolymers und eines Peptidnucleinsäure(PNA)-Strangs, der eine Chromophorgruppe enthielt.^[137] Der PNA-Strang kann mit einem komplementären DNA-Strang zu einem Polyanion hybridisieren, das nun vom Copolymer elektrostatisch angezogen wird. Unter diesen Voraussetzungen kann ein Energietransfer vom Polymer zur Chromophorgruppe stattfinden, was zu einer verstärkten Fluoreszenz führt, während in Gegenwart nichtkomplementärer DNA keine Hybridisierung und dementsprechend auch

kein Energietransfer möglich ist. Ein dritter Ansatz zur DNA-Sensorik besteht darin, zwei identische Sequenzen einer einzelsträngigen DNA an einem konjugierten starren Stäbchenpolymer anzubringen.^[138] Die Hybridisierung mit komplementären Sequenzen induziert eine markante Fluoreszenzverstärkung der konjugierten Struktur. Selbst einzelne Nucleotidpolymorphismen können damit effizient detektiert werden.

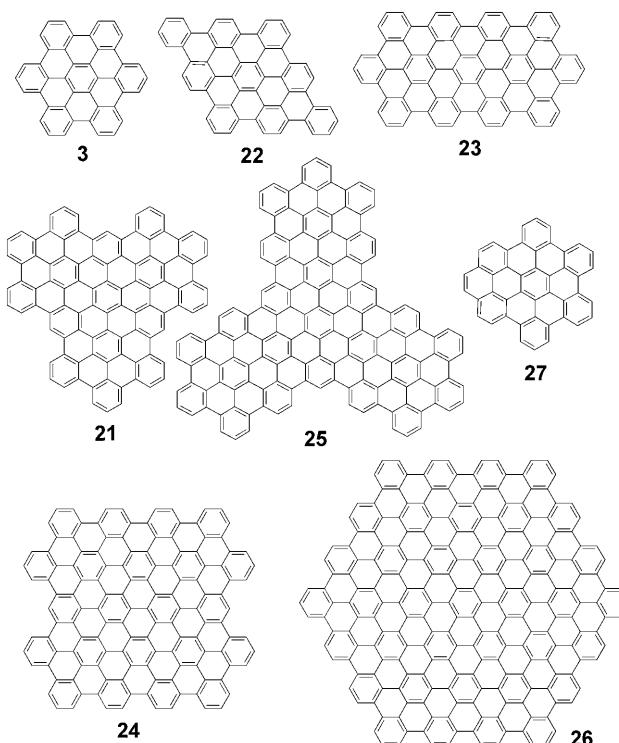
Anhand dieser Ergebnisse ist vorauszusehen, dass starre, eindimensionale konjugierte Materialien eine wichtige Rolle als aktive Komponenten in nanoelektronischen Bauelementen wie FETs spielen werden. Vorstellbar sind z.B. Transistoren mit Kanallängen von 100 nm oder weniger (zum Vergleich: mehrere µm bei konventionellen Bauelementen). Ein entscheidendes Charakteristikum dieser Verbindungen ist ihr Selbstorganisationsverhalten, das auf den π-π-Wechselwirkungen des „harten“ aromatischen Rückgrates beruht und durch Anknüpfen von „weichen“ Alkylsubstituenten oder Ethylenoxid-Knäueln wirksam beeinflusst werden kann. Kombinationen aus einem harten aromatischen Kernbaustein und einer weichen Alkylschale zur Steuerung der Selbstorganisation begegnen uns in einer extremeren Form bei den zweidimensionalen Polyphenylenen, denen wir uns nun zuwenden wollen.

4. „Zweidimensionale Polyphenylene“: Graphenmoleküle als nanometergroße Halbleiter

4.1. PAHs als molekulare Untereinheiten des Graphits

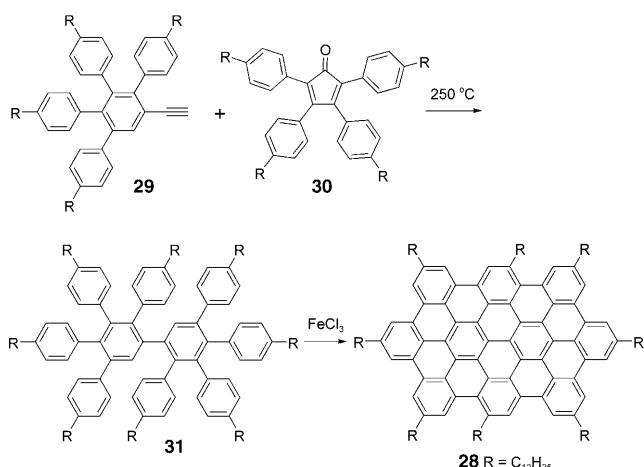
Planare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)^[139] bestehen aus anellierten Benzolringen und können als molekulare Untereinheiten des Graphits betrachtet werden. Solche Moleküle spielen seit langem eine wichtige Rolle als Modelle in der Molekülorbitaltheorie und erlangten in neuerer Zeit Bedeutung in der Visualisierung von Einzelmolekülen durch STM.^[35] PAHs können gemäß Clar in zwei Typen eingeteilt werden.^[382] Nach diesem Modell werden die π-Elektronen unter den Benzolringen so verteilt, dass die größtmögliche Zahl an „vollen“ Ringen, d.h. solchen mit π-Elektronensexett entsteht.^[140] In vollbenzoiden PAHs können alle π-Elektronen so verteilt werden, dass ein Benzolring entweder 6 oder 0 π-Elektronen erhält (was bedeutet, dass die Zahl der Ringkohlenstoffe durch 6 teilbar sein muss). Vollbenzoiden Moleküle sind stabiler, weniger reaktiv und haben größere HOMO-LUMO-Lücken als isomere Verbindungen, die dieses Kriterium nicht erfüllen.^[139]

Für eine breite Auswahl von Graphenmolekülen mit unterschiedlichen Molekültopologien sind effiziente Syntheserouten entwickelt worden (Schema 5; Substituenten sind nicht gezeigt). Die Molekülgrößen reichen von 1.4 nm (**3**) bis 3.5 nm (**26**). Von den gezeigten Strukturen sind „vollaromatisch“: das C₄₂ (HBC, **3**),^[141] C₉₆, „Superphenalen“ (**21**),^[142] C₅₄ (**22**),^[143] C₇₈ (**23**),^[143] C₁₃₂ (**24**),^[143] C₁₅₀ (**25**)^[144] und C₂₂₂ (**26**).^[145] Nicht vollbenzoid ist das C₄₄ (**25**).^[146] Die beste Synthesemethode ist in allen Fällen die oxidative Cyclodehydrierung einer löslichen dreidimensionalen dendrimeren Polyphenylenvorstufe. Die Reaktion, die allgemein mit guten Ausbeu-



Schema 5. Graphenmoleküle.

ten verläuft, ist in Schema 6 am Beispiel des substituierten C₆₀-Moleküls **28** veranschaulicht.^[147] Die verzweigte Vorstufe, das Oligophenyl **31**, wurde durch eine Diels-Alder-Reak-



Schema 6. Synthese des scheibenförmigen C₆₀-Moleküls **28**.

tion des Tetraphenylcyclopentadienons **30** mit dem Monoethinyl-substituierten Pentaphenyl **29** synthetisiert. Oxidative Cyclodehydrierung dieser Vorstufe durch Behandlung mit Eisen(III)-chlorid lieferte anschließend das planare C₆₀-Molekül **28** in fast quantitativer Ausbeute.^[147] Diese einfache und effiziente Route eignet sich zur Synthese großer Mengen von vollbenzoiden PAHs als strukturell perfekten nanometergroßen 2D-π-Systemen. PAHs mit löslichkeitsvermittelnden

Substituenten, z.B. Alkylgruppen, können aus Lösung verarbeitet werden. Große unsubstituierte PAHs wie **22** sind unlöslich, lassen sich aber dank ihrer exzellenten thermischen Stabilität im Ultrahochvakuum bei hoher Temperatur (550–650 °C) als dünne Filme abscheiden.

Erwartungsgemäß haben Größe und Form der PAHs einen gewichtigen Einfluss auf ihre optoelektronischen Eigenschaften. Mit zunehmender Größe verstärkt sich die Delokalisierung der π -Elektronen, und die Bandlücke wird schmäler, was sich in den UV/Vis-Spektren widerspiegelt. Man beobachtet eine lineare Beziehung zwischen dem Absorptionsmaximum der α -Bande und der Zahl an „vollständigen“ aromatischen Ringen.^[139,148] Wie Abbildung 3 illustriert,

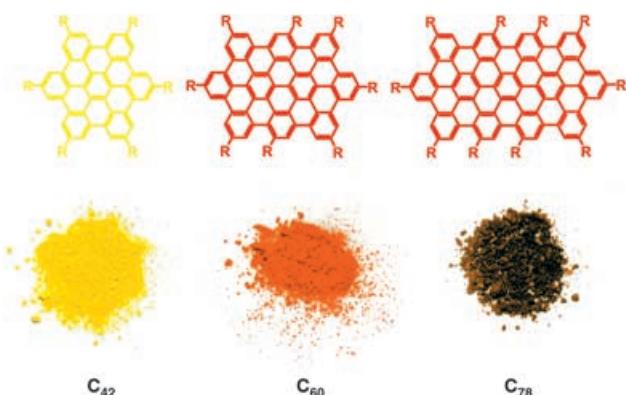


Abbildung 3. Beispiele von PAHs; gut erkennbar ist die bathochrome Verschiebung mit zunehmender Größe der Moleküle.

riert, ist dieser Effekt mit bloßem Auge zu erkennen. C_{42} (HBC) ist ein gelbes Pulver, während C_{132} (**24**) in Lösung rot ist und die Stammverbindung C_{222} (**26**) als schwarzes Pulver mit einer breiten, bis 1200 nm reichenden Absorptionsbande vorliegt. Die Einführung zusätzlicher π -Zentren – wie in **25** – erzeugt eine starke Störung der π -Elektronenwolke, sodass zusätzliche Banden im UV/Vis-Spektren auftreten und die Intensität der niedrigsten Bande des α -Übergangs aufgrund des Symmetrieverlustes stark erhöht wird.^[146] Die Raman-Spektren der PAHs spiegeln sowohl die Größe als auch die Form der Moleküle wider^[149,150] und wurden als Modellspektren für die Simulation und Interpretation der Spektren von komplexen Kohlenstoffmaterialien wie amorphem Kohlenstoff oder Graphit genutzt.^[149,151,152] Eine wichtige Frage betrifft die Beziehung zwischen der Größe der PAHs und der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb ihrer kolumnaren Überstrukturen (siehe den folgenden Abschnitt 4.2.2).^[148]

4.2.2. Flüssigkristalline Graphitmoleküle als Baugruppen für nanostrukturierte Anordnungen

Lösliche diskotische Graphitmoleküle, wie Alkyl-substituierte HBCs **32** (Abbildung 4), können thermotrope flüssigkristalline Phasen bilden, in denen die Moleküle zu geordneten nanoskaligen Kolumnen ausgerichtet sind.^[153] Während die π -Wechselwirkung der aromatischen Kernbausteine eine

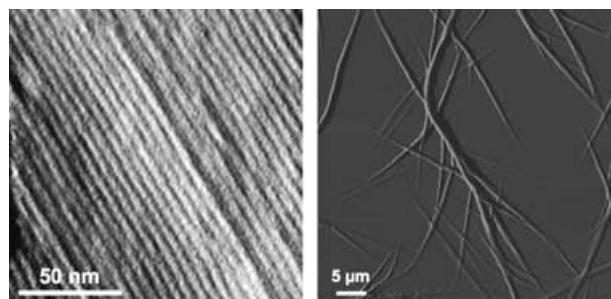


Abbildung 4. Im Zone-Casting-Verfahren erzeugte Filme (links) und Mikrofasern (rechts) von HBCs nach Abscheidung aus THF-Lösung auf Glassubstraten.

Selbstorganisation zu kolumnaren Strukturen bewirkt, sind die um den Kern angeordneten Seitenketten unvollständig organisiert und erzeugen so nanophasenseparierte Strukturen. Die supramolekulare Ordnung hängt stark vom thermischen Verhalten der Verbindung ab. Im kristallinen Zustand ist die molekulare Dynamik des aromatischen Kernbausteins reduziert, und die Moleküle ordnen sich zu einer Fischgrätenstruktur, in der die Molekülebenen in Bezug auf die Kolumnenachse gekippt sind. Beim Erwärmen zur flüssigkristallinen Phase verändert sich die Molekülpackung hin zu einer orthogonalen intrakolumnaren Packung. Wegen der hohen Beweglichkeit der Seitenketten und ihres zunehmenden sterischen Anspruchs sind in dieser Anordnung longitudinale und laterale Versetzungen der Moleküle innerhalb der Stapel möglich. In der Mesophase befinden sich die Moleküle in einem typischen Abstand von 0.35 nm, sodass die π -Orbitale benachbarter HBC-Scheiben wirkungsvoll überlappen und eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Kolumnenachse resultiert.^[148,153–155] Dies bedeutet, dass eine Kolumne aus HBCs wie ein Nanodraht mit einem leitfähigen Kernbaustein und einer isolierenden Hülle aus Alkylsubstituenten aufgebaut ist. Der wirkungsvollste Aufbau in elektronischen Bauelementen resultiert demzufolge dann, wenn die HBC-Kolumnen senkrecht zu den Elektroden angeordnet werden. Daraus folgt, dass bei FETs die Molekülscheiben mit ihren Kanten zum Substrat orientiert sein müssen (heterotrope Ausrichtung) und bei Solarzellen mit ihren Flächen (homöotrope Ausrichtung). Während die heterotrope Ausrichtung die bevorzugte Orientierung bei einer Abscheidung aus der Lösung ist, wurde gezeigt, dass sich eine homöotrope Orientierung durch Abkühlen einer HBC-Schicht zwischen zwei Substraten ausgehend von der isotropen Phase erzeugen lässt.^[153,156] Eine wichtige Rolle spielt auch hier die Größe der Moleküle. Diskotische Mesphasen wurden zwar mit einer großen Zahl von scheibenförmigen Molekülen erhalten,^[153] es ist aber die Größe der PAHs, die über die Bildung von anisotropen LC-Phasen mit breitem Stabilitätsbereich und erhöhten Ladungsträgermobilitäten entscheidet.

Zwei Methoden wurden zur Fertigung von orientierten HBC-Filmen genutzt. Im ersten Fall wird das Material im Spin-Casting-Verfahren auf eine vororientierte Polytetrafluorethylen(PTFE)-Schicht aufgeschleudert,^[157] im zweiten Fall wird durch Zone-Casting aus einer Lösung abgeschieden.^[158] Bei diesem einfachen Prozess wird eine Lösung durch eine

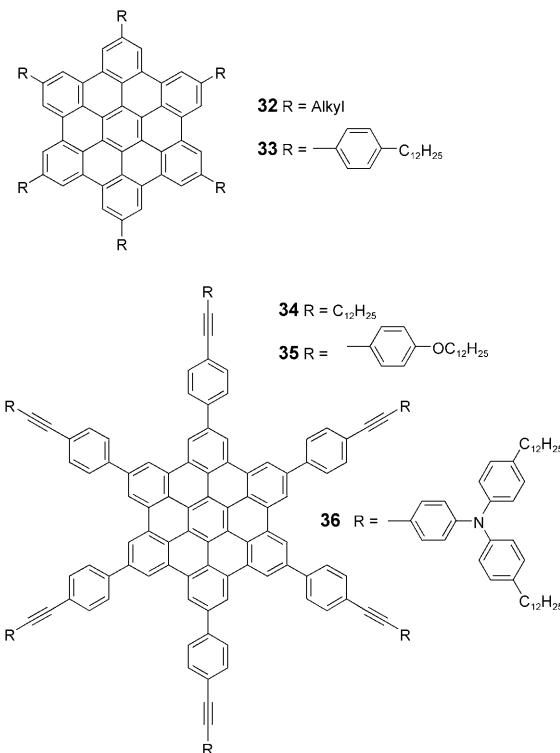
Düse auf ein sich bewegendes Substrat abgeschieden, wobei sowohl die Düse als auch das Substrat thermisch stabilisiert werden. Die Konzentrations- und Temperaturgradienten genügen den Vorgaben einer uniaxialen Ausrichtung der kolumnaren Nanostrukturen entlang der Abscheidungsrichtung. Die Bedingungen der Verfilmung können so gewählt werden, dass entweder kontinuierliche Filme mit einer quasi-einkristallinen Oberfläche mit langreichweiteriger Ordnung (Abbildung 4, links) oder hochorientierte Mikrofasern (rechts) entstehen. Auch die Zonenkristallisation aus der Schmelze wurde zur Herstellung hochorientierter Filme genutzt.^[159]

Beide Methoden wurden in der Fertigung von FETs zur Erzeugung von orientierten Filmen aus dem HBC **32** zwischen zwei Elektroden angewendet (Methode der vororientierten PTFE-Schicht: $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$;^[157] Zone-Casting-Verfahren: $\mu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).^[160] Ein Blend aus dem Arylsubstituierten HBC **33** und einem elektronenziehenden Perylenimid-Farbstoff erwies sich als hocheffizientes Material in einer Photovoltaikzelle mit einer externen Quanteneffizienz (EQE) von 34 % bei 460 nm.^[161] Hauptursache für die hohe Effizienz scheint die partielle Phasenseparation der beiden Komponenten zu sein, die einen eigenen Perkolationspfad für Elektronen und Defektelektronen bereitstellt. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Leistungsoptimierung von FETs und Photovoltaikzellen auf PAH-Basis zunehmend komplexe supramolekulare Hierarchien erfordert.

Das Stamm-HBC konnte unter Ultrahochvakuumbedingungen auf Oberflächen von MoS₂, HOPG und Au(111) sublimiert werden. Die auf diese Weise erhaltenen dünnen Filme waren epitaxial geordnet, mit der HBC-Normalen senkrecht zur Oberfläche.^[162] Hochgeordnete, mehrere Nanometer dicke Filme aus alkylierten HBC-Scheiben auf einer MoS₂-Oberfläche waren auch durch Abscheidung aus der Lösung zugänglich.^[163] Die Filme bestanden aus einer zweidimensionalen lateralen Anordnung von auf der Oberfläche stehenden Kolumnen. Die planare Anordnung der ersten Schicht zur Oberfläche dürfte der Grund für das beobachtete Epitaxialwachstum sein. Winkelauflöste Photoelektronenspektroskopie zeigte eine stark anisotrope quasi-eindimensionale Elektronenstruktur mit einer ausgedehnten π -Elektronenwellenfunktion. Für das Valenzband wurde eine intermolekulare Aufspaltung von wenigstens 0.15 eV entlang der Kolumnenachse gemessen.

Der Ladungstransport in HBC-Kolumnen kann optimiert werden, indem man die intrakolumnare Ordnung maximiert und damit eine bestmögliche Orbitalüberlappung herstellt. Eine Möglichkeit hierzu besteht darin, die Alkylsubstituenten in **32** durch (Di)arylethien-Einheiten, wie in **34** und **35**, zu ersetzen (Schema 7).^[164] Das Derivat **35** bildet einen helicalen Stapel, bei dem aufeinander folgende Scheiben jeweils um 15° um die Kolumnenachse gedreht sind. Eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich auch durch Einführen von defektelektronenziehenden Triarylamin-Einheiten erreichen, z.B. in **36**.^[165] In diesem Fall stellen die HBC-Kerne und Triarylamin-Einheiten zusammen einen koaxialen Leitungsweg bereit.

AFM-Aufnahmen von Filmen, die durch Spin-Casting von **34** erzeugt wurden, lassen innerhalb großer geordneter Domänen ca. 3.4 nm breite und mehrere hundert nm lange

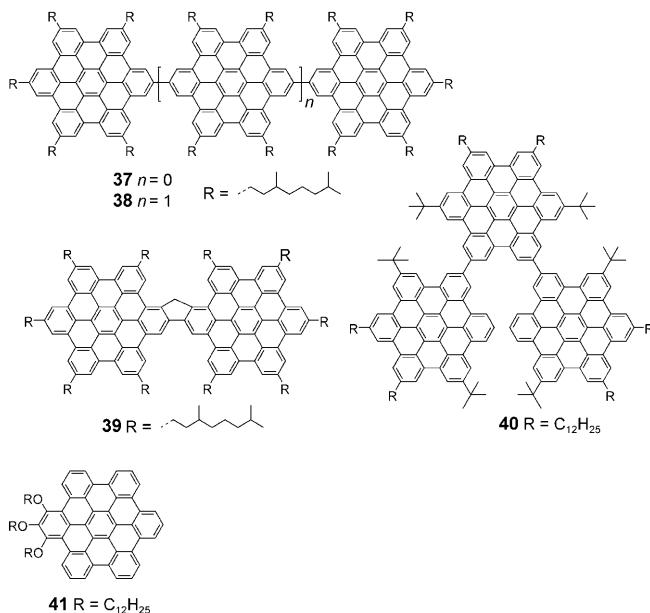


Schema 7. Diskotische flüssigkristalline HBCs.

Streifen erkennen (entsprechend dem in Röntgenbeugungsmessungen am Feststoff ermittelten Abstand zwischen den Kolumnen), die das Vorliegen einzelner Kolumnen aus HBC-Scheiben anzeigen.^[164] Die Höhe der Objekte stimmte außerdem mit dem berechneten Durchmesser der HBC-Einheiten überein, was darauf hinweist, dass es sich um einzelne Kolumnen mit einer ungefähr parallel zur Substratoberfläche ausgerichteten Kolumnenachse handelt. Durch Drop-Casting erzeugte Filme von **35** erschienen als Nanobänder mit einer Länge von mehreren μm , einer Breite von ca. 21 nm und einer Höhe von ca. 4 nm. Diese Abmessungen wurden von uns dahingehend interpretiert, dass Aggregate von jeweils fünf bis sechs Kolumnen vorliegen. Ähnliche selbstorganisierte Fasern wurden bei Dendrimeren und dendronisierten Polymeren beobachtet (siehe Abschnitt 6.5). Die nächste Aufgabe besteht darin, einzelne HBC-Fasern oder -Kolumnen zwischen zwei Elektroden auszurichten und auf diese Weise einen Nano-FET anzufertigen. Eine der hierfür zur Verfügung stehenden Methoden ist die in Abschnitt 3.3 beschriebene Technik der lithographisch kontrollierten Benetzung.

Anhand der oben beschriebenen Materialien wurde aufgezeigt, wie sich der Ordnungsgrad innerhalb von HBC-Kolumnen optimieren lässt. Falls eine Funktionseinheit gefertigt werden soll, die mehr als eine einzelne Kolumne benötigt, wird es gleichermaßen wichtig, auch den Ordnungsgrad zwischen den Kolumnen zu kontrollieren. Eine Methode hierfür ist die Kombination von ein- und zweidimensionalen Strukturmotiven durch Präparation von HBCs mit starren konjugierten Linkern, die wiederum mit anderen HBCs verknüpft werden können, sodass die linkerhaltigen Kolumnen miteinander verbunden werden. Die konjugierten Linker

ermöglichen einen Ladungstransfer zwischen den Kolumnen, wodurch mögliche Defekte innerhalb der Kolumnen überbrückt werden. Zu diesem Zweck wurden das HBC-Dimer **37**, das lineare *para*-Trimer **38**, das „Superfluoren“ **39** und das nichtlineare *ortho*-Trimer **40** (Schema 8) hergestellt und auf



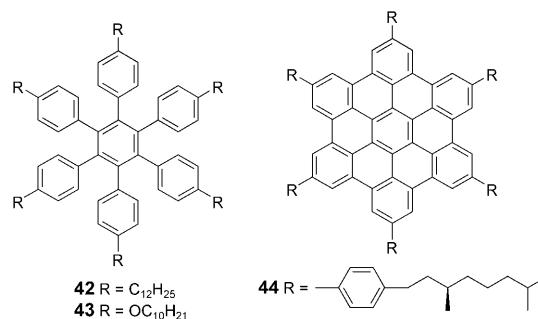
Schema 8. HBC-Oligomere und das „ausgewickelte“ HBC **41**.

ihre Phasenverhalten untersucht.^[166] Die Oligomere **37–39** selbstorganisieren zu geordneten kolumnaren Mesophasen, wie durch Röntgenbeugungsexperimente nachgewiesen wurde. Im Unterschied dazu bildet das nichtlineare Trimer **40** keine geordnete kolumnare Phase. Der Grund ist vermutlich, dass die HBC-Einheiten in diesem Material durch die sterischen Wechselwirkungen stärker aus der Ebene gedreht werden als bei den anderen Materialien. Ebenfalls synthetisiert wurde das „ausgewickelte“ HBC-Molekül **41**, das eine stabile kolumnare flüssigkristalline Phase mit einer niedrigen Isotropisierungstemperatur bildet (190°C).^[167] Es ist außerdem gut löslich in gebräuchlichen Solventien und kann als aktive Komponente in FETs genutzt werden. Dabei sollten die Wechselwirkungen zwischen den unsubstituierten aromatischen Kernen einen besseren Ladungstransport zwischen den Kolumnen zulassen.

4.3. Rastertunnelmikroskopie von Monoschichten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Um einzelne Moleküle im Realraum durch Rastertunnelmikroskopie zu visualisieren, werden diese zunächst immobilisiert, oft als Bestandteil einer geordneten monomolekularen Schicht.^[35] Die Ordnung in der Monoschicht („2D-Kristall“) hängt empfindlich von der Größe und Gestalt des Moleküls ab und wird von der Substrat- und Adsorbatsymmetrie kontrolliert. Erzeugt werden solche Schichten entweder durch Abscheidung im Ultrahochvakuum (UHV)^[168] oder

durch Physisorption aus der Lösung. Da die Monoschichtbildung mit der Bildung von Doppel- und Mehrfachschichten konkurriert, kann es sowohl bei Ein- als auch bei Mehrkomponentenabscheidungen zu einem unerwünschten Epitaxialwachstum kommen.^[168] Mithilfe von STM können die Wechselwirkungen zwischen Molekülen durch Untersuchung ihrer Stapelung innerhalb der Schichten analysiert werden. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass das chirale PAH Heptahelicen bei UHV-Abscheidung SAMs aus chiralen molekularen Clustern bildet.^[169] Bei der Abscheidung von alkylsubstituierten PAHs auf HOPG spielen sowohl die π -Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat als auch die Adhäsion der Alkylketten an die Oberfläche eine Rolle. Interessanterweise können die Alkylketten bei der Adsorption leicht ihre Konformation ändern, um so eine optimale Packung einzunehmen. Eine geordnete Monoschicht von **32** ($\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) wurde sogar durch Abscheidung der Hexaphenylbenzol(HPB)-Vorstufe **42** (Schema 9) auf HOPG und



Schema 9. PAH-Vorstufen und ein PAH, die durch Rastertunnelmikroskopie visualisiert wurden.

anschließende Umwandlung in das HBC mit Eisen(III)-chlorid erzeugt.^[170] Wegen der Gegenwart der Metallionen konnte die Reaktion nicht mit STM verfolgt werden, aufgrund der ähnlichen Elementarzellen von **42** und **32** wurde aber geschlossen, dass die Reaktion auf der Oberfläche stattfindet. Diese Technik könnte daher nützlich sein, um geordnete Filme von größeren, weniger löslichen PAHs durch Umwandlung ihrer löslichen Vorstufen zu erzeugen.

STM wurde auch verwendet, um die thermisch induzierte Cyclodehydrierung des Hexadecyloxy-HPB **43** auf einer Kupferoberfläche bei $550\text{--}710\text{ K}$ nachzuweisen.^[171] Die Cyclodehydrierung ging mit einem Verlust der Alkylgruppen einher, sodass die Moleküle im Verlauf der Reaktion über die Ether-Sauerstoffatome an der Oberfläche verankert wurden. Sehr große PAHs bilden sich auf Kupferoberflächen durch Erhitzen von Diphenylacetylen oder HPB auf $550\text{--}700\text{ K}$.^[172] STM wurde genutzt, um die rhomboide Form des C_{54} -Moleküls **22**^[143, 173] und die Biarylstruktur des „Superbiphenylens“ (**36**, $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$)^[174] sichtbar zu machen. Im Falle des C_{60} -Moleküls **28** scheint der Kontrast in den STM-Aufnahmen die Knoteneigenschaften der Grenzorbitale widerzuspiegeln, sodass sich das π -Bindungssystem innerhalb des Moleküls als eine Kombination von drei schwach gekoppelten Terphenyl- und Quaterphenylketten beschreiben lässt.^[147] Die „Dicke“ der PAH-Monoschichten kann durch die Verzweigung inner-

halb der Alkylketten und durch Einführung zusätzlicher (gegeneinander verdrehter) Phenylringe gesteuert werden. So wird bei der Abscheidung des HBC **44** ein Treppenmuster gebildet, in dem jedes Molekül eine von drei unterschiedlichen Höhen (d. h. unterschiedliche Positionen zwischen dem Substrat und der STM-Spitze) einnehmen kann.^[175] Je nach Position innerhalb des Musters erzeugt dann jedes Molekül einen anderen Tunnelstrom. Noch größere Bedeutung erlangt dieser ortsspezifische Aufbau durch die Tatsache, dass einige der Positionen innerhalb des Musters vakant bleiben, sodass sich die Moleküle zwischen ihren Positionen verschieben können, wodurch eine Art Zählwerk entsteht.

Die beschriebenen Experimente zur Visualisierung und Manipulation von nanometergroßen Molekülen im Realraum sind faszinierend, wichtig ist es nun aber, einen Schritt weiterzugehen und die elektronischen Funktionen von Einzelmolekülen auch in praktischen Anwendungen zu nutzen. Bei dieser Entwicklung hin zu einer molekularen Elektronik haben Graphenmoleküle eine zentrale Rolle gespielt. Durch kombinierte Anwendung von STM und STS gelang es, die Strom-Spannungs-Kurven einzelner PAH-Moleküle aufzuzeichnen.^[35,38] Diese zeigten eine typische diodenartige Asymmetrie, wenn die STM-Spitze über den aromatischen Kern gefahren wurde, wogegen die aliphatischen Ketten eine symmetrische Kurve erzeugten.^[38] Die Kurvenform variiert beim Übergang von C₄₂ zu C₆₀ und C₇₈ hin zum C₁₁₄, was illustriert, wie die zunehmende Kerngröße die Grenzorbitale verändert.^[176]

Für die Donor- und Acceptorkomponenten des Moleküls **45** – mit dem HBC-Kern als Elektronendonator und sechs Alkylketten mit elektronenziehenden Anthrachinon(AQ)-Gruppen (Abbildung 5) – wurden getrennte Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Die charakteristischen Unterschiede in den Steigungen dieser Kurven wiesen darauf hin, dass die Tunnelströme stark von der Resonanzverstärkung durch das HBC-HOMO und das Chinon-LUMO beeinflusst wurden. In einem bemerkenswerten Experiment wurde für ein einzelnes Molekül von **45**, das mit seiner HBC- und AQ-Einheit flach auf einer Oberfläche liegt, Transistoraktivität

nachgewiesen. Zugegebenes 9,10-Dimethoxyanthracen (DMA, **46**) bildete einen Ladungstransferkomplex mit dem Anthrachinon, dessen Dipol die Elektronenaustrittsarbeit des Substrats um ca. 120 meV veränderte und so eine detektierbare Änderung der durch eine STM-Spitze gemessenen Strom-Spannungs-Charakteristik des HBC-Kerns induzierte. Auf diese Weise wurde ein chemischer Gate-Effekt mit einem nanometergroßen Gate erzeugt.^[177] In diesem System war der Dipol parallel zur Kanalrichtung des Transistors und damit senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Wenn sich ein am HBC angebrachter Dipol parallel zur Oberfläche befand, zeigte dieser keinen Einfluss auf das Strom-Spannungs-Verhalten des HBC-Kerns.^[178] Auch wenn der Nachweis einer FET-Funktion auf der Nanometerskala fraglos ein faszinierendes Experiment ist, sind die beteiligten Ströme derzeit noch viel zu schwach, um damit einen praxistauglichen FET konstruieren zu können.

In diesem Abschnitt haben wir das Verhalten von PAHs diverser molekularer Topologien betrachtet. Die Effekte unterschiedlicher Topologien auf die Eigenschaften treten noch deutlicher bei den im Folgenden diskutierten Rylenen hervor, einer Klasse von nicht vollbenzoiden Graphit-Untereinheiten, die herausragende Merkmale als farbgebende Stoffe zeigen, insbesondere mit auxochromen Anhydrid- und Imidgruppen als Substituenten.

5. Rylen-Farbstoffe für die Einzelmolekül-Spektroskopie

Um ein Material anzufärben, können lösliche (Farbstoffe) oder unlösliche farbgebende Stoffe (Pigmente) verwendet werden. Wegen ihrer Unlöslichkeit werden Pigmente im Allgemeinen als Teilchendiffusionen (gewöhnlich mikrometergroße Teilchen) im anzufärbenden Material verteilt. Kleinere Teilchen ergeben eine gleichmäßige Farbverteilung, weshalb farbige Nanopartikel, wie in der Einleitung erwähnt, schon sehr lange als Pigmente genutzt werden. Seit einigen Jahren befasst sich die Industrie zunehmend mit der Entwicklung von Pigment-Nanopartikeln und speziell mit Nanokristallen als farbgebenden Stoffen.^[179] Eine zweite Entwicklung, die über den Aspekt der Farbgebung hinausgeht, betrifft die Anwendung von „funktionalen Farbstoffen“ als aktiven Komponenten in der Xerographie,^[180] für optische Schalter,^[181] Laserfarbstoffe,^[182] Photovoltaikzellen,^[161] optische Aufzeichnungsinstrumente,^[183] lichtemittierende Dioden^[184] und als Tracer in analytischen Fluoreszenztestsystemen.^[185]

Ein drittes, erst kürzlich hinzugekommenes Forschungsfeld entstammt der Idee, Licht als Ansprechmedium für einzelne Moleküle zu nutzen. Unsere Möglichkeiten zur Handhabung von Licht sind so weit entwickelt, dass selbst einzelne Photonen verlässlich detektiert und manipuliert werden können. Eine optische Adressierung von Nanomaterialien in Bauelementen ist somit eine vielversprechende technische Option. Parallel dazu wurde die Einzelmolekül-Spektroskopie zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung der Photophysik von Materialien entwickelt, insbesondere in Verbindung mit konfokaler Mikroskopie. Bedingung für einen Einsatz dieser Technik ist das Vorliegen von

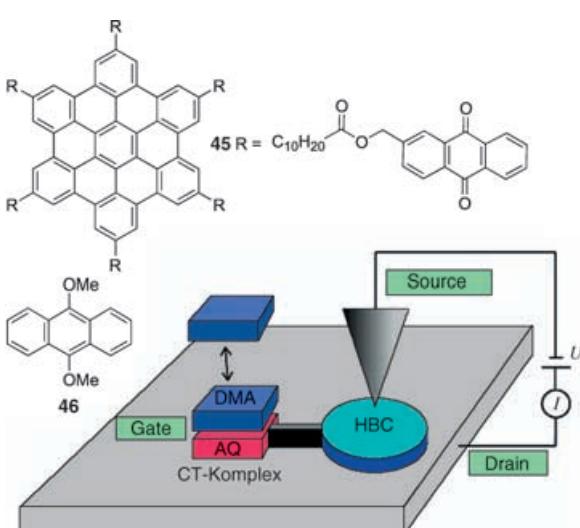


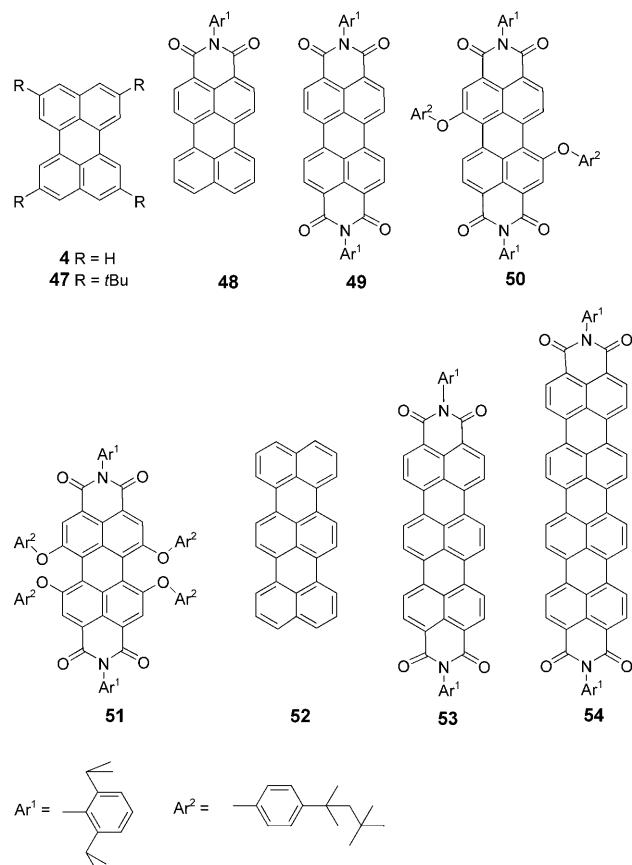
Abbildung 5. Ein chemischer Einzelmolekül-FET.

entweder molekularen oder polymeren Chromophoren mit starker Absorption und/oder Emission in passenden Bereichen des elektromagnetischen Spektrums. Weitere Anforderungen sind chemische Stabilität und Photostabilität sowie für manche Anwendungen, z. B. in Bioassays, Wasserlöslichkeit und die Möglichkeit zur Verankerung an ein biologisch aktives Makromolekül. Die Frage der Stabilität ist besonders bei solchen Chromophoren wesentlich, die in Nanomaterialien eingesetzt werden. In gewöhnlichen Festkörpern gibt es einen genügenden Überschuss an Molekülen, um „Ausfälle“ kompensieren zu können, sodass das Material zu einem gewissen Grad versagen kann, ohne dass sich dies sofort auf die Gesamteigenschaften des Materials auswirken müsste. Bei Nanomaterialien, in denen nur eine begrenzte Zahl an Molekülen vorliegt, zählt hingegen im wahrsten Sinne des Wortes jedes Molekül. Wünschenswert für nanotechnologische Anwendungen sind daher Moleküle oder Aggregate, die mehrere Chromophore enthalten und damit über eine gewisse „Sicherungsfunktion“ verfügen, anstelle von Monochromophormaterialien. Solche Moleküle zeigen außerdem eine stärkere Absorption und Emission pro Molekül, was eine erhöhte Detektionsempfindlichkeit bewirkt. Bevor wir uns der Einzelmolekül-Spektroskopie von Farbstoffen widmen, müssen wir zunächst einen kurzen Abstecher in die klassische Farbstoffchemie machen, deren Ursprünge in das frühe 20. Jahrhundert zurückreichen.^[186] Die zu untersuchende Farbstoffklasse der Wahl sind die Rylene, die perfekt die oben erwähnten Kriterien erfüllen und sich zudem durch einfache, in hohen Ausbeuten verlaufende Prozesse funktionalisieren lassen, um etwa ihre Löslichkeiten zu erhöhen oder sie für Kupplungsreaktionen mit einer Vielzahl anderer chemischer oder biologischer Systeme vorzubereiten.

5.1. Feinabstimmung der Eigenschaften von Rylenen

Die Rylen sind durch ein Grundgerüst aus *peri*-verknüpften Naphthalin-Einheiten (Rylene) charakterisiert (Schema 10). Über die Zahl der Rylen-Einheiten und/oder die Zahl, Art und das Muster der Substituenten kann ihre Emissionsfarbe von Blau bis in den Nahinfrarotbereich abgestimmt werden. Zu den Verbindungen mit zwei Naphthalin-Einheiten gehören Perylen (**4**) und das Tetra-*tert*-butyl-Derivat **47** als blaugrüne bzw. blaue Emitter.^[187] Die Substitution durch Imid-Einheiten erzeugt eine Rotverschiebung, sodass das Perylenmonoimid (PMI, **48**) gelb emittiert, mit einem Emissionsmaximum bei 506 nm, und das Diimid (PDI, **49**) orange ($\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$). Das Anbringen von Substituenten in den Buchtregionen des Moleküls erzeugt ebenfalls eine bathochrome Verschiebung von Absorption und Emission und bewirkt außerdem eine bessere Löslichkeit des Farbstoffs. Entsprechend emittiert das Diphenoxy-PDI **50** im orangefarbenen ($\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$) und das Tetraphenoxy-PDI **51** im roten Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$).^[188]

Höhere Rylen werden durch Aryl-Aryl-Kupplung von Naphthalin- oder Perylen-Einheiten und anschließenden Ringschluss der Bis(aryl)-Vorstufen zur leiterförmigen Rylenestruktur synthetisiert. Die Homokupplung von Bromperylenen mit Nickel(0) ist eine effiziente Route zu Bis(perylen-



Schema 10. Beispiele von Rylene-Farbstoffmolekülen.

nen),^[189] wohingegen für die Heterokupplung von Naphthalin- oder Perylen-Einheiten die Stille- und Suzuki-Kupplungen die optimalen Methoden sind.^[190,191] Ein entscheidender Schritt ist hierbei die Synthese der Boronat- oder Stannyl-Zwischenstufen. Da funktionelle Gruppen wie die Imidstruktur gegen Organolithiumverbindungen empfindlich sind, kann die Synthese der Boronsäureester oder -säuren mit Organolithiumreagentien in diesem Fall nicht eingesetzt werden. Stattdessen wurden milde palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zur Herstellung von Boronaten^[192] oder Organostannanen angewendet.^[193] In Gegenwart stark elektronenziehender Gruppen wie Imiden liefern basisenvermittelte Cyclisierungen fast quantitative Rylene-Ausbeuten,^[189,191,194] andernfalls bietet sich die oxidative Cyclodehydrierung von gekuppelten Biarylen in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid oder Eisen(III)-chlorid als effiziente Methode zur Rylene-Synthese an.^[195,196] Mit zunehmender Zahl an Rylene-Einheiten tritt eine Rotverschiebung im Emissionsspektrum auf, sodass das Terrylen (**52**) grün emittiert ($\lambda_{\text{max}} = 573 \text{ nm}$)^[195] und die Emissionsmaxima des Terrylenimids (TDI, **53**)^[190] und des Quaterrylen (QDI, **54**)^[189,197] bei 650 nm bzw. 760 nm liegen (Abbildung 6). Während die Emissionsquantenausbeuten für PDI und TDI fast 100% betragen, findet sich beim QDI nur ein Wert von 5%.^[197] Ursache ist vermutlich eine höhere Wahrscheinlichkeit für strahlunglose Energierelaxation durch schwingungsinduzierte Torsion benachbarter Rylene-Einheiten.

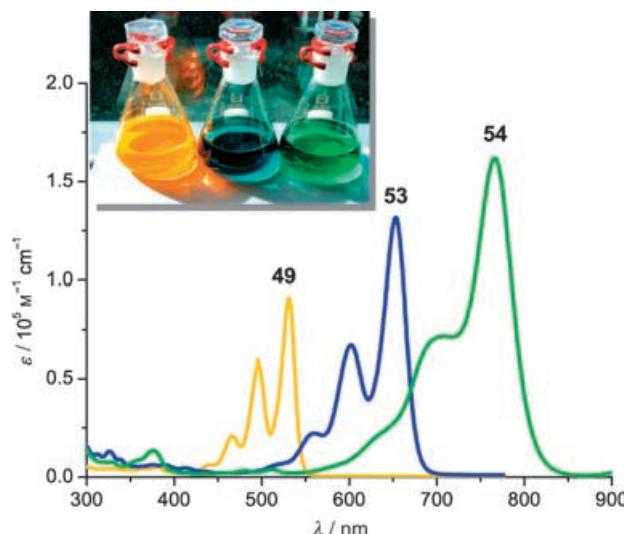
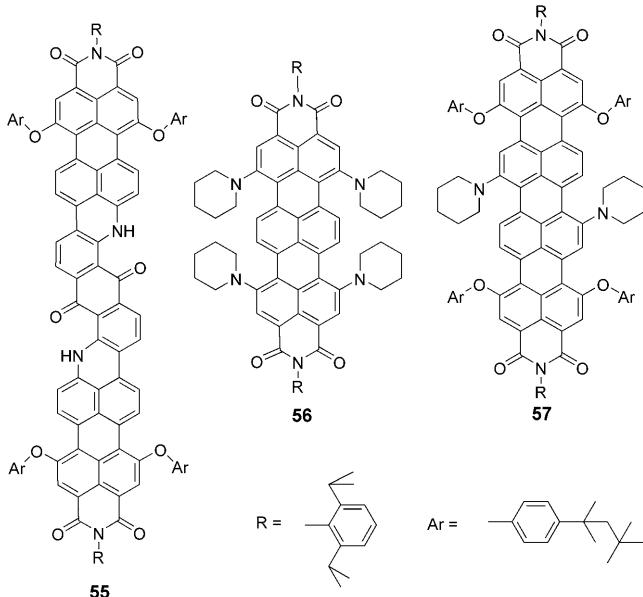


Abbildung 6. UV/Vis-Absorptionsspektren von PDI, TDI und QDI.

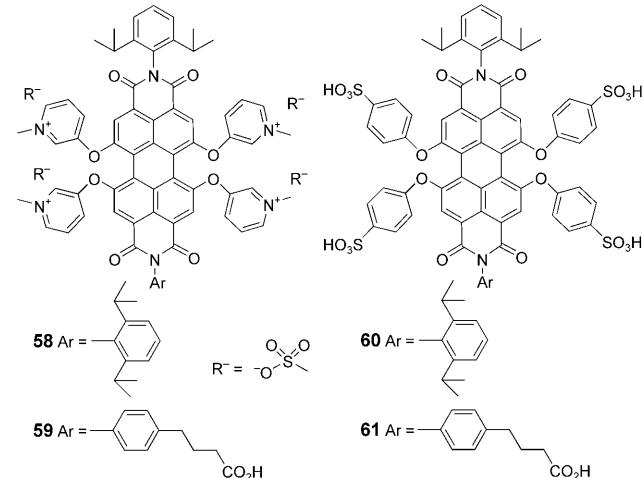
Um die noch stärkeren bathochromen Verschiebungen zu erzeugen, die für eine Absorption im Nahinfrarotbereich nötig sind, wurde eine andere Strategie gewählt. In diesem Fall wurden zwei Äquivalente eines bromsubstituierten Perylenmonoimids in einer Arylaminierung mit Diaminoanthrachinon umgesetzt und anschließend durch oxidativen Ringschluss in die Verbindung **55** überführt, die ein Absorptionsmaximum bei 1000 nm mit einer Schulter bei 1106 nm aufweist (Schema 11).^[194] Durch Einführung von Piperidin-Substituenten in den Buchtregionen von TDI- und QDI-Molekülen wurden die Farbstoffe **56** und **57** mit Absorptionsmaxima von 765 nm bzw. 910 nm erzeugt.^[198]

Der nächste Punkt betrifft die Wasserlöslichkeit (möglichst unter Beibehaltung der hohen Fluoreszenzausbeuten),



Schema 11. Rylen-Farbstoffe mit Absorptionsmaxima im Nahinfrarotbereich.

ein Aspekt, der insbesondere für biologische Anwendungen von Farbstoffen wichtig ist. Um die ausgezeichneten Fluoreszenzeigenschaften, die Stabilität und die toxische Unbedenklichkeit von PDI nutzen zu können, wurden Derivate durch Einführung von stark hydrophilen Gruppen in den Buchtreigionen des PDI-Moleküls erzeugt (durch Phenoxylierung von Tetrachlor-PDIs). Die aromatische nucleophile Substitution mit 3-Pyridinol und anschließende Quaternisierung mit Iodmethan ergeben die positiv geladenen Farbstoffe **58** und **59** (Schema 12), während Phenoxylierung und anschließende



Schema 12. Wasserlösliche Peryldiimid-Farbstoffe.

Sulfonierung zu den Tetrasulfonaten **60** und **61** führen.^[199] Alle sind gut löslich in Wasser, und die Photolumineszenzquantenausbeuten in wässriger Lösung reichen von 0.66 für **58** bis 0.49 für **61**. Mögliche biologische Anwendungen wurden anhand von Herzzellkulturen geprüft. Nach Anfärbung mit den Farbstoffen waren die Zellen intensiv fluoreszent, und kein Anzeichen für einen strukturellen Abbau konnte beobachtet werden. Außerdem konnten die Zellen weiter proliferieren, was die toxische Unbedenklichkeit des Markers unterstreicht. Die Fluoreszenzintensität blieb nach Kontakt mit Zellkulturen über einen langen Zeitraum aufrechterhalten, wodurch bestätigt wurde, dass sich diese Perylenfarbstoffe als Marker in biologischen Studien eignen.^[200]

Ein anderer Ansatz zur Einführung von Ladungen in die PDI-Chromophore und zur Erzeugung von Wasserlöslichkeit besteht darin, Oligonucleotide als Polyanionen an den Molekülgerüsten anzubringen. Im Allgemeinen ermöglichen DNA-Moleküle die Bildung von wohldefinierten supramolekularen Aggregaten kleiner organischer Moleküle durch Basenpaarung.^[201–204] Strukturell definierte Chromophordimere, -trimere, -tetramere und -pentamere mit äquidistanten Abständen zwischen den Farbstoffen wurden durch Einführung zweier identischer Oligonucleotidsequenzen in die Imidstrukturen synthetisiert. Zwei dieser biologisch-organischen Hybridstrukturen mit komplementären Sequenzen bilden durch Hybridisierung die schon erwähnten linearen Aggregate.^[205] Diese auf einem einzigen Chromophortyp aufbauenden Systeme sind ein erster Schritt hin zur

„bottom up“-Synthese von DNA-basierten supramolekularen Strukturen mit steuerbarem Anregungsenergietransfer.

Wasserlösliche PDIs können auch durch Kupplung mit Polypeptidketten erhalten werden. Die Methode beruht auf der Funktionalisierung der Phenoxygruppen in den Buchtreigionen des Moleküls mit nachfolgenden „grafting from“-Reaktionen der Peptidfragmente.^[206,207]

5.2. Selbstorganisation von Perylendiimiden

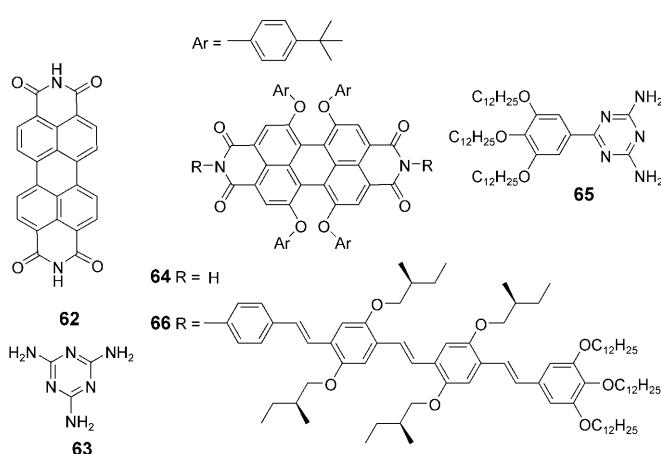
Die Selbstorganisation von Chromophoren ist von großem wissenschaftlichem Interesse, zum einen, weil solche Aggregate als Modelle für natürliche Lichtsammelsysteme dienen,^[208–210] zum anderen wegen ihrer möglichen Anwendung in Solarzellen.^[211] Perylen ist ein planares Molekül, weshalb PDIs ohne sterisch anspruchsvolle Substituenten leicht durch π -Stapelung aggregieren können. Die Aggregation kann durch Einführung von Phenoxy-substituenten, wie in **50** und **51**, unterdrückt werden, und die Löslichkeit der Verbindungen erhöht sich. Durch Anbringen geeigneter funktioneller Gruppen an den Imidpositionen lassen sich PDI-Derivate als Baugruppen für supramolekulare Architekturen erhalten, die durch nichtkovalente Kräfte wie Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen oder Metall-Ligand-Koordination zusammengehalten werden.^[212] Die Faltung von Copolymeren aus Perylendiimiden und flexiblen Ketten, unter anderem auch Nucleotiden, kann über die temperaturabhängige Stapelung der Farbstoffeinheiten gesteuert werden.^[213] Die thermisch induzierte Faltung lässt sich durch Hybridisierung mit DNA umkehren, woraus sich ein neuer Ansatz zur farbwechselbasierten Biosensorik ableitet. Bei PDIs mit einem Thiolsubstituenten wurde mittels AFM die Selbstorganisation auf Goldoberflächen nachgewiesen.^[214] Diese Aggregate fluoreszierten auf gemusterten Oberflächenbereichen sehr viel stärker als auf ungemusterten, woraus sich ein einfaches Fluoreszenzverfahren zur Untersuchung von Goldoberflächen ergab. Die selbstorganisierte Bildung von PDI-Monoschichten (durch Vakuumabscheidung und aus Lösung) wurde mittels STM untersucht. Während das PDI **62** (Schema 13) ein Selbstorganisat mit

quasihexagonaler Symmetrie bildet,^[215] entsteht durch Coabscheidung mit Melamin (**63**) ein kontinuierliches wasserstoffverbrücktes hexagonales Netzwerk.^[216] Eine Mischung des substituierten PDI **64** mit dem Triazin **65** ergibt eine partiell geordnete Monoschicht mit lokalen Domänen, in denen lineare Komplexe aus den beiden Komponenten und nichtkomplexierte Dimere von **65** nebeneinander vorkommen.^[217] Die beiden konjugierten Systeme in der OPV-Perylen-Verbindung **66** konnten anhand ihrer spannungsabhängigen Tunnelströme unterschieden werden. Bei negativer Vorspannung ist der Tunnelstrom des OPV-Teils höher, bei positiver Vorspannung der des PDI-Teils. Ursache ist die Resonanzverstärkung durch das HOMO des OPV-Teils und das LUMO des PDI-Teils.^[218]

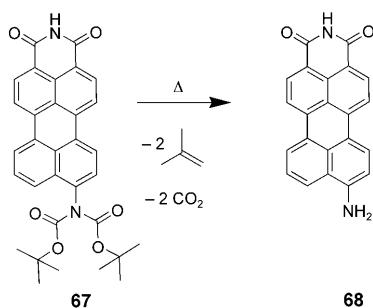
5.3. SMS von Rylene-Chromophoren

Rylene erfüllen die meisten der für eine Einzelmolekül-Spektroskopie erforderlichen Voraussetzungen (starke Absorption, hohe Fluoreszenzquantenausbeute, geringe Photobleichung) und wurden daher intensiv erforscht. Es gab einige frühe SMS-Studien zu Terrylen (**52**),^[219–223] einschließlich der in der Einleitung erwähnten direkten Beobachtung von Quantenübergängen zwischen Singulett- und Triplettzuständen.^[32] Isolierte TDI-Moleküle (**53**) wurden durch frequenzselektive hochauflösende Laserspektroskopie bei der Temperatur von flüssigem Helium und durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie zwischen 100 K und Raumtemperatur unter anderem auf ihre Spektraldynamik untersucht.^[224–226] Die meisten der Moleküle zeigten (bis zu 10^7) An-aus-an-Übergänge („blinking“) bis zum permanenten Ausbleichen. Ein entscheidender Vorzug des TDI **53** hinsichtlich Photostabilität ist der energetisch tiefe Triplettzustand. SMS-Studien des Tetraphenoxy-PDI **51** wurden zur Untersuchung der Konformationsänderungen des Moleküls ausgeführt.^[227] Durch Vergleich der Ergebnisse in unterschiedlichen Umgebungen wurde das lokale freie Volumen im Innern verschiedener Polymergläser bestimmt.^[228,229] Das wasserlösliche PDI **60** konnte im Innern lebender Zellen durch konfokale Einphotonenmikroskopie und Fluoreszenzlebensdauermikroskopie mit Zweiphotonenanregung abgebildet werden. Ein anschauliches Beispiel dafür, wie mit SMS Informationen gewonnen werden können, die aus Ensembleexperimenten nicht zugänglich sind, liefern Untersuchungen der Farbstoffe **48**, **67** und **68** (Schema 14).^[230–232] Die Ensemblespektren von **48** und **67** sind fast nicht unterscheidbar, lassen sich aber durch SMS eindeutig auseinanderhalten. Von **68** lassen sich sogar unterschiedliche Konformationen durch Einzelmolekülfloreszenzmessungen detektieren. Da das Rylene **67** durch thermisch induzierte Fragmentierung in **68** übergeht, bietet sich die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf auf Einzelmolekülebene aufzuzeichnen und Informationen über die Zwischenstufen abzuleiten.

Eine logische Fortsetzung von SMS-Studien einzelner Rylene-Chromophore ist die Untersuchung von Bischromophoren bestehend aus identischen Farbstoffeinheiten. Wir werden diesen Aspekt in Abschnitt 6 mit der Betrachtung des vektoriellen Förster-Energietransfers in Bis- und Multichro-

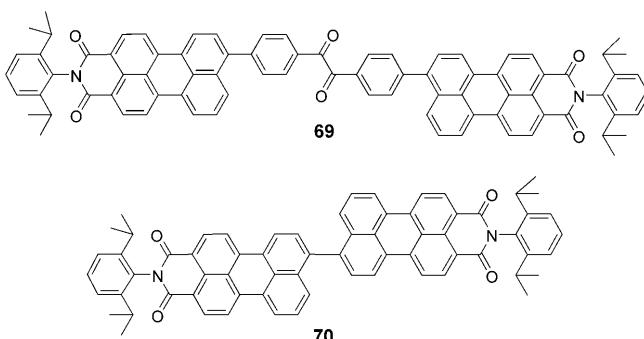


Schema 13. Perylendiimide, die selbstorganisierte Monoschichten bilden können.



Schema 14. Mit Einzelmolekül-Spektroskopie untersuchte Umwandlung von Farbstoffen.

mophoren und in Abschnitt 7 mit der Einzelmolekül-Spektroskopie von linearen Oligophenylenen mithilfe von Farbstoffmarkern weiter vertiefen. Das erste System, das auf diese Weise untersucht wurde, war die Verbindung **69** (Schema 15),



Schema 15. Mit Einzelmolekül-Spektroskopie untersuchte Bisperylenmoleküle.

in der zwei Perylenmonoimide an die *para*-Positionen eines Benzil-Spacers gekuppelt sind. In SMS-Studien wurden kollektive „Aus“-Phasen beider Chromophore als Ergebnis einer Singulett-Triplett-Annihilierung beobachtet, und die Wahrscheinlichkeit für eine zufällig zusammentreffende Emission von zwei Photonen ging wegen einer Singulett-Singulett-Annihilierung gegen null.^[233]

Einzelne Bischromophore (als erste Näherung für kollektive Effekte) können herangezogen werden, um die Geschwindigkeitsverteilung des kooperativen strahlenden Zerfalls in Bis- und Multichromophoraggregaten zu untersuchen. Der kohärente Energietransport in J-Aggregaten,^[234] lichtsammelnden Komplexen^[235] und Polymeren^[236] war Gegenstand von Debatten. Beim Bisperylenmonoimid **70** wurden durch SMS Moleküle mit entweder delokalizierter Anregung (superradiante Emission) oder lokalizierter Anregung identifiziert. Übergänge zwischen den beiden Zuständen konnten an einem einzelnen Molekül von **70** unter dem Einfluss von Strukturfluktuationen des Gast-Matrix-Systems detektiert werden – ein weiteres Phänomen, das im Ensemble nicht beobachtbar ist.^[237]

Die obigen Ergebnisse bestätigen die besondere Eignung von Rylen-Chromophoren als emissive Gruppen in Nanomaterialien und in SMS-Studien. Eine noch zu lösende Aufgabe besteht darin, die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen

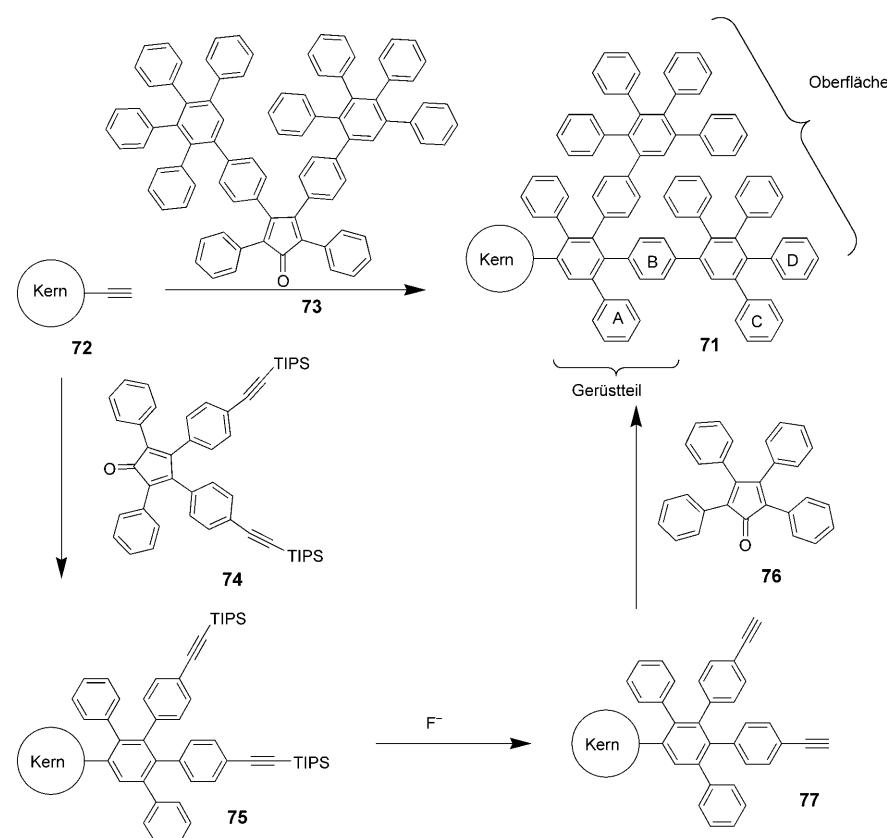
den Chromophoren im aggregierten Zustand zu unterdrücken. Ein erster Ansatz ist die Abschirmung der Farbstoffe durch Verkapselung im Innern von dendritischen Polyphenylenstrukturen. Bevor wir aber die ortsdefinierte Anordnung von einzelnen Fluorophoren diskutieren, müssen wir zunächst die Synthesen und Eigenschaften von funktionellen Polyphenylenendrimeren betrachten.

6. Dendrimere als Wirtsysteme in der Chemie, Physik und Biologie

Dendrimere sind regelmäßig aufgebaute Makromoleküle mit wohldefinierten Strukturen^[238–240] (im Unterschied zu den hyperverzweigten Polymeren) und dienen als funktionale Objekte in vielen Bereichen der Nanotechnologie und Nanowissenschaften,^[241–243] z.B. als Wirkstofftransporter^[244, 245] oder als lichtsammelnde Materialien.^[246] Die meisten Arten von Dendrimeren enthalten flexible Zweige, die leicht durch externe Stimuli verformt und sogar in Richtung des Dendrimerkerns gebogen werden können. Infolgedessen sind Dendrimere in ihrem Zentrum meist strukturell dichter als in der Peripherie.^[247, 248] Im Unterschied dazu sind Polyphenylen-dendrimere^[249] starre, formtreue Moleküle, die mittels AFM leicht als diskrete Nanoobjekte visualisiert werden können (siehe Abschnitt 6.5).^[250, 251] Neutronenbeugungsexperimente haben gezeigt, dass sie in der Peripherie strukturell dichter sind als in der Kernregion.^[252] Infolge dieser starren Struktur befinden sich zwei beliebige funktionale Gruppen, die innerhalb des Dendrimers oder auf seiner Oberfläche angebracht sind, stets in einem wohldefinierten räumlichen Verhältnis zueinander, was von großer Bedeutung für die Steuerung ihrer elektronischen Wechselwirkungen und speziell des Anregungsenergietransfers ist. Weiterhin folgt, dass auch die Gestalt des Hohlraumes zwischen zwei Gruppen im Inneren des Dendrimers definiert und relativ unveränderlich ist (wegen der begrenzten Beweglichkeit der Benzolringe des Dendrimergerüstes), woraus sich Möglichkeiten für die gezielte Gestaltung solcher Hohlräume mit dem Ziel einer hohen Formselektivität für Gastmoleküle ergeben. Solche hochspezifischen Wirt-Gast-Wechselwirkungen könnten in der Sensorik, z.B. durch selektive Aufnahme von Molekülen, von Nutzen sein. Auch eine Verwendung als Nanoreaktoren für selektive Reaktionen ist vorstellbar, ähnlich etwa wie im Inneren von Zeolithporen chemo- oder regioselektive Reaktionen ablaufen können.

6.1. Synthese von Polyphenylenendrimeren

Die beiden prinzipiellen Ansätze zur Synthese von Polyphenylenendrimeren^[249] sind in Schema 16 am Beispiel eines Dendrimers der zweiten Generation, **71**, gezeigt. Beide verwenden Diels-Alder-Cycloadditionen von Cyclopentadienonen an Alkine. Im konvergenten Ansatz wird der Ethinyl-substituierte Kernbaustein **72** mit einem dendritischen Cyclopentadienon **73** direkt zum Produkt **71** umgesetzt. Im divergenten Ansatz werden die Dendronen dagegen iterativ erzeugt, indem man zuerst ein mit silylgeschützten Ethinyl-



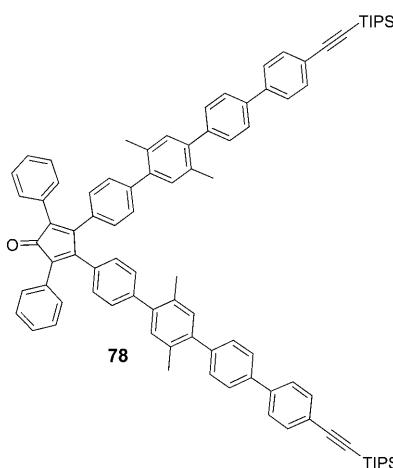
Schema 16. Konvergenter (oben) und divergenter Ansatz (unten) zur Synthese von Polyphenylen-dendrimeren der zweiten Generation. TIPS=Triisopropylsilyl.

gruppen versehenes Cyclopentadienon **74** an **72** addiert, die erhaltene Zwischenstufe **75** entschützt und dann zur Bildung des Dendrimers der zweiten Generation, **71**, ein zweites Cyclopentadienon **76** addiert. Die so erzeugten Polyphenylen-dendrimere zeichnen sich wie erwähnt durch ihre starren Strukturen aus, die ihnen die Eigenschaften definierter formtreuer Nanoobjekte verleihen. Molecular-Modeling-Studien^[253] sagen Größen von 7 nm für Dendrimere der vierten Generation voraus, die durch Lichtstreuexperimente, TEM und AFM bestätigt wurden.^[250,251] Spektakulär große Dendrimere werden mit dem Baustein **78** erhalten (Schema 17), einem Derivat von **74** mit einem starren Spacer zwischen dem Cyclopentadienon und der Ethinylgruppe, der den Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schalen des Dendrimers vergrößert. Durch Verwendung dieses Verzweigungsreagens sind vollständige Dendrimere der fünften Generation in Form sphärischer monodisperser Objekte mit Durchmessern von bis zu 22 nm zugänglich.^[254]

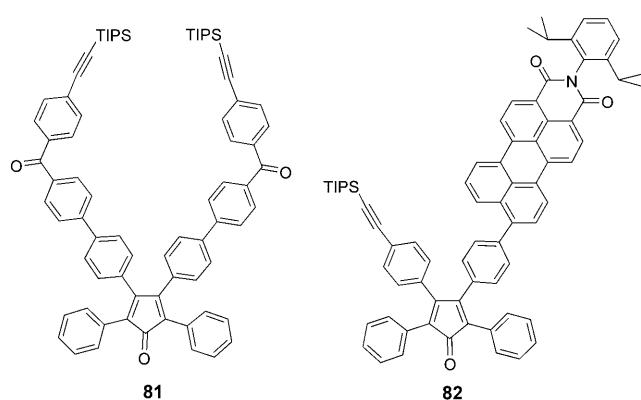
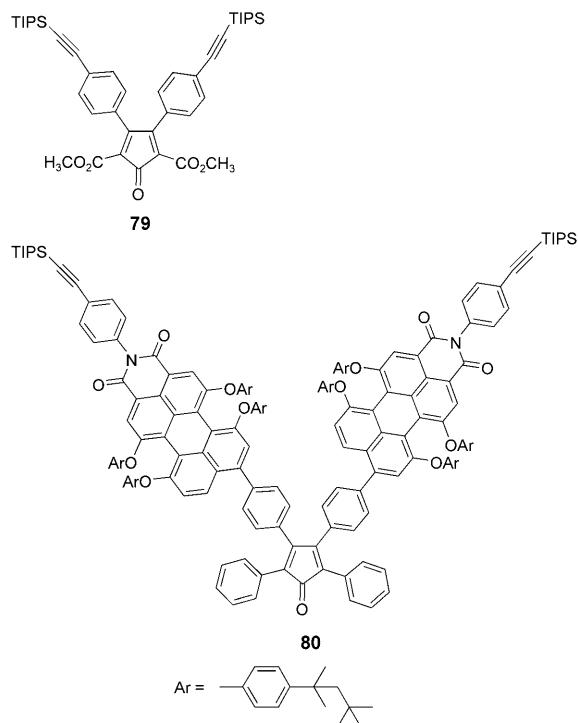
Wie aus dem Schema 16 zu ersehen ist, kann an drei Stellen des Dendrimers eine Funktionalität eingeführt werden: am Kernbaustein, im Gerüstteil (Ringe A und B in **71**) und an der Oberfläche (Ringe C und D in **71**). Zur Funktionalisierung des Kernbausteins synthetisiert man ein mit Ethinylgruppen substituiertes Kermolekül, an das die Dendronen angebracht werden können. Zur Funktionalisierung des Gerüstteils und der Oberfläche werden geeignete funktionalsierte Cyclopentadienone verwendet.

Durch Funktionalisierung des dendritischen Gerüsts selbst lassen sich verschiedene funktionelle Gruppen in definierten räumlichen Beziehungen zueinander sowie zu den Gruppen am Kernbaustein und auf der Oberfläche in das Dendrimer einbauen. Voraussetzung dafür ist die Modifizierung des zum Aufbau von Dendrimeren höherer Generationen eingesetzten Ethinylcyclopentadienons **74**. Hierfür stehen zwei Wege zur Verfügung (Schema 18): 1) die Einführung von funktionellen Gruppen entweder in der α -Position von **74** durch Substitution der Phenylringe (z. B. in **79**)^[255] oder ihre Insertion zwischen die β -Phenylringe und die Ethinylbindungen (z. B. in **80** und **81**);^[256] 2) die Desymmetrisierung von **74** durch Ersatz einer der Ethinylgruppen mit einer funktionellen Gruppe, z. B. in **82** mit einem Perylenmonoimid-Farbstoff.^[257] Methode der Wahl ist in diesem Fall die Knoevenagel-Kondensation von Diphenylaceton mit einem asymmetrisch funktionalsierten Benzil.

Der Effekt der Substituenten in **79** und **80** besteht darin, eine Funktionalität in das Gerüst selbst einzuführen, die die innere Dichte des Dendrimers und die chemischen Eigenschaften der Kavitäten beeinflussen kann, ohne dass die Zahl der Verzweigungen oder der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche geändert wird. Zum Beispiel kann man mit dem Reagens **79** Estergruppen in ein Dendrimer einbauen und diese anschließend zu Carboxylaten hydrolyseren, um auf diese Weise geladene Hohlräume definierter Größe zu erzeugen, die zur Bildung von Komplexen mit kationischen Spezies im Innern des Dendrimers genutzt werden können.^[258] Die Perylendiimidgruppen in **80** dienen nicht nur der Einführung von Funktionalität, sondern vergrößern außerdem den Raum zwischen benachbarten Schichten, was den Effekt hat, dass sich die strukturelle Dichte der Molekülperipherie verringert. Dadurch wiederum können



Schema 17. Ein zur Synthese expandierter Dendrimere eingesetztes Cyclopentadienon.



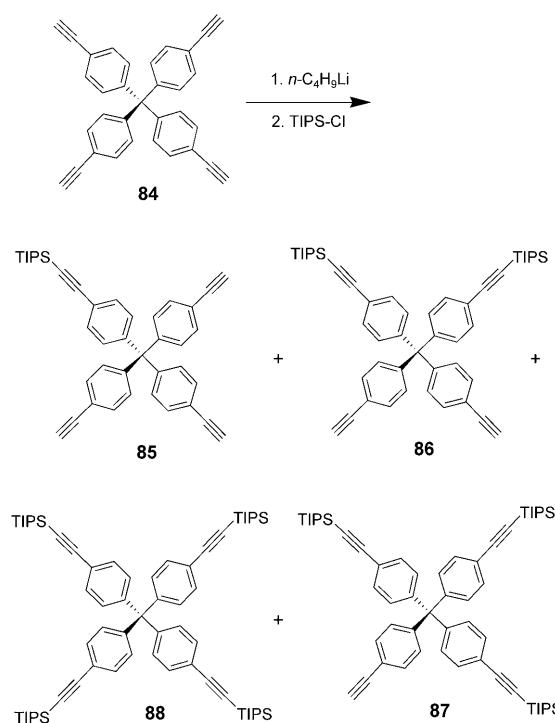
Schema 18. Modifizierte Cyclopentadienone als Bausteine von Dendrimeren mit funktionalisiertem Gerüst.

deutlich mehr Chromophore im Dendrimer untergebracht werden, wodurch sich höhere Absorptions- und Emissionsintensitäten erzielen lassen. Der Effekt desymmetrisierter Reagentien wie **82** besteht darin, sterisch anspruchsvolle funktionelle Gruppen in eine Schicht des Gerüstteils einzuführen, ohne den Raum zwischen den Schichten zu vergrößern.

Durch Einbau vieler funktioneller Gruppen lässt sich auch ein effizienter Energie- oder Ladungstransfer zwischen dem Kernbaustein und der Oberfläche in größeren Dendrimeren gewährleisten. Ferner können die Ketongruppen in **81** weiter umgewandelt werden, z.B. zu Tritiyradikalen, womit sich die Möglichkeit bietet, radikalische Wechselwirkungen innerhalb nanoskaliger Dendrimerkäfige zu untersuchen.

6.2. Desymmetrisierte Dendrimere

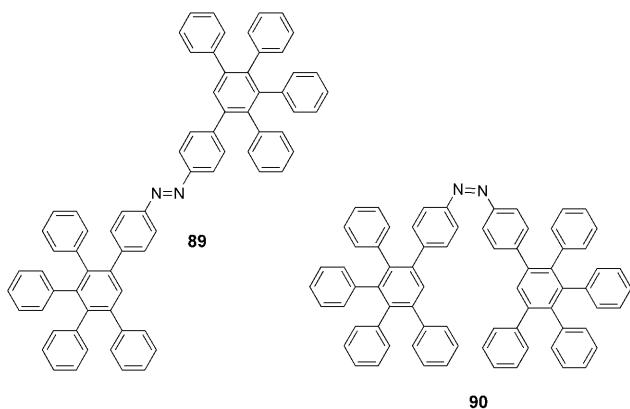
Eine gute Methode, um die Eigenschaften funktionaler Dendrimere gezielt einzustellen, ist die Desymmetrisierung.^[259] Dieses Verfahren liefert Nanopartikeloberflächen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in unterschiedlichen Oberflächenzonen, beispielsweise ein Dendrimer, dessen Oberfläche teils mit Gruppen zur Bindung biologisch aktiver Materialien und teils mit Chromophoren für Anwendungen in biologischen Testsystemen besetzt ist. Um solche Dendrimere herzustellen, benötigt man einen desymmetrisierten Kernbaustein. Behandelt man z.B. Tetra(4-ethynylphenyl)methan (**84**) mit weniger als 4 Äquivalenten *n*-Butyllithium und setzt anschließend mit einem Überschuss an Triisopropylsilylchlorid (TIPS-Cl) um, so erhält man eine statistische Mischung der leicht zu trennenden mono- (**85**), di- (**86**), tri- (**87**) und tetrasilylierten Kernbausteine (**88**; dieser ist unreaktiv und wird wieder zu **84** umgesetzt) (Schema 19).^[260] Die freien Ethynylgruppen können nun dendronisiert werden, während die geschützten zunächst unverändert bleiben. Diese kann man anschließend entschützen und mit einem anderen Dendron versehen, sodass viele molekulare Topologien zugänglich sind.^[260]



Schema 19. Synthese von desymmetrisierten Kernbausteinen für Dendrime.

6.3. Polyphenyldendrimere mit funktionalen Kernbausteinen

Ein Beispiel für ein Dendrimer mit einem funktionalen Kernbaustein ist die Verbindung **89/90** (Schema 20), ein Dendrimer der ersten Generation mit einem photochromen Azobenzolkern, der bei Bestrahlung mit UV-Licht von der *trans*- in die *cis*-Form isomerisiert.^[261] Wie klar zu erkennen



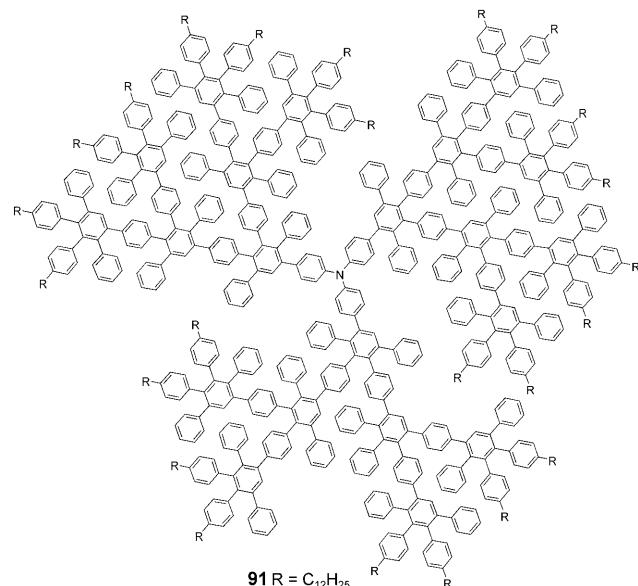
Schema 20. Dendrimere der ersten Generation mit Azobenzolkern; die *trans-cis*-Isomerisierung geht mit einer deutlichen Änderung des Molekülvolumens einher.

ist, nehmen die *trans*-Form **89** und die *cis*-Form **90** deutlich verschiedene Volumina ein. In Gelpermeationschromatographie(GPC)-Messungen wurde eine längere Retentionszeit des *cis*-Isomers festgestellt, die auf ein um 24–38% verringertes hydrodynamisches Volumen hinweist. Dieses Dendrimer kann somit als Beispiel eines „intelligenten Materials“ gelten; als solches zeichnet es sich durch eine reproduzierbare Antwort auf einen externen Stimulus aus (in diesem Fall Licht). Die Geschwindigkeit der lichtinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung und der Anteil an *cis*-Isomer im photostationären Zustand sinken mit steigender Generationszahl oder Verzweigung des Dendrimers, während die Geschwindigkeit der thermisch induzierten Rückisomerisierung steigt. Über einige weitere Dendrimere mit Azobenzolkern wurde berichtet,^[261] diese zeigten wegen ihrer flexiblen Dendronstrukturen allerdings keine deutliche, wohldefinierte Formveränderung bei der Photoisomerisierung.

Es ist davon auszugehen, dass die Dendronen wegen der gegenseitig verdrehten Anordnung benachbarter Benzolringe keine guten Ladungstransporteigenschaften aufweisen. Dies bestätigt sich durch Cyclovoltammetrie(CV)-Messungen, z.B. am Dendrimer **91** mit einem Triphenylaminkern (Schema 21).^[262,263] Beim Übergang vom Dendrimer der ersten zum Dendrimer der dritten Generation nahm das Potential des Anodenpeaks im Oxidationszyklus zu, und der Peakstrom sank um 2%.^[262] Dies bedeutet, dass die Dendronen den Elektronentransfer vom defektelektronenacceptierenden Triphenylaminkern behindern. Hieraus folgt, dass man zur Verkapselung elektrisch aktiver Einheiten in Dendrimeren keine zu großen Schalen verwenden darf.

6.4. Dendrimere mit funktionalisierten Oberflächen und Gerüstteilen

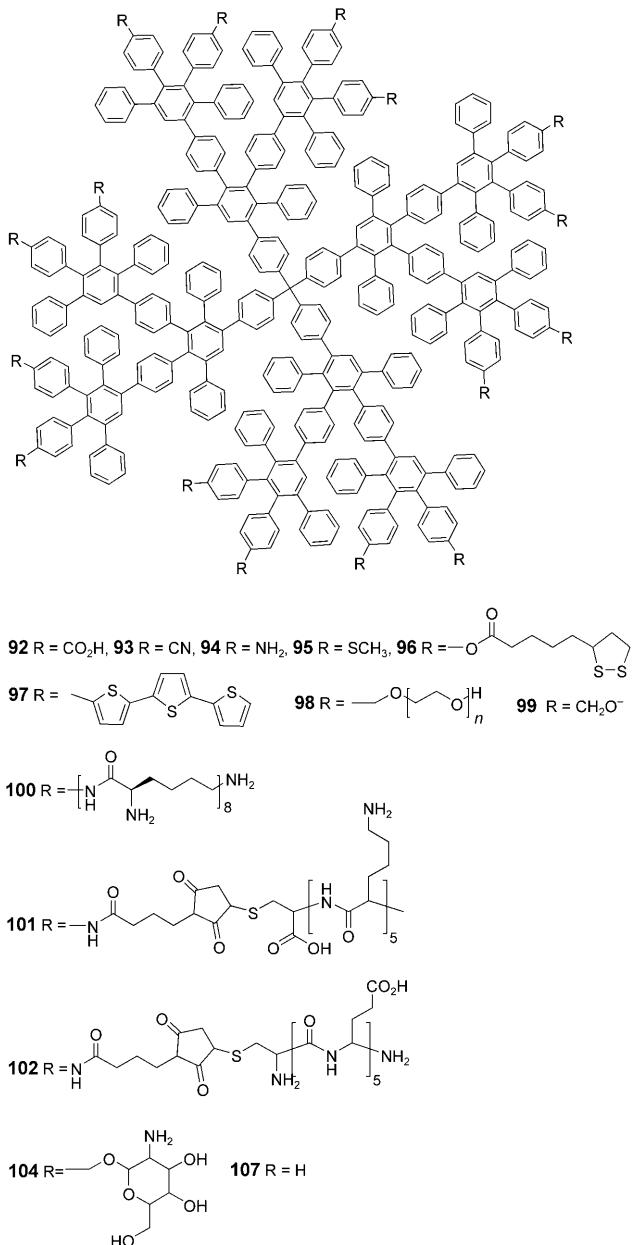
Man hat Dendrimere mit einer Vielzahl polarer Gruppen ausgestattet, z.B. mit Carbonsäuren (**92**), Nitrilen (**93**), Aminen (**94**) und Thiolen (**95**, **96**) (Schema 22).^[249] Zweck solcher Substituenten kann es sein, die Dendrimere wasserlöslich zu machen (**92**) oder die Dendrimerbindung an Substrate zu vermitteln; z.B. binden die Thiol-substituierten



Schema 21. Dendrimer der dritten Generation mit einem Triphenylaminkern.

Dendrimere **95** und **96** an Goldoberflächen. Die Dendrimere **92–94** sorbieren selektiv flüchtige organische Moleküle in internen Hohlräumen, sodass Schichten dieser Dendrimere auf einer Quarzmikrowaage als chemische Gassensoren wirken. Für manche Analyte werden damit Empfindlichkeiten von bis zu 5 ppm erreicht.^[264] Das Dendrimer **95** mit Thiomethylsubstituenten dient als Templat für die Bildung von Gold-Nanopartikeln,^[265] die laut Elektronenmikroskopie gleichmäßig sphärische Formen mit mittleren Durchmessern von ca. 4 nm haben. Die Partikel selbstorganisieren zu porösen Nanokompositen, in denen die statistisch angeordneten Goldteilchen durch dendrimere „Nanolinker“ getrennt sind. Ähnliche Nanokomposite wurden durch schichtweise Abscheidung von Gold-Nanopartikeln (von ca. 4 nm Durchmesser) und dem dithiansubstituierten Dendrimer **96** erhalten.^[266] Setzte man Filme dieser porösen Nanokomposite organischen Dämpfen aus, wurde ein drastischer und reproduzierbarer Anstieg des elektrischen Widerstandes beobachtet. Die höchsten Empfindlichkeiten zeigten sich bei nichtpolaren Solventien,^[266,267] die von den hydrophoben Dendrimeren am stärksten sorbiert werden.

Als eine weitere Derivatisierungsmöglichkeit können konjugierte Stäbchenmoleküle an der Dendrimeroberfläche angebracht werden. Derart funktionalisierte Dendrimere können zu dreidimensionalen Netzwerken aus konjugierten Stäbchenmolekülen aggregieren. Zum Beispiel wurden Dendrimere wie **97** mit Terthiophensubstituenten synthetisiert (Abbildung 7).^[268] Zwei Prozesse treten bei der elektrochemischen Oxidation von **97** auf: die Kupplung der Terthiophenketten zu Sexithiophenbrücken unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks von Oligothiophendendrimeren und, bei höheren Potentialen, die partielle Cyclodehydrierung der Dendrimere unter Bildung eines Polythiophen-Graphit-Hybrids. In-situ-Leitfähigkeitsmessungen der resultierenden Nanokomposite lassen zwei sauber getrennte Bereiche der elektrischen Leitfähigkeit erkennen, die unmittel-



Schema 22. Dendrimere der zweiten Generation mit peripheren Substituenten

bar den verschiedenen elektroaktiven Komponenten des Netzwerks zugeordnet werden. Beide Bereiche können durch geeignete elektrische Aufladung des Materials angesteuert werden.

Trägerfixierte Metallocene haben eine große industrielle Bedeutung als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation.^[269] Zur Steuerung der Produktmorphologie immobilisiert man den Metallkatalysator auf der Oberfläche eines Trägers mithilfe von Latexteilchen (von typischerweise 80–100 nm Durchmesser), an deren Oberflächen Poly(ethylenoxid)-(PEO)-Ketten verankert sind.^[270] Diese bilden Sekundärteilchen durch Wechselwirkungen mit Methylalumoxan, das den Katalysator bindet. Für die Produktion qualitativ hochwertiger Polyolefine ist entscheidend, dass der feste Träger im

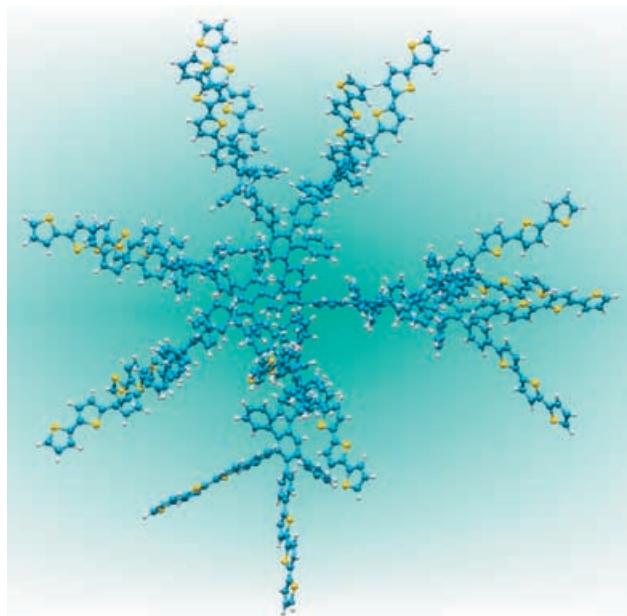


Abbildung 7. Molekülmodell des Terthienyl-substituierten Dendrimers 97.

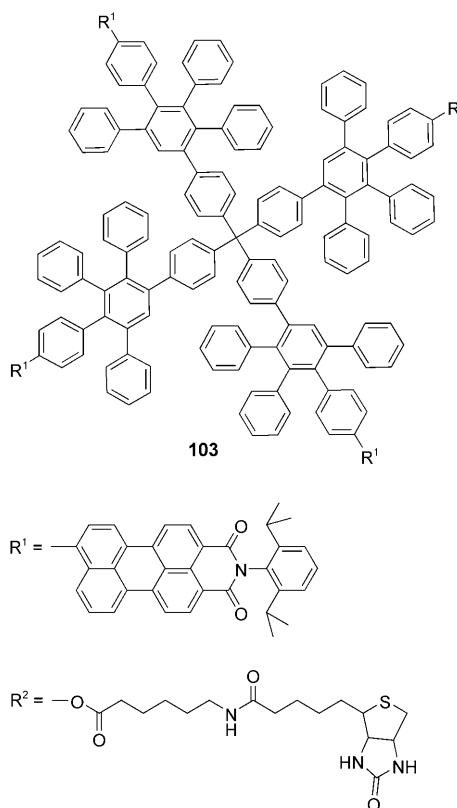
Verlauf der Polymerisation fragmentieren muss, um Katalysatorzentren für die Monomere freizulegen.

Als kleine diskrete Partikel (unter 10 nm Durchmesser) bieten sich Polyphenylenendrimere als Trägermodelle für Metallocensysteme an, und wir konnten zeigen, dass Zirconocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation an der Oberfläche eines Polyphenylenendrimers angebracht werden können.^[249] Zu diesem Zweck wurden Kern-Schale-Systeme wie **98** mit einem starren Polyphenylenkern und einer PEO-Schale hergestellt. Zur Synthese von **98** wählten wir entweder einen „grafting from“-Ansatz mit Dendrimer **99** als Makroinitiator für die anionische Polymerisation von Ethylenoxid oder einen „grafting onto“-Ansatz, bei dem die Ethylenoxid-Ketten an einem substituierten Dendrimer angebracht werden.^[271] Die so präparierten Dendrimermodelle lassen sich dann mit den Latexteilchen vergleichen.

Dendrimere wurden als mögliche Transportmoleküle für Wirkstoffe oder DNA untersucht.^[244,245] Polyphenylenendrimere eignen sich besonders gut für biologische Anwendungen, da sie biologisch inert und daher toxisch unbedenklich sind und dazu einfach und kontrolliert funktionalisiert werden können. Oligopeptidketten tragende Dendrimere wurden ausgehend von peptidsubstituierten Cyclopentadienonen hergestellt (z.B. das Dendrimer **100**) oder aber durch Funktionalisierung eines aminosubstituierten Dendrimers wie **94** mit einem *N*-Alkylmaleimid und anschließende Michael-Reaktion mit einem thioholderivatisierten Peptid (z.B. die Dendrimere **101** und **102**).^[272] Solche Dendrimere werden als Modellverbindungen zur Untersuchung der DNA-Komplexierung und als Reagenzien zur Transfektion von RNA in Zellen genutzt.^[273]

Mit der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Methode der Desymmetrisierung können Dendrimere gemeinsam mit einer biologisch aktiven Funktionalität und mit einer optisch oder elektrisch aktiven funktionellen Gruppe ausgerüstet

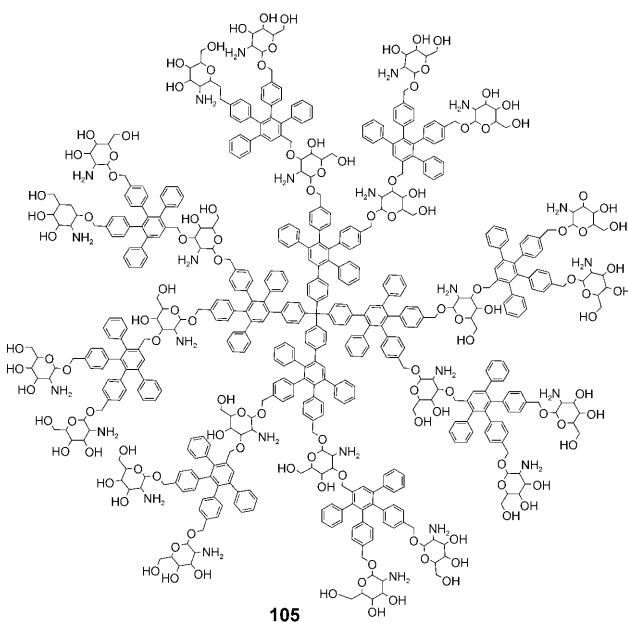
werden. Auf diese Weise entsteht ein Sondenmolekül, das mit seiner biologisch aktiven Funktionalität an eine biologische Zielstruktur bindet, während das optisch oder elektrisch aktive Zentrum zur Detektion genutzt wird. Voraussetzung hierfür sind starre und formtreue Dendrimere, die gewährleisten, dass sich die biologisch aktiven Gruppen in einem festen, wohldefinierten Abstand zueinander und zu den anderen aktiven Substituenten befinden. Ein Beispiel für ein solches Sondenmolekül ist das asymmetrisch funktionalierte Dendrimer **103** (Schema 23), das zum einen eine



Schema 23. Biotinsubstituierte Dendrimere für Anwendungen in Bio-Tests.

Biotingruppe enthält, die mit dem Protein Streptavidin starke Bindungen eingehet, und zum anderen drei als Fluoreszenzmarker wirkende Farbstoffeinheiten.^[274] Um das Dendrimer wasserlöslich zu machen, sind Zusätze eines nichtionischen Tensids erforderlich. Das solubilisierte Dendrimer bindet in wässrigen Medien mit hoher Affinität an Streptavidin, mit dem es einen stark fluoreszierenden Komplex bildet, der in Gegenwart von Proteinen intakt bleibt. Dieses Experiment belegt das Anwendungspotenzial solcher funktionalisierter Dendrimere als biologische Sondenmoleküle.

Zuckergruppen können sowohl an der Oberfläche (wie in **104**; Schema 22) wie auch im Gerüstteil eines Polyphenyldendrimers (wie in **105**; Schema 24) angebracht werden.^[275] Die Zuckergruppen an den Oberflächen haben meist die Funktion,



Schema 24. Glycodendrimere mit Zuckergruppen an der Oberfläche und im Gerüstteil.

das Dendrimer wasserlöslich zu machen. Fluoreszenzexperimente zeigen, dass sich die internen Zucker in **105** innerhalb einer hydrophoben Umgebung befinden – eine Situation, die an ein aktives Zentrum im Innern einer hydrophoben Tasche, wie etwa bei Enzymen, erinnert. Es wird angenommen, dass diese internen Zuckergruppen stabile Wasserstoffbrücken zu einem Gastmolekül bilden können und so eine molekulare Erkennung ermöglichen.

6.5 AFM-Studien und Selbstorganisation von Dendrimeren

Wie schon erwähnt, können Polyphenyldendrimere mithilfe von AFM als diskrete Nanoobjekte sichtbar gemacht werden (Abbildung 8).^[250,251] Anders als bei flexiblen Dendrimeren wird die Höhe dieser Polyphenylenobjekte durch Modellstudien reproduziert,^[253] was belegt, dass es sich um starre Moleküle handelt (die Höhe „weicher“ Objekte wird

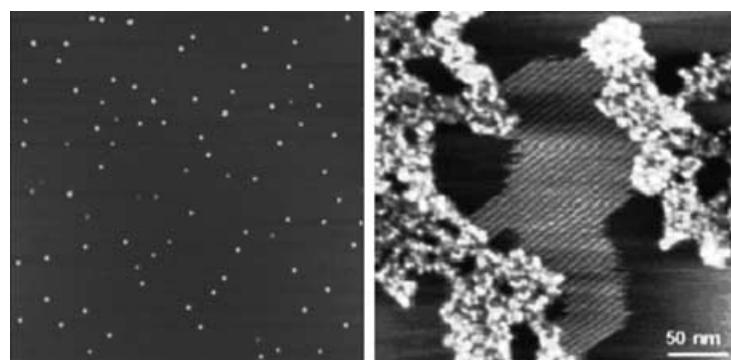
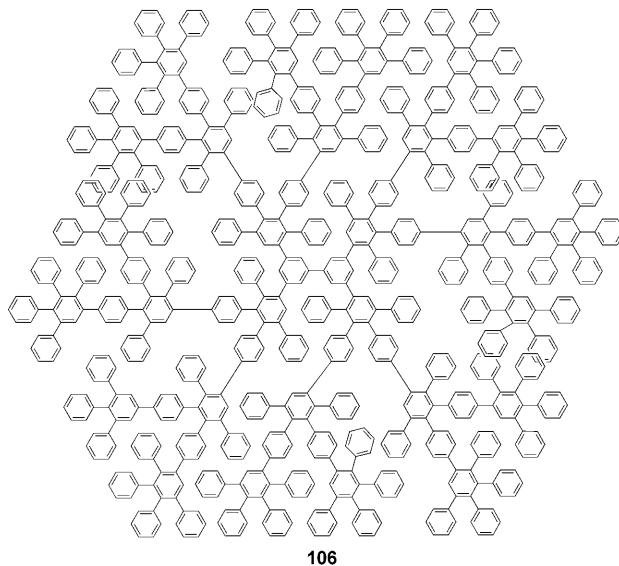


Abbildung 8. AFM-Aufnahmen von einzelnen unsubstituierten Dendrimeren der dritten Generation mit tetraedrischem Kern (links) und von Nanostäbchen von Dendrimeren der zweiten Generation mit tetraedrischem Kern und Alkylsubstituenten (rechts).

mit AFM gewöhnlich unterschätzt; Grund sind Verformungen durch die AFM-Spitze). Weitere Belege für die starren Eigenschaften der Polyphenylenendrimere stammen aus Pulsed-Force-Mode-AFM-Experimenten. Ähnlich wie für flexible dendritische Strukturen die Bildung selbstorganisierter Monoschichten und eine Vielfalt komplexer Strukturen nachgewiesen wurde,^[276] können auch Polyphenylenendrimere Selbstorganisate mit komplexeren Architekturen bilden. Hantelförmige Dendrimere **106** der dritten Generation mit einem Biphenylkern (Schema 25) bilden auf Glimmer mit AFM gewöhnlich unterschätzt; Grund sind Verformungen durch die AFM-Spitze). Weitere Belege für die starren Eigenschaften der Polyphenylenendrimere stammen aus Pulsed-Force-Mode-AFM-Experimenten. Ähnlich wie für flexible dendritische Strukturen die Bildung selbstorganisierter Monoschichten und eine Vielfalt komplexer Strukturen nachgewiesen wurde,^[276] können auch Polyphenylenendrimere Selbstorganisate mit komplexeren Architekturen bilden. Hantelförmige Dendrimere **106** der dritten Generation mit einem Biphenylkern (Schema 25) bilden auf Glimmer



Schema 25. Dendrimer mit Biphenylkern, das auf Glimmer kugelförmige Aggregate und auf HOPG Fasern bildet.

meroberflächen kugelförmige Cluster mit Höhen von ca. 6 nm bei Abscheidung durch Spin-Casting und ca. 47 nm nach Drop-Casting.^[277] Im Unterschied dazu entstanden auf HOPG oder silanisierten Glimmeroberflächen durch Aufschleudern Monoschichten, während Drop-Casting zur Bildung von mehreren hundert nm breiten, bis zu 100 nm hohen und bis zu 400 µm langen Nanofasern führte. Es wurde berichtet, dass ähnliche mikrometergroße Fasern auch durch Selbstorganisation von flexiblen Dendrimeren entstehen.^[278] Des Weiteren wurden stabile, lochfreie („pinhole-free“) Monoschichten aus alkylsubstituierten Dendrimeren auf Graphitoberflächen beschrieben.^[263,279,280] Dendrimere bis zur vierten Generation mit Biphenyl- (z. B. **106**) oder *trans*-Azobenzolkernen (z. B. **89**) bilden ebenfalls kugelförmige Cluster oder Nanofasern.^[281,282] Es wurde gefunden, dass die Bildung von Nanofasern durch niedrigere Dendrimergenerationen und weiter auseinander liegende Dendrimerzweige gefördert wird. Haupttriebkräfte für die Aggregation sind π-Wechselwirkungen zwischen den Dendrimeren, die eine Verzahnung der Zweige bewirken.

Die carboxysubstituierten Dendrimere **92** bilden ebenfalls Aggregate, die durch Lichtstreuungsexperimente nachgewiesen wurden. Eine AFM-Analyse dünner Deposite, die aus hochverdünnten Lösungen abgeschieden wurden, ergab Objekthöhen entsprechend drei bis acht Dendrimerschich-

ten.^[250] Die Carboxylplatform von **92** wurde nach Adsorption an einer carbonsäureterminierten SAM mit einer Kupfer(II)-Verknüpfung durch AFM sichtbar gemacht.^[283] Es wurde festgestellt, dass sich die SAM verformt und die Dendrimerionen gegenüber den berechneten Abmessungen komprimiert sind. Ursache sind die starken Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der SAM. Mit Poly(allylamin) gehen die Dendrimere eine schichtweise Selbstorganisation nach Decher ein,^[284] die durch Oberflächenplasmonenspektroskopie verfolgt werden kann.^[285] Ein ähnlicher Selbstorganisationsprozess wurde mit dem lysinsubstituierten Dendrimer **101** beobachtet,^[258] während das glutamatsubstituierte Dendrimer **102** Komplexe mit kationischen Poly(ionen) bildet.^[286] Die Abmessungen und die Form größerer Polyphenylenendrimere kann auch durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt werden. Eine Einzelmoleküldetektion ist möglich, die Größenbestimmung hängt aber davon ab, wie die Makromoleküle auf der Substratoberfläche liegen.^[251]

6.6. SMS von Wirt-Gast-Systemen aus Dendrimer- und Farbstoffkomponenten

Benachbarte Phenyleneinheiten in Polyphenylenendrimeren sind gegeneinander verdreht und daher nur schwach konjugiert, was dazu führt, dass solche Dendrimere im nahen UV-Bereich mit Maxima um 365 nm fluoreszieren.^[287] Die Emissionsquantenausbeute wächst mit steigender Generationszahl sowie steigender struktureller Dichte und Starrheit, da die strahlungslosen Zerfallswege zunehmend blockiert werden. SMS-Studien an Wirt-Gast-Systemen aus Cyaninfarbstoffen im Innern des carbonsäuresubstituierten Dendrimers **92**^[288,289] zeigen, dass die Absorptionsbande des Farbstoffs beim Einbau in das Dendrimer durch die veränderte Polarisierbarkeit der Umgebung rotverschoben wird. An einem Dendrimer mit zwei unterschiedlichen Farbstoffgästen konnte der Energietransfer zwischen den Farbstoffen untersucht werden. Beobachtet wurde eine zeitliche Fluktuation der Energietransfersausbeute, die durch veränderliche freie Volumina innerhalb der Wirtstruktur erklärt werden könnte. Eine andere Ursache könnte sein, dass die auf dem Einzelmolekülniveau möglichen Transfermechanismen wechseln.

Nachdem wir nun die Eigenschaften sowohl der Perylenfarbstoffe als auch der Polyphenylenendrimere kennengelernt haben, wollen wir betrachten, wie sich Kombinationen dieser Materialklassen verhalten und anwenden lassen.

7. Farbstoffbeladene Dendrimere: emissive Nanopartikel

Durch Anbinden von Farbstoffen an Polyphenylenendrimere erhält man emissive Nanopartikel, die für eine Reihe von aktuellen und möglichen zukünftigen Anwendungen von Bedeutung sind. Als ein Beispiel für eine praktische Verwendung kann man die in Abschnitt 6.4 vorgestellten Nanopartikel, die als Träger für Metallocenkatalysatoren in der Polyolefinsynthese fungieren, mit Farbstoffen beladen.

Durch konfokale Fluoreszenzspektroskopie kann anschließend untersucht werden, wie die Katalysatorpartikel innerhalb des Produktmaterials fragmentieren,^[290] um so Informationen über den Polymerisationsprozess zu gewinnen.

Eine mögliche zukünftige Anwendung sind Einzelmolekül-Emitter für die molekulare Elektronik. Ziel ist es hierbei, angeregte Zustände manipulieren zu können, um auf diese Weise Information zu codieren oder zu übermitteln. Nehmen wir z.B. einen entarteten und vektoriellen Energietransferprozess an, dann ergibt sich durch Ein- und Ausschalten des Energietransfers zwischen zwei Farbstoffen eines Multichromophors die Möglichkeit, einen Auslesevorgang auf molekularer Ebene zu steuern. Zwei zentrale Probleme sind mit einem solchen Ansatz verbunden: 1) Der Zeitraum bis zur irreversiblen Photobleichung ist begrenzt, und 2) der Übergang in den Tripletzustand induziert ausgedehnte Aus-Zeiten des Moleküls. Was den ersten Punkt betrifft, muss es das Ziel sein, die Lebensdauer von Multichromophoren unter Laserbestrahlung zu verlängern, z.B. durch strikten Ausschluss von Sauerstoff. Der zweite Punkt erklärt, warum die Kontrolle der Spinstatistik auf größtes Interesse bei der Optimierung von molekularer Lichtemission gestoßen ist.^[291]

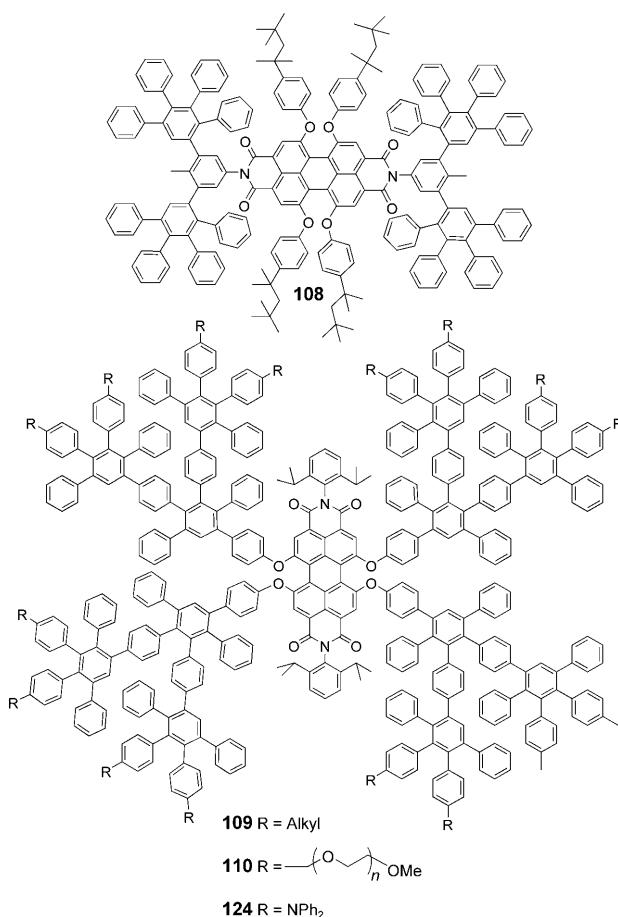
Wirt-Gast-Systeme aus Farbstoffen und starren Dendrimeren lassen mehrere Vorteile erkennen: 1) Das Dendrimer kann zur Abschirmung eines emissiven Kernbausteins genutzt werden, um Wechselwirkungen zwischen Chromophoren zu verhindern. Es ist bekannt, dass solche Wechselwirkungen Photolumineszenzlösung oder Rotverschiebungen in Absorptions- oder Photoluminesenzspektren durch Aggregat- oder Excimerbildung verursachen.^[292] 2) Es besteht die Möglichkeit, mannigfaltige Farbstoffe im Gerüstteil und auf der Oberfläche anzubringen, sodass sehr stark absorbiende und lumineszierende Materialien erhalten werden. 3) Man kann unterschiedliche Farbstoffe in unterschiedlichen Teilen des Dendrimers anbringen und zudem die Farbstoffe mit anderen Funktionalitäten kombinieren. 4) Die Chromophore befinden sich in definierten Abständen und Orientierungen zueinander und zu anderen Substituenten. Da der Energie- oder Ladungstransfer zwischen zwei Chromophoren stark von ihrem Abstand und ihrer relativen Orientierung abhängt, besteht die Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen Chromophoren fein abzustimmen.

Trotz ihrer begrenzten Lebensdauer hätten Multichromophordendrimere als Einphotonenquelle bestimmte Vorteile gegenüber existierenden Materialien: 1) Der Absorptionsquerschnitt kann gesteigert werden, indem man die Zahl an identischen Farbstoffeinheiten erhöht. Dies bedeutet, dass 2) jeder Laserpuls mindestens einen angeregten Zustand auf dem Dendrimer erzeugen sollte, und dass 3) die geometrischen Bedingungen für den Energietransfer abgestimmt werden können. Der letzte Punkt ist wichtig, weil die Singulett-Singulett-Anihilierungen effizient sein müssen, um sicherzustellen, dass nur ein Photon emittiert wird.

7.1. Dendronisierte Farbstoffe: isolierte Chromophore

Um zu zeigen, wie Wechselwirkungen zwischen Chromophoren durch Dendronisierung effizient unterdrückt werden

können, wurden Dendrimere mit Rylenfarbstoffen als Kernbausteinen hergestellt (Schema 26). Eingesetzt wurden emissive PDI-Kerne, die mit Dendronen zunehmender Größe entweder an den Imid-Einheiten^[293] oder an den Buchtposi-



Schema 26. Beispiele für Dendrimere erster und zweiter Generation mit PDI-Kern.

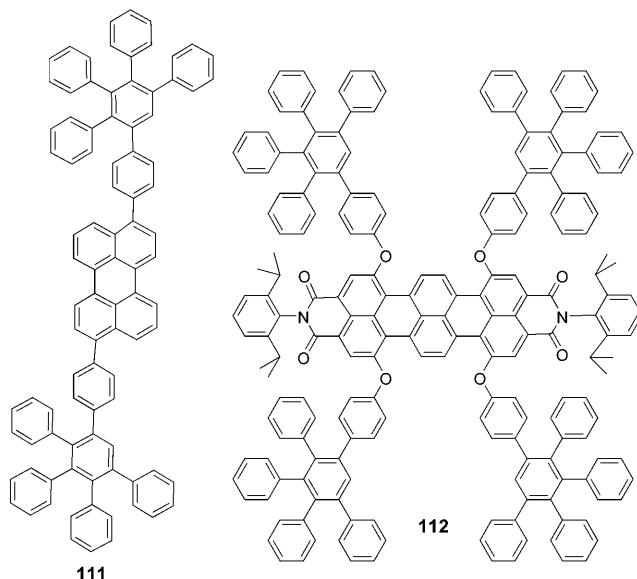
tionen^[294] derivatisiert wurden. Molekülmodelle der nanoskaligen Emittoren, z.B. von **108** (Abbildung 9) und **109**, zeigen deutlich, dass die Dendronen den Perylenkern abschirmen und so die Aggregation der Chromophore verhindern. Die wirksamere Abschirmung ergibt sich, wenn die Dendronen in den Buchtpositionen angebracht werden. Das Dendrimer **110**



Abbildung 9. Molekülmodelle des Dendrimers **108** (links) und seiner Analoga zweiter (Mitte) und dritter Generation (rechts).

mit Polyethylenoxid-Ketten wurde als Träger für Metallocenkatalysatoren in der Polyolefinsynthese verwendet. Anhand des emissiven Kerns konnte die Fragmentierung des im Polyolefin eingeschlossenen Katalysatorpartikels durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden.^[295]

In beiden Fällen erzeugt die Dendronisierung eine Blauverschiebung in den Festkörperabsorptionsspektren und -emissionsspektren des Perylendiimids. Damit ist nachgewiesen, dass eine Aggregation der Chromophore verhindert wird.^[293, 296] Die Photolumineszenzausbeuten der an den Imid-Einheiten dendronisierten Farbstoffe sinken mit steigender Generationszahl, was darauf zurückgeführt wird, dass die Dendronen neue strahlunglose Desaktivierungskanäle eröffnen.^[293] Als Beweis für einen effizienten Energietransfer zwischen Dendron und Kern wurde ermittelt, dass eine Anregung der Dendronen eine Emission aus dem PDI-Kern stimuliert. Der Förster-Radius wurde zu etwa 2.4 nm berechnet.^[287] Diese dendronisierten Farbstoffe wurden zum Aufbau von LEDs genutzt,^[296, 297] deren Effizienzen allerdings niedrig waren, insbesondere bei den Dendrimeren höherer Generation. Ursache ist vermutlich ein ineffizienter Ladungstransport durch die Dendrimerhülle. Blends aus Polyfluoren und der an der Imid-Einheit dendronisierten Farbstoffe, z. B. **108**, zeigen höhere Elektrolumineszenzeffizienzen durch leichte Ladungsinjektion und wirksameren Ladungstransport.^[297] Blends der an den Buchtpositionen dendronisierten Farbstoffe, z. B. **109** in einer PVK-Matrix (PVK = Poly(*N*-vinylcarbazol)), zeigen aufgrund der Ladungstransporteigenschaften von PVK ebenfalls eine stärkere Elektrolumineszenz.^[296] Berichtet wurde über weitere Dendrimere mit Perylenkernen (z. B. **111**)^[298] oder TDI-Kernen (z. B. **112**)^[299] (Schema 27; nur Dendrimere der ersten Generation sind gezeigt), bei denen die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren ähnlich unterdrückt werden.



Schema 27. Beispiele für Dendrimere erster Generation mit Rylenfarbstoffen als Kernbausteinen.

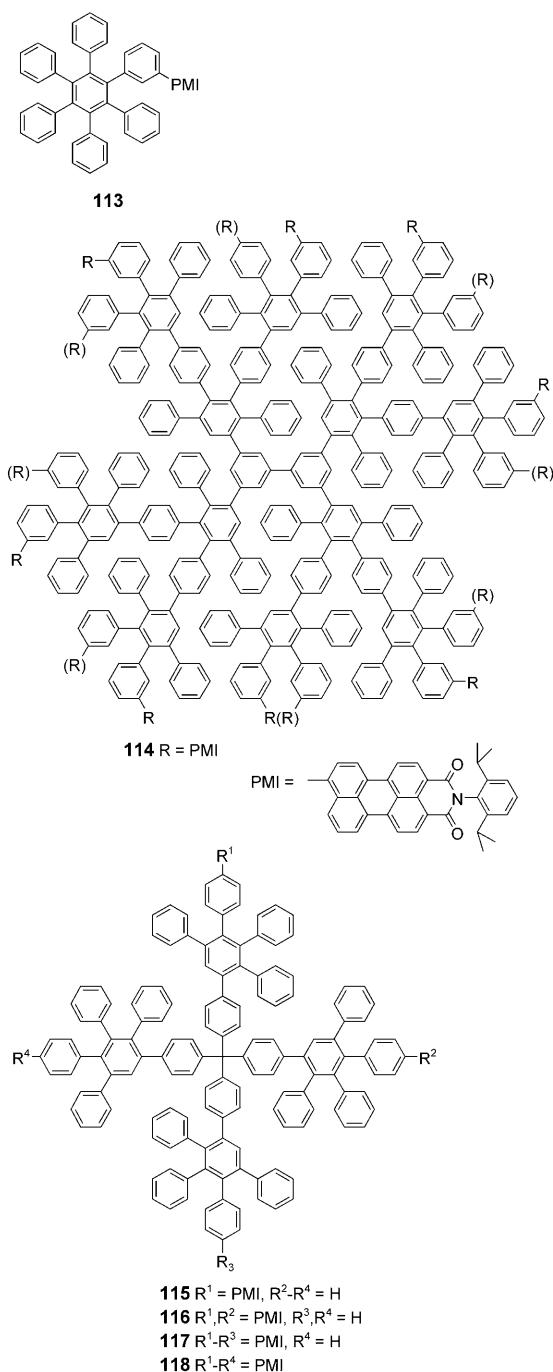
7.2. Dendrimere mit Farbstoffen an der Oberfläche und/oder im Gerüstteil

Polyphenyldendrimere können an ihrer Oberfläche eine Vielzahl von Chromophoren tragen und auf diese Weise stark emissive Nanopartikel bilden. Wegen der wohldefinierten räumlichen Lage und Orientierung der Chromophore sind diese Materialien ausgezeichnete Untersuchungsobjekte für SMS-Studien der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Chromophoren. Die Untersuchung solcher Wechselwirkungen ist entscheidend für ein Verständnis der photophysikalischen Prozesse in optischen Festkörpersystemen und in Multichromophorsystemen wie Lichtsammelleihen.

PMI-Dendrimere, die in SMS-Studien eingesetzt wurden, reichen von dem isomeren Hexaphenylbenzolderivat **113** als Modellverbindung mit einer PMI-Gruppe bis hin zum Dendrimer **114** der zweiten Generation mit einem Biphenylkern und acht PMI-Chromophoren (Schema 28).^[300] Die in Abschnitt 6.2 beschriebene Desymmetrisierungsmethode kann eingesetzt werden, um Dendrimere wie **115–118** mit nur partiell farbstoffbeladener Oberfläche herzustellen.^[260]

Als verbesserte Modelle für Lichtsammelsysteme dienen Dendrimere, die sowohl Donor- als auch Acceptorchromophore für den Energietransport enthalten. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich beide Farbstoffe an einer desymmetrisierten Oberfläche anzubringen, oder aber in separaten Dendrimerseiten, d. h. als Kernbaustein, im Gerüstteil oder an der Oberfläche. Beide Ansätze wurden erfolgreich genutzt, z. B. zur Synthese des desymmetrisierten Dendrimers **119**^[260] und der Dyade **120** (Schema 29).^[301]

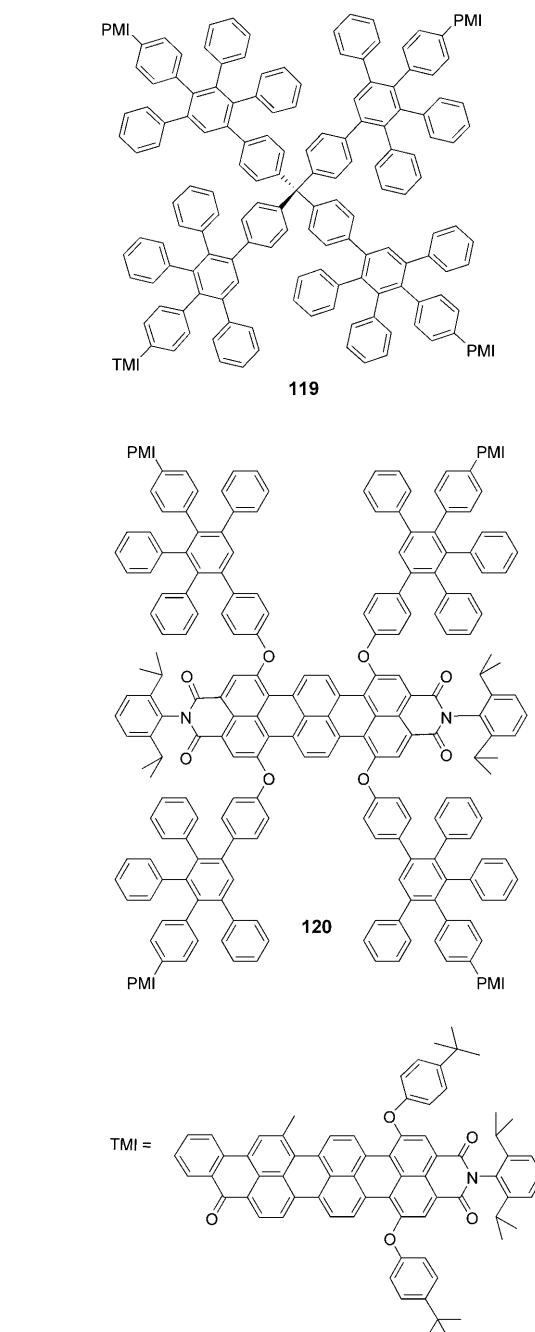
Ein sehr ausgefeiltes Beispiel ist die Triade **121**, die insgesamt drei unterschiedliche Farbstoffe im Kern, im Gerüst selbst und an der Oberfläche enthält (Schema 30).^[257] Das Dendrimer **121** wurde so entwickelt, dass das Emissionsspektrum jeder Schale mit dem Absorptionsspektrum des Chromophors in der nächstinneren Schale überlappt, sodass ein effizienter Energietransfer von der Oberfläche zum Kern stattfinden kann. Zur Herstellung der Triade wurde zunächst das desymmetrisierte Cyclopentadienon **82**, das einen Perylencarboxydiimidfarbstoff trägt (Schema 18), mit einem Terrylentetracarboxydiimidkern verknüpft. Anschließend wurde mit Fluorid-Ionen entschützt und das entschützte Alkin mit einem Cyclopentadienon umgesetzt, das Naphthalimidfarbstoffeinheiten enthielt. Für alle drei Moleküle **119**, **120** und **121** wurde ein hocheffizienter intramolekularer Energietransfer nachgewiesen, wobei die Photolumineszenz fast ausschließlich von den Terrylendiimid-Einheiten stammt. Ein Blend der Triade (5 Gew.-%) in einer ladungstransportierenden, violett emittierenden PVK-Matrix zeigt eine rote Elektrolumineszenz, was ein Beleg dafür ist, dass ein effizienter Energietransfer auch bei elektrischer Stimulation stattfinden kann. Aus diesem Verhalten ergeben sich Perspektiven für den Aufbau einer Einzelmolekül-LED.^[302]



Schema 28. Dendrimere mit PMI-Chromophoren an der Oberfläche.

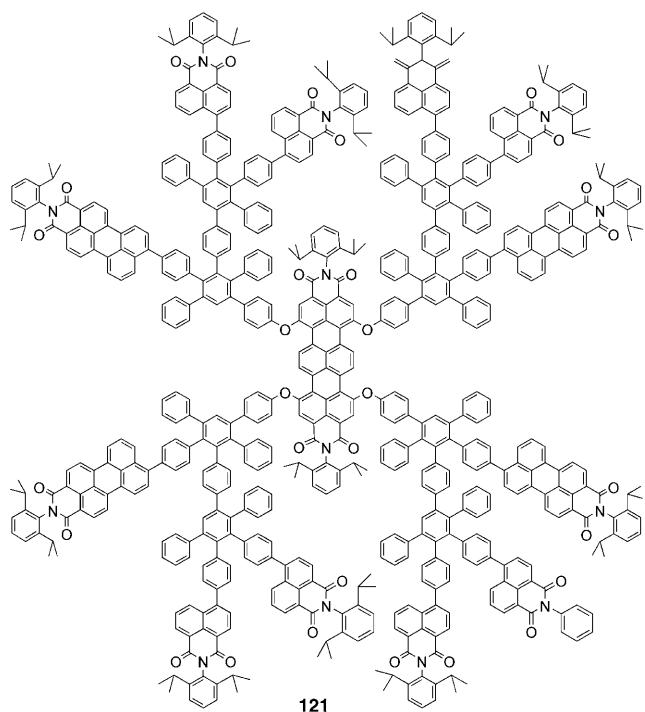
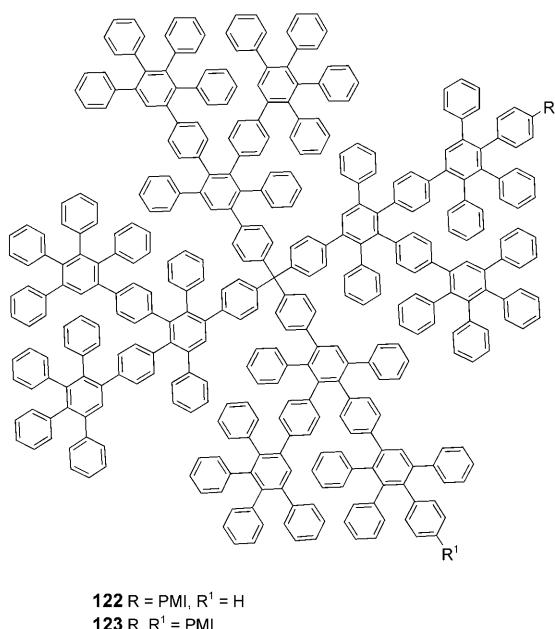
7.3. Selbstorganisation von fluoresztenen Dendrimeren

Wie in Abschnitt 6.5 ausgeführt wurde, können sich Polyphenyldendrimere durch Selbstorganisation zu Fasern zusammenlagern (Abbildung 8). In solchen Prozessen wurden lange fluoreszente Nanofasern aus dem zu **116** analogen Dendrimer der dritten Generation und aus dem PMI-Dendrimer **122** der zweiten Generation erhalten.^[282] Die Emission der Faser aus **122** ist gegenüber der Emission in Lösung rotverschoben, was auf die Aggregation der Chro-



Schema 29. Dendrimere mit sowohl Perylen- als auch Terrylenchromophoren.

mophore hinweist. Im Unterschied dazu bildet das Dendrimer **123** (Schema 31), das zwei Farbstoffeinheiten enthält, keine Nanofasern, sondern lediglich Nanostäbchen. Mischungen von **123** mit dem nichtfluoreszenten Dendrimer **107** bilden wiederum Nanofasern. Die Emission von Nanofasern aus Gemischen von **107** und **122** oder **123** wird mit abnehmendem Farbstoffgehalt blauverschoben. In keinem der Fälle ist die Emission polarisiert, weshalb die Chromophore statistisch angeordnet sind.

**Schema 30.** Triadensystem als Energiesammeleinheit.**Schema 31.** Farbstoffbeladene Dendrimere, die fluoreszente Nanofasern bilden.

7.4. SMS an emissiven Dendrimeren

SMS-Messungen an den im vorigen Abschnitt beschriebenen Nanoemittoren liefern detaillierte Informationen über Prozesse wie den Energie- oder Elektronentransfer.^[303,304] Sogar die Modellverbindung **113** lässt sich mit SMS gut untersuchen. So wurde gefunden, dass einzelne Moleküle von

113 einen reversiblen Aus-an-Effekt („blinking“) auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen zeigen.^[305] Die kürzeren Aus-Zeiten von 10 bis 100 µs werden der Bildung nichtemissiver Triplettzustände zugeschrieben, während man die längeren Aus-Zeiten von 100 ms bis zu einigen 10 s mit der Bildung von Radikal anionen oder -kationen durch Elektronentunneln erklären könnte. In Studien von Multichromophorsystemen wie **114**^[300,306–311] oder **115–118**^[312–323] wurden Energie-Hopping sowie Energietransfer zum Chromophor mit dem niedrigsten Singulettzustand beobachtet. Multichromophordrimere wie **115** wurden in eine Polymermatrix eingebettet und durch Koinzidenzmessungen untersucht. Anhand der Mandel-Parameter lässt sich belegen, dass diese Systeme als Einphotonenemitter mit Sub-Poisson-Charakteristik fungieren.^[324] Selbst wenn mehrere Chromophore simultan angeregt werden, bewirkt eine Singulett-Singulett-Annihilierung, dass nur ein Photon pro Zeitpunkt emittiert wird (vgl. die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Bischromophore).^[317,321,323,324] Bei diesen Systemen wurde sowohl Singulett-Singulett- als auch Singulett-Triplett-Annihilierung durch SMS nachgewiesen, in Ensemblestudien hingegen lässt sich nur ersteres zeigen.^[301,303,304,310]

Die Einphotonenemission, bei der Lichtpulse bestehend aus jeweils einem einzelnen Photon zu festgelegten Zeitpunkten erzeugt werden, ist ein vielversprechendes Konzept in der modernen Elektronik. Quanten-Dots^[325,326] und Farbzentren in Diamant-Einkristallen^[327] wurden bereits als Einphotonenquellen eingesetzt. Als Beispiele für mögliche Anwendungen wurden logische Quanten-Gates auf der Grundlage einzelner Photonen^[328] und eine Form der Quantenkryptographie, die auf der Polarisation eines einzelnen Photons basierte,^[329] vorgestellt. Multichromophordrimere erfüllen einige der Anforderungen an eine kryptographische Einphotonenquelle, etliche Probleme bleiben aber noch zu lösen, ganz abgesehen von der Frage der Stabilität. Zentrale Herausforderungen betreffen z.B. die Polarisation von einzelnen Photonen und das Versenden eines kryptographischen Schlüssels zusammen mit den emittierten Photonen.

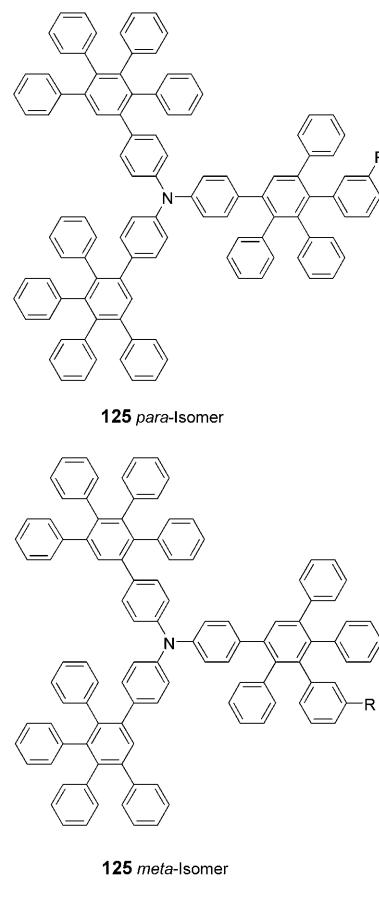
Ein unerwartetes Ergebnis war, dass das Dendrimer **114**, in dem die Chromophore nur schwach gekoppelt sind, ein kollektives An- und Ausschalten der Fluoreszenz zeigte, wie es gewöhnlich nur bei stark gekoppelten Systemen beobachtet wird. Als Ursache für dieses Verhalten wurde angenommen, dass ein Energietransfer zwischen den Chromophoren stattfindet, wobei ein Triplettzustand auf einem der Chromophore als strahlungslose Quantenfalle wirkt und die kollektiven Aus-Zeiten verursacht.^[310] Dieser Prozess wurde als ein Modell zur Erklärung der Energietransferprozesse in natürlichen Lichtsammelsystemen herangezogen.^[310] Das Auftreten von Regioisomerie in Dendrimeren wie **114** bedeutet, dass die Abstände und Orientierungen zwischen den Chromophoren variabel sind, was zum Verlust von Feinstruktur in den Fluoresenzspektren von **114** und zum Auftreten zusätzlicher Komponenten in zeitaufgelösten Spektren führt. Die Spektren von zwei Isomeren eines Dendrimers **117** der ersten Generation mit nur drei Chromophoren konnten in SMS-Experimenten unterschieden werden.^[312]

In Systemen, die unterschiedliche Chromophore enthalten, gibt es eine breitere Vielfalt von Interchromophorwech-

selwirkungen, da nicht nur entarteter Energietransfer zwischen identischen Chromophoren auftreten kann, sondern auch Förster- oder Dexter-Transfer zwischen unterschiedlichen Chromophoren. Systeme wie **119**^[260,330] und **120**,^[301,331–335] die sowohl Perylen- als auch Terrylen-Einheiten enthalten, wurden sowohl durch Ensemble- als auch durch SMS-Messungen untersucht. In beiden Fällen^[301,330,332–335] wurde ein effizienter (95 %) Energietransfer vom Perylen- (Donor) zum Terrylenchromophor (Acceptor) nachgewiesen. In Dendrimeren mit einem Terrylenkern, wie **120**, wurden zwei unabhängige Energietransferprozesse identifiziert, deren Geschwindigkeiten mit der Größe korrelierten. Gemessen wurden 4 und 25 ps für das Dendrimer erster Generation (**120**) sowie 22 und 68 ps für das entsprechende Dendrimer zweiter Generation.^[331] Bei niedrigen Anregungsleistungen konkurrierte die Singulett-Singulett-Annihilation mit dem Energietransfer, sodass ausschließlich die Emission vom Terrylenkern beobachtet wurde. Bei hohen Anregungsleistungen kam es dagegen zu einem als „Excitonblockade“ bezeichneten Effekt, durch den mehrere Perylene gleichzeitig angeregt werden. Da nicht alle eine Singulett-Singulett-Annihilation eingingen, wurde in diesem Fall eine Emission sowohl vom Donor- als auch vom Acceptorchromophor detektiert.^[333] In SMS-Studien an **120** mit frequenzselektiver Tieftemperaturanregung konnten einzelne Perylendonoren sowie der Terrylenacceptor angeregt werden. Damit gelang es, die Energietransferzeiten für jeden Donor festzulegen. Durch Abfrage der Energiedonoren und der Energieacceptoren sollte es möglich sein, Fluktuationen in den Transfergeschwindigkeiten, die durch spektrale Verschiebungen bei beiden Chromophortypen verursacht werden, zu detektieren.^[331] SMS-Untersuchungen an der Triade **121** zeigen, dass der Energietransfer zwischen den Naphthalin- und Terrylenchromophoren entweder direkt oder über eine Kaskade erfolgen kann.^[336]

7.5. Elektronentransfer in emissiven Dendrimeren mit Triarylamin-Einheiten

Perylcarboxydiimidchromophore sind gute Elektronenacceptoren, weshalb in Dendrimeren wie **124** (Schema 26), mit elektronenliefernden Triphenylamin-Einheiten an der Oberfläche, in Ensemble- und SMS-Messungen sowohl Energie- als auch Elektronentransfer von den Amingruppen zum Farbstoff beobachtet wurde.^[294,337,338] Wie man aus der Abstandsabhängigkeit erwarten würde, ist der Elektronentransfer in polareren Lösungsmitteln sowie bei Dendrimeren der ersten Generation stärker begünstigt als in Dendrimeren der zweiten Generation. Ähnliche Ensemble- und SMS-Messungen an den Dendrimeren **125** (Schema 32), mit einem elektronenliefernden Triarylamin-Kern und einem Farbstoff an der Oberfläche, ergaben einen reversiblen Elektronentransfer zwischen den Kernbausteinen und den Farbstoffen.^[339–341] Die Einzelmolekülemissionsspektren der beiden in einer Diels-Alder-Addition entstandenen Isomere können aufgelöst werden, da auch hier die Elektronentransferprozesse aufgrund der unterschiedlichen Donor-Acceptor-



Schema 32. Dendrimer mit Triarylamin-Kern und einem Perylenchromophor an der Oberfläche.

Abstände (1.5 nm beim *meta*-Isomer, 1.7 nm beim *para*-Isomer) mit unterschiedlichen Kinetiken verlaufen.

Die Aufklärung der Kinetik solcher Elektronentransferprozesse ist ein wichtiger Punkt bei der Erforschung der Photosynthese und anderer natürlicher Vorgänge, an denen ein Ladungstransfer zwischen aktiven Einheiten beteiligt ist. Ein futuristisches Konzept, das es zu realisieren gilt, ist die Verwendung von Donor-Acceptor-Molekülen als photovoltaische Einzelmolekülelemente. Das zentrale Problem, das hierbei gelöst werden muss, ist die Ladungsaufnahme durch Dendrimere, bei denen eine der aktiven Einheiten im Kernbaustein untergebracht ist, da eine Ladung an einem vollständig abgeschlossenen aktiven Kernbaustein nicht zugänglich wäre. Ein vielversprechender Ansatz besteht in der Verwendung von desymmetrisierten Dendrimeren – entweder mit Donoren am einen Dendron und Aczeptoren an einem anderen oder mit nur teilweise umhüllten Kernbausteinen.

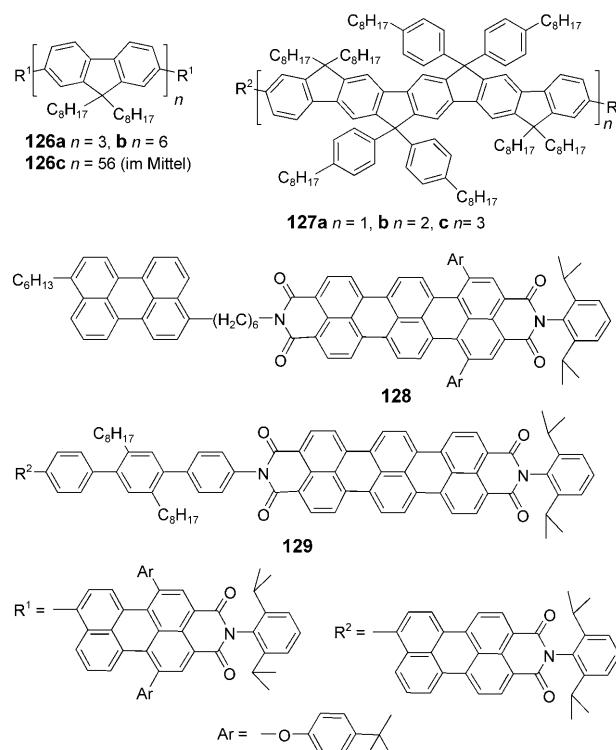
7.6. Verknüpfung von Farbstoffen mit ein- und zweidimensionalen Polyphenylenen

Im vorangehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass Perylenfarbstoffe mit dreidimensionalen Polyphenylenen-

drimeren zu hochemissiven Verbindungen kombiniert werden können. Darüber hinaus ist es auch möglich, solche Farbstoffe mit Polyphenylen niedrigerer Dimensionalität zu verbinden, um emissive Materialien unterschiedlicher Topologien herzustellen. Als Gerüststrukturen zum Anbringen von Chromophoren und zur Erzeugung von Nanoemittern bieten sich eindimensionale Oligo- und Polyphenylene als starre Stäbchenmoleküle an.

Eindimensionale Polyphenylene sind Materialien mit breiter Bandlücke, die im violetten, blauen oder blaugrünen Bereich des Spektrums emittieren und deshalb Anregungsenergie auf Chromophore mit schmaleren Bandlücken, wie Rylenfarbstoffe, übertragen können. Perylenfarbstoffe können als statistisch verteilte Comonomere in die Hauptkette, in Seitenketten oder als Endgruppen von Polyfluorenen eingebaut werden.^[188] In allen drei Fällen kommt es zu einem effizienten Förster-Energietransfer vom blau emittierenden Polyfluoren zu den Farbstoffen, sodass letztere emittieren. Basierend auf diesem Prinzip wurden effiziente Polyfluoren-LEDs gefertigt, deren Emissionsfarbe quer über das sichtbare Spektrum abgestimmt werden kann. Der Energietransfer ist im festen Zustand weitaus effizienter und tritt in dünnen Filmen selbst bei Stoffmengenanteilen des Farbstoffs von nur 1% auf. Anders als bei den oben beschriebenen emissiven Dendrimeren sind die Chromophore in diesen emissiven Polymeren nicht in wohldefinierten Abständen zueinander orientiert. Die Polymere mit Farbstoffen als Endgruppen sind polydispers, weshalb die Abstände zwischen zwei Farbstoffeinheiten ebenfalls statistisch verteilt sind. Um Materialien mit definierten Abständen zwischen den Chromophoren zu erhalten, wurden die Oligofluorene **126a** und **b** mit Farbstoffen als Endgruppen hergestellt (Schema 33). Beide wurden im Ensemble und auf Einzelmolekülniveau untersucht und mit den farbstoffterminierten Polymeren **126c** verglichen.^[342,343] In den Oligomeren wurden sowohl Energie-Hopping als auch Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Annihilation detektiert. Demgegenüber zeigten in den farbstoffterminierten Polymeren nur einige der Ketten Singulett-Singulett-Annihilation, vermutlich weil die Kettenlänge zu kurz war oder die Kettenkonformation dazu führte, dass sich die beiden Farbstoffeinheiten sehr nahe kommen. Polyfluorene sind keine starr-linearen Strukturen und können Knäuel-Konformationen annehmen.

SMS-Studien am Trimer **126a** in einer Zeonex-Matrix ergaben einen Winkel zwischen den Dipolen und dem Chromophor von 70°, entsprechend einer gebogenen Konformation. Vermutlich bewirkt die lipophile Matrix, dass sich die Alkylseitenketten zusammenlagern.^[344] Diese Bestimmung der Konformation eines isolierten Moleküls veranschaulicht eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit der SMS-Technik. Während Oligofluorene nichtlineare Konformatio nen annehmen und deshalb die Abstände zwischen den Chromophoren nicht einfach anzugeben sind, bilden die Oligomere **127**, die auf leiterförmigen Pentaphenylen basieren, starr-lineare Strukturen. Die Abstände zwischen den Farbstoffen können über die Zahl der Pentaphenyl-Einheiten von 2.2 nm (**127a**)^[71] bis 6.7 nm (**127c**)^[345] eingestellt werden. Eine SMS-Studie an **127a** in einer Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Matrix ergab, dass 44 % der Mo-



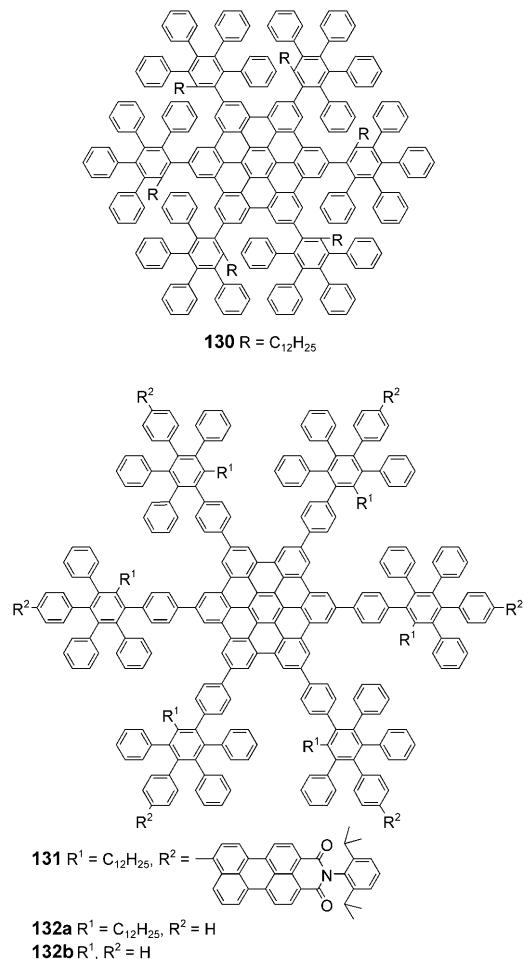
Schema 33. Oligophenylene mit Rylenchromophoren an den Kettenenden.

leküle über einen reversiblen Elektronentransfer vom Pentaphenyl zum Farbstoff zwischen dem lokal angeregten Zustand und einem emissiven Ladungstransferzustand hin- und herschalten.^[346] Das gleiche Umschaltverhalten wird auch in Ensembleexperimenten in polaren Lösungsmitteln detektiert.

Systeme wie **128**^[347] und **129**^[348] die ein Perylen- und ein Terrylenchromophor enthalten, welche durch einen kurzen Spacer getrennt sind, wurden durch SMS untersucht. In beiden Fällen wurde Förster-Energietransfer beobachtet, und für **128** wurde ein Förster-Radius von 3.3 nm berechnet. Etwas unerwartet war der Befund, dass die Dipole der beiden Chromophore nicht kollinear sind, sondern einen Ausschlagswinkel bilden (Maximum in der Verteilung 22°). Diese Beobachtung wurde vorläufig damit erklärt, dass sich der Übergangsdipol nicht entlang der langen Moleküllachsen der Chromophore ausrichtet. Der entscheidende Vorteil von Bischromophoren wie **129** besteht darin, dass der Abstand und die Orientierung der Donor- und Acceptorfarbstoffe kontrolliert werden können. Diese Dyaden eignen sich somit als Modelle für komplexe Multichromophore wie die oben diskutierten Farbstoff-Dendrimer-Hybride. Das Ziel zukünftiger Studien ist es, die Oligophenyl-Spacer zu verlängern und durch Einbau von *meta*-Phenyl-Einheiten Knickstellen einzuführen.^[349]

Zweidimensionale Polyphenylene bieten eine breitere Auswahl von Topologien als die stäbchenförmigen eindimensionalen konjugierten Polymere und verfügen außerdem über mehr Positionen zum Anbringen von Farbstoffeinheiten. Ein solcher Multichromophor, der einen scheibenförmigen PAH

mit einem Perylenfarbstoff kombiniert, ist das HBC-Derivat **131** (Schema 34), in dem die Chromophore an sechs Dendronsubstituenten angebracht sind. Da HBCs gute Defekt-elektronenacceptoren und Perylenimide gute Elektronenac-



Schema 34. HBCs mit farbstoffbeladenen Dendronsubstituenten.

zeptoren sind, wird ein effizienter Elektronentransfer vom HBC-Kern zu den Farbstoffen beobachtet.^[350] Eine wichtige Motivation für die Entwicklung von HBC-Perylenimid-Hybriden ergibt sich aus der vielversprechenden Kombination von lichtinduzierter Ladungstrennung und Ladungsträger-transport in supramolekularen Architekturen.

Die Verbindung **131** vereinigt in sich zwei Phenyl-Nanostrukturen unterschiedlicher Dimensionalität: eine zweidimensionale Scheibe und ein dreidimensionales Dendrimer. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, liefert ein solcher Ansatz zur Kombination von Strukturmotiven unterschiedlicher Dimensionalität zunehmend komplexe Nanoarchitekturen.

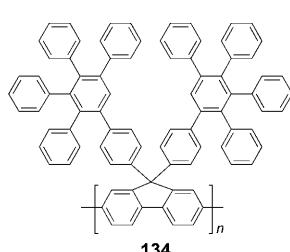
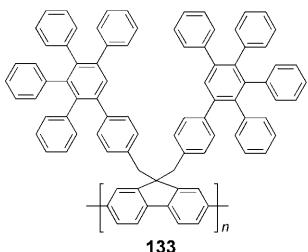
8. Kombinationen ein-, zwei- und dreidimensionaler Polyphenylen-Nanostrukturen

Eine Kombination aus ein- und zweidimensionalen Strukturmotiven ist uns mit den in Abschnitt 4.2 vorgestellten HBC-Oligomeren **32–35** bereits begegnet. Außerdem haben wir gezeigt, dass die Dendronisierung von Rylenfarbstoffen eine Möglichkeit bietet, Wechselwirkungen zwischen Chromophoren im festen Zustand zu verhindern. Eine naheliegende Erweiterung dieses Konzepts besteht darin, die Festkörperpackung von konjugierten Polymeren und PAHs durch Dendronisierung zu steuern. Aufgrund der Tatsache, dass Graphenschichten Lithiumionen intercalieren^[351] und Wasserstoffmoleküle adsorbieren,^[352,353] könnten Materialien aus definierten dreidimensionalen Anordnungen solcher Schichten Anwendungen in Lithiumionenbatterien oder in der Wasserstoffspeicherung finden.

8.1. Steuerung der Stapelung von HBCs und konjugierten Polymeren durch Dendronisierung

Wie bereits in Abschnitt 4 ausgeführt wurde, besteht ein Hauptforschungsziel darin, die Elektronen- und Elektronen-defektmäßigkeiten zu optimieren, indem man die HBCs intra- und interkolumnar ordnet. Auf der anderen Seite haben wir gesehen, dass sich die Stapelung der HBCs durch Anbringen von sperrigen Gruppen einschränken lässt (Schema 34). Derartige Verbindungen können zwar in gegenwärtigen elektronischen Bauelementen nicht eingesetzt werden, dienen aber als Beispiel dafür, wie man die Selbstorganisation von Molekülen durch Variieren der Substituenten steuern kann. Moleküle des dendronisierten HBC **130** können keine Stapel bilden und liegen daher als isolierte molekulare Scheiben vor. Verknüpft man die Dendronen hingegen über einen Phenyl-Linker mit dem Kernbaustein, so wird die sterische Hinderung abgebaut, weshalb **131** stabile Dimere bildet und **132a** ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht einnimmt, das mit NMR-Spektroskopie untersucht wurde.^[354]

Die wichtigsten Eigenschaften von scheibenförmigen Molekülen wie HBCs hängen mit den aggregierten Systemen zusammen. Hingegen werden die Eigenschaften emissiver konjugierter Polymere in erster Linie von einzelnen Molekülen diktiert, weshalb eine Einschränkung ihres Stapelungsvermögens keine allzu negativen Auswirkungen hat, sondern vielmehr bewirken kann, dass unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Ketten, die z.B. zu Excimeremission oder zur Verstärkung strahlungloser Zerfallswege führen, unterdrückt werden. Konjugierte Polymere können im Innern von Polyphenylen-dendrimeren wie durch eine Schutzhülle versiegelt werden, sodass die Polymerketten zwar elektronisch isoliert sind, das für die Elektrolumineszenz erforderliche Ladungs-Hopping zwischen den Ketten aber erlaubt ist. Polyfluorene, in denen Dendronen erster Generation entweder durch einen Benzyl-Linker (**133**) oder direkt (**134**)^[355,356] an den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen angebracht sind (Schema 35), zeigen eine weit stabilere blaue Emission in LEDs als entsprechende nichtdendronisierte Polyfluorene.^[355,357] Ursache ist vermutlich, dass die Migration von



Schema 35. Polyfluorene mit Phenylendendrimeren als Seitenketten.

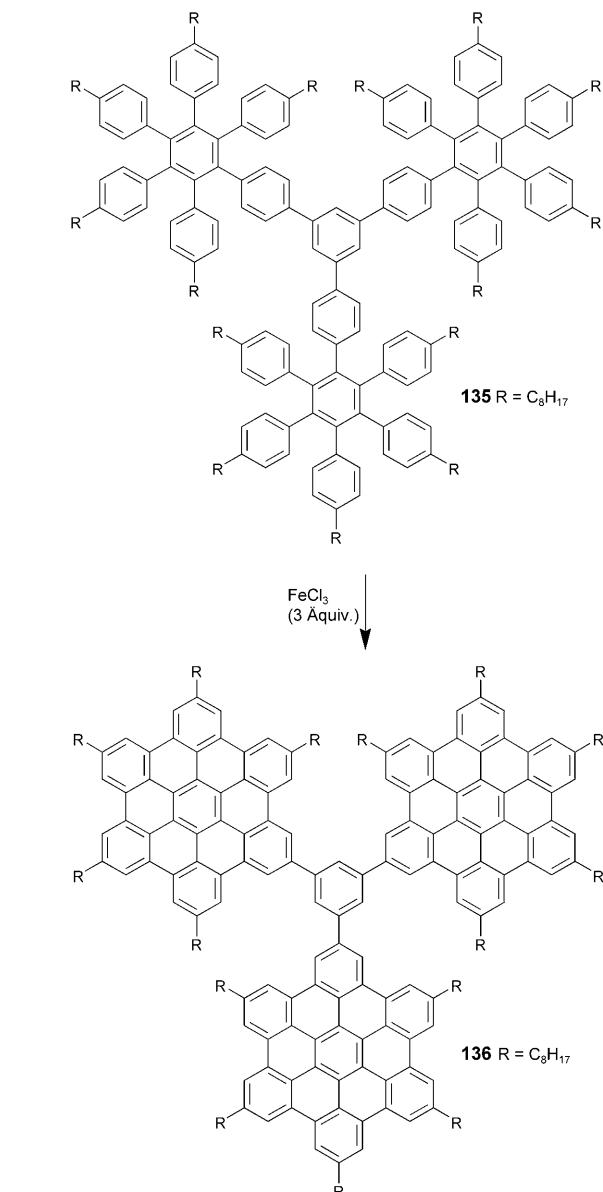
Excitonen zu Defektstellen eingeschränkt wird und dass die arylierten Brückenköpfe in **134** stabiler gegen Oxidation mit Bildung emissiver Defekte sind. Es wurde nachgewiesen, dass die Dendronen die Excitonendynamik in den Polymeren beeinflussen^[358] und insbesondere die Lebensdauern der Tripletzustände verlängern^[359] sowie die Triplet-Migration einschränken.^[360]

Die hier beschriebenen dendronisierten Polymere bilden sehr starre Molekülstrukturen und können, ähnlich wie die Polyphenylenendrimere, zu Fasern aggregieren.^[361] Diese Aggregatbildung resultiert nicht aus einer π -Stapelung (wie wir sie von den Alkylfluorenpolymeren her kennen), weshalb auch die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Ketten nicht beeinflusst werden sollten.

8.2. „Nanopropeller“ aus dreidimensional angeordneten Graphen-Schichten

Eine weitere Klasse von Molekülen, die Polyphenylen-Nanostrukturen unterschiedlicher Dimensionalitäten in sich vereinigen, sind die „Propellermoleküle“. Diese bestehen aus zweidimensionalen Polyphenylen-Einheiten (Graphen-Schichten), die über einen nichtplanaren Kernbaustein verknüpft sind.^[362] Ihre Herstellung erfolgt durch partielle Dehydrierung von Polyphenylenendrimeren, wie in Schema 36 am Beispiel der Synthese der löslichen Modellverbindung **136** aus dem Dendrimer **135** veranschaulicht ist. Der Befund, dass die Raman- und UV/Vis-Spektren von **136** denen einzelner HBCs ähneln, belegt, dass die drei HBC-Einheiten in **136** nicht coplanar sind (Abbildung 10). Die Propellermoleküle **139** und **140**, mit größeren Flügeln, wurden aus ihren Dendrimer-Vorstufen **137** und **138** erzeugt (Abbildung 11). Sie sind allerdings unlöslich und wurden nur durch UV/Vis- und Raman-Spektroskopie am Festkörper sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert. Die zur Synthese angewendete Cyclodehydrierung musste so ausgeführt werden, dass sich die Planarisierung auf die separaten Dendron-Arme beschränkte. Eine Enantiomerentrennung des Propellers **139** (4.5 nm Durchmesser) war wegen der Unlöslichkeit der Verbindung nicht möglich.

Wie diese Ergebnisse zeigen, bietet die Vereinigung von Polyphenylen-Nanostrukturen unterschiedlicher Dimensionalitäten Zugang zu einer Bandbreite an neuen molekularen Architekturen. Eine letzte Klasse kohlenstofffreier Materialien, die hier noch zu untersuchen bleibt, sind die Kohlenstoffnanoröhren.



Schema 36. Partielle Dehydrierung des C_{132} -Dendrimers **135** zum Propeller-Modellmoleköl **136**.

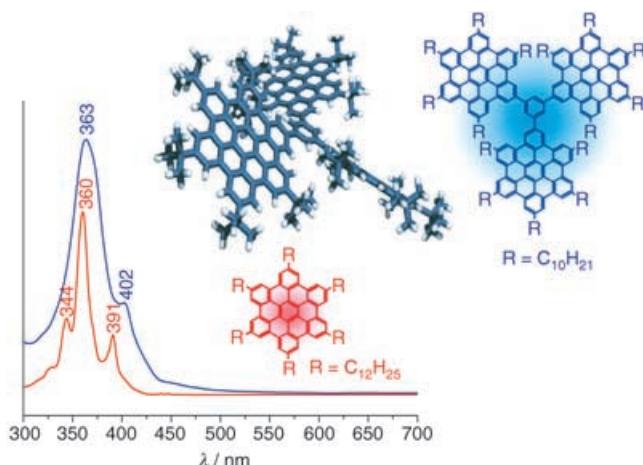


Abbildung 10. UV/Vis-Spektren der Propeller-Modellverbindung **136** (blau) und eines alkylierten HBC (rot).

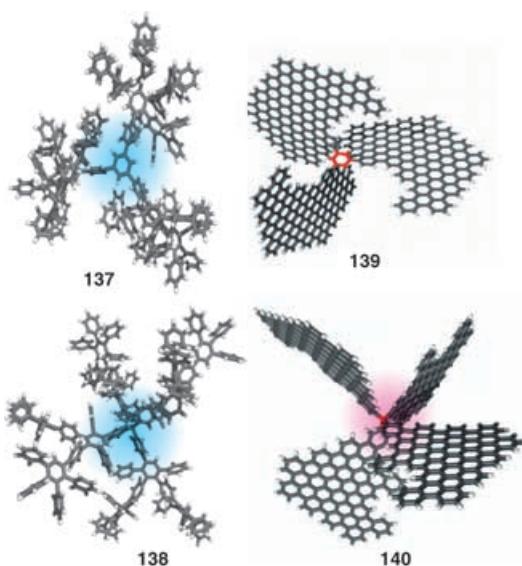


Abbildung 11. Bildung größerer Nanopropeller aus Dendrimer-Vorstufen.

9. Von diskotischen Mesophasen zu Nano- und Mikrostrukturen des Kohlenstoffs

Als diskrete Partikel gehören die Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs)^[363] zu einer großen Familie kohlenstoffhaltiger Materialien, die auf eine lange Geschichte zurückblickt und eine große industrielle Bedeutung erlangt hat. CNTs bestehen entweder aus einer einzelnen Graphitschicht (einwandige Nanoröhrchen, SWNTs) oder aus einem Aggregat konzentrisch angeordneter Röhrchen, vergleichbar den Ringen eines Baumstamms (mehrwandige Nanoröhrchen, MWNTs).^[364] CNTs (und auch die verwandten Fullerene) wurden aufgrund ihrer herausragenden elektronischen und physikalischen Eigenschaften und ihrer möglichen Anwendung in elektronischen Funktionseinheiten und chemischen Sensoren jüngst zum Gegenstand intensiver akademischer und industrieller Forschungen. Allerdings bleibt es nach wie vor schwierig, diese Materialien in hohen Ausbeuten und Reinheiten zu gewinnen (insbesondere SWNTs).^[353, 365–372] Die Standardmethoden zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen und Fullerenen – z.B. die Entladung von Graphitelektroden im elektrischen Lichtbogen^[363] oder die Laserablation von Graphit^[373] – sind typischerweise mit hohen Temperaturen und Drücken verbunden. Eine besonders zweckmäßige Methode zur Synthese von orientierten CNTs ist die chemische Gasphasenabscheidung.

Eine sanftere Methode zur Herstellung von Kohlenstoffnanopartikeln, die auf der zweistufigen Pyrolyse eines Alkyl-HBC (**32**; $R = C_{12}H_{25}$) basiert, wurde jüngst vorgestellt.^[374] Die erste Pyrolysestufe benötigt 400°C , eine Temperatur, bei der sich die HBCs noch in einer geordneten flüssigkristallinen Mesophase befinden (Carbomesophase). Dadurch bilden sich große PAH-Intermediate (nachgewiesen mit MALDI-TOF), die laut optischer Polarisationsmikroskopie eine gewisse mesomorphe Ordnung beibehalten. In der zweiten Stufe bewirkt eine Pyrolyse bei 800°C eine sanfte Graphitisierung unter Bildung von Nano- und Mikropartikeln mit graphiti-

schen Nanostrukturen, einschließlich Fasern und Stäbchen (Abbildung 12).^[375]

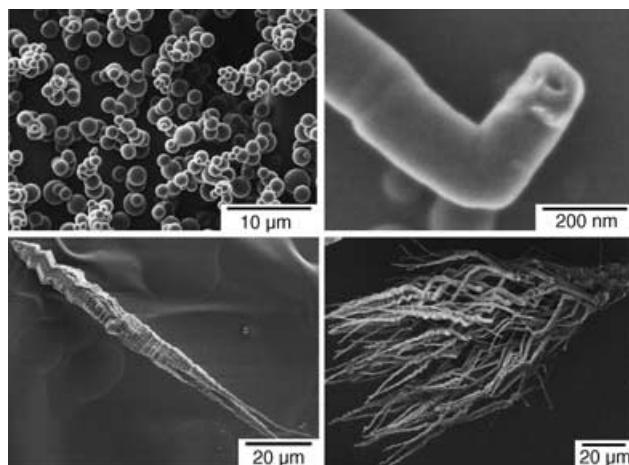


Abbildung 12. Oben: Sphärische (links) und stäbchenförmige Partikel (rechts), erzeugt durch Pyrolyse von HBC auf Quarz. Unten: Mikroobjekte, erzeugt durch Pyrolyse von HBC auf Glimmer.

Eine Pyrolyse auf Glimmer ergab filmbeschichtete Oberflächenbereiche neben diskreten Nanopartikeln, die offenbar eine hexagonal-symmetrische Zackenform bevorzugen. Beispiele sind große Mikroobjekte mit Querschnitten von 1 bis 10 nm und Längen im μm -Bereich (Abbildung 11, unten links) oder wurzelförmig verästelte Mikroobjekte mit Querschnitten von 400 nm bis 1 μm und Längen von über 30 μm (Abbildung 12, unten rechts).

Von Metallpartikeln ist bekannt, dass sie die Bildung der Aryl-Aryl-Bindungen in CNTs katalysieren, sodass ein metallorganischer Komplex in einer Pyrolyse sowohl als Kohlenstoffquelle wie auch als Katalysatorvorstufe fungieren kann. Basierend auf diesem Konzept wurde die Festphasenpyrolyse von metallorganischen Verbindungen wie Metallo-dehydro[n]annulen als eine neue Methode zur Herstellung von CNTs entwickelt (hauptsächlich MWNTs).^[376–379] Durch Pyrolyse des HBC-Cobalt-Komplexes **141** im Festzustand wurden auf diese Weise einheitliche, entweder „bambusförmige“ oder gerade Kohlenstoffnanoröhrchen in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten (Abbildung 13).^[380] Gestalt und Ausbeute der Kohlenstoffnanostrukturen können durch Regulierung des Heizvorgangs fein abgestimmt werden. Die Vorstufe **141** enthält sowohl eine fertige Graphitkohlenstoffquelle (HBC) als auch eine Katalysatorvorstufe, und bei hohen Temperaturen bilden die Graphitinseln röhrenförmige Graphenstrukturen auf den Cobaltkatalysatorgruppen.

Der nächste Schritt besteht darin, den geordneten Zustand von Graphenmolekülen zu nutzen, um in den Pyrolyseprodukten eine Ordnung zu induzieren. Zu diesem Zweck wurden HBC-Moleküle in einer porösen, als Templat fungierenden Aluminiumoxidmembran kontrolliert pyrolysiert.^[381] Die HBC-Moleküle wurden durch einen einfachen Benetzungssprozess in die Nanokanäle der Aluminiumoxidtemplets eingeführt; wichtig dabei ist, dass sich die HBC-Scheiben mit ihren Kanten auf der Templatoberfläche anordnen. Anschlie-

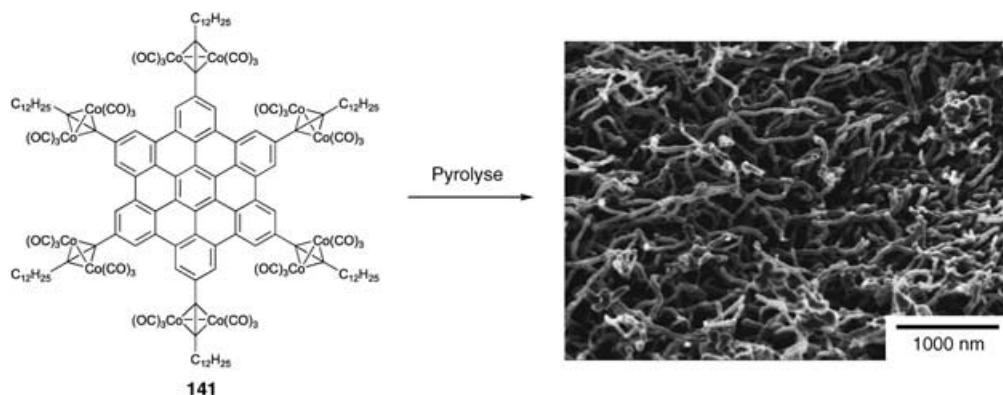


Abbildung 13. Festphasensynthese von Kohlenstoffnanoröhrchen mit hoher Ausbeute durch Pyrolyse eines HBC-Cobalt-Komplexes.

Bend werden durch Pyrolyse die Kohlenstoffnanoröhrchen erzeugt und das Templat aufgelöst. TEM-Aufnahmen (Abbildung 14) zeigen, dass sich die Kohlenstoffnanoröhrchen

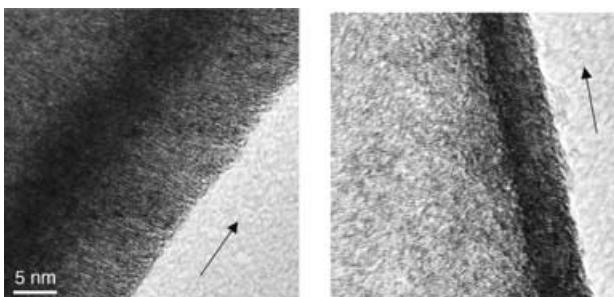


Abbildung 14. TEM-Aufnahmen der durch Pyrolyse erzeugten Nanoröhrchen; die ausgerichteten Graphenschichten sind deutlich zu erkennen.

mit den Graphitschichten senkrecht zur Nanoröhrchenachse gebildet haben, entsprechend der Ausrichtung der ursprünglichen HBCs. Es wurde gefunden, dass die Präorganisation der flüssigkristallinen HBC-Moleküle auf der Oberfläche der Membran eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit kontrolliert ausgerichteten Graphenschichten spielt. Es wird erwartet, dass die spezifische Ausrichtung der Graphenschichten diesen Nanoröhrchen charakteristische Eigenschaften verleiht, die mit den bisherigen Herstellungsmethoden nicht aufgetreten sind.

Die Weiterentwicklung dieser Konzepte zielt darauf ab, Nanoröhrchen mit kontrollierbaren Größen, Morphologien und elektronischen Eigenschaften herzustellen. Als ein Beispiel könnte die Pyrolyse von heteroatomhaltigen Materialien zur selektiven Synthese von n- oder p-Halbleitern genutzt werden.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Auch wenn für eine Technologie auf der Grundlage nanometergroßer Funktionseinheiten der Durchbruch noch

aussteht, sind bereits wichtige Erfolge zu verzeichnen. Einhergehend mit der Entwicklung von neuen Methoden zur Visualisierung und Manipulation von Materialien auf der Nanoskala kam es zu wichtigen Fortschritten in der Chemie der Nanomaterialien – d.h. beim Design, in der Synthese, Verarbeitung und Charakterisierung von Materialien, die als Funktionseinheiten für absehbare Nanobaulemente fungieren. In diesem Aufsatz haben wir unsere Arbeiten zur Entwicklung solcher Materialien in den breiteren Kontext der aktuellen nanowissenschaftlichen Forschungen gestellt.

Wir haben gezeigt, wie die optischen, elektronischen und phasenbildenden Eigenschaften von starren eindimensionalen Polyphenylenen, diskotischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Rylenfarbstoffen und Polypheylendendrimeren sowie auch von Kombinationen dieser Strukturelemente durch synthetische Methoden manipuliert werden können. Entscheidende Rückmeldungen für unsere Syntheseplanungen erhielten wir dabei von Forschungspartnern, die darauf spezialisiert sind, einzelne Moleküle oder kleine Ensembles dieser Materialien zu visualisieren und ihre optischen und elektronischen Eigenschaften mithilfe von Einzelmolekül-Spektroskopie und Rastersondennmikroskopietechniken zu untersuchen. Auf diese Weise wurden wertvolle Einblicke in die grundlegenden Prozesse beim Ladungstransport und beim Energie- und Ladungstransfer innerhalb und zwischen Molekülen gewonnen. Die Kenntnis dieser Vorgänge ist nicht nur Voraussetzung für den Entwurf verbesserter Nanomaterialien, sondern liefert darüber hinaus wichtige Information über das ausgeklügelte Verhalten lichtsammelnder und anderer Systeme in lebenden Organismen. Es ist nicht zu vergessen, dass es zusätzlich zur Entwicklung von Nanofunktionseinheiten nach wie vor einen beträchtlichen Verbesserungsbedarf bei konventionellen organischen elektronischen Balementen durch Erforschung und Optimierung der Komponenten auf der Nanoskala gibt. Beispielsweise setzt ein Entwurf organischer Solarzellen voraus, nicht nur die elektronischen Eigenschaften der lichtabsorbierenden und der als Elektronendonoren und -acceptoren fungierenden Komponenten kontrollieren zu können, sondern, bevorzugt auf der Nanoskala, auch die phasentrennten Morphologien, die für den Ladungstransport ausschlaggebend sind.

Einige erste Schritte wurden getan, um die Praxistauglichkeit von Bauelementen für fortgeschrittene nanotechnologische Anwendungen zu verifizieren. Vorgestellt wurde z. B. ein chemisch schaltbarer Transistor, dessen Funktion auf Einzelmolekülen eines substituierten Hexa-*peri*-hexabenzo-coronens beruht. In einem unmittelbar praxisbezogenen Ansatz wurden Fasern aus kleinen Bündeln von HBC-Kolumnen erhalten, deren Anwendung in einem nanoskaligen FET gut vorstellbar scheint. Polyphenylenendrimere wurden als hochstabile formtreue Nanoobjekte entwickelt, die am Kern, im Gerüst selbst und an der Oberfläche auf verschiedene Weise funktionalisiert werden können. Man erhält so Zugang zu einer Vielzahl von funktionalen Nanopartikeln mit einer Bandbreite von Anwendungen, einschließlich Nanoemittern, chemischen Sensoren, Wirkstofftransportsystemen, Bioassays und Trägern für Katalysatoren.

Neue stabile Farbstoffe mit sehr effizienter Absorption und/oder Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis in den Nahinfrarotbereich wurden entwickelt. Beide Chromophortypen sind von großer praktischer Bedeutung und eignen sich für die Untersuchung mit Techniken der Einzelmolekül-Spektroskopie. Durch Kombination dieser Farbstoffe mit Polyphenylenen unterschiedlicher Dimensionalitäten lassen sich hochemmissive Materialien erzeugen. Speziell mit Polyphenylenendrimeren können Materialien entstehen, die als Einphotonenquellen fungieren und einige der Voraussetzungen für eine Einphotonenkryptographie erfüllen.

Ein Ansatz, von dem man sich viele Impulse für die Entwicklung von komplexen Nanostrukturen mit neuartigen molekularen Topologien verspricht, ist die Kombination von ein-, zwei- und dreidimensionalen Polyphenylen-Nanostrukturen. Wir konnten bereits zeigen, dass sich die Aggregation und damit die elektronischen Eigenschaften von ein- und zweidimensionalen Polyphenylenen durch Anbringen von Dendrimeren kontrollieren lässt. Außerdem gelang uns der Nachweis, dass die Pyrolyse von geordneten HBC-Mesophasen eine praxistaugliche Methode zur Herstellung von Kohlenstoffnanopartikeln mit definierten, synthetisch kontrollierten Eigenschaften ist.

All diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass funktionale Bauelemente auf der Basis einzelner Moleküle oder kleiner Moleküleensembles nicht länger in das Reich der Science Fiction gehören, sondern als ein realistisches Ziel zu betrachten sind. Weitere Fortschritte bei den Techniken zur Manipulation von Materie auf der Nanoskala sind nötig, und vor allem das Problem der elektronischen Ansteuerung von Nanoteilchen oder einzelnen Molekülen muss gelöst werden. Beim gegenwärtigen Entwicklungstempo steht jedoch außer Frage, dass wir in baldiger Zukunft mit einer hochentwickelten Nanotechnologie rechnen können.

Wie danken allen unseren derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern in Mainz, die einen großen Anteil zu den hier präsentierten Arbeiten geleistet haben. Weiterer Dank gilt vielen Kollegen für ihre Zusammenarbeit, namentlich Thomas Basché, Steven De Feyter, Frans De Schryver, Richard Friend, Johan Hofkens, Roberto Lazzaroni, Emil List, John Lupton, Jürgen Rabe und Paolo Samori. Für Unterstützung und

Ratschlag bei der Anfertigung dieses Manuskripts danken wir Roland Bauer, Andreas Herrmann, Lileta Gherghel, Marcel Kastler, Markus Klapper, Christopher Kohl, Wojciech Pisula und Jishan Wu. Für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungen danken wir der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, der Europäischen Kommission, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, BASF, Merck, SONY, Roche und DuPont Displays.

Eingegangen am 4. März 2005
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

-
- [1] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 27.
 - [2] C. Aymonier, U. Schlotterbeck, L. Antonietti, P. Zacharias, R. Thomann, J. C. Tiller, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2002**, 3018.
 - [3] A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller in *Colloids and Colloid Assemblies* (Hrsg.: F. Caruso), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 52.
 - [4] G. M. Whitesides, *Small* **2005**, 1, 172.
 - [5] V. Balzani, *Small* **2005**, 1, 278.
 - [6] C. Joachim, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 107.
 - [7] *Nanoscience and Nanotechnology: Opportunities and Uncertainties*, Royal Society, London, **2004**.
 - [8] R. Corriu, P. Nozières, C. Weisbuch, *Nanoscience, Nanotechnologies*, Académie des Sciences & Académie des Technologies, Paris, **2004**.
 - [9] Z. L. Wang in *Characterization of Nanophase Materials* (Hrsg.: Z. L. Wang), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 1.
 - [10] R. Ellaliatioglu, *NATO Sci. Ser. Ser. C* **2000**, 559, 449.
 - [11] M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 735.
 - [12] R. E. Palmer, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 25, 3.
 - [13] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688.
 - [14] J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2003**, 2257.
 - [15] S.-W. Hla, K.-H. Rieder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 307.
 - [16] P. V. Kamat, D. Meisel, *C. R. Chim.* **2003**, 6, 999.
 - [17] E. Dickinson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 346.
 - [18] C. P. Poole, Jr., F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2003**.
 - [19] J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai in *Nanotechnology in Catalysis* (Hrsg.: B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai), Kluwer, New York, **2004**, S. 1.
 - [20] R. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4437.
 - [21] J. Chen, Y. Miao, N. He, X. Wu, S. Li, *Biotechnol. Adv.* **2004**, 22, 505.
 - [22] H. Rauter, V. Matyushin, Y. Alguer, F. Pittner, T. Schmalkhammer, *Macromol. Symp.* **2004**, 217, 104.
 - [23] P. Wagner in *Nanoscale Technology in Biological Systems* (Hrsg.: R. S. Greco, F. B. Prinz, R. L. Smith), CRC, Boca Raton, **2005**, S. 39.
 - [24] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541.
 - [25] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22.
 - [26] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1315.
 - [27] X.-M. Li, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2954.
 - [28] J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2661.
 - [29] M. A. Mateos-Timoneda, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 363.

- [30] T. Baschè, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild, *Single Molecule Optical Detection, Imaging, and Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [31] W. E. Moerner, M. Orrit, *Science* **1999**, 283, 1670.
- [32] T. Baschè, S. Kummer, C. Bräuchle, *Nature* **1995**, 373, 132.
- [33] G. Seisenberger, M. U. Ried, T. Endress, H. Büning, M. Hallek, C. Bräuchle, *Science* **2001**, 294, 1929.
- [34] C. Bräuchle, G. Seisenberger, T. Endress, M. U. Ried, H. Büning, M. Hallek, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 299.
- [35] P. Samori, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1353.
- [36] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Helv. Phys. Acta* **1982**, 55, 726.
- [37] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178.
- [38] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609.
- [39] A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquière, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2003**, 19, 6474.
- [40] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139.
- [41] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveettil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 520.
- [42] S. De Feyter, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, R. J. M. Nolte, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Commun.* **2001**, 585.
- [43] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
- [44] M. Kudera, C. Eschbaumer, H. E. Gaub, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 615.
- [45] S. S. Sheiko, M. da Silva, D. Shirvaniants, I. LaRue, S. Prokhorovka, M. Möller, K. Beers, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6725.
- [46] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- [47] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
- [48] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.
- [49] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [50] R. F. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350.
- [51] J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsved, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, 407, 167.
- [52] A. El-ghayoury, A. P. H. J. Schenning, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3660.
- [53] G. Widawski, M. Rawiso, B. François, *Nature* **1994**, 369, 387.
- [54] L. H. Radzilowski, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1994**, 27, 7747.
- [55] G. Mao, C. K. Ober, *Acta Polym.* **1997**, 48, 405.
- [56] L. H. Radzilowski, B. O. Carragher, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1997**, 30, 2110.
- [57] M. A. Hempenius, B. M. W. Langeveld-Voss, J. A. E. H. van Haare, R. A. J. Janssen, S. S. Sheiko, J. P. Spatz, M. Möller, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2798.
- [58] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1998**, 279, 1903.
- [59] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1999**, 283, 372.
- [60] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6332.
- [61] H. Wang, H. H. Wang, V. S. Urban, K. C. Littrell, P. Thiyagarajan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6855.
- [62] U. Stalmach, B. de Boer, C. Videlot, F. F. Vercuateen, J. J. L. van der Want, G. Hadzioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5464.
- [63] B. De Boer, U. Stalmach, H. Nijland, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1581.
- [64] E. R. Zubarev, M. U. Pralle, E. D. Sone, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4105.
- [65] J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, R. van Waes, R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Polymer* **2004**, 45, 7417.
- [66] D. M. Vriezma, A. Kros, R. de Gelder, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Macromolecules* **2004**, 37, 4736.
- [67] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1853.
- [68] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
- [69] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, 33, 2016.
- [70] J. Jacob, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Gaal, E. J. W. List, *Macromolecules* **2003**, 36, 8240.
- [71] J. Jacob, S. Sax, T. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6987.
- [72] E. Somma, B. Loppinet, F. G. S. Setayesh, J. Jacob, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 867.
- [73] T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2091.
- [74] S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya, A.-D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 139.
- [75] D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, 32, 8685.
- [76] D. Marsitzky, T. Brand, Y. Geerts, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 385.
- [77] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 565.
- [78] M. Surin, D. Marsitzky, A. C. Grimsdale, K. Müllen, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 708.
- [79] Y. Geng, K. Trayovska, D. J. D. Ou, S. W. Culligan, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8337.
- [80] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2681.
- [81] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, J. M. Lupton, U. Scherf, K. Müllen, J. Feldmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1520.
- [82] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292.
- [83] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605.
- [84] P. Samori, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2312.
- [85] P. Samori, V. Francke, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1032.
- [86] V. Francke, H.-J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 275.
- [87] P. Leclère, E. Hennbicq, A. Calderone, P. Brocorens, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 55.
- [88] A. C. Grimsdale, P. Leclère, R. Lazzaroni, J. D. MacKenzie, C. Murphy, S. Setayesh, C. Silva, R. H. Friend, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 729.
- [89] M. Surin, E. Hennbicq, C. Ego, D. Marsitzky, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J.-L. Brédas, R. Lazzaroni, P. Leclère, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 994.
- [90] P. Leclère, M. Surin, P. Jonheijm, O. Henze, A. P. H. J. Schenning, F. Biscarini, A. C. Grimsdale, W. J. Feast, E. W. Meijer, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 885.
- [91] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798.
- [92] J. Teetsov, M. A. Fox, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2117.
- [93] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 671.
- [94] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 895.
- [95] P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Surin, R. Lazzaroni, P. Leclère, J. Pinto, L.-L. Chua, H. Sirringhaus, R. H. Friend, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [96] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, 290, 2123.

- [97] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.
- [98] M. Surin, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, P. Leclerc, R. Lazzaroni, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [99] M. Surin, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, S. De Feyter, S. Habuchi, S. Sarzi, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, M. Cavallini, F. Biscarini, E. da Como, R. Lazzaroni, P. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, eingereicht.
- [100] P. Samori, I. Sikharulidze, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 77.
- [101] P. Samori, N. Severin, K. Müllen, J. P. Rabe, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 579.
- [102] P. Leclerc, M. Surin, R. Lazzaroni, A. F. M. Kilbinger, O. Henze, P. Jonkheijm, F. Biscarini, M. Cavallini, W. J. Feast, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1959.
- [103] P. Leclerc, M. Surin, P. Viville, R. Lazzaroni, A. F. M. Kilbinger, O. Henze, W. J. Feast, M. Cavallini, F. Biscarini, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4452.
- [104] A. Gesquière, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, S. De Feyter, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2164.
- [105] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2680.
- [106] R. Garcia, M. Tello, J. F. Moulin, F. Biscarini, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1115.
- [107] M. Cavallini, F. Biscarini, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1269.
- [108] M. Cavallini, M. Facchini, M. Massi, F. Biscarini, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 283.
- [109] M. Cavallini, P. Stolar, M. Facchini, F. Biscarini, M. Surin, R. Lazzaroni, P. Leclerc, P. Sonar, A. C. Grimsdale, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [110] J. G. Müller, U. Lemmer, G. Raschke, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 267403.
- [111] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 14695.
- [112] S.-J. Park, A. J. Gesquiere, J. Yu, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4116.
- [113] A. J. Gesquiere, S.-J. Park, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10301.
- [114] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [115] J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 147.
- [116] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- [117] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118.
- [118] N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96.
- [119] J. M. Tour, *Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, World Scientific, River Edge, **2003**.
- [120] D. K. James, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4423.
- [121] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834.
- [122] M. Mayor, H. B. Weber, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2882.
- [123] J.-O. Lee, G. Lietschnig, F. G. H. Wiertz, M. Struijk, R. A. J. Janssen, R. Egberink, D. N. Reinhoudt, A. C. Grimsdale, K. Müllen, P. Hadley, C. Dekker, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006*, 122.
- [124] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [125] K. Kuroda, T. M. Swager, *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 127.
- [126] M. Leclerc, H. A. Ho, *Synlett* **2004**, 380.
- [127] T.-H. Kim, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4803.
- [128] H. A. Ho, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4412.
- [129] S.-W. Zhang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3420.
- [130] L. Kumpumbu-Kalemba, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **2000**, 1847.
- [131] D. T. McQuade, A. H. Hegedus, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12389.
- [132] H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Boudreau, M. Leclerc, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1548.
- [133] H.-A. Ho, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1384.
- [134] K. Dore, S. Dubus, H.-A. Ho, I. Levesque, M. Brunette, G. Corbeil, M. Boissinot, G. Boivin, M. G. Bergeron, D. Boudreau, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4240.
- [135] H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Boudreau, M. Leclerc, *ACS Symp. Ser.* **2005**, 888, 359.
- [136] M. D. Disney, J. Zheng, T. M. Swager, P. H. Seeberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13343.
- [137] B. S. Gaylord, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 896.
- [138] E. Ergen, J. Jacob, A. Herrmann, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [139] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.
- [140] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**.
- [141] P. T. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510.
- [142] Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755.
- [143] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- [144] J. Wu, Z. Tomovic, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179.
- [145] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H.-J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.
- [146] Z. Wang, Z. Tomovic, M. Kastler, R. Pretsch, F. Negri, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794.
- [147] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696.
- [148] M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641.
- [149] C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 963.
- [150] E. Di Donato, M. Tommasini, G. Fustella, L. Brambilla, C. Castiglioni, G. Zerbi, C. D. Simpson, K. Müllen, F. Negri, *Chem. Phys.* **2004**, *301*, 81.
- [151] C. Castiglioni, F. Negri, M. Tommasini, E. Di Donato, G. Zerbi, *AIP Conf. Proc.* **2002**, *633*, 394.
- [152] C. Castiglioni, E. Di Donato, M. Tommasini, F. Negri, G. Zerbi, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 885.
- [153] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
- [154] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36.
- [155] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469.
- [156] C.-y. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 124.
- [157] 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.
- [158] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1682.
- [159] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074.

- [160] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684.
- [161] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119.
- [162] M. Keil, P. Samori, D. A. Dos Santos, T. Kugler, S. Stafström, J. D. Brand, K. Müllen, J. L. Brédas, J. P. Rabe, W. R. Salaneck, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3967.
- [163] R. Friedlein, X. Crispin, C. D. Simpson, M. D. Watson, F. Jäckel, W. Osikowicz, S. Marciniak, M. P. De Jong, P. Samori, S. K. M. Jönsson, M. Fahlman, K. Müllen, J. P. Rabe, W. R. Salaneck, *Phys. Rev* **2003**, *68*, 195414.
- [164] J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177.
- [165] J. Wu, M. Baumgarten, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331.
- [166] J. Wu, M. D. Watson, N. Tchobotareva, Z. Wang, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8194.
- [167] Z. Wang, M. D. Watson, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2004**, 336.
- [168] S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793.
- [169] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5178.
- [170] P. Samori, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Langmuir* **2002**, *18*, 4183.
- [171] K. Weiss, G. Beernink, F. Dötz, A. Birkner, K. Müllen, C. H. Wöll, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3748.
- [172] G. Beernink, M. Gunla, F. Dötz, H. Öström, K. Weiss, K. Müllen, C. Wöll, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 317.
- [173] C. Günther, N. Karl, J. Pfleiderer, R. Strohmaier, B. Gompf, W. Eisenmenger, M. Müller, K. Müllen, *Langmuir* **2005**, *21*, 656.
- [174] S. Ito, P. T. Herwig, T. Böhme, J. P. Rabe, W. Rettig, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7698.
- [175] P. Samori, A. Fechtenkötter, F. Jäckel, T. Böhme, K. Müllen, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11462.
- [176] T. Böhme, C. Simpson, J. P. Rabe, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [177] F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 188303.
- [178] F. Jäckel, Z. Wang, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 269.
- [179] D. Horn, J. Rieger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4330.
- [180] J. Fabian, R. Zahradník, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 677.
- [181] M. P. O'Neill, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Goszrola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63.
- [182] R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Bursheim, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338.
- [183] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, New York, **1991**.
- [184] J. Kalinowski, P. D. Marco, V. Fattori, L. Guiletti, M. Cochi, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4242.
- [185] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477.
- [186] H. Zöllinger, *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [187] A. Bohnen, K. H. Koch, W. Lüttke, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 525.
- [188] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- [189] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323.
- [190] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [191] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959.
- [192] T. Tshigama, M. Murata, N. Migaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [193] H. Azizian, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 49.
- [194] C. Kohl, S. Becker, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2002**, 2778.
- [195] K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091.
- [196] C. Former, S. Becker, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1576.
- [197] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357.
- [198] J. Qu, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2004**.
- [199] C. Kohl, T. Weil, J. Qu, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297.
- [200] J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528.
- [201] S. M. Waybright, C. P. Singleton, J. M. Tour, C. J. Murphy, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **2000**, *19*, 368.
- [202] S. M. Waybright, C. P. Singleton, K. Wachter, C. J. Murphy, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1828.
- [203] M. Scheffler, A. Dorenbeck, S. Jordan, M. Wüstefeld, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3312.
- [204] L. H. Eckhardt, K. Naumann, W. M. Pankau, M. Rein, M. Schweitzer, N. Windhab, G. von Kiedrowski, *Nature* **2002**, *420*, 286.
- [205] M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3967.
- [206] H.-A. Klok, S. Becker, F. Scuch, T. Pakula, K. Müllen, *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 729.
- [207] J. Rodriguez-Hernandez, J. Qu, E. Reuther, H.-A. Klok, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2004**, *52*, 57.
- [208] A. Jesorka, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2861.
- [209] T. S. Balaban, A. Eichhofer, J.-M. Lehn, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4047.
- [210] T. S. Balaban, M. Linke-Schaetzel, A. D. Bhise, N. Vanthuyne, C. Roussel, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3919.
- [211] M. Linke-Schaetzel, A. D. Bhise, H. Gliemann, T. Koch, T. Schimmel, T. S. Balaban, *Thin Solid Films* **2004**, *451–452*, 16.
- [212] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- [213] W. Wang, W. Wan, H.-H. Zhou, S. Niu, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5248.
- [214] U. Haas, C. Thalacker, J. Adams, J. Fuhrmann, S. Riethmüller, U. Beginn, U. Ziener, M. Möller, R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 767.
- [215] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Phys. B* **1994**, *93*, 365.
- [216] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, *424*, 1029.
- [217] S. De Feyter, A. Miura, S. Yao, Y. Chen, F. Würthner, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 77.
- [218] A. Miura, Z. Chen, H. Uji-i, S. De Feyter, M. Zdanowska, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, F. Würthner, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14968.
- [219] S. Kummer, T. Basché, C. Bräuchle, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 309.
- [220] R. Kettner, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6671.
- [221] C. Bräuchle, T. Basché, *Proc. SPIE* **1994**, *2144*, 66.
- [222] C. Bräuchle, T. Basché, *J. Inform. Rec. Mater.* **1994**, *21*, 491.
- [223] J. Tittel, R. Kettner, T. Basché, C. Bräuchle, H. Quante, K. Müllen, *J. Lumin.* **1995**, *26*, 1.

- [224] S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8435.
- [225] W. Göhde, U. C. Fischer, H. Fuchs, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9109.
- [226] S. Mais, T. Basché, G. Müller, K. Müllen, C. Bräuchle, *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 41.
- [227] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 255.
- [228] R. A. L. Vallée, M. Cotlet, M. Van der Auweraer, J. Hofkens, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2296.
- [229] R. A. L. Vallée, M. Cotlet, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7752.
- [230] F. Stracke, C. Blum, S. Becker, K. Müllen, A. J. Meixner, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 196.
- [231] C. Blum, F. Stracke, S. Becker, K. Müllen, A. J. Meixner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6983.
- [232] F. Stracke, C. Blum, S. Becker, K. Müllen, A. J. Meixner, *Chem. Phys.* **2004**, *300*, 153.
- [233] T. Christ, F. Petzke, P. Bordat, A. Herrmann, E. Reuther, K. Müllen, T. Basché, *J. Lumin.* **2002**, *98*, 23.
- [234] H. Fidder, J. Knoester, D. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7880.
- [235] A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Science* **1999**, *285*, 400.
- [236] J. Yu, D. H. Hu, P. F. Barbara, *Science* **2000**, *289*, 1327.
- [237] M. Lippitz, C. G. Hübner, T. Christ, H. Eichner, P. Bordat, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 103001.
- [238] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [239] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466.
- [240] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
- [241] J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 11.
- [242] J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A* **2003**, *41*, 3713.
- [243] A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 341.
- [244] M. Liu, J. M. J. Fréchet, *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, *2*, 393.
- [245] J. D. Eichman, A. U. Bieleńska, J. F. Kurowska-Latallo, B. W. Donovan, J. R. Baker, Jr. in *Dendrimers and Other Dendritic Polymers* (Hrsg.: J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia), Wiley, New York, **2001**, S. 441.
- [246] A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 170.
- [247] D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251.
- [248] L. Cavallo, F. Fraternali, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 927.
- [249] U. M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, 1.
- [250] H. Zhang, P. C. M. Grim, T. Vosch, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9294.
- [251] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [252] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 109.
- [253] P. Brocorens, E. Zojer, J. Cornil, Z. Shuai, G. Leising, K. Müllen, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 141.
- [254] E. Andreitchenko, C. J. Clark, R. E. Bauer, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [255] R. Bauer, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [256] S. Bernhardt, I. Oesterling, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [257] T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1900.
- [258] G. Mihov, R. E. Bauer, N. Tchebotareva, W. Knoll, M. Schmidt, A. F. Thüneman, K. Müllen, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, *90*, 66.
- [259] A. C. Grimsdale, R. Bauer, T. Weil, N. Tchebotareva, J. S. Wu, M. Watson, K. Müllen, *Synthesis* **2002**, 1229.
- [260] T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101.
- [261] D. Grebel-Koehler, D. J. Liu, S. De Feyter, V. Enkelmann, T. Weil, C. Engels, C. Samyn, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 578.
- [262] C. Hampel, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [263] S. Loi, H. J. Butt, C. Hampel, R. Bauer, U. M. Wiesler, K. Müllen, *Langmuir* **2002**, *18*, 2398.
- [264] M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U. M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4011.
- [265] A. Taubert, U. M. Wiesler, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1090.
- [266] T. Vossmeyer, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 238.
- [267] N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, T. Vossmeyer, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 551.
- [268] R. E. Bauer, P. Espindola, H. John, P. Sonar, J. Heinze, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [269] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *223*, 155.
- [270] M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1455.
- [271] V. Atanasov, V. Sinigersky, M. Klapper, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [272] A. Herrmann, G. Mihov, G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klokk, K. Müllen, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3925.
- [273] G. Mihov, A. Herrmann, D. Prawitt, L. Brixel, J. G. Hengsler, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [274] C. Minard-Basquin, T. Weil, A. Hohner, J. O. Rädler, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5832.
- [275] J. Sakamoto, K. Müllen, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4277.
- [276] T. Emrick, J. M. J. Fréchet, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 15.
- [277] D. J. Liu, H. Zhang, P. C. M. Grim, S. De Feyter, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 2385.
- [278] A. El Ghzaoui, F. Gauffre, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, H. Lannibois-Drean, *Langmuir* **2004**, *20*, 9348.
- [279] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3661.
- [280] S. Loi, U. M. Wiesler, H. J. Butt, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2000**, 1169.
- [281] 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.
- [282] D. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, U.-M. Wiesler, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8489.
- [283] H. Zhang, P. C. M. Grim, D. Liu, T. Vosch, S. De Feyter, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, C. Van Haesendonck, N. Vandamme, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2002**, *18*, 1801.
- [284] G. Decher, J. D. Hong, *Macromol. Chem.* **1991**, *46*, 321.
- [285] J. L. Hernandez-Lopez, R. E. Bauer, W.-S. Chang, G. Glasser, D. Grebel-Koehler, M. Klapper, M. Kreiter, J. Leclaire, J.-P. Majoral, S. Mittler, K. Müllen, K. Vasilev, T. Weil, J. Wu, T. Zhu, W. Knoll, *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 267.

- [286] G. Mihov, M. Chelmecka, F. Gröhn, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [287] D. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, A. Stefan, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J. Qu, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5918.
- [288] F. Köhn, J. Hofkens, U.-M. Wiesler, M. Cotlet, M. van der Auweraer, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4126.
- [289] F. Köhn, J. Hofkens, R. Gronheid, M. Cotlet, K. Müllen, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 1005.
- [290] M. Klapper, Y.-J. Jang, K. Bieber, T. Namnich, N. Nenov, K. Müllen, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 131.
- [291] I. Bergenti, V. Dediu, E. Arisi, T. Mertelj, M. Murgia, A. Riminucci, G. Ruani, M. Solzi, C. Taliani, *Org. Electron.* **2004**, *5*, 309.
- [292] M. Pope, C. A. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [293] A. Herrmann, T. Weil, V. Sinigersky, U. M. Wiesler, T. Vosch, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844.
- [294] J. Qu, N. G. Pschirer, D. Liu, A. Stefan, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 528.
- [295] Y.-J. Jang, V. Atanasov, M. Klapper, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [296] J. Qu, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, F. Jaiser, X. Yang, D. Neher, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8287.
- [297] A. Meisel, A. Herrmann, T. Miteva, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, D. Neher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [298] J. Qu, D. Liu, S. De Feyter, J. Zhang, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9802.
- [299] T. Weil, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **2001**.
- [300] T. Gensch, J. Hofkens, A. Heermann, K. Tsuda, W. Verheijen, T. Vosch, T. Christ, T. Basche, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752.
- [301] R. Gronheid, J. Hofkens, F. Kohn, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2418.
- [302] J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [303] A. C. Grimsdale, T. Vosch, M. Lor, M. Cotlet, S. Habuchi, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Lumin.* **2005**, *111*, 239.
- [304] F. C. De Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. Van der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514.
- [305] M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10445.
- [306] Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, J. Hofkens, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9378.
- [307] Y. Karni, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, J. Hofkens, T. Gensch, M. Maus, F. C. De Schryver, A. Hermann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 73.
- [308] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Hermann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1.
- [309] J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Müllen, F. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278.
- [310] J. Hofkens, W. Schroeyers, D. Loos, M. Cotlet, F. Kohn, T. Vosch, M. Maus, A. Herrmann, K. Müllen, T. Gensch, F. C. De Schryver, *Spectrochim. Acta A* **2001**, *57*, 2093.
- [311] T. Gensch, J. Hofkens, F. Kohn, T. Vosch, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Single Mol.* **2001**, *2*, 35.
- [312] T. Vosch, J. Hofkens, M. Cotlet, F. Kohn, H. Fujiwara, R. Gronheid, K. Van Der Biest, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, S. Mukamel, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4643.
- [313] G. De Belder, G. Schweitzer, S. Jordens, M. Lor, S. Mitra, J. Hofkens, S. De Feyter, M. Van der Auweraer, A. Herrmann, T. Weil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 49.
- [314] G. De Belder, S. Jordens, M. Lor, G. Schweitzer, R. De, T. Weil, A. Herrmann, U. M. Wiesler, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *145*, 61.
- [315] M. Maus, S. Mitra, M. Lor, J. Hofkens, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3961.
- [316] M. Lor, R. De, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, M. Van Der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2083.
- [317] P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14310.
- [318] T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basche, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 878.
- [319] T. Vosch, M. Cotlet, J. Hofkens, K. Van Der Biest, M. Lor, K. Weston, P. Tinnefeld, M. Sauer, L. Latterini, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6920.
- [320] S. Jordens, G. De Belder, M. Lor, G. Schweitzer, M. Van der Auweraer, T. Weil, A. Herrmann, U.-M. Wiesler, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 177.
- [321] P. Tinnefeld, J. Hofkens, D.-P. Herten, S. Masuo, T. Vosch, M. Cotlet, S. Habuchi, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Sauer, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1786.
- [322] W. Schroeyers, R. Valée, D. Patra, J. Hofkens, S. Habuchi, T. Vosch, C. M., K. Müllen, J. Enderlein, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14310.
- [323] S. Masuo, T. Vosch, M. Cotlet, P. Tinnefeld, S. Habuchi, T. D. M. Bell, I. Oesterling, D. Beljonne, B. Champagne, K. Müllen, M. Sauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16686.
- [324] T. D. M. Bell, S. Habuchi, S. Masuo, I. Oesterling, K. Müllen, P. Tinnefeld, M. Sauer, M. Van der Auweraer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1169.
- [325] G. S. Solomon, M. Pelton, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3903.
- [326] D. Fattal, C. Santori, J. Vuckovic, G. S. Solomon, *Phys. Status Solidi B* **2003**, *238*, 305.
- [327] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 061802.
- [328] Q. A. Turchette, C. J. Hood, W. Lange, H. Mabuchi, H. J. Kimble, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4710.
- [329] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 187901.
- [330] M. Maus, R. De, M. Lor, T. Weil, S. Mitra, U. M. Wiesler, A. Herrmann, J. Hofkens, T. Vosch, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7668.
- [331] G. Schweitzer, R. Gronheid, S. Jordens, M. Lor, G. De Belder, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3199.
- [332] S. Jordens, G. De Belder, M. Lor, G. Schweitzer, M. Van der Auweraer, T. Weil, E. Reuther, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 177.
- [333] M. Cotlet, R. Gronheid, S. Habuchi, A. Stefan, A. Barabfina, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13609.
- [334] R. Métivier, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basché, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14364.
- [335] R. Métivier, T. Christ, F. Kulzer, T. Weil, K. Müllen, T. Basché, *J. Lumin.* **2004**, *110*, 217.

- [336] M. Cotlet, T. Vosch, S. Habuchi, T. Weil, K. Müllen, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [337] R. Gronheid, A. Stefan, M. Cotlet, J. Hofkens, J. Qu, K. Müllen, M. Van der Auweraer, J. W. Verhoeven, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4209.
- [338] M. Cotlet, S. Masuo, G. Luo, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, J. Verhoeven, K. Müllen, X. S. Xie, F. De Schryver, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 14343.
- [339] M. Lor, J. Thielemans, L. Viaene, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918.
- [340] M. Lor, S. Jordens, G. De Belder, G. Schweitzer, E. Fron, L. Viaene, M. Cotlet, T. Weil, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 501.
- [341] M. Lor, L. Viaene, R. Pilot, E. Fron, S. Jordens, G. Schweitzer, T. Weil, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10721.
- [342] J. Hofkens, M. Cotlet, T. Vosch, P. Tinnefeld, K. D. Weston, C. Ego, A. Grimsdale, K. Müllen, D. Beljonne, J. L. Brédas, S. Jordens, G. Schweitzer, M. Sauer, F. De Schryver, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 13146.
- [343] M. Cotlet, T. Vosch, S. Masuo, M. Sauer, K. Müllen, J. Hofkens, F. De Schryver, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, *5322*, 20.
- [344] F. Jäckel, S. De Feyter, J. Hofkens, F. Köhn, F. C. De Schryver, C. Ego, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 534.
- [345] J. Jacob, A. C. Grimsdale, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [346] M. A. Izquierdo, T. D. M. Bell, S. Habuchi, E. Fron, R. Pilot, T. Vosch, S. De Feyter, J. Verhoeven, J. Hofkens, F. C. De Schryver, J. Jacob, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 503.
- [347] P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.
- [348] C. G. Hübner, V. Ksenofontov, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10867.
- [349] G. Hinze, M. Haase, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *J. Phys. Chem. A*, eingereicht.
- [350] J. Wu, J. Qu, N. Tchebotareva, K. Müllen, *Tetrahedron* **2005**, *49*, 1565.
- [351] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Ok, M. Endo, *Science* **1994**, *264*, 556.
- [352] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353.
- [353] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787.
- [354] J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311.
- [355] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946.
- [356] J. Jacob, L. Oldridge, J. Zhang, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 339.
- [357] A. F. Pogantsch, F. P. Wenzl, E. W. J. List, G. Leising, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1061.
- [358] J. M. Lupton, P. Schouwink, P. E. Keivanidis, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 154.
- [359] A. Pogantsch, F. P. Wenzl, U. Scherf, A. C. Grimsdale, K. Müllen, E. J. W. List, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6904.
- [360] A. Pogantsch, C. Gadermaier, G. Cerullo, G. Lanzani, U. Scherf, A. C. Grimsdale, K. Müllen, E. J. W. List, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 847.
- [361] D. Liu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, S. De Feyter, F. C. De Schryver, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [362] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139.
- [363] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [364] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Givindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 78.
- [365] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **1996**, *272*, 523.
- [366] S. Subramoney, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1157.
- [367] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 1.
- [368] M. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai, *Science* **1999**, *283*, 512.
- [369] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91.
- [370] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science* **1999**, *286*, 1127.
- [371] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. R. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622.
- [372] H. Dai, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 218.
- [373] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483.
- [374] L. Gherghel, C. Kübel, G. Lieser, H.-J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13130.
- [375] A. Oberlin, *Carbon* **1984**, *22*, 521.
- [376] P. I. Dosa, C. Erben, V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, I. M. Wasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10430.
- [377] M. Laskoski, W. Steffen, J. G. M. Morton, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13814.
- [378] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 998.
- [379] V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, R. Wilhelm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4379.
- [380] J. Wu, B. El Hamaoui, J. Li, L. Zhi, U. Kolb, K. Müllen, *Small* **2005**, *1*, 210.
- [381] L. Zhi, J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2120.
- [382] E. Clar, *The Aromatic Sextett*, Wiley, New York, **1972**.
- [383] W. Göhde, Jr., U. C. Fischer, H. Fuchs, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, A. Herrmann, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9106.