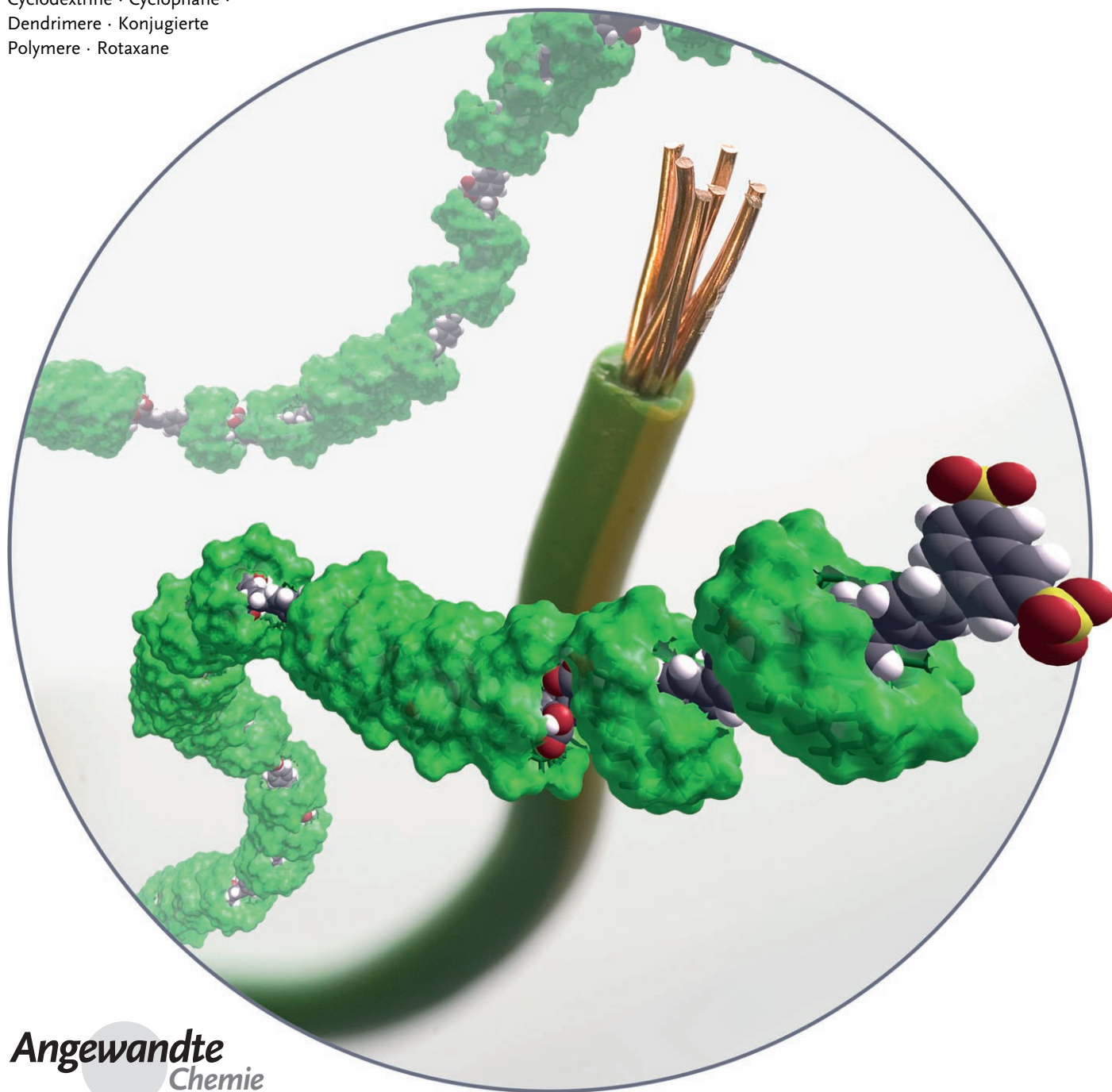


# Isolierte molekulare Drähte

*Michael J. Frampton und Harry L. Anderson\**

**Stichwörter:**

Cyclodextrine · Cyclophane ·  
Dendrimere · Konjugierte  
Polymere · Rotaxane



In den erstaunlich unterschiedlichen Strukturen, die bisher als „isolierte molekulare Drähte“ (insulated molecular wires, IMWs) beschrieben wurden, zeigt sich, wie vielfältig die Ansätze zur elektrisch-chemischen Isolierung auf molekularer Ebene sind. Gemeinsam verdeutlichen diese Systeme die Bedeutung von Einkapselungsstrategien bei der Entwicklung optoelektronischer Materialien und organischer Halbleiter. Dieser Aufsatz beleuchtet die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von IMWs. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollen zudem erklären, wie eine Isolierung die Leistungsmerkmale eines molekularen Drahtes verbessern kann. Wir konzentrieren uns auf drei IMW-Arten: Polyrotaxane, polymerumhüllte  $\pi$ -Systeme und dendronisierte Polymere. Die Eigenschaften dieser Systeme werden mit denjenigen von konjugierten Polymeren verglichen, die in mesoporöse Netzwerke und Zeolithe eingefädelt sind. Der Einschluss molekularer Drähte verstärkt so unterschiedliche Eigenschaften wie Lumineszenz, elektrische Transportgrößen und die chemische Beständigkeit, sodass Anwendungen in Elektrolumineszenzdisplays, Sensoren und der photochemischen Wasserstoffherzeugung denkbar werden.

## Aus dem Inhalt

|  |      |
|--|------|
| 1. Einleitung  | 1047 |
| 2. Rotaxan-, Polyrotaxan- und Pseudopolyrotaxan-IMWs | 1049 |
| 3. Polymerumhüllte IMWs                              | 1061 |
| 4. Dendronisierte konjugierte Polymere               | 1063 |
| 5. Funktionen und Anwendungen von IMWs               | 1068 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick                      | 1077 |

## 1. Einleitung

Zwei wichtige Entdeckungen haben das Forschungsgebiet der organischen Halbleiter geprägt: der Nachweis metallischer Leitfähigkeit bei dotiertem Polyacetylen durch Shirakawa, MacDiarmid, Heeger und Mitarbeiter im Jahr 1977<sup>[1]</sup> und die Beobachtung von Elektrolumineszenz in nicht dotierten konjugierten Polymeren durch Friend, Holmes und Mitarbeiter im Jahr 1990.<sup>[2]</sup> Die Suche nach „molekularen Drähten“ begann aber schon lange vor diesen Entdeckungen. In den 40er Jahren ging man davon aus, dass die  $\pi$ - $\pi^*$ -Energielücken konjugierter Polyene vom Typ  $\text{trans-H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$  mit zunehmender Kettenlänge  $n$  kontinuierlich kleiner würden. Für Polyacetylen ( $n = \infty$ ) sollte sich diese Lücke gänzlich schließen, sodass metallische Leitfähigkeit entlang des Polymerrückgrats resultiert hätte.<sup>[3]</sup> Diese irrierte Annahme wurde durch experimentelle Absorptionsspektren von Polyenen widerlegt,<sup>[4]</sup> und eine weiterentwickelte Molekülorbitaltheorie<sup>[5]</sup> führte zum Konzept der Peierls-Verzerrung (alternierende Bindungslängen in Polyacetylen).<sup>[6]</sup> Die Begeisterung für molekulare Drähte flammte in den 60er Jahren erneut auf, als die metallische Leitfähigkeit von Polyschwefelnitrid  $(\text{SN})_n$  nachgewiesen wurde<sup>[7]</sup> und Little Cyanin-substituierte Polyacetylene als mögliche Supraleiter ins Gespräch brachte.<sup>[8]</sup>

Heute haben konjugierte Polymere eine große kommerzielle Bedeutung für Anwendungen in Leuchtdioden,<sup>[2,9,10]</sup> Dünnschicht-Feldeffekttransistoren,<sup>[11]</sup> Photovoltaikzellen<sup>[12]</sup> und Sensoren.<sup>[13]</sup> Da eine hohe Ladungsbeweglichkeit entlang der einzelnen Polymerketten entscheidend für die meisten Anwendungen ist, nennt man solche Polymere „molekulare Drähte“,<sup>[14]</sup> obwohl sich ein einziges Molekül schwerlich wie ein makroskopischer Metalldraht verhalten kann.<sup>[15]</sup> Der Ausdruck „molekularer Draht“ wird bedeutungsgleich mit

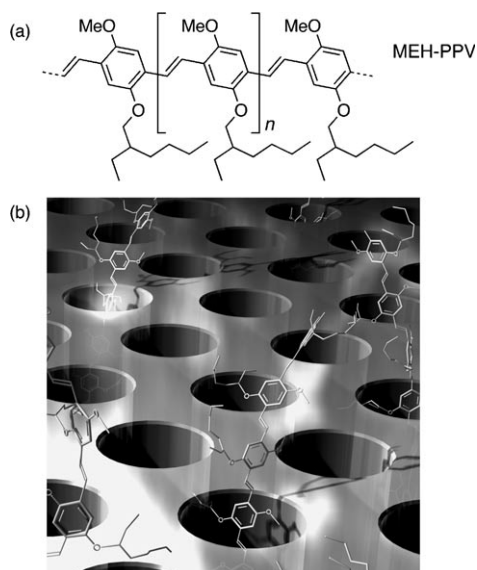
„konjugiertem Polymer“ oder „konjugiertem Oligomer“, wenn Systeme auf molekularer Ebene betrachtet werden. Eine makroskopische Probe eines konjugierten Polymers kann als Ansammlung solcher molekularer Drähte gesehen werden.

Wenn man konjugierte Polymere als molekulare Drähte betrachtet, dann ist es nur noch ein kleiner Schritt zu *isolierten* molekularen Drähten (insulated molecular wires, IMWs), in denen Nebensignale und Kurzschlüsse durch eine zylindrische Schutzhülle verhindert werden.<sup>[16]</sup> Weil Wechselwirkungen zwischen den Ketten das optische und elektronische Verhalten konjugierter Polymere verändern, erscheint es sinnvoll, sie zu unterbinden. Die Einkapselung einzelner konjugierter Moleküle kann überdies drastischen Einfluss auf deren chemische Beständigkeit und Lumineszenzeffizienz nehmen. Die chemische Reaktivität – und die daraus folgende mangelhafte Beständigkeit unter Umgebungsbedingungen – schränkt die Anwendung organischer Halbleiter ein, und es ist die Suche nach Lösungen für dieses Problem, die die Erforschung von IMWs vorantreibt.

Für die weitreichende Bedeutung des Konzepts spricht, dass bereits vielerlei Strukturen als „isolierte“ oder „eingekapselte“ molekulare Drähte beschrieben worden sind. Unter den ersten Beispielen finden sich konjugierte Polymere in Zeolithen oder mesoporösen Wirtstrukturen, die durch Bein

[\*] Dr. M. J. Frampton, Prof. H. L. Anderson  
Department of Chemistry  
University of Oxford  
Chemistry Research Laboratory  
12 Mansfield Road, Oxford, OX1 3TA (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-285-002  
E-Mail: harry.anderson@chem.ox.ac.uk  
Homepage: <http://users.ox.ac.uk/~hlagroup/>

et al.<sup>[17–19]</sup> eingeführt und von anderen Arbeitsgruppen weiterentwickelt wurden.<sup>[20–25]</sup> Beispielsweise kann das konjugierte Polymer MEH-PPV in ein mesoporöses Siliciumoxid einfädeln, wie es Abbildung 1 veranschaulicht.<sup>[20]</sup> Die linearen



**Abbildung 1.** a) Struktur des konjugierten Polymers Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl] (MEH-PPV). b) MEH-PPV-Ketten fädeln in die Kanäle einer mesoporösen Siliciumoxidstruktur ein (schematisch). Mit einem Durchmesser von 22 Å sind die Poren gerade groß genug, um eine MEH-PPV-Kette aufzunehmen. (Wiedergabe aus Lit. [20]. Bild: Daniel Schwartz, D.I.S.C. Corporation.)

ren Kanäle von Silicat- und Alumosilicat-Netzwerken sind ideal geeignet, um Polymerketten zu isolieren. Das Polymer kann wahlweise im Inneren der Wirtstruktur synthetisiert oder nach der Polymerisation eingelagert werden.<sup>[21]</sup> Ein Hauptvorteil organischer gegenüber anorganischen Halbleitern besteht jedoch darin, dass sie in Lösung gehandhabt werden können – und genau dieser Vorteil geht durch den Einschluss eines Polymers in einen Festkörper verloren. Daher beschreibt dieser Aufsatz vorrangig IMWs, in denen der Draht als molekulare Einheit erhalten bleibt. Feste Zeolith- und Clathrat-IMWs wurden kürzlich in Übersichten beschrieben,<sup>[22]</sup> sodass sie hier lediglich als Vergleich für andersartige IMWs dienen. Eine weitere Klasse von Materiali-

en, die gelegentlich als IMWs bezeichnet werden, sind Säulenarchitekturen aus scheibenförmigen Molekülen. Diese Strukturen können eine hohe Ladungsbeweglichkeit entlang der Stapelachse aufweisen, obwohl sie kein kovalentes Rückgrat enthalten.<sup>[26]</sup> Wir widmen unsere Aufmerksamkeit hier drei Arten von IMWs mit kovalentem konjugiertem Rückgrat: 1) Polyrotaxane, in denen das konjugierte  $\pi$ -System in einer Anreihung von Makrocyclen eingefädelt ist; 2) Polymer-Polymer-Komplexe, in denen ein Polymerstrang den anderen umschlingt; 3) dendronisierte konjugierte Polymere, bei denen die isolierende Hülle kovalent mit dem Draht verknüpft ist. In den Abschnitten 2–4 werden die unterschiedlichen Synthesansätze für diese drei IWM-Arten dargestellt und ihre strukturelle Charakterisierung beschrieben; Abschnitt 5 analysiert dann die Auswirkungen der Isolierung auf die Eigenschaften der molekularen Drähte in den einzelnen Systemen.

Die Strukturaufklärung für supramolekulare Polymere wie konjugierte Polyrotaxane, Polymer-Polymer-Komplexe und dendronisierte Polymere stellt besondere Anforderungen. Zunächst drängen sich drei Fragen auf: 1) Ist das konjugierte Rückgrat wirklich kovalent verknüpft? 2) Wie vollständig sind Einfädeln, Umschlingen oder Dendronisierung? In welchem stöchiometrischen Verhältnis liegen „leitende“ und „isolierende“ Strukturteile vor? Und 3) Wie lang ist das konjugierte Rückgrat, und wie steht es um die Molekulargewichtsverteilung. Bei Polyrotaxanen sind auch die Endgruppen des Polymers zu berücksichtigen. Die Bestimmung des Molekulargewichts erweist sich für viele dieser Systeme als problematisch. Am häufigsten werden das zahlenmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  und das massenmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  durch GPC-Analyse mit Polystyrolstandard bestimmt. Für Polymere, die dem Polystyrol sehr unähnlich sind, liefert die Methode jedoch ungenaue Resultate: Für formtreue stabförmige Polymere erhält man gewöhnlich zu hohe Molekulargewichte,<sup>[27]</sup> wohingegen für kompakte Polymere wie Dendrimere zu niedrige Werte ermittelt werden.<sup>[28]</sup> Wir haben in diesem Aufsatz versucht, die Länge der Polymerketten als zahlenmittleren Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n$  auszudrücken, der einfach  $\bar{M}_n$  geteilt durch die Masse der Wiederholungseinheit entspricht. Oft sind die  $\bar{n}_n$ -Werte um mehr als den Faktor 2 ungenau, doch schon mithilfe dieser groben Schätzwerte für  $\bar{n}_n$  können wir es vermeiden, von einem hohen  $\bar{M}_n$ - oder  $\bar{M}_w$ -Wert vorschnell auf einen hohen Polymerisationsgrad zu schließen, da die Masse einer schweren Wiederholungseinheit herausgemittelt ist.



Michael Frampton studierte an der Universität Oxford und promovierte dort unter der Anleitung von Dr. Paul Burn über elektrolumineszierende Dendrimere (2002). Anschließend arbeitete er bei Cambridge Display Technology Ltd. (und zuvor schon bei Opsys Ltd.) an der Entwicklung von elektrolumineszierenden organischen Materialien. Zurzeit befasst er sich als Postdoktorand mit der Synthese isolierter molekularer Drähte für optoelektronische Anwendungen.

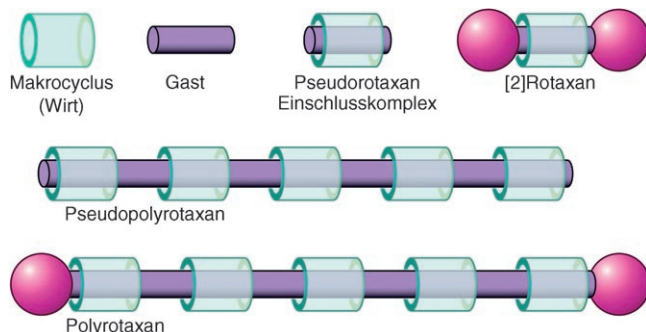


Harry Anderson promovierte an der Universität Cambridge in der Arbeitsgruppe von Prof. Jeremy Sanders. Nach einem Postdoktorat bei Prof. François Diederich an der ETH Zürich wurde er 1994 Lecturer in Oxford. Er entwirft und synthetisiert molekulare und supramolekulare Materialien für optoelektronische Anwendungen. Im Vordergrund stehen dabei konjugierte Porphyrin-Oligomere und Rotaxan-Architekturen. Im Jahr 2001 wurde er von der Royal Society of Chemistry mit der Corday-Morgan-Medaille ausgezeichnet.



## 2. Rotaxan-, Polyrotaxan- und Pseudopolyrotaxan-IMWs

Eine Isolierungsstrategie sieht vor, den molekularen Draht durch eine Anreihung isolierender Makrocyclen zu fädeln; das Ergebnis ist ein Pseudopolyrotaxan oder ein Polyrotaxan (Abbildung 2). Viele makrocyclische Rezeptoren



**Abbildung 2.** Eine Einführung in die Terminologie von Polyrotaxanen. Das abgebildete Polyrotaxan ist ein [6]Rotaxan.

bilden Einschlusskomplexe mit stabförmigen Gastmolekülen; sind diese lang genug, dass sie an beiden Enden aus dem Makrocyclus herausragen, so spricht man von einem Pseudorotaxan. Werden große Substituenten an beiden Enden angebracht, kann das hantelförmige Gastmolekül den Makrocyclus nicht abstreifen (Rotaxanstruktur). Wenn das Gastmolekül durch mehrere Makrocyclen fädelte, so erhält man ein Pseudopolyrotaxan oder Polyrotaxan.<sup>[29]</sup>

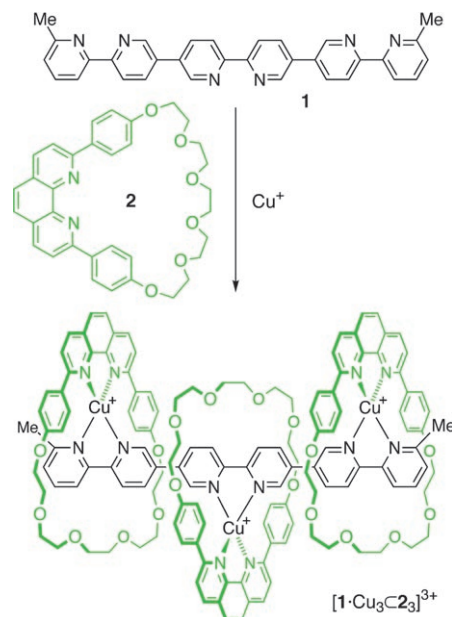
Modelluntersuchungen an monodispersen konjugierten Oligomeren können wichtige Hinweise auf das Verhalten der entsprechenden Polymere liefern. Die kurzen Oligomere haben den großen Vorteil, dass sie viel besser gereinigt und charakterisiert werden können. Der Verlauf ihrer Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge kann dann auf das Verhalten langer Polymere extrapoliert werden.<sup>[30]</sup> Dieser „Oligomeransatz“ bietet sich besonders für konjugierte Polyrotaxane an, weil derartige komplexe Architekturen schwer charakterisierbar sind. In den folgenden Abschnitten beschreiben wir daher nicht nur Polyrotaxane, sondern auch [2]Rotaxane und [3]Rotaxane mit einem konjugierten Kern, der beispielsweise aus einem eingeschlossenen Farbstoff bestehen kann.<sup>[31]</sup>

### 2.1. Cyclophansysteme

#### 2.1.1. Einfädeln mithilfe von Metallionen

Die erste Frage bei einer Rotaxansynthese lautet stets, wie man ein Molekül dazu bringt, durch ein anderes zu fädeln. Dasselbe gilt für die Synthese von Catenanen, bei der ein lineares Molekül zunächst eingefädelt und anschließend cyclisiert wird. Auf diesem Gebiet erzielten Sauvage et al. 1983 einen entscheidenden Fortschritt, als es ihnen gelang, ein Metallkation als steuerndes Templat für den Einfädelungsprozess zu nutzen.<sup>[29a,32]</sup> Lehn und Mitarbeiter verwendeten diese Strategie in der Synthese des zahnstangenförmigen

[4]Pseudorotaxans  $[1 \cdot \text{Cu}_3 \cdot 2]^{3+}$  (Schema 1).<sup>[33]</sup> Es ist nicht möglich, dass zwei Moleküle des Makrocyclen **2** gemeinsam in einem Komplex  $[2 \cdot \text{Cu}]^+$  an ein Kupfer(I)-Zentrum koordinieren, sodass bei Zusatz einer äquimolaren Kupfermenge

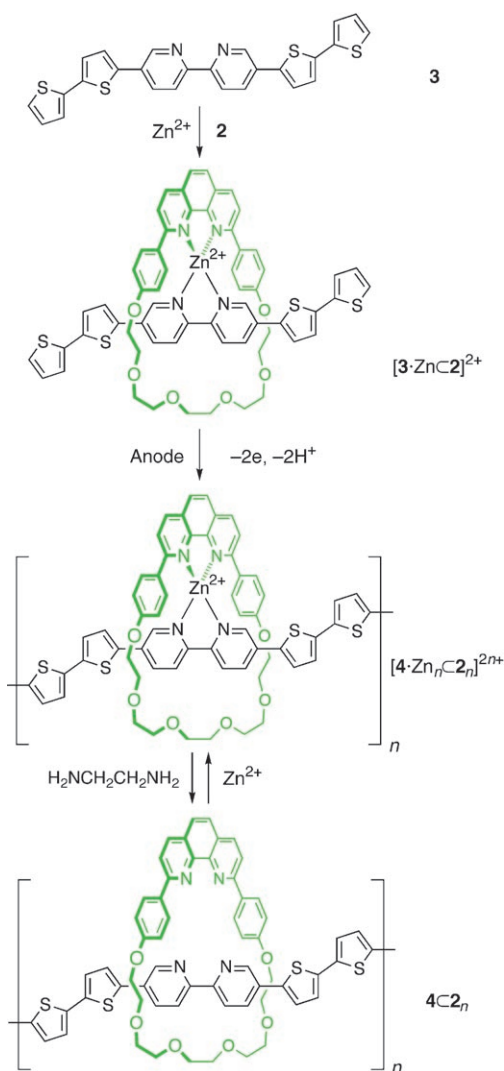


**Schema 1.** Durch Metallionen gesteuerte Bildung eines [4]Pseudorotaxans.<sup>[33]</sup>

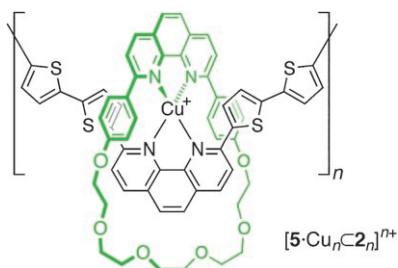
der eingefädelt Komplex entstehen muss, um alle Koordinationsstellen abzusättigen. Die Struktur von  $[1 \cdot \text{Cu}_3 \cdot 2]^{3+}$  wurde NMR-spektroskopisch und durch Vergleich mit verwandten Verbindungen abgesichert, die röntgenkristallographisch untersucht worden waren, darunter auch ein kürzeres [4]Pseudorotaxan mit Pyridazin-Metallbindungsstellen.<sup>[33]</sup>

Swager und Mitarbeiter wendeten diese Strategie an, um konjugierte Pseudopolyrotaxane durch Elektropolymerisation von Monomeren mit Thiophen-Endgruppen zu erhalten; hier dienten Kupfer(I)- und Zink(II)-Ionen als Template (Schema 2).<sup>[34,35]</sup> Das Polymer  $[4 \cdot \text{Zn}_n \cdot 2_n]^{2n+}$  scheidet sich als unlöslicher Film auf der Anode ab, es kann aber mit Diaminoethan zum konjugierten Pseudopolyrotaxan  $4 \cdot 2_n$  demetalliert werden, das  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  reversibel bindet. Dabei ändert sich seine Leitfähigkeit, was für Anwendungen in Sensoren genutzt werden könnte (siehe Abschnitt 5.7). Im vorliegenden Fall verhindert die Unlöslichkeit des Polymers, dass der Makrocyclus abgestreift wird. Die Metallbindung ist auf den Pseudopolyrotaxan-Zustand beschränkt, das nicht aufgefädelt Polymer **4** zeigt kein vergleichbares Verhalten.

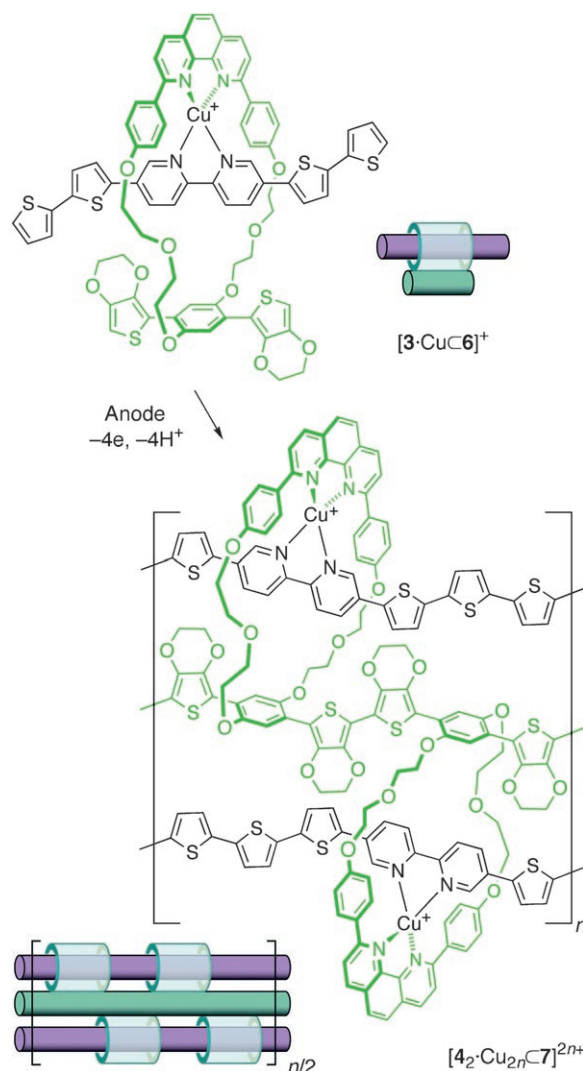
Ähnliche Pseudopolyrotaxane wurden von Sauvage und Mitarbeitern untersucht. Im Fall von  $[5 \cdot \text{Cu}_n \cdot 2_n]^{n+}$  kann  $\text{Cu}^+$  nur dann wieder eingelagert werden, wenn  $\text{Li}^+$  beim Entfernen des Kupfer(I)-Templats zugegeben wird, sodass  $[5 \cdot \text{Li}_n \cdot 2_n]^{n+}$  entsteht. Dagegen scheinen sich die Koordinationsstellen im metallfreien Polymer  $5 \cdot 2_n$  irreversibel zu verändern.<sup>[36]</sup> In einem anderen Beispiel steuerte eine Substitution des Phenanthrolinliganden die Reversibilität der Metallierung.<sup>[37]</sup>



**Schema 2.** Durch Metallionen gesteuerte Synthese eines Pseudopolyrotaxans.<sup>[34]</sup>



Die durch Metallionen gesteuerte Selbstorganisation führte auch zu einem leitfähigen dreisträngigen Leiterpolymer (Schema 3).<sup>[38]</sup> Die oxidative Elektropolymerisation von  $[\text{3} \cdot \text{CuC6}]^+$  verlief in zwei Stufen: Zunächst wurde der Makrocyclus **6** mit kurzen elektronenreichen 3,4-(Ethylenedioxy)thiophen(EDOT)-Endgruppen durch zyklische Änderung des Potentials zwischen  $-0.5$  und  $+0.55$  V (gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) zu Strängen von **7** polymerisiert. Bei höheren Potentialen polymerisierte dann die längere eingefädelt



**Schema 3.** Synthese eines leitfähigen dreisträngigen Leiterpolymers. Die anodische Elektropolymerisation verläuft in zwei Stufen: Erst wird die elektronenreiche mittlere Kette **7** aufgebaut, dann folgen die beiden äußeren Stränge **4**.<sup>[38]</sup>

nente **3** zu Strängen von **4**, und das Leiterpolymer  $[\text{4}_2 \cdot \text{Cu}_{2n}\text{C}_7]^{2n+}$  wurde erhalten. Diese Synthese gelingt auch mit Zink(II) als Templat. Jeder Polymerisationsschritt wurde elektrochemisch verfolgt, doch da das Produkt gänzlich unlöslich und amorph ist, war nicht zu ermitteln, inwieweit die idealisierte dreisträngige Struktur tatsächlich eingenommen wird.

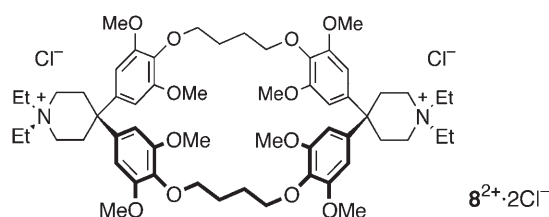
Metallpseudopolyrotaxane können erstaunlich hohe Leitfähigkeiten zeigen, wenn das Redoxpotential des Metallions mit dem Oxidationspotential des  $\pi$ -Systems abgestimmt wird, sodass sie für Anwendungen in chemischen Widerstandssensoren infrage kommen (Abschnitt 5.7).<sup>[39]</sup>

### 2.1.2. Hydrophobe Cyclophane

Die Koordination an Metallionen bietet die Möglichkeit einer präzise gesteuerten IMW-Synthese, doch sie hat den Nachteil, dass Metallbindungsstellen in den Draht und die

Isolierhülle eingebaut werden müssen. Die hydrophobe Wechselwirkung bietet eine Alternative zur Steuerung des Einfädelungsprozesses, bei der auf spezifische Bindungsstellen verzichtet werden kann, da die meisten konjugierten Moleküle ohnehin hydrophob sind. Zu diesem Zweck muss ein System entwickelt werden, das hinreichend wasserlöslich ist und das die Kontrolle dieser inhärent weniger selektiven – und damit schlechter vorhersagbaren – Form der molekularen Erkennung ermöglicht. Viele wasserlösliche Makrocyclen mit hydrophobem Inneren, beispielsweise Cyclophane<sup>[40]</sup> und Cyclodextrine (siehe Abschnitt 2.2), binden Kohlenwasserstoffe mit passender Form in wässriger Lösung.

Unter den synthetischen wasserlöslichen Makrocyclen sind die von Diederich und Mitarbeitern entwickelten Cyclophane am besten untersucht worden; als Beispiel für diese Verbindungen mit einer hydrophoben Kammer mit vier Areneinheiten als Wänden soll  $8^{2+} \cdot 2Cl^-$  dienen.<sup>[40]</sup> Durch die



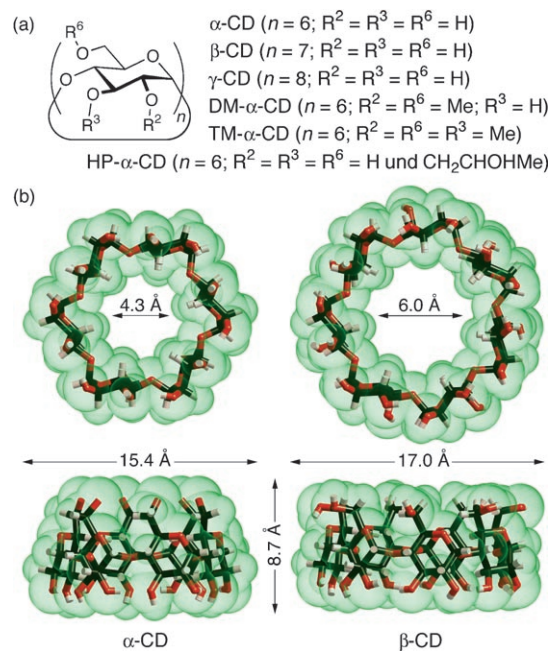
quartären Ammoniumgruppen sind diese Chloridsalze wasserlöslich, während ihr Inneres hydrophob bleibt. Das Cyclophan  $8^{2+}$  bildet in wässriger Lösung Einschlusskomplexe mit vielen *para*-disubstituierten Arenen: Beispielsweise erhielt unsere Arbeitsgruppe einen 1:1-Komplex mit dem Alkin  $9^{2+}$  (Schema 4); die Assoziationskonstante betrug  $4 \times 10^4 M^{-1}$ , obwohl beide Spezies Dikationen waren. Eine Glaser-Kupplung in Wasser überführte diesen Komplex  $[9 \subset 8]^{4+}$  hauptsächlich in das [3]Rotaxan  $[10 \subset 8]^{8+}$  mit einem langen konjugierten System als Achse; weitere Produkte waren das [2]Rotaxan  $[10 \subset 8]^{6+}$  und das Hantelmolekül  $10^{4+}$ .<sup>[41]</sup> Eine neutrale Variante des [3]Rotaxans  $[10 \subset 8]^{8+}$  mit sulfonierten Stopperrn wurde ebenfalls synthetisiert (Abschnitt 5.5).<sup>[42]</sup> In dieser Studie wurden erstmals Rotaxane mit langer  $\pi$ -konjugierter Achse erhalten, die Methode ergab jedoch keine längeren Poly(phenylenbutadiinyl)-Polyrotaxane durch Polymerisation von 1,4-Diethinylbenzol in Gegenwart von Cyclophan  $8^{2+}$  und Stopper  $9^{2+}$ , weil die konjugierten Oligo-

mer-Zwischenstufen aggregierten und ausfielen.<sup>[41]</sup> Ein ähnliches Prinzip unterliegt der erfolgreichen Polymerisation von 1,4-Diethinylbenzol in einer Wirtstruktur aus dem mesopörosen Siliciumdioxid MCM41, dessen Kanäle mit einem Kupfer(II)-Komplex als Katalysator für die Glaser-Kupplung funktionalisiert sind.<sup>[25]</sup>

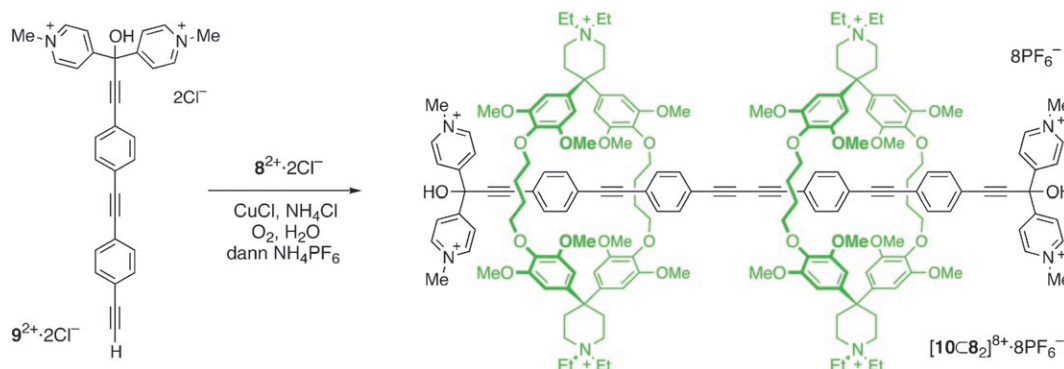
## 2.2 Cyclodextrin-IMWs

### 2.2.1. Einführung – Strukturen mit Cyclodextrinhülle

Cyclodextrine sind natürlich vorkommende molekulare Röhren (Abbildung 3).<sup>[43]</sup> Die wichtigsten Vertreter sind  $\alpha$ -



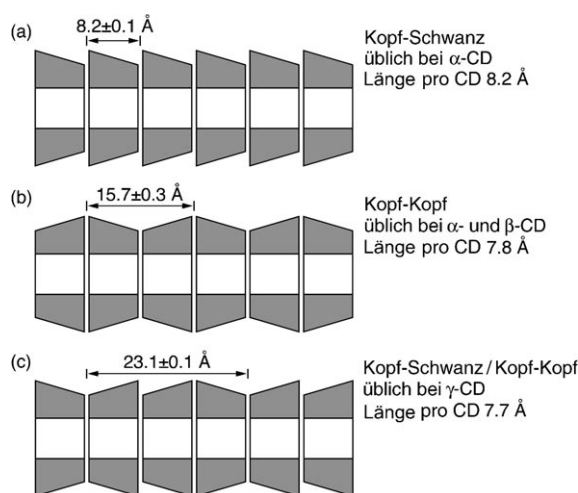
**Abbildung 3.** a) Strukturen von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrin sowie einigen wichtigen Derivaten. b) Die kristallographisch ermittelten Konformationen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin<sup>[44,45]</sup> veranschaulichen die Van-der-Waals-Oberflächen. In den Aufsichten (oben) befindet sich der weitere 2,3-Rand im Vordergrund, in den Seitenansichten (unten) weist der engere 6-Rand nach oben. Die inneren und äußeren Durchmesser wurden mit dem H5- bzw. H2-Polygon berechnet; die Länge des Hohlraums (8.7 Å) wurde aus dem mittleren Abstand der O6-Atome von der Ausgleichsebene des O3-Polygons bestimmt.



**Schema 4.** Synthese eines konjugierten [3]Rotaxans durch Glaser-Kupplung in Wasser.<sup>[41]</sup>



und  $\beta$ -Cyclodextrin mit sechs bzw. sieben  $\alpha$ -1,4-verknüpften Glucopyranose-Einheiten und inneren Van-der-Waals-Durchmessern von 4.3 bzw. 6.0 Å (für das H5-Polygon).<sup>[44,45]</sup> Auch größere Cyclodextrine sind erhältlich, etwa  $\gamma$ -CD mit acht Glucose-Einheiten (innerer Van-der-Waals-Durchmesser von 7.4 Å für das H5-Polygon).<sup>[46]</sup> Die Länge von Röhrenrand zu Röhrenrand beträgt ungefähr 8.7 Å, doch diese Größe hängt von der Konformation ab, und Cyclodextrine lagern sich im Festkörper oft kompakter zusammen, indem sie wasserstoffverbrückte Kanalstrukturen<sup>[47]</sup> mit Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Anordnung einnehmen (Abbildung 4).<sup>[48]</sup> Anhand der Kristallstrukturen dieser wasserstoffverbrückten Kanäle lässt sich die maximal mögliche Packungsdichte der Cyclodextrine in einem Polyrotaxan abschätzen. Die Länge einer Cyclodextrin-Einheit in Kanälen mit Kopf-Schwanz-, Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-/Kopf-Kopf-Anordnung beträgt 8.2, 7.8 bzw. 7.7 Å.



**Abbildung 4.** Cyclodextrine bilden im Festkörper drei Arten wasserstoffverbrückter Kanalstrukturen. Die gezeigten Wiederholungsabstände (Mittelwerte aus vielen Kristallstrukturen der Cambridge Crystallographic Database)<sup>[48]</sup> ermöglichen Rückschlüsse auf die maximale Zahl an Cyclodextrinmolekülen, die auf ein Polymer bestimmter Länge aufgefädelt sein können.

Native Cyclodextrine lösen sich in Wasser und in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMF oder Pyridin. Zu den gängigen Cyclodextrinderivaten zählen die 2,3,6-Tri-*O*-methylcyclodextrine (TM- $\alpha/\beta$ -CD) und 2,6-Di-*O*-methylcyclodextrine (DM- $\alpha/\beta$ -CD).<sup>[49]</sup> Diese methylierten Cyclodextrine lösen sich in den meisten Solventien, von Hexan bis hin zu Wasser. Die 2-Hydroxypropylcyclodextrine (HP- $\alpha/\beta$ -CD) finden wegen ihrer ausgeprägten Wasserlöslichkeit verbreitet Anwendung, obwohl es sich um komplexe Mischungen mit durchschnittlich ca. 0.6 Substituenten pro Glucose-Einheit handelt.

Cyclodextrine bilden in wässriger Lösung und im Festkörper Einschlusskomplexe mit einer Vielzahl organischer Gastspezies.<sup>[50]</sup> In Lösung werden diese Komplexe vor allem durch hydrophobe Wechselwirkungen stabilisiert, weshalb sie in organischen Lösungsmitteln meist dissoziieren. Die ersten umfassenden Untersuchungen zu Pseudopolyrotaxanen, in

denen Polymere durch Cyclodextrine gefädelt sind, wurden unabhängig von Harada und Kamachi<sup>[51]</sup> sowie Wenz und Keller vorgelegt.<sup>[52]</sup> Diese Forschungen bildeten die Grundlage für die Synthese molekularer Drähte mit Cyclodextrinhüllen.<sup>[53]</sup> Heute gelten sie als Urbilder zweier Pseudopolyrotaxan-Klassen.

Harada und Kamachi erhielten ein Pseudopolyrotaxan in Form eines kristallinen Niederschlags, als sie eine wässrige Lösung von  $\alpha$ -CD mit Polyethylenglycol (PEG) versetzten. Diese PEG- $\alpha$ -CD-Komplexe sind so gut wie nicht wasserlöslich, sie lösen sich jedoch unter Zersetzung in DMSO oder DMF. Auf zwei Ethylenglycol-Einheiten kommt jeweils ungefähr ein  $\alpha$ -CD-Molekül – die Cyclodextrine sind also entlang der PEG-Kette dicht zu wasserstoffverbrückten Kanälen gepackt. Ein Vergleich der Röntgenpulverbeugungsmuster dieses Materials mit denjenigen anderer  $\alpha$ -CD-Einschlusskomplexe sprach für eine Kopf-Kopf-Anordnung der Cyclodextrine. Nimmt das PEG eine vollständig gestreckte all-*anti*-Konformation ein, dann ist jede -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Wiederholungseinheit (3.50 ± 0.05) Å lang.<sup>[54]</sup> Daraus ergibt sich eine Kanallänge pro Cyclodextrin von (7.8 ± 0.1) Å (Abbildung 4b), sodass theoretisch 0.45 CD-Moleküle auf eine Wiederholungseinheit kommen.

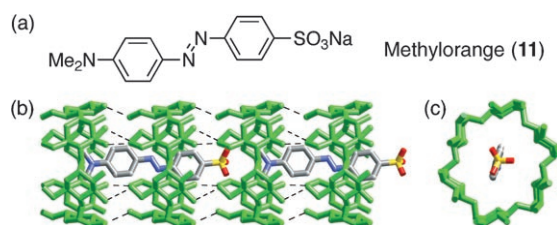
Wenz und Keller betrachteten das Auffädeln von Cyclodextrinen auf kationische Polyelektrolyte.<sup>[52]</sup> Die Ammoniumgruppen verlangsamten den Auffädelprozess, und bei Raumtemperatur kann es Wochen oder gar Jahre dauern, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt. Außerdem verhindern sie, dass sich die Cyclodextrine dicht entlang der Kette anordnen, sodass von einer zufälligen relativen Orientierung der benachbarten Cyclodextrin-Einheiten auszugehen ist. Vergleicht man dieses System mit PEG- $\alpha$ -CD, so scheint der wichtigste Unterschied darin zu bestehen, dass die kationischen Pseudopolyrotaxane wasserlöslich sind. Dies ist wohl einerseits auf das Vorliegen der Ladung zurückzuführen, andererseits auf die höhere Flexibilität durch das Fehlen einer starren wasserstoffverbrückten Kanalstruktur.

Viele Cyclodextrin-Rotaxane und -Polyrotaxane sind bekannt. Da einige aktuelle Übersichten zu diesem Forschungsgebiet vorliegen,<sup>[55]</sup> beschränken wir uns hier auf die Analyse der für IMWs bedeutsamen Verbindungen.

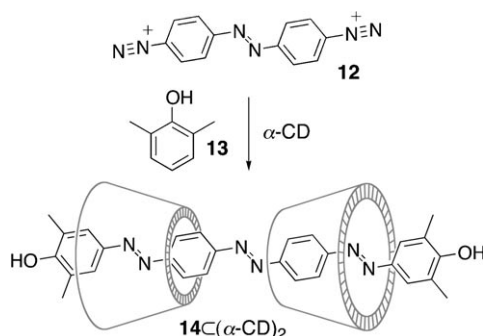
## 2.2.2. Azofarbstoff-Rotaxane

Viele Azofarbstoffe bilden Komplexe mit Cyclodextrinen. Diese Einschlusskomplexe wurden zuerst von Cramer und Mitarbeitern untersucht, die 1967 den Komplex von Methylorange (**11**) mit  $\alpha$ -Cyclodextrin in Wasser beschrieben.<sup>[56]</sup> Dieser 1:1-Komplex liegt zwar in Lösung vor (Stabilitätskonstante von  $1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ), das Material kristallisiert jedoch als 1:2-Komplex **11**·( $\alpha$ -CD)<sub>2</sub>, in dem die Chromophore mit Kopf-Schwanz-Anordnung in Röhren aus wasserstoffverbrückten Cyclodextrinen mit Kopf-Schwanz-Ausrichtung eingelagert sind (Abbildung 5).<sup>[57]</sup> Diese Kanalstruktur deutet an, dass auch lange IMWs erhältlich sein sollten.

Azofarbstoffe werden gewöhnlich durch Azokupplung hergestellt. Diese Reaktion läuft in Wasser ab, sodass hydrophobe Wechselwirkungen genutzt werden können, um Azofarbstoff-Rotaxane gezielt zu erzeugen. Schema 5 zeigt



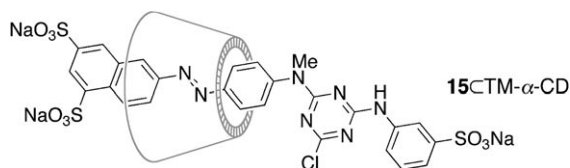
**Abbildung 5.** a) Struktur von Methylorange. b, c) Zwei orthogonale Ansichten des Methylorange-( $\alpha$ -CD)-Komplexes **11C**( $\alpha$ -CD)<sub>2</sub> im Festkörper.<sup>[57]</sup> Die Cyclodextrine bilden durchgehende wasserstoffverbrückte Röhren mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Gestrichelte Linien deuten O6-O3-Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten  $\alpha$ -CD-Ringen an. Der Wiederholungsabstand von  $\alpha$ -CD entlang der Kanalachse beträgt 8.30 Å (siehe Abbildung 4 a).



**Schema 5.** Rotaxansynthese durch Azokupplung (in wässriger Lösung bei pH 9).<sup>[58]</sup>  $\alpha$ -CD ist als Kegelstumpf dargestellt, der sich zum 6-Rand hin verjüngt.

dies für das Bisdiazoniumsalz **12**.<sup>[58]</sup> Mit dem Phenolstopper **13** erhält man das [3]Rotaxan **14C**( $\alpha$ -CD)<sub>2</sub> als Hauptprodukt. Auch bei der Kupplung von **12** und **13** in Gegenwart eines Äquivalents  $\alpha$ -CD wird mehr [3]Rotaxan **14C**( $\alpha$ -CD)<sub>2</sub> gebildet als [2]Rotaxan **14C** $\alpha$ -CD, was auf günstige Wasserstoffbrücken zwischen den beiden aufgefädelten Cyclodextrinmolekülen schließen lässt. Einer NMR-spektroskopischen Analyse zufolge entsteht ausschließlich das Stereoisomer des [3]Rotaxans, in dem die primären OH-Gruppen des 6-Randes zur Mitte weisen (NOEs zwischen den Methylprotonen und H3 des Cyclodextrins).

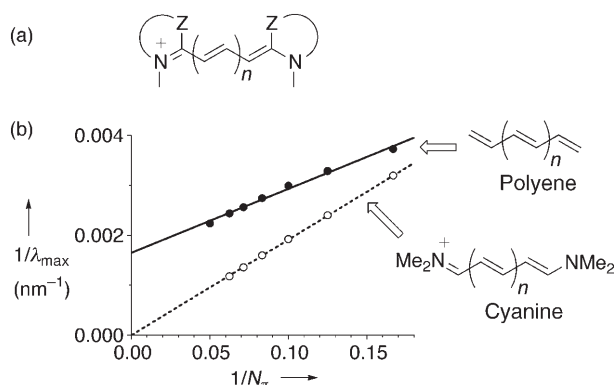
Die Azokupplung ist ein bequemer Syntheseweg für Azofarbstoff-Rotaxane, im Inneren eines Cyclodextrins scheint jedoch nicht genug Platz für diese Reaktion zu sein. Daher dürften auf diese Weise nur Rotaxane zugänglich sein, in denen zumindest eine Azogruppe nicht umschlossen und somit von außen zugänglich ist. Wir erhielten Azofarbstoff-Rotaxane wie **15C**TM- $\alpha$ -CD,<sup>[59]</sup> deren Azochromophor permanent im Inneren eines Cyclodextrins eingeschlossen ist, mithilfe von Chlortriazin. Dadurch wurden die chemische und photochemische Beständigkeit deutlich erhöht (Ab-



schnitt 5.1). Weitere Azofarbstoff-Rotaxane wurden durch Pyridinalkylierung<sup>[60]</sup> und Suzuki-Kupplung erhalten.<sup>[61]</sup>

### 2.2.3. Cyanin-Rotaxane

In Cyaninfarbstoffen ist ein Amin-Elektronendonator mit einem Iminium-Elektronenacceptor über eine  $\pi$ -konjugierte Polymethinbrücke verbunden. Zu ihren Anwendungsgebieten zählen Fluoreszenzsonden, Nah-IR-Farbstoffe und nichtlinear-optische Materialien.<sup>[64]</sup> Die Chromophore waren entscheidend an der Entwicklung der Theorie zu molekularen Drähten und zur elektronischen Konjugation beteiligt, weil sich die Absorption in ihren Spektren mit wachsendem  $\pi$ -System zu höheren Wellenlängen verschiebt, wie man es vereinfachend für ein „Elektron in einem eindimensionalen Kasten“ erwartet (Abbildung 6). Die starke Verkleinerung



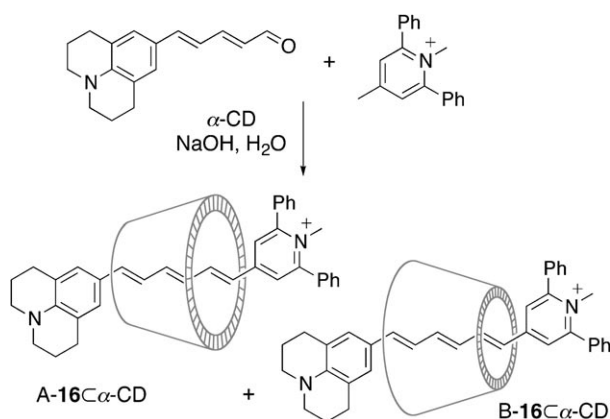
**Abbildung 6.** a) Allgemeine Struktur eines Cyaninfarbstoffs. b) Auftragung von  $1/\lambda_{\max}$  für die Absorptionsbande mit der höchsten Wellenlänge gegen  $1/N_{\pi}$ , den Kehrwert der  $\pi$ -Elektronenzahl einfacher Polyene und Cyanine. (Daten für die Polyene in Isooctan<sup>[62]</sup> und für die Perchloratsalze der Cyanine in Dichlormethan.<sup>[63]</sup>)

der  $S_0$ - $S_1$ -Lücke bei zunehmender Kettenlänge spricht für eine effiziente  $\pi$ -Überlappung und gegen alternierende Bindungslängen. Jedoch wurde für längere Cyaninfarbstoffe auch die erwartete Peierls-Verzerrung beobachtet,<sup>[65]</sup> die der Verkleinerung der  $S_0$ - $S_1$ -Lücke durch schlichtes Verlängern des  $\pi$ -Systems eine Grenze setzt. Längere Cyanine werden bei Umgebungsbedingungen immer unbeständiger gegen Reaktionen ihrer Polymethinbrücke, sodass es ratsam erscheint, diesen verwundbaren Strukturteil in einem Rotaxan vor äußeren Einflüssen zu schützen. Uns gelang die Synthese von Cyanin-Rotaxanen durch Knoevenagel-Reaktionen in wässrigem Medium.<sup>[66,67]</sup> Bei der Reaktion in Schema 6 entstehen die beiden [2]Rotaxan-Stereoisomere A-**16C** $\alpha$ -CD und B-**16C** $\alpha$ -CD, die anschließend chromatographisch getrennt werden konnten. Die chemische Beständigkeit des Cyaninfarbstoffs ist in diesen Rotaxanen deutlich erhöht (Abschnitt 5.1).

### 2.2.4. Biphenyl- und Stilben-Rotaxane und -Polyrotaxane

Die Suzuki-Kupplung wird häufig zur Synthese konjugierter Polymere eingesetzt. Die palladiumkatalysierte Kupplung einer Boronsäure  $R^1B(OH)_2$  mit einer organischen

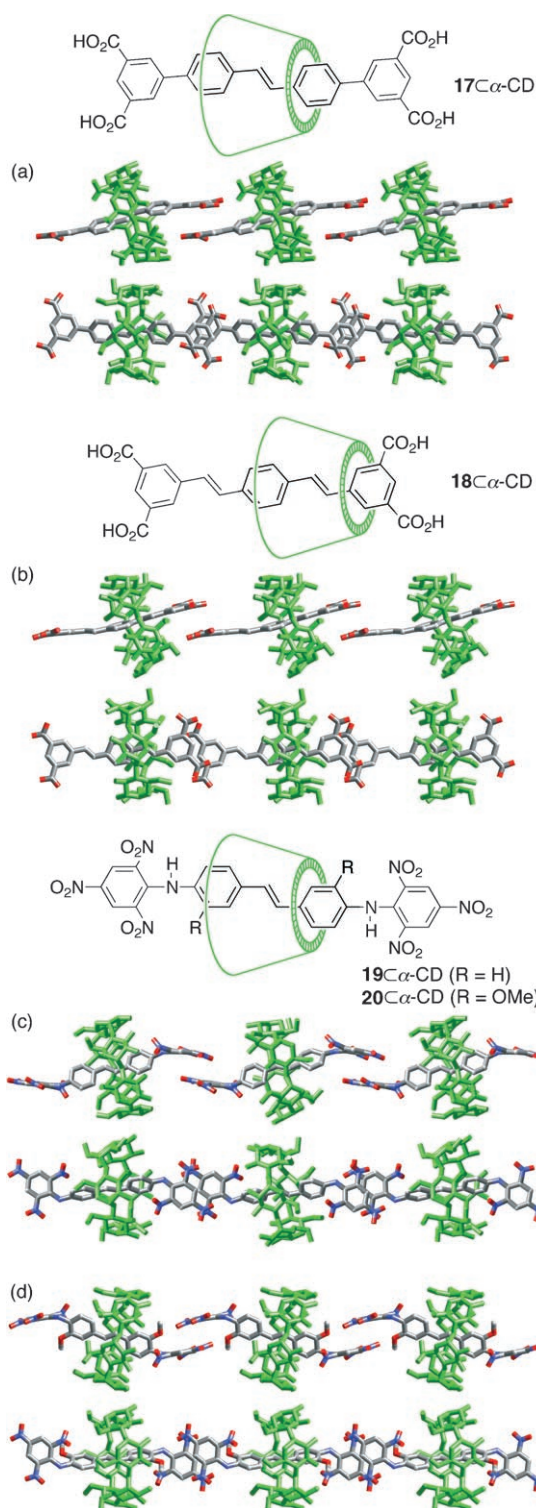
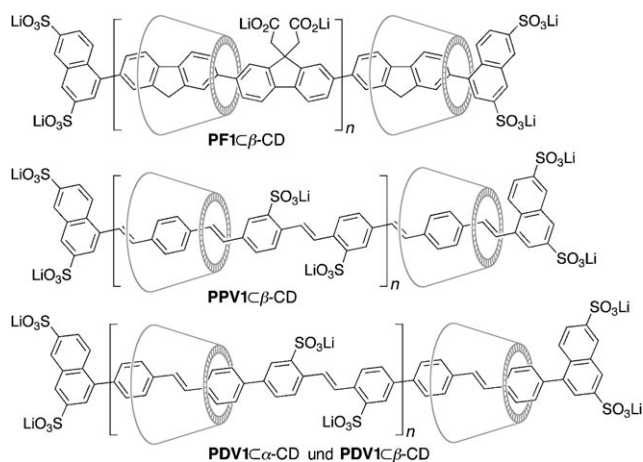




**Scheme 6.** Synthese einer trennbaren Mischung aus zwei Stereoisomeren eines Cyanin-Rotaxans.<sup>[66, 67]</sup>

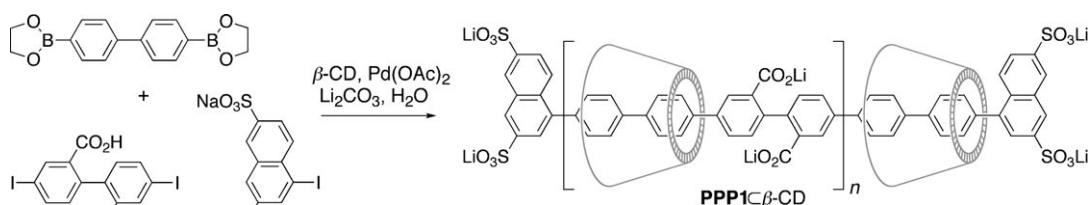
Halogenverbindung  $R^2X$  führt zu Biphenyl- oder Stilben-derivaten  $R^1-R^2$  ( $R^1$  und  $R^2$  sind dabei Aryl- oder Vinylgruppen).<sup>[68]</sup> Da die Reaktion gut in Wasser ausgeführt werden kann, haben wir sie zur Synthese von [2]Rotaxanen wie **17** $\alpha$ -CD und **18** $\alpha$ -CD herangezogen (Abbildung 7).<sup>[69, 70]</sup> Die Festkörperstrukturen dieser [2]Rotaxane wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Ein Vergleich mit den Strukturen der einzigen weiteren kristallographisch charakterisierten Cyclodextrin-Rotaxane, **19** $\alpha$ -CD und **20** $\alpha$ -CD,<sup>[71, 72]</sup> zeigt, dass die  $\alpha$ -Cyclodextrine in allen vier Verbindungen eine Stilbeneinheit umschließen, ohne aber die Konformation des Stilben- $\pi$ -Systems erkennbar zu beeinflussen. In allen vier Strukturen bauen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Enden der hantelförmigen Einheiten ausgedehnte Stränge auf (Abbildung 7), was in Materialien aus längeren Polyrotaxan-IMWs einen Ladungstransport über größere Strecken ermöglichen könnte (Abschnitte 5.6 und 5.7).

Mithilfe von Suzuki-Kupplungen haben wir auch konjugierte Polyrotaxane synthetisiert. Ausgehend von einer Diborsäure und einem wasserlöslichen Diiodid sowie einer geringen Menge eines sperrigen Monoiodids als Stopper erhielten wir beispielsweise das aufgefädelt Poly(*para*-phenylen) **PPV1** $\beta$ -CD (Schema 7).<sup>[73]</sup> Dieselbe Methode lieferte Polyfluoren- (**PF1** $\beta$ -CD), Poly(4,4'-diphenylvinyl)-



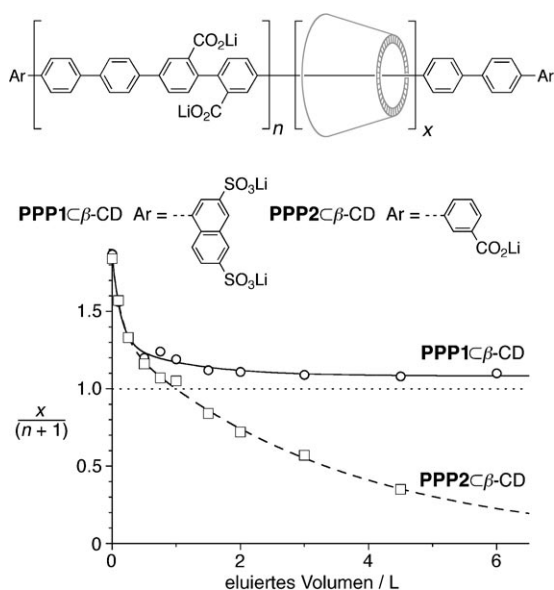
**Abbildung 7.** Ausgedehnte  $\pi$ -Stapel von [2]Rotaxan-Molekülen in den Kristallstrukturen von **17** $\alpha$ -CD (a),<sup>[69]</sup> **18** $\alpha$ -CD (b),<sup>[70]</sup> **19** $\alpha$ -CD (c) und **20** $\alpha$ -CD (d)<sup>[71]</sup> in zwei orthogonalen Ansichten.

(**PDV1** $\alpha$ -CD und **PDV1** $\beta$ -CD) sowie Poly(phenylvinyl)-Polyrotaxane (**PPV1** $\alpha$ -CD und **PPV1** $\beta$ -CD).<sup>[70, 73]</sup> Diese Strukturen sind ebenso wie die Wenz-Keller-Pseudopolyrotaxane<sup>[52]</sup> in Wasser und DMSO gut löslich. Die Cyclodextrine sind durch polare ionische Gruppen getrennt,



**Schema 7.** Synthese eines Poly(*para*-phenylen)-Polyrotaxans.<sup>[73]</sup>

sodass sie entlang der Kette vermutlich keine Wechselwirkungen miteinander eingehen und ungeordnet vorliegen. Auf der Grundlage einer  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Analyse dieser Polyrotaxane konnten wir bestimmen, wie viele Cyclodextrine aufgefädelt sind (Abbildung 8). Ein Maß hierfür

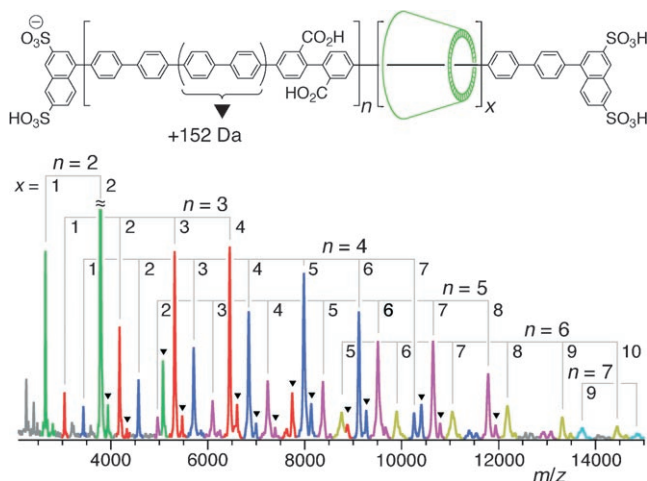


**Abbildung 8.** Dialyse des Polyrotaxans **PPP1** $\beta$ -CD und des Pseudopolyrotaxans **PPP2** $\beta$ -CD (jeweils  $\bar{n}_n = 10$ ) durch eine 5-kDa-NMWC-Membran. Das durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale erhaltene Aufgefädelungsverhältnis  $\bar{y}_{\text{NMR}} = x/(n+1)$  ist gegen das Volumen an Wasser aufgetragen, mit dem eluiert wurde.<sup>[73]</sup>

ist das Aufgefädelungsverhältnis  $y = x/(n+1)$ . In manchen Fällen ist es auch möglich, die Intensitäten für die Signale der Stopper-Protonen zu messen und so den Polymerisationsgrad zu ermitteln. Ein Überschuss an Cyclodextrin und niedermolekulare Verunreinigungen werden leicht durch Dialyse entfernt, sodass sich dieses Experiment gut eignet, um die Integrität der Polyrotaxane zu prüfen: Sind die Kettenenden nicht mit einem Stopper verschlossen, so können sich die Cyclodextrine von den Ketten lösen. Dies lässt sich überprüfen, indem man das NMR-spektroskopisch bestimmte Aufgefädelungsverhältnis gegen das Volumen an Wasser aufträgt, mit dem aus einer Ultrafiltrationszelle eluiert wurde (Abbildung 8). Zu Beginn des Experiments, bevor Wasser durch die Ultrafiltrationsmembran eluiert wurde, errechnet sich durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zunächst ein sehr großes Aufgefädelungsverhältnis, da noch viel freies Cyclodex-

trin enthalten ist. Im Fall des Pseudopolyrotaxans **PPP2** $\beta$ -CD mit kleinen Endgruppen wird das Cyclodextrin durch die Dialyse vollständig entfernt, bei **PPP1** $\beta$ -CD sinkt das Aufgefädelungsverhältnis dagegen nie unter 1.1.

Durch Ultrazentrifugieren zum Gleichgewichtszustand erhält man für die Molekulargewichte dieser Polyrotaxane ähnliche Werte wie durch NMR-spektroskopische Quantifizierung der Endgruppen, die überdies mit Prognosen auf der Grundlage des Molanteils an Monoiodid in den Polymerisationen übereinstimmen. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad wurde über das stöchiometrische Verhältnis bei der Polymerisation bewusst auf  $\bar{n}_n = 10$  beschränkt, um zufällige Kettenabbrüche zurückzudrängen, doch die Übereinstimmung von erwartetem und experimentell ermitteltem Molekulargewicht ist auch für  $\bar{n}_n = 20$  noch akzeptabel. (In diesem Fall enthalten die Ketten durchschnittlich 84 Benzolringe, und ihre mittlere Konturlänge beträgt 36 nm.) Weitere Informationen zur Zusammensetzung dieser Polyrotaxane stammen aus Massenspektren. Abbildung 9 zeigt ein solches Spektrum für **PPP1** $\beta$ -CD, in dem Signale für Spezies mit unterschiedlicher Anzahl von aufgefädelten Cyclodextrinen auf Polymeren mit unterschiedlicher Anzahl von Wiederholungseinheiten zu erkennen sind. Sämtliche Hauptsignale dieses Spektrums deuten auf die erwartete Spezies hin, doch einige kleinere Peaks mit um 152 Da zu hohen Werten (Dreiecke in Abbildung 9) lassen erkennen, dass eine oxida-

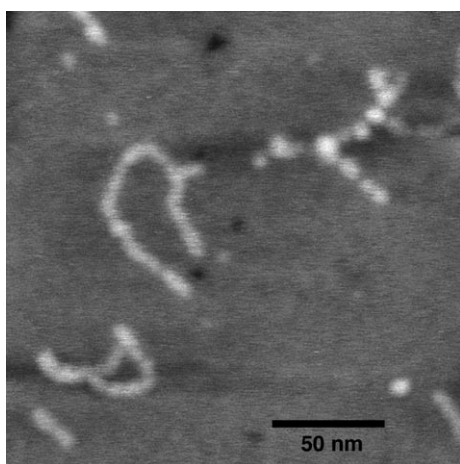


**Abbildung 9.** MALDI-TOF-Massenspektrum von **PPP1** $\beta$ -CD ( $\bar{n}_n = 10$ ) mit  $\alpha$ -Cyan-4-hydroxycimtsäure-Matrix (Negativionenmodus). Dreiecke markieren Molekülionen von Ketten, die eine zusätzliche Biphenylen-Einheit enthalten.  $n = 2$  (grün),  $n = 3$  (rot),  $n = 4$  (blau),  $n = 5$  (violett),  $n = 6$  (gelb),  $n = 7$  (türkis).<sup>[73]</sup>

tive Homokupplung des Diboronsäure-Monomers stattgefunden haben muss. In den zugehörigen Spezies ist oft ein zusätzliches Cyclodextrin auf die hydrophobe unsubstituierte Biphenyleneinheit aufgefädelt.

Der NMR-spektroskopisch ermittelte Durchschnittswert für die Zahl an Cyclodextrinen auf jedem Polyrotaxan (im Beispiel das Auffädelungsverhältnis  $\bar{y} = 1.1$ ) wird im Massenspektrum aufgeschlüsselt: Einige Ketten sind nur spärlich bedeckt, für andere ist das individuelle Auffädelungsverhältnis so hoch, dass auf jede unsubstituierte Biphenyleneinheit mehr als ein Cyclodextrin entfällt. Die Längen der Polymer-Wiederholungseinheiten belaufen sich in **PPP1**⊂β-CD, **PF1**⊂β-CD, **PPV1**⊂β-CD und **PDV1**⊂β-CD auf 17.3, 16.8, 20.0 bzw. 21.9 Å, sodass jede Wiederholungseinheit höchstens Platz für 2.2, 2.2, 2.6 bzw. 2.8 β-CDs in Harada-Kamachi-Strukturen bietet (siehe Abbildung 4).

Die Polyrotaxane wurden auch rasterkraftmikroskopisch durch Kontakt-AFM analysiert.<sup>[74]</sup> Abbildung 10 zeigt



**Abbildung 10.** Kontakt-AFM-Bild von **PPP1**⊂β-CD ( $\bar{n}_n = 30$ ), das durch Schleuderbeschichtung aus wässriger Lösung auf Glimmer aufgebracht wurde. Als korrigierte Abmessungen der Stäbe ergeben sich ca. 1.6 nm (Breite) und  $(0.4 \pm 0.1)$  nm (Höhe).<sup>[74]</sup>

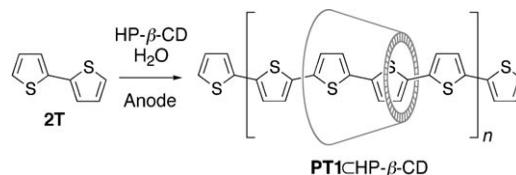
**PPP1**⊂β-CD-Polyrotaxane mit einem nominellen Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n = 30$  (aus dem Verhältnis der Reaktanten bei der Polymerisation), deren mittlere Konturlänge ca. 50 nm betragen sollte. Die beobachteten Strukturen geben die Breite und Höhe der Cyclodextrine gut wieder (nach Korrektur für die Abmessungen der Spitze), doch sie sind mit ungefähr 100 nm Konturlänge überraschend groß. Dies ist vermutlich durch die selektive Adsorption langer Ketten bei der Schleuderbeschichtung von Glimmroberflächen begründet. Einzelne **PPP1**⊂β-CD-Polyrotaxane können reproduzierbar mit AFM sichtbar gemacht werden, für nicht eingefädelt **PPP1** gelingt dies interessanterweise nicht (Abschnitt 5.8).

In diesem Abschnitt galt das Hauptaugenmerk Systemen, die durch Suzuki-Kupplungen zugänglich sind, denn diese Methode trug maßgeblich zum raschen Fortschritt der IMW-Synthese bei. Einige Biphenylen- und Stilben-Cyclodextrin-Rotaxane wurden aber auch auf anderem Wege erhalten.<sup>[75]</sup> Beispielsweise gelang die Synthese eines β-Cyclodextrin-Po-

lyfluoren-Polyrotaxans mit Anthracen-Endgruppen mithilfe einer Yamamoto-Kupplung.<sup>[76]</sup>

## 2.2.5. Polythiophen-Polyrotaxane

Polythiophene zählen zu den bestuntersuchten organischen Halbleitern, und zahlreiche Studien beschäftigten sich mit der Synthese von Pseudopolyrotaxanen, in denen Polythiophene durch Cyclodextrine gefädelt sind.<sup>[76–83]</sup> 2,2'-Bithiophen (**2T**) bildet in wässriger Lösung beständige 1:1-Komplexe mit β-CD, DM-β-CD und HP-β-CD; die Stabilitätskonstanten des β-CD- und des HP-β-CD-Komplexes betragen  $3.8 \times 10^3$  bzw.  $3.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ .<sup>[77, 78]</sup> Für den Komplex (**2T**)<sub>3</sub>·(β-CD)<sub>2</sub> liegt überdies eine Kristallstrukturanalyse vor.<sup>[79]</sup> Die Cyclodextrine bilden darin wasserstoffverbrückte Kopf-Kopf-Kanäle (Abbildung 4b); im Inneren eines Cyclodextrins befindet sich je ein Molekül **2T**, und ein drittes **2T**-Molekül wird zwischen den 2,3-Rändern zweier β-CD-Einheiten eingelagert. Lagrost und Mitarbeiter erhielten Pseudopolyrotaxane, indem sie **2T** in Gegenwart von HP-β-CD in wässriger Lösung elektrochemisch polymerisierten (Schema 8).<sup>[78]</sup>



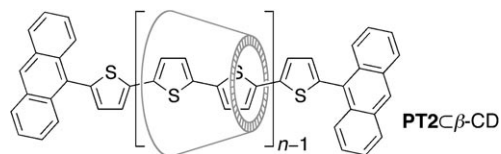
**Schema 8.** Synthese eines Polythiophen-Pseudopolyrotaxans.<sup>[78]</sup> Die chemische Oxidation mit  $\text{FeCl}_3$  liefert ein ähnliches Produkt.<sup>[79]</sup>

HP-β-CD erhielt den Vorzug gegenüber nativem β-CD, da sowohl das Cyclodextrin als auch sein Komplex mit **2T** besser löslich sein sollten. Das Pseudopolyrotaxan scheidet sich als nahezu unlöslicher Film auf der Anodenoberfläche ab, doch seine Löslichkeit in DMF (ca.  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) ist höher als diejenige von nicht eingefädelt **2T** mit derselben Kettenlänge. UV/Vis-, Raman-, FT-IR- und XPS-Analysen der Pseudopolyrotaxanfilme zeigten, dass – je nach den Bedingungen der Synthese – 0.03 bis 0.23 Cyclodextrineinheiten pro Thiopheneinheit vorliegen. Harada und Mitarbeiter stellten ein ähnliches Pseudopolyrotaxan her, das als violetter Niederschlag bei der Oxidation wässriger Lösungen von **2T**⊂β-CD oder **2T**⊂DM-β-CD mit  $\text{FeCl}_3$  ausfiel.<sup>[79]</sup> Der Mechanismus dieser oxidativen Polymerisationen wurde durch Blitzlichtphotolyse (in Lösung)<sup>[80]</sup> und mithilfe einer Quarzmikrowaage untersucht (an der Anodenoberfläche).<sup>[81]</sup> Vermutlich verläuft die Reaktion über eine diffusionskontrollierte Dimerisierung von Radikalkationen mit anschließendem Auffädeln der Cyclodextrine auf die wachsenden Polythiophenketten. Yamaguchi und Mitarbeiter haben gezeigt, dass Polythiophen mit wässrigen β-CD-Lösungen langsam Einschlusskomplexe bildet.<sup>[82]</sup> Ein wasserlösliches Pseudopolyrotaxan entsteht nach dreiwöchigem Rühren von Polythiophen mit β-CD in Wasser. Beim Auffädeln weiterer Cyclodextrine fällt ein Pseudopolyrotaxan mit nur etwa 0.1



Cyclodextrinen pro Thiopheneinheit aus, in dem weite Regionen unbedeckt bleiben.

Hadzioannou und Mitarbeiter beschrieben vor kurzem die Synthese des Polythiophen-Polyrotaxans **PT2**⊂β-CD mit

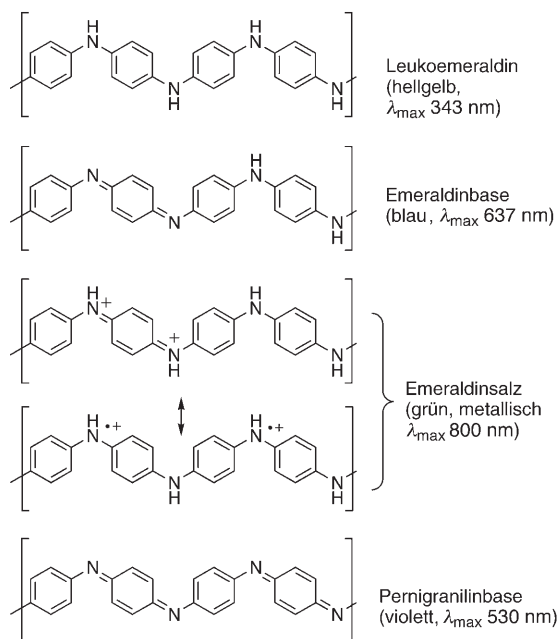


Anthracen-Endgruppen durch eine nickelkatalysierte Yamamoto-Kupplung in DMF.<sup>[76]</sup> Daten aus Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimenten zeigen einen Polymerisationsgrad um  $\bar{n}_n = 12$  und durchschnittlich 0.6 β-CDs pro Bithiophen-Wiederholungseinheit (die bei 7.8 Å Länge auch 1.0 β-CDs anlagern könnte).

Polypyrrol ist Polythiophen sehr ähnlich, unseres Wissens steht die Synthese eines Cyclodextrin-Polypyrrol-Polyrotaxans aber noch aus. Über einige diesbezügliche Untersuchungen wurde bereits berichtet.<sup>[84]</sup>

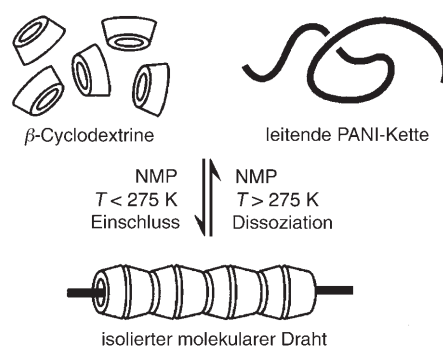
### 2.2.6. Polyanilin-Pseudopolyrotaxane

Polyanilin (PANI) ist insofern ein ungewöhnliches konjugiertes Polymer, als es durch Protonierung oder Oxidation dotiert werden kann (Schema 9). Bei der Protonierung der Emeraldinbase zum Emeraldinsalz steigt die Leitfähigkeit um zehn Größenordnungen auf ungefähr  $10^2 \text{ Scm}^{-1}$ .<sup>[85]</sup> Polyanilin ist leicht durch Oxidation von Anilin erhältlich. Seine Anwendungen umfassen wiederaufladbare Batterien, Sensoren, Materialien zur Abschirmung elektromagnetischer Strahlung und elektrochrome Funktionseinheiten.<sup>[85]</sup>



**Schema 9.** Die Redox- und Protonierungszustände von Polyanilin (PANI).<sup>[85]</sup>

IMWs aus Polyanilin mit aufgefädelten Cyclodextrinen wurden zuerst von Ito und Mitarbeitern durch FEB-Spektroskopie (FEB: elektrische Doppelbrechung in der Frequenzdomäne) und durch Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht.<sup>[86]</sup> FEB-Messungen liefern Informationen über die optische und elektrische Anisotropie von Molekülen: Stabförmige Moleküle zeigen eine starke elektrische Doppelbrechung, isotrope Spezies wie Polymerknäuel hingegen nicht. Bei der Zugabe eines großen Überschusses an β-CD zu einer Lösung der Emeraldinbase in *N*-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) unterhalb 275 K steigt das FEB-Signal stark an, was auf eine Änderung der Polymerkonformation schließen lässt (Abbildung 11).



**Abbildung 11.** Komplexierung von Polyanilin mit β-CD (schematisch). Wiedergabe in abgewandelter Form aus Lit. [86] mit Genehmigung. Copyright 2005 American Chemical Society.

Ohne β-CD wird unter diesen Bedingungen kein FEB-Verhalten beobachtet, ebenso wenig wie in Gegenwart von β-CD oberhalb 275 K. Als Gründe für die starke Temperaturabhängigkeit des Bindungsprozesses wurden der Verlust von Konformationsentropie im Polyanilin und der Verlust von Translationsentropie der zahlreichen aufgefädelten Cyclodextrinmoleküle genannt. Die Zusammensetzung des Polymer-Einschlusskomplexes wurde nicht bestimmt, doch man kann annehmen, dass die Cyclodextrine – analog zu PEG⊂α-CD – dicht entlang der Polyanilinketten gepackt sind, denn andernfalls könnten die aufgefädelten Makrocyclen keinen großen Einfluss auf die Konformation des Polymerrückgrats ausüben. Eine theoretische Studie<sup>[87]</sup> zu PANI⊂β-CD kam zu dem Ergebnis, dass das aufgefädelt Cyclodextrin eine stärker konjugierte, planare Konformation des π-Systems begünstigt und dass eine Struktur mit 1.0 β-CDs pro Anilineinheit wahrscheinlich ist (Kopf-Kopf-Anordnung). Da eine Anilin-Wiederholungseinheit die Achse des Polymerrückgrats aber nur um 5.1 Å verlängern sollte (wie in Kristallstrukturen kurzer Oligomere),<sup>[88]</sup> bietet das Polymer aber höchstens Platz für 0.65 β-CDs pro Anilineinheit, selbst wenn die Cyclodextrinmoleküle Kanäle bilden (Abbildung 4).

Die Bildung eines Komplexes aus β-CD und Emeraldinbase wurde auch bei Raumtemperatur in Wasser/NMP beobachtet. Unter diesen Bedingungen scheidet sich der Einschlusskomplex als kristalliner blauer Niederschlag ab.<sup>[86,89]</sup> Mit α-CD wird kein Komplex gebildet. STM-Bilder des β-CD-Polyanilin-Komplexes, der durch Schleuderbeschichtung

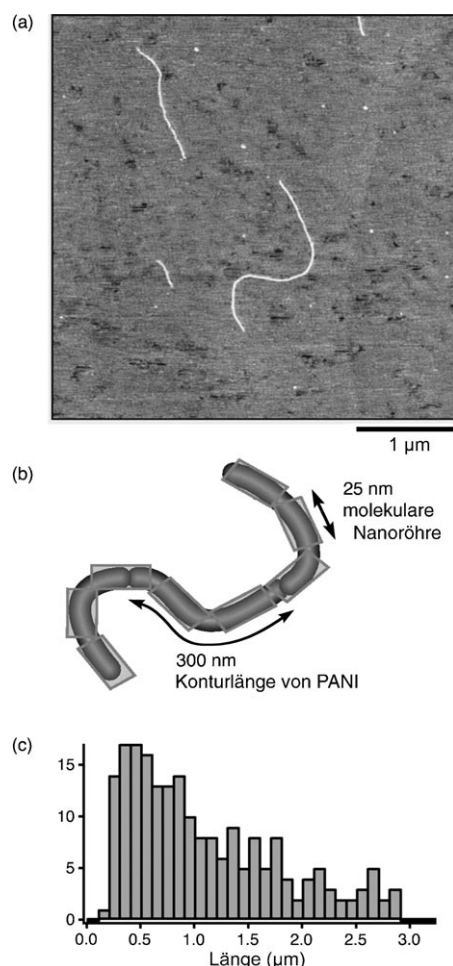
auf eine Graphitoberfläche (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) aufgebracht wurde, zeigten stabförmige Strukturen mit der berechneten Konturlänge des Polyanilins (300 nm); die Höhe und der Außendurchmesser waren mit den Ausmaßen der Cyclodextrine in Einklang.<sup>[86]</sup> Nicht eingefädelt Polyanilinstränge ließen sich auf diese Weise nicht beobachten, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass sie kompakte Knäuelkonformationen einnehmen oder aggregieren. Ähnliche PANI $\subset$  $\beta$ -CD-Einschlusskomplexe entstanden bei der oxidativen Polymerisation von *N*-Phenyl-1,4-phenyldiamin oder Anilin in einer wässrigen  $\beta$ -CD-Lösung; das Produkt der In-situ-Polymerisation von Anilin enthielt allerdings nur 0,07 Cyclodextrinmoleküle pro Anilin-Wiederholungseinheit.<sup>[90]</sup>

Ito und Mitarbeiter erhielten überdies Einschlusskomplexe der Polyanilin-Emeraldinbase mit vernetzten  $\alpha$ -Cyclodextrin-Nanoröhren.<sup>[91,92]</sup> Zur Herstellung dieser Nanoröhren wurden  $\alpha$ -CDs mithilfe von Epichlorhydrin über Etherbrücken kovalent an ein PEG-Templat angeknüpft.<sup>[93]</sup> In wasserhaltigem NMP bindet Polyanilin nicht an natives  $\alpha$ -CD, interessanterweise aber stark an die  $\alpha$ -CD-Nanoröhren, auch wenn diese nicht in großem Überschuss vorliegen. AFM-Bilder zeigen die Einschlusskomplexe nach Schleuderbeschichtung auf Glimmersubstraten als stabförmige Strukturen (Abbildung 12). Die Länge der einzelnen Nanoröhren beläuft sich auf ca. 25 nm (STM-Messung), sodass mehrere Nanoröhren auf eine Polyanilinkette von ungefähr 300 nm Konturlänge auffädeln können. Die Verteilung der Konturlängen der Nanoröhren-Einschlusskomplexe (Abbildung 12c) weist darauf hin, dass einige Stränge aus mehreren Polyanilinketten bestehen, deren Enden durch Nanoröhren verknüpft sind (Abbildung 12b).<sup>[92]</sup>

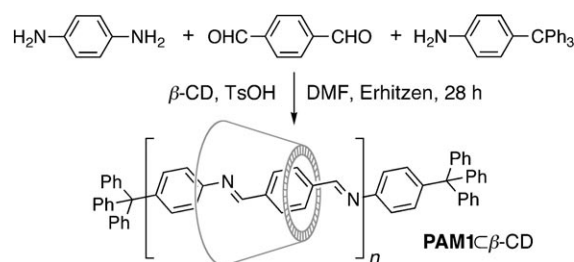
Die Polyanilin-Nanoröhren-Komplexe können zwar nicht oxidativ mit Iod dotiert werden,<sup>[94]</sup> eine Dotierung mit Protonen (beim Ansäuern) resultiert aber in einer stark rotverschobenen Absorption durch Bildung des Emeraldinsalzes.<sup>[95]</sup> Leitfähigkeitsmessungen für einzelne IMWs liegen seit kurzem vor (Abschnitt 5.7).<sup>[95]</sup>

### 2.2.7. Schiff-Base-Polyazomethin-Polyrotaxane

Die Synthese von Polyrotaxan-IMWs durch Iminbildung wurde erstmals von Farcas und Grigoras vorgeschlagen.<sup>[96]</sup> Sie untersuchten die säurekatalysierte Kondensation von 1,4-Phenyldiamin mit Terephthalaldehyd in Gegenwart von  $\beta$ -CD in warmem DMF; als sperriger Stopper wurde 4-Triphe-nylmethylanilin zugegeben (Schema 10). Das Produkt dieser Reaktion, **PAM1** $\subset$  $\beta$ -CD, war weitgehend unlöslich und daher schwer zu charakterisieren. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO, 70 °C) waren Signale für Aren- und Zuckereinheiten zu erkennen, und eine GPC-Analyse mit Polystyrolstandard in DMF ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $\bar{M}_n = 18600 \text{ g mol}^{-1}$ . Dies entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n = 13$ , wenn man von einem Molekül  $\beta$ -CD pro Polymer-Wiederholungseinheit ausgeht. Wieviel Cyclodextrin tatsächlich aufgefädelt war, wurde jedoch nicht bestimmt, und ein Nachweis für die Trityl-Endgruppen fehlte ebenfalls. Ein ähnliches Material wurde auch mit  $\alpha$ -CD erhalten.

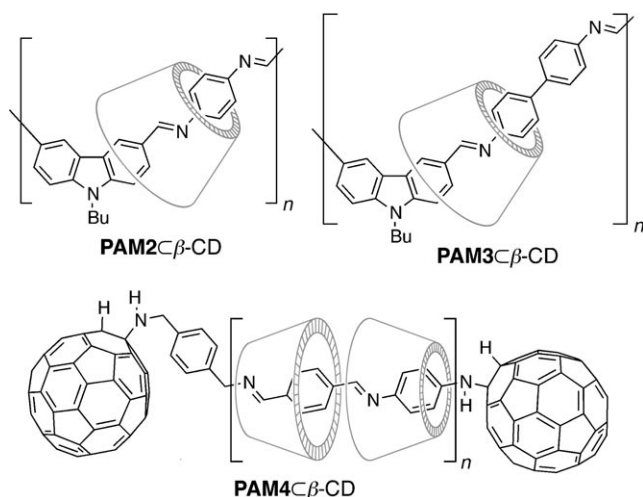


**Abbildung 12.** a) AFM-Bild von Polyanilin, das durch molekulare Nanoröhren aus  $\alpha$ -CD-Einheiten gefädelt ist, auf frisch gespaltenem Glimmer als Substrat ( $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ); b) molekulare Nanoröhren verknüpfen mehrere Polyanilinketten zu einem IMW (schematisch); c) Konturlängenhistogramm für diese IMWs aus 210 AFM-Bildern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [92]. Copyright 2002 American Institute of Physics.



**Schema 10.** Synthese eines Polyazomethin-Polyrotaxans.<sup>[96]</sup>

Farcas und Grigoras synthetisierten unter ähnlichen Bedingungen auch die Polyrotaxane **PAM2** $\subset$  $\beta$ -CD und **PAM3** $\subset$  $\beta$ -CD aus *N*-Butyl-3,6-diformylcarbazol und 1,4-Phenyldiamin bzw. 4,4'-Diaminobiphenyl.<sup>[97,98]</sup> Durch die Kombination von nichtlinearem Rückgrat, Butylseitenketten und aufgefädelten Cyclodextrinen sind diese Pseudopolyrotaxane löslich in Methanol, DMSO und DMF (nicht aber in Wasser), wohingegen sich die freien Polymere **PAM2** und



**PAM3** nicht in Methanol und nur wenig in DMF lösen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Analyse ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) ergab für **PAM2** $\beta$ -CD und **PAM3** $\beta$ -CD 0.6 bzw. 1.0  $\beta$ -CDs pro Wiederholungseinheit, was die stärkere Bindung an die Biphenyleinheiten widerspiegelt. GPC mit Polystyrolstandard in DMF lieferte Werte von  $\bar{M}_n = 16\,200$  und  $22\,500\text{ g mol}^{-1}$  für **PAM2** $\beta$ -CD bzw. **PAM3** $\beta$ -CD ( $\bar{n}_n = 16$  bzw. 14).

Geckeler und Mitarbeiter erhielten das Polyrotaxan **PAM4** $\beta$ -CD mit Fulleren-Endgruppen durch Abbruch der Polymerisation mit 1,4-Xylylendiamin und  $\text{C}_{60}$ <sup>[99]</sup> nach einem ähnlichen Verfahren, wie es Farcas und Grigoras für **PAM1** $\beta$ -CD beschrieben hatten. **PAM4** $\beta$ -CD enthält die gleiche Polymer-Wiederholungseinheit wie **PAM1** $\beta$ -CD (Länge 12.6 Å),<sup>[54]</sup> die 1.6  $\beta$ -CDs anlagern könnte, falls diese dichtgepackte Kanäle bilden (siehe Abbildung 4). Dieses maximale Auffädelungsverhältnis wird durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) bestätigt, die zwei Cyclodextrinmoleküle pro Wiederholungseinheit anzeigen. Aus der GPC-Analyse (mit Polystyrolstandard) ergaben sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_n = 82\,400\text{ g mol}^{-1}$  und ein Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n = 33$  (bei 2  $\beta$ -CDs pro Wiederholungseinheit). Das Polyrotaxan wurde mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-, UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mit TGA und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Es ist allerdings nicht bekannt, wie gut seine Struktur mit dem gezeigten Vorschlag für **PAM4** $\beta$ -CD übereinstimmt, und auch die Wasserlöslichkeit des Materials entspricht nicht der Erwartung.

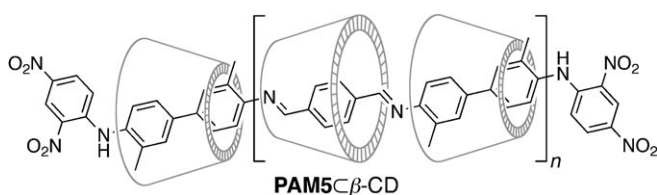
Kürzlich beschrieben Liu und Mitarbeiter die Synthese von **PAM5** $\beta$ -CD.<sup>[100]</sup> Sie nutzten vergleichbare Polykondensationsbedingungen wie Geckeler et al., setzten aber 2,4-Dinitrofluorbenzol zu. Diese kleine Endgruppe kann das Herunterschlüpfen von  $\beta$ -CD nicht verhindern, sodass ein

Pseudopolyrotaxan resultiert. In der Praxis stellt dieses Abfädeln wegen der Unlöslichkeit von **PAM5** $\beta$ -CD aber möglicherweise kein Problem dar. Die Löslichkeit in DMF reichte nicht für eine NMR- oder GPC-Analyse aus, sodass die Zusammensetzung nach der Hydrolyse mit  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{DCI}$  bestimmt wurde, die eine Mischung von *o*-Tolidin, Terephthalaldehyd,  $\beta$ -CD und (*o*-Tolidin)-(2,4-Dinitrobenzol)-Addukt lieferte (1.00:1.09:1.80:0.13 durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale). Ein solches Verhältnis wird für  $\bar{n}_n = 4$  und zwei  $\beta$ -CDs pro Wiederholungseinheit erwartet (berechnet: 1.00:0.80:1.80:0.40). Der Stickstoffgehalt aus einer Verbrennungsanalyse spricht ebenfalls für dieses Ergebnis. Der Strukturvorschlag wurde durch  $^{13}\text{C}$ -Kreuzpolarisations-Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Drehung um den magischen Winkel gestützt. STM-Bilder von **PAM5** $\beta$ -CD auf HOPG zeigten lange, gestreckte Stränge, deren Durchmesser (1.5 nm) demjenigen von  $\beta$ -CD entspricht. Ihre Länge überstieg jedoch 100 nm und war keinesfalls mit einem Polymerisationsgrad  $n = 4$  in Einklang, für den eine Länge um 8 nm erwartet würde. Die Diskrepanz wurde darauf zurückgeführt, dass sich die Pseudopolyrotaxan-Einheiten über ihre Enden zusammenlagern, es fällt jedoch schwer, eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten zu geben.

Alle hier beschriebenen Polyazomethine mit aufgefädelten Cyclodextrinen wurden nicht wie vergleichbare Cyclodextrinsysteme in Wasser synthetisiert,<sup>[101]</sup> sondern in wasserfreiem DMF, da Polyazomethine leicht hydrolysiert werden. Die Bindung von Gastspezies an Cyclodextrine in organischen Lösungsmitteln wurde noch nicht detailliert untersucht. Die starke Bindung ( $K > 100\text{ M}^{-1}$ ) in einigen Systemen wurde Wasserstoffbrücken zugeschrieben, und es wurde eine „deckelartige“ Struktur ohne Auffädelung vermutet.<sup>[102]</sup> Überraschenderweise berichteten Geckeler und Mitarbeiter aber, dass  $\beta$ -CD mit 1,4-Phenyldiamin und mit Terephthalaldehyd in DMF bei 25 °C 1:1-Komplexe mit Bindungskonstanten von  $(740 \pm 300)$  bzw.  $(860 \pm 300)\text{ M}^{-1}$  bildet.<sup>[97]</sup> Liu et al. ermittelten unter den gleichen Bedingungen ähnliche Bindungskonstanten für *o*-Tolidin und Terephthalaldehyd von  $(570 \pm 30)$  bzw.  $(740 \pm 40)\text{ M}^{-1}$ .<sup>[100]</sup> Unklar ist überdies, warum alle drei Forschungsgruppen die besten Ergebnisse bei der Polyrotaxansynthese erzielten, wenn sie die  $\beta$ -CD-Einschlusskomplexe zunächst isolierten, anstatt das  $\beta$ -CD bei der Polymerisation in situ an die Ausgangsverbindungen binden zu lassen. Man sollte annehmen, dass sich bei der Monomer- $\beta$ -CD-Bindung binnen weniger Sekunden ein Gleichgewicht einstellt, doch Farcas und Grigoras zufolge dauert es 6–8 h bei 50 °C, bis 1,4-Phenyldiamin und 4,4'-Diaminobiphenyl in DMF die  $\beta$ -CD-Einschlusskomplexe bilden.<sup>[98]</sup> Diese Methode führt zu konjugierten Polyrotaxanen, doch viele Aspekte sind noch nicht ausreichend aufgeklärt.

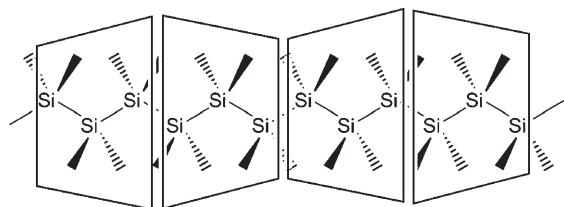
## 2.2.8. Polysilan-Pseudopolyrotaxane

Polysilane enthalten ein Rückgrat mit Si-Si-Bindungen. Sie verhalten sich insofern wie  $\pi$ -konjugierte Polymere, als sich ihre UV-Absorptionsbanden mit zunehmender Kettenlänge zu höheren Wellenlängen verschieben und durch Dotierung mit Oxidationsmitteln Halbleiter entstehen. Diese Eigenschaften führten zum Konzept der „ $\sigma$ -Konjugation“.





Harada und Mitarbeiter synthetisierten Einschlusskomplexe aus Polydimethylsilanen  $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$  mit  $n = 5-13$  und  $\gamma$ -CD, die beim Rühren des festen Polymers in einer wässrigen Cyclodextrinlösung als kristalline Niederschläge anfielen.<sup>[103]</sup> In diesen Komplexen kommt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) ein  $\gamma$ -CD auf drei  $\text{SiMe}_2$ -Wiederholungseinheiten, und Röntgenpulverbeugungsdaten sprechen für eine Kopf-Kopf-Kanalstruktur (Abbildung 13). Den kristallogra-

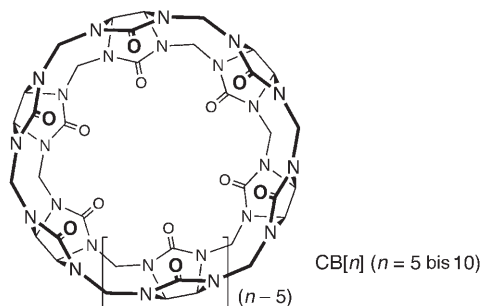


**Abbildung 13.** Strukturvorschlag für den  $\gamma$ -CD-Polydimethylsilan-Einschlusskomplex.<sup>[103]</sup>

phischen Daten für  $(\text{SiMe}_2)_n$ -Oligomere<sup>[104]</sup> ist zu entnehmen, dass jede Si-Si-Bindung die Polymerachse einer gestreckten all-*anti*-( $\text{SiMe}_2$ )<sub>n</sub>-Kette um 1.94 Å verlängert. Daher sollte die Polymerkette nicht mehr als ein  $\gamma$ -CD pro 4.0  $\text{SiMe}_2$ -Einheiten anlagern können, selbst wenn die Cyclodextrine einen dichtgepackten Kanal bilden (7.7 Å pro  $\gamma$ -CD; Abbildung 4c).<sup>[48]</sup>  $\beta$ -Cyclodextrin komplexiert diese Polysilane nicht, aber es bindet an die kurzen Oligomere  $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_n\text{Me}$  mit  $n = 1-5$ . In Abschnitt 3.2 werden die verwandten Schizophyllanglucan-Komplexe besprochen.

### 2.3. Aufgefädete Cucurbiturile

Cucurbit[*n*]urile (CB[*n*],  $n = 5-10$ ) sind kürbisförmige Makrocyclen, die aus Glycoluril und Formaldehyd aufgebaut werden.<sup>[105-109]</sup> CB[6] war schon seit 1905 bekannt, und sein



Bindungsverhalten wurde in den 80er Jahren von Mock und Mitarbeitern untersucht.<sup>[105]</sup> Die anderen Cucurbiturile wurden erst durch die Arbeiten von Kim und Day zugänglich,<sup>[110]</sup> die in den vergangenen Jahren eine verstärkte Aktivität auf diesem Gebiet auslösten. Cucurbiturile werden oft als Cyclodextrinanaloga betrachtet, da die Innenräume von CB[6], CB[7] und CB[8] bezüglich ihrer Größe mit denen von  $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -CD vergleichbar sind. Die Affinitäten für Gastspezies weichen jedoch oft beträchtlich ab.<sup>[111]</sup> Wie die

Cyclodextrine haben auch die Cucurbiturile ein hydrophobes Inneres, allerdings ragen an den Rändern Carbonylgruppen nach innen, die starke Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen mit Kationen und Wasserstoffbrücken mit organischen Ammoniumionen eingehen. Cucurbiturile bevorzugen daher kationische und neutrale Gastspezies gegenüber Anionen. CB[5] schließt kleine Moleküle wie  $\text{N}_2$  ein; CB[6] bindet die protonierten  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkane  $^+\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$  ( $n = 4-7$ ,  $K = 10^5-10^6 \text{ M}^{-1}$  in wasserhaltiger Ameisensäure)<sup>[106]</sup> und neutrale Spezies wie THF; CB[7] bildet 1:1-Komplexe mit großen Kationen wie Methylviologen ( $\text{MV}^{2+}$ ,  $K = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  in gepufferter wässriger Lösung)<sup>[112]</sup> und neutralen Molekülen wie Ferrocen; der Innenraum von CB[8] ist so groß, dass zwei aromatische Gastmoleküle der Größe von (*E*)-Diaminostilben nebeneinander Platz finden.<sup>[113]</sup> Die schlechte Löslichkeit der Cucurbiturile schränkt jedoch ihre Anwendbarkeit ein. Da Cucurbiturile in den meisten organischen Solventien unlöslich sind, musste man für die Bindungsstudien auf wässrige Säuren ausweichen. Um dieses Problem zu lösen, wurden Synthesemethoden für funktionalisierte Cucurbiturile entwickelt (hauptsächlich für CB[5] und CB[6]),<sup>[114]</sup> doch effiziente Routen zu löslichen CB[7]- und CB[8]-Derivaten fehlen noch.

Viele kationische Farbstoffe bilden in wässriger Lösung beständige 1:1-Einschlusskomplexe mit CB[7] (Bindungskonstanten  $K > 10^5 \text{ M}^{-1}$ ).<sup>[115]</sup> Wie beim Auffädeln von Cyclodextrinen, erhöht auch hier die Komplexierung die Lichtbeständigkeit des Farbstoffs (Abschnitt 5.1). Die bemerkenswert niedrige Polarisierbarkeit im Inneren des Cucurbiturils verlängert die Fluoreszenzlebensdauer eines eingeschlossenen Farbstoffs.<sup>[116]</sup> Viele Cucurbituril-Rotaxane, -Polyrotaxane und -Pseudopolyrotaxane sind bereits bekannt.<sup>[106,117,118]</sup> In keiner dieser Verbindungen sind lange konjugierte  $\pi$ -Systeme eingefädelt, doch die hohen Affinitäten von CB[7] und CB[8] für aromatische Gastspezies könnten dazu führen, dass Cucurbiturile bald in IMWs eingesetzt werden.

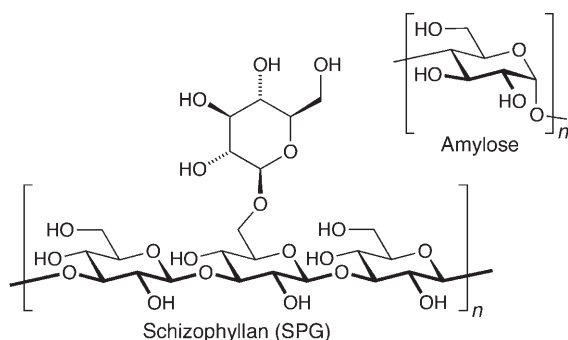
### 2.4. Abschließende Bemerkungen zur Synthese von Polyrotaxan-IMWs

Bei der Synthese vieler Polyrotaxan- und Pseudopolyrotaxan-IMWs treiben nichtkovalente Wechselwirkungen das Auffädeln der Cyclophan- oder Cyclodextrin-Makrocyclen an. Die Reaktionen werden oft in Wasser ausgeführt, sodass hydrophobe Wechselwirkungen das Auffädeln begünstigen, einige Cyclodextrin-Polyrotaxane sind aber auch in organischen Solventien zugänglich (Abschnitte 2.2.6 und 2.2.7). Die Koordination an ein Metallion richtet ein konjugiertes  $\pi$ -System, das durch einen Makrocyclus gefädelt werden soll, am zuverlässigsten aus (Abschnitt 2.1.1). Die Löslichkeit ist oftmals ein entscheidender Faktor, denn viele Cyclodextrin- und Cyclophan-Pseudopolyrotaxane sind unlöslich, sodass ihre Strukturen nur begrenzt charakterisiert werden können und ihre Anwendungen eingeschränkt sind. Polyelektrolyt-IMWs mit geladenem Polymerrückgrat sind sehr gut löslich (Abschnitt 2.2.4), doch ihre Ladung bringt Komplikationen beim Einsatz in optoelektronischen Funktionseinheiten mit sich (Abschnitt 5.6). Geladene Substituenten verhindern

zudem, dass sich die Makrocyclen in einer dichten Packung entlang der Ketten aufreihen, und so entstehen Lücken in der isolierenden Hülle. Eines unserer wichtigsten Forschungsziele ist derzeit die Entwicklung effizienter Wege zu löslichen unpolaren, neutralen Polyrotaxan-IMWs, in denen die aufgefädelt Makrocyclen eine dichte Packung bilden. Konjugierte Polymere der wichtigsten Arten konnten bereits durch Makrocyclen gefädelt werden, doch beim Optimieren dieser Materialien auf molekularer Ebene bleibt viel zu tun. Vielleicht wird es einmal möglich sein, jeden beliebigen molekularen Draht durch die Synthese eines Polyrotaxans in einer Hülle mit gewünschter Dielektrizitätskonstante, Wanddicke, Persistenzlänge und Löslichkeit zu isolieren.

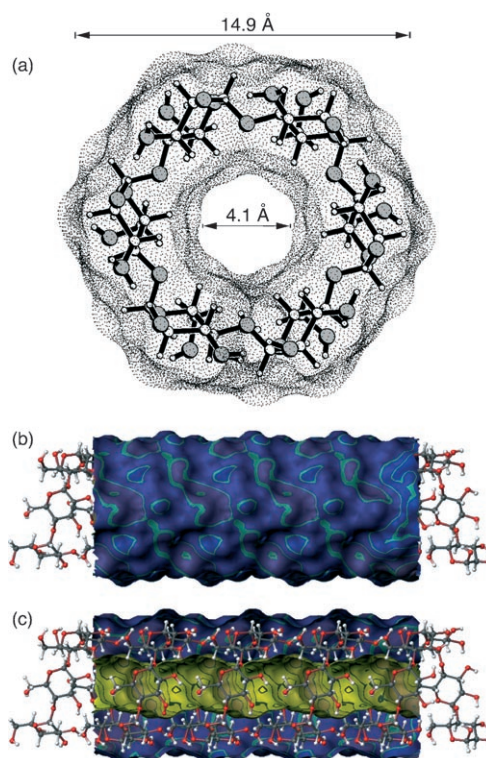
### 3. Polymerumhüllte IMWs

Eine andere Strategie zum Aufbau molekularer Drähte nutzt Polymerhüllen, die sich helical um den Draht winden. Für diese Vorgehensweise sollten viele helicale Polymere mit axialen Kanälen infrage kommen, bislang wurden aber vorrangig zwei natürliche Polysaccharide eingesetzt: Amylose, mit einem  $\alpha$ -1,4-D-Glucose-Rückgrat, und Schizophyllan-Glucan (SPG), ein verzweigtes Polysaccharid aus  $\beta$ -1,3-D-Glucose-Einheiten.



#### 3.1. Molekulare Drähte mit Amylosehülle

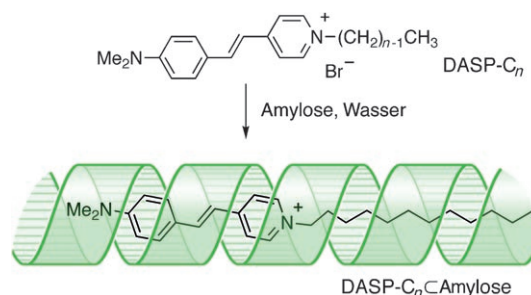
Amylose ist der Hauptbestandteil von Stärke, die außerdem noch das verzweigte Polysaccharid Amylopectin enthält. Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, dass Amylose in reiner Form<sup>[119–123]</sup> und in seinem blauen Iod-Einschlusskomplex<sup>[124]</sup> in einer helicalen Konformation vorliegt. In der Natur tritt Amylose vor allem in zwei Polymorphen A<sup>[120]</sup> (in Getreide) und B<sup>[121]</sup> (in Kartoffeln) auf, die beide parallele, doppelsträngige Helixstrukturen einnehmen. Ein Polymorph V mit einsträngiger Helix findet sich in Amylose-Lösungen in DMSO oder ähnlichen Solventien.<sup>[122]</sup> Sämtliche Polymorphe enthalten sechs Glucoseeinheiten pro Helixwindung, wobei die Ganghöhe zwischen 8 Å (V-Form) und ca. 21 Å (A- und B-Form) beträgt. Ein Blick entlang der Helixachse (Abbildung 14a) von V-Amylose verdeutlicht den axialen Kanal, der dem Inneren von  $\alpha$ -Cyclodextrin ähnelt (Abbildung 3b). Somit sind die Strukturen von Amylose-Einschlusskomplexen grundsätzlich mit denjenigen von Cyclodextrin-Pseudopolyrotaxanen vergleichbar.<sup>[124]</sup> Wie bei



**Abbildung 14.** Kristallstruktur der einzelnen Helices in V<sub>4</sub>-Amylose. a) Der Blick entlang der Helixachse lässt die Abmessungen des Kanals erkennen. b, c) Ein Lipophilie-Muster zeigt die hydrophile äußere Oberfläche in Blau (b) und die hydrophobe innere Oberfläche in Gelb (c) (Wiedergabe aus Lit. [124]). Die inneren und äußeren Van-der-Waals-Durchmesser von 4.1 bzw. 14.9 Å ergeben sich aus den Abständen der Atome H5 bzw. H2 zur Helixachse und sind somit direkt mit den Werten für  $\alpha$ -CD vergleichbar (4.3 bzw. 15.4 Å; Abbildung 3).

den Cyclodextrinen wird die Komplexbildung durch Wechselwirkungen mit der hydrophoben Oberfläche des Polysaccharidkanals begünstigt (Abbildung 14c).<sup>[124]</sup> Der Durchmesser des axialen Kanals in V-Amylose ist zwar etwas kleiner als derjenige von  $\alpha$ -CD, dank ihrer viel höheren Flexibilität kann die Amylose aber Gastspezies sehr unterschiedlicher Größe einlagern.<sup>[125]</sup>

Kim und Mitarbeiter erhielten Cyanin-Amylose-Einschlusskomplexe der allgemeinen Struktur DASP-C<sub>n</sub> durch Zugabe von Wasser zu DMSO-Lösungen von Farbstoff und Amylose (Schema 11).<sup>[126]</sup> Diese Komplexe können nach dem



**Schema 11.** Komplexbildung der Cyaninfarbstoffe DASP-C<sub>n</sub> durch Amylose.<sup>[126]</sup>

Trocknen erneut in Wasser gelöst werden, selbst dann, wenn die freien Farbstoffe nicht wasserlöslich sind. Nur hydrophobe Farbstoffe mit langen Alkylketten ( $n \geq 12$ ) bilden Einschlussverbindungen. Bei der Komplexbildung verändern sich einige spektroskopische Eigenschaften: Eine DMSO-Lösung von DASP-C<sub>22</sub> ohne Amylose ergibt nach Zugabe von Wasser eine UV/Vis-Absorptionsbande für Farbstoffaggregate bei 420 nm. Diese Bande wird in Gegenwart von Amylose nicht beobachtet, doch sie erscheint erneut, wenn der Amylosekomplex mit Cetyltrimethylammoniumbromid ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NMe}_3]\text{Br}$ ) als konkurrierende Gastspezies versetzt wird.<sup>[126]</sup> In wässriger Lösung beträgt die Stabilitätskonstante des DASP-C<sub>22</sub>-Amylose-Komplexes  $(2 \pm 1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ,<sup>[127]</sup> und Circular dichroismus-Messungen bestätigen, dass der Farbstoff in einer chiralen Umgebung vorliegt.<sup>[126]</sup> Die nichtlinear-optischen und Fluoreszenzeigenschaften dieser Komplexe werden in den Abschnitten 5.2 und 5.3 beschrieben.

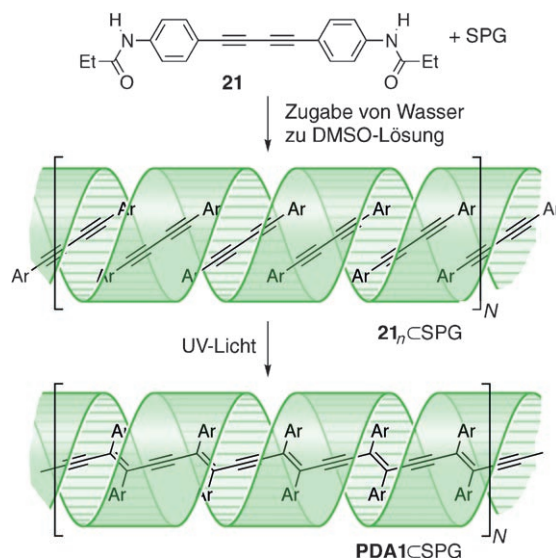
Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) mit 1–2 nm Durchmesser bilden wasserlösliche Amylosekomplexe.<sup>[128,129]</sup> Vermutlich unterliegt dem Bindungsprozess eine Umwicklung durch die überaus flexible Amylosehelix. Dieser Komplexbildungsmechanismus öffnet einen Zugang zu löslichen SWNTs, der die elektronische Struktur der SWNTs nicht verändert, wie es bei einer kovalenten Funktionalisierung oft der Fall ist. SWNTs sind auch mit vielen anderen Polymeren<sup>[130]</sup> solubilisiert worden (unter anderem mit SPG, siehe Abschnitt 3.2).

### 3.2. Molekulare Drähte mit Schizophyllan-Hülle

Schizophyllan-Glucan (SPG; auch Sonifilan, Sizofiran oder Sizofilan) wird industriell aus dem Pilz *Schizophyllum commune* gewonnen; Scleroglucan, ein identisches Polymer, wird von Pilzen der Gattung *Sclerotium* produziert.<sup>[131]</sup> Es ist in vielen Kosmetika enthalten und wird zur immuntherapeutischen Behandlung von Gebärmutterkrebs angewendet.<sup>[132]</sup> In wässriger Lösung nimmt SPG eine tripelhelicale Struktur ein (t-SPG); im Rückgrat jedes einzelnen Stranges bilden jeweils sechs Glucose-Einheiten eine Helixwindung. Im Unterschied zu V-Amylose enthält t-SPG keinen axialen Kanal. Die drei Stränge von t-SPG werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den OH(2)-Gruppen der Glucose-Einheiten in den Rückgraten und durch hydrophobe Stapelwechselwirkungen zwischen diesen Zuckerresten zusammengehalten. Die hydrophilen Glucose-Seitenketten weisen von der Oberfläche dieser Tripelhelix nach außen, sodass sich t-SPG sehr gut in Wasser löst.<sup>[133]</sup> In wässriger Lösung ist t-SPG bemerkenswert starr (Persistenzlänge um 200 nm), in DMSO (und in Wasser bei hohen pH-Werten) liegt hingegen das einsträngige Knäuelpolymer s-SPG vor, das sich bei Zugabe von Wasser (und pH 7) wieder in den t-SPG-Triplex umwandelt. Ist eine hydrophobe Gastspezies während dieses Renaturierungsprozesses vorhanden, so kann sie in einem Einschlusskomplex eingelagert werden. SPG bindet erstaunlich unterschiedliche Gastspezies: von hydrophoben Polymeren über Polynucleotide bis hin zu Goldnanopartikeln.<sup>[134,135]</sup> Diese Komplexe bestehen wahrscheinlich aus

helicalen SPG-Strängen, die sich aber von nativem t-SPG unterscheiden müssen, das keinen Kanal aufweist.<sup>[136]</sup>

Shinkai und Mitarbeiter synthetisierten Komplexe aus konjugierten Polymeren und SPG durch Polymerisation angebundener Monomere sowie durch Komplexbildung vorab gebildeter Polymere.<sup>[135]</sup> Die eindimensionale Polymerisation eines SPG-Monomer-Komplexes wurde für das Butadiin **21** nachgewiesen.<sup>[137]</sup> Die Zugabe von Wasser zu einer DMSO-Lösung von s-SPG und **21** führte nach Circular dichroismus-Messungen zum Komplex **21**<sub>n</sub>-SPG (Schema 12). Durch 1,4-



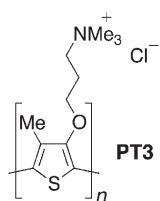
**Schema 12.** „Flaschenschiff“-Synthese eines Poly(diacetylen)-SPG-Komplexes. Die umhüllten Helixstrukturen konnten für die SPG-Komplexe **21**<sub>n</sub>-SPG und **PDA1**-SPG nicht experimentell bestätigt werden.<sup>[137]</sup>

Polymerisation dieses Komplexes unter UV-Bestrahlung scheint das umhüllte Polydiacetylen in **PDA1**-SPG zu entstehen. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des Produkts gibt Hinweise auf ein Polydiacetylen mit ausgedehnter Konjugation, und in TEM-Bildern sind Nanofasern zu erkennen.

Das Umwickeln konjugierter Polymere durch Polysaccharid-Helices kann wasserlösliche Nanofasern ergeben, die als Biosensoren dienlich sein könnten. In solchen Fasern wurde die Emeraldinbase von Polyanilin (PANI) durch Komplexbildung mit SPG solubilisiert.<sup>[138]</sup> Amylose bildet mit Polyanilin ähnliche Komplexe, die sich aber weniger gut in Wasser lösen. Die Circular dichroismus-Spektren des PANI-SPG-Komplexes zeigen, dass der Chromophor in einer helicalen Umgebung eingelagert ist, und TEM-Untersuchungen bestätigen eine Faserstruktur für den Komplex (im Unterschied zu reinem SPG oder PANI). Die Faserbreite von 10–15 nm deutet an, dass jeweils einige PANI-SPG-Ketten zu Fasern gebündelt sind. Ähnliche Nanofasern erhielt man aus SPG und Permethyldecasilan ( $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_{10}\text{Me}$ ).<sup>[139]</sup> Diese Komplexe erinnern an die  $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_{10}\text{Me} \subset \gamma\text{-CD}$ -Komplexe in Abschnitt 2.2.8 (Abbildung 12).

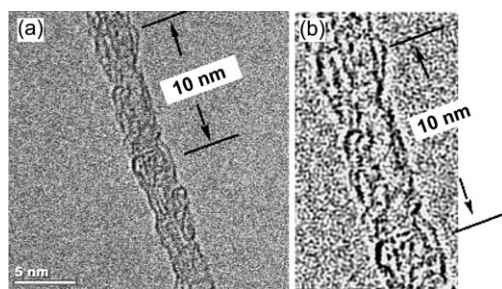
Die Zugabe von Wasser zu einer DMSO-Lösung von SPG und Polythiophen **PT3** führt zu dem Komplex **PT3**-SPG,<sup>[140]</sup> dessen Circular dichroismus-Spektrum für das Vorliegen einer





rechtsgängigen Helix spricht. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde aus den Circular dichroismus-Daten mithilfe eines Job-Plots ermittelt: Demnach winden sich zwei SPG-Stränge um eine Polythiophenkette. AFM-Bilder von **PT3**⊂SPG auf Glimmer zeigen Fasern, die in dieser Form weder für reines Polythiophen noch für reines t-SPG beobachtet werden. Auf die Absorptionsspektren von **PT3**⊂SPG wird in Abschnitt 5.2 (Abbildung 22) näher eingegangen. Sanji und Mitarbeiter untersuchten die Komplexe von  $\alpha$ -Sexithiophen (**6T**) mit SPG und mit teilweise carboxymethylierter Amylose.<sup>[141]</sup> Beide Komplexe haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften, doch ihre Circular dichroismus-Spektren ergaben Cotton-Effekte mit unterschiedlichem Vorzeichen, sodass Konformationen mit entgegengesetzter Helizität vorliegen.

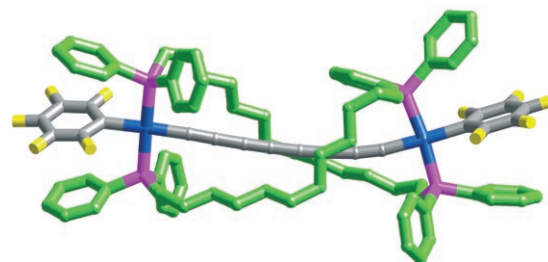
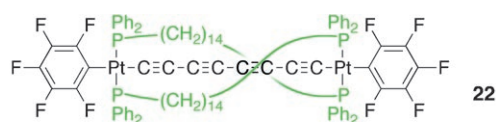
In TEM- und AFM-Bildern von SWNT-SPG-Komplexen konnten helical umwickelte SWNTs erstmals betrachtet werden.<sup>[142]</sup> Dort sind Faserstrukturen sichtbar, deren Abmessungen sie als Bündel umwickelter SWNTs ausweisen. Eine genaue Untersuchung der Bündel zeigt ein periodisches Muster aus schrägen Streifen, das von einer helicalen Struktur stammen kann. Im hochaufgelösten TEM-Bild einer Faser (Abbildung 15) ist zu erkennen, dass zwei SPG-Ketten um eine Nanoröhre gewickelt sind; Durchmesser und Ganghöhe der Helix betragen ca. 1.5 nm bzw. 10 nm.



**Abbildung 15.** a) Hochaufgelöstes TEM-Bild von SWNT⊂SPG. b) Vergrößerung eines Ausschnitts von (a) (mit Fourier-Filter). Die Ganghöhe der Helix ist in (a) und (b) eingezeichnet. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [142c]. Copyright 2005 American Chemical Society.

### 3.3. Molekulare „Bohnenstangen“

Gladysz und Mitarbeiter isolierten Polyine mithilfe von  $\alpha,\omega$ -Polymethylenphosphan-Liganden, die zwei metallorganische Endgruppen verbrücken.<sup>[143]</sup> Die Struktur von **22** im Kristall (Abbildung 16) zeigt, dass die Polymethylenbrücken eine Doppelhelix bilden. Dieser Ansatz zum Aufbau von IMWs ist insofern einzigartig, als ausschließlich Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den sp- und sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Ketten auftreten. Dieses Beispiel deutet auf eine allgemeine Stabilisierungsstrategie für helixumwickelte IMWs: kovalentes Verknüpfen der Enden des eingeschlossenen konjugierten Polymers mit den Enden des Wirtspolymers.



**Abbildung 16.** Struktur der molekularen „Bohnenstange“ **22** im Kristall.<sup>[143]</sup>

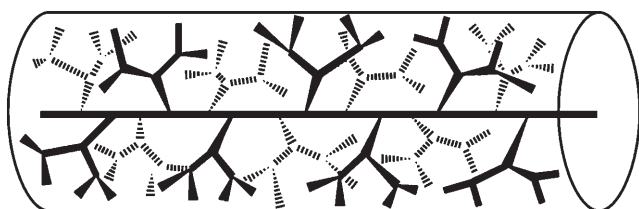
### 3.4. Abschließende Bemerkungen zu Synthese und struktureller Charakterisierung von umwickelten IMWs

Die Bildung supramolekularer Komplexe durch Einwickeln molekularer Drähte in isolierende Polymere eröffnet einen einfachen Zugang zu IMWs. Gegenüber der Bildung von Polyrotaxanen hat dieser Ansatz den großen Vorteil, dass die helicalen Wirtspolymere flexibler sind als ihre cyclischen Analoga, sodass jede Wirtspezies molekulare Drähte mit unterschiedlichen Durchmessern einkapseln kann. Umgekehrt sind die Polymer-Polymer-Komplexe im Allgemeinen labiler und außerordentlich schwer strukturell zu charakterisieren. Darum sind die Strukturen von Komplexen aus konjugierten Polymeren und SPG auf molekularer Ebene noch nicht aufgeklärt, und helicale Strukturen wie die in Schema 12 gezeigten sind nicht mehr als hypothetische Modelle. Dieses Gebiet hat sich in den vergangenen Jahren rasch weiterentwickelt, und die Aussichten für die Entwicklung funktioneller IMWs stehen gut. Dabei können sowohl natürliche Polymere wie Amylose und SPG als auch synthetische helicale Wirtstrukturen wie Poly(*meta*-phenylenethinyl)-Foldamere zum Einsatz kommen.<sup>[144]</sup>

## 4. Dendronisierte konjugierte Polymere

### 4.1. Umhüllen durch Dendrimere

Ein Dendrimer besteht aus regelmäßig verzweigten Substituenten (Dendronen), die an einem zentralen Kern zusammenlaufen und an der Oberfläche durch Endgruppen abgeschlossen sind.<sup>[145]</sup> Die Topologie der Dendrimere ermöglicht die Isolierung molekularer Einheiten im Dendrimer-Kern. Dies wurde für kleine Moleküle gut untersucht,<sup>[146]</sup> aber auch Polymere können eingehüllt werden. Zu diesem Zweck werden Dendrone als Seitenketten an die Polymerkette angebracht. Wird ein konjugiertes Polymer eingeschlossen, so entsteht ein IMW. Bei ausreichender Dendrongoße und -bedeckung nimmt das dendrimerumhüllte Polymer die Form eines zylindrischen Stabs an (Abbil-



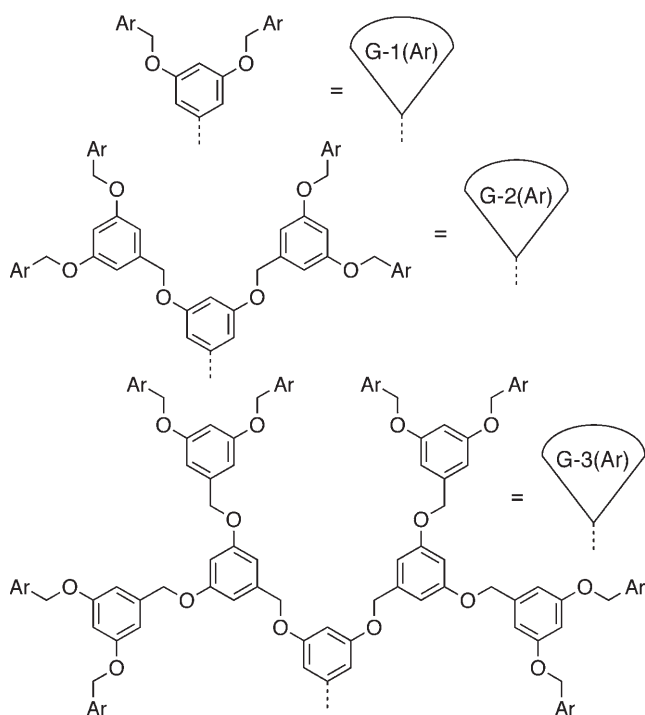
**Abbildung 17.** Auf einem dendronisierten Polymer können die Dendrone so dicht gepackt sein, dass sich ein molekularer Zylinder bildet, in dem das Rückgrat gestreckt ist (schematische Darstellung nach Schlüter und Rabe).<sup>[147c]</sup>

dung 17).<sup>[147]</sup> Am häufigsten werden die Polybenzylether-Dendrone verwendet, die von Hawker und Fréchet entwickelt wurden (Abbildung 18).<sup>[148]</sup>

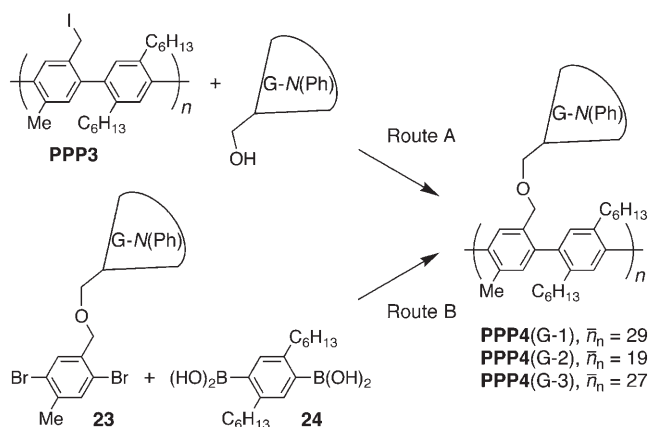
Wie ändern sich die Eigenschaften eines isolierten  $\pi$ -Systems mit der Zahl an Dendrons substituenten, der Dendrongeneration und der Polymerkettenlänge? Ein wichtiger Parameter bei der Charakterisierung eines dendronisierten Polymers ist der zahlenmittlere Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n$ . Wenig sachdienlich ist daher, dass viele Autoren diesen nur indirekt als  $\bar{M}_n$  oder als  $\bar{M}_w$  in Kombination mit der Polydispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  angeben. Üblicherweise wird  $\bar{M}_n$  durch GPC mit Polystyrolstandard ermittelt, doch diese Technik ergibt stets zu niedrige Molekulargewichte für dendronisierte Polymere (oft um einen Faktor 2–3, je nach Dendrongeneration und Polymerisationsgrad; siehe Abschnitt 1).<sup>[147g, 149–151]</sup> Aus diesem Grund handelt es sich bei den meisten Angaben von  $\bar{n}_n$  um Schätzungen, doch schon diese Werte sind nützlich für die Interpretation der Eigenschaften dieser Materialien.

#### 4.2. Dendronisierte Poly(*para*-phenylene) durch Suzuki-Polykondensation

Die Synthese dendronisierter konjugierter Polymere gelang auf zwei unterschiedlichen Wegen. Schlüter et al. verglichen diese beiden Strategien bei der Herstellung von Poly(*para*-phenylenen) (PPPs) mit einer Hülle aus Fréchet-Polybenzyletherdendronen (Schema 13).<sup>[150]</sup> Die Dendronisierung eines vorab gebildeten Polymers (Route A) hat den Nachteil, dass sterische Effekte das Anbringen sperriger Dendrone verhindern. Insbesondere für Dendrone der dritten oder höherer Generationen resultiert daher eine unvollständige Bedeckung. Der Makromonomer-Ansatz (Route B) führt automatisch zu vollständig bedeckten dendronisierten Polymeren, sterische Effekte können die Polymerisation jedoch verlangsamen. Schlüter et al. synthetisierten die dendronisierten Polymere entweder durch Kupplung von Dendronen an das vorab gebildete Polymer **PPP3** über Benzyletherbrücken (oder Urethanbrücken) oder, nach der Makromonomer-Route, durch die Suzuki-Polymerisation der 1,4-Dibromphenyl-substituierten Makromonomere **23** mit der nichtdendronisierten Diboronsäure **24**. Route A lieferte mit Dendronen der dritten Generation eine Bedeckung von lediglich 70 % im Polymer **PPP4**(G-3). Die dendronisierten Polymere, die mit Dendronen bis zur dritten Generation



**Abbildung 18.** Fréchet-Polybenzyletherdendrone G-*N*(Ar) (*N* ist die Generationszahl).<sup>[148]</sup> Die Definition gilt für den gesamten Aufsatz.

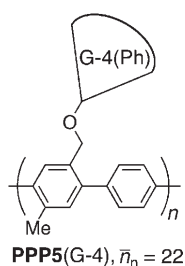


**Schema 13.** Zwei Synthesewege für dendronisierte Poly(*para*-phenylene): Dendronisierung von vorab gebildeten Polymeren (Route A) und Polymerisation von Makromonomeren (Route B);<sup>[149]</sup>  $\bar{n}_n$  ist der zahlenmittlere Polymerisationsgrad für die Produkte der Makromonomer-Route B (aus GPC-Messungen).

durch die Makromonomer-Polymerisation (Route B) erzeugt wurden, zeigten ähnliche Polymerisationsgrade  $\bar{n}_n$  wie die nach Route A erhaltenen Polymere. Da aber nur die Makromonomer-Route B eine vollständige Bedeckung mit Dendronen der dritten Generation sicherstellt, hat sich dieser Ansatz als Synthesestrategie für Polymere mit defektfreier Dendronhülle durchgesetzt.<sup>[147]</sup>

Anhand dieser dendronisierten PPPs wird deutlich, wie schwer es ist, die Kettenlänge dendronisierter Polymere zu

bestimmen. So ergab eine GPC-Analyse für das Polymer **PPP4(G-3)** aus Route B  $\bar{n}_n=27$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=5.3$ ), die kombinierten Daten aus Lichtstreuungs-, GPC- und viskosimetrischen Analysen führten dagegen zu  $\bar{n}_n=156$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.6$ ).<sup>[150]</sup> In diesem Fall erhielt man wohl infolge Aggregation ein zu hohes Molekulargewicht, denn nach Abspaltung der Dendrone mit Trimethylsilyliodid wurde für das freie Polymer mit derselben Kombination von Analysemethoden ein mittlerer Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n=110$  erhalten.<sup>[151]</sup> Nach der Carothers-Gleichung<sup>[152]</sup> sagt dieser Polymerisationsgrad aus, dass bei der Suzuki-Kupplung über 99% Umsatz erzielt wurde, was für die Polymerisation eines Makromonomers mit Dendronen der dritten Generation sehr beeindruckend ist. Die mittlere Konturlänge für ein Polymer mit diesem Polymerisationsgrad beträgt ca. 95 nm.

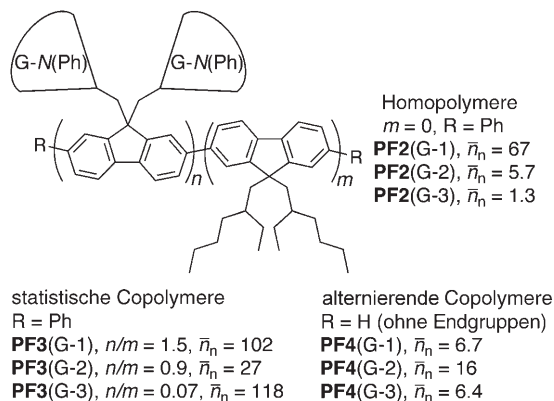


Durch eine Suzuki-Polymerisation unter optimierten Bedingungen erhielten Schlüter und Mitarbeiter nach dem Makromonomer-Ansatz das Poly(*para*-phenylene) **PPP5(G-4)** mit Fréchet-Dendronen der vierten Generation.<sup>[153]</sup> Eine GPC-Analyse ergab für **PPP5(G-4)** einen Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n=22$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=8.4$ ). Über dieses Beispiel hinaus sind keine molekularen Drähte mit Dendronen der vierten Generation bekannt. Die Studie bestätigt, dass Polymerzusammensetzungen schwer zu steuern sind,

wenn sich die Molekulargewichte der Monomere deutlich unterscheiden.

#### 4.3. Dendronisierte Polyfluorene durch Yamamoto- oder Suzuki-Kupplung

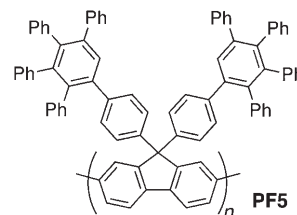
Polyfluorene zeichnen sich durch ihre blaue Elektrolumineszenz aus. Oft wird ihre Farbreinheit aber durch Oxidation unter Bildung von 9-Fluorenon-Ketodefekten vermindert, die eine zusätzliche Emission um 540 nm verursachen.<sup>[154]</sup> Durch Einkapselung könnte diese Oxidation verhindert werden. An der 9,9-Methylenbrücke des Fluorenmonomers lassen sich leicht Dendrone anbringen.



Polyfluorene mit zwei Fréchet-Dendronen der ersten, zweiten oder dritten Generation pro dendronisiertem Monomer wurden von Carter und Mitarbeitern synthetisiert.<sup>[155]</sup> Ihre Produkte waren entweder Homopolymere oder statistische oder alternierende Copolymere mit Dialkylfluoren. Die nickelkatalysierte Yamamoto-Homopolymerisation führt für Makromonomere der ersten Generation nach Ansetzen der Endgruppen mit Brombenzol hinreichend effizient zum Polymer **PF2(G-1)** mit  $\bar{n}_n=67$ . Weniger brauchbar ist das Verfahren bei Dendronen der zweiten Generation zur Synthese von **PF2(G-2)** ( $\bar{n}_n=5.7$ ), und mit Dendronen der dritten Generation blieb die Polymerisation zu **PF2(G-3)** praktisch aus ( $\bar{n}_n=1.3$ ). Fujiki und Mitarbeiter hatten mehr Erfolg bei der Yamamoto-Homopolymerisation dendronisierter Polyfluorene: Sie synthetisierten ein dem **PF2(G-2)** ähnliches Polymer, das sie jedoch mit 2-Fluorenyl-Endgruppen versahen (Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n=12$ ).<sup>[156]</sup>

Die Copolymerisation mit nichtdendronisierten Monomeren verringert die sterischen Effekte. Carter und Mitarbeiter erhielten statistische Copolymere mit Dendronen der ersten, zweiten und dritten Generation, **PF3(G-N)** ( $N=1-3$ ), mit Polymerisationsgraden  $\bar{n}_n=102$ , 27 bzw. 118 durch Yamamoto-Copolymerisation dendronisierter Makromonomere mit einem Dibromdialkylfluoren.<sup>[155, 157]</sup> Das Verhältnis von dendronisierten zu nichtdendronisierten Monomeren sank bei diesen Polymeren aber von  $n/m=1.5$  über 0.9 auf 0.07 wenn gleiche Mengen der Dibrom-Monomere eingesetzt wurden, da die Reaktivität der Makromonomere mit steigender Generationszahl abnimmt. Die gleiche Arbeitsgruppe stellte auch die alternierenden Copolymere **PF4(G-N)** ( $N=1-3$ ) durch Suzuki-Kreuzkupplung her ( $\bar{n}_n=6.7$ , 16 bzw. 6.4).<sup>[155]</sup>

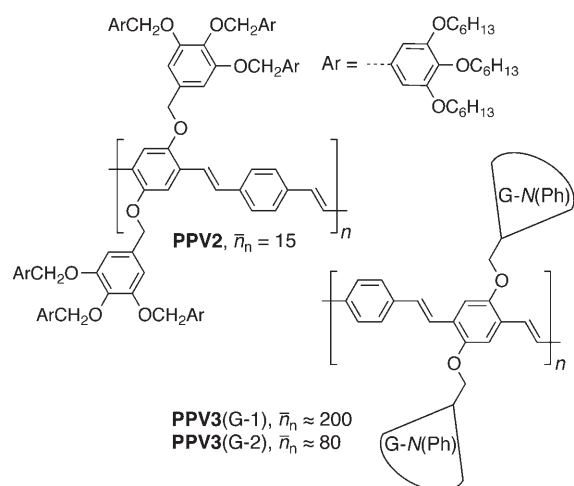
Die stark verzweigten Polyphenylendendrone von Müllen et al. sind im Unterschied zu den flexiblen Fréchet-Polybenzyletherdendronen formstabil.<sup>[158]</sup> Folglich wirken sie schon bei einer geringen Generationszahl isolierend (z. B. im Polyfluoren **PF5**;  $\bar{n}_n=46$ ).<sup>[159]</sup>



#### 4.4. Dendronisierte Poly(phenylvinylene)

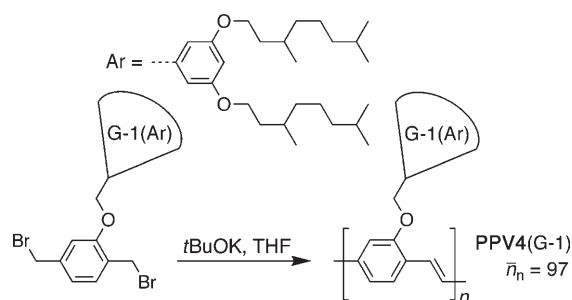
Bao und Mitarbeiter synthetisierten das Poly(phenylvinylene) **PPV2** mit 3,4,5-Tris(benzyloxy)benzylether-Dendronen der ersten Generation durch Heck-Polymerisation eines 1,4-Diodbenzol-Makromonomers mit 1,4-Divinylbenzol ( $\bar{n}_n=15$  nach GPC und Lichtstreuungsanalyse).<sup>[160]</sup> Das Polymer **PPV2** bildet thermotrope nematische Flüssigkristalle, die oberhalb 211 °C in eine isotrope Phase übergehen. Für dünne **PPV2**-Filme wurden Röntgenstreuungssignale beobachtet, deren  $2\theta$ -Abstände dem Radius der dendritischen Seitenketten entsprechen (22–26 Å), was auf eine





Festkörperstruktur mit gegenseitig verzahnten Dendronen  
hindeutet.

Xi und Mitarbeiter erhielten dendronisierter Terephthalaldehyd-Derivate mit einem 1,4-Bis(xylylen)phosphonium-Salz.<sup>[161]</sup> Laserstreuexperimente ergaben massenmittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ ) von 400 000 bzw. 260 000 für **PPV3**-(G-1) und **PPV3**-(G-2). Bei einer Polydispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$  würde dies  $\bar{n}_n=200$  bzw. 80 entsprechen. Auch die Gilch-Polymerisation (Schema 14) erwies sich im Fall des Homo-

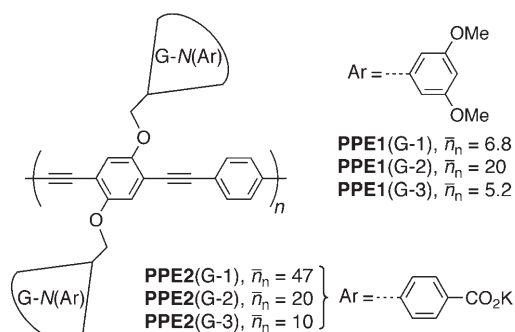


**Schema 14.** Gilch-Polymerisation von dendronisierten PPVs.<sup>[162]</sup>

polymers **PPV4**(G-1) als effizientes Syntheseverfahren für dendronisierte PPVs ( $\bar{n}_n = 97$  gemäß GPC).<sup>[162]</sup> Doch selbst dieser hohe Polymerisationsgrad ist noch geringer als beim analogen Monomer der nullten Generation ( $\bar{n}_n = 320$  gemäß GPC).

#### 4.5. Dendronisierte Poly(phenylenethinylene) durch Sonogashira-Kupplung

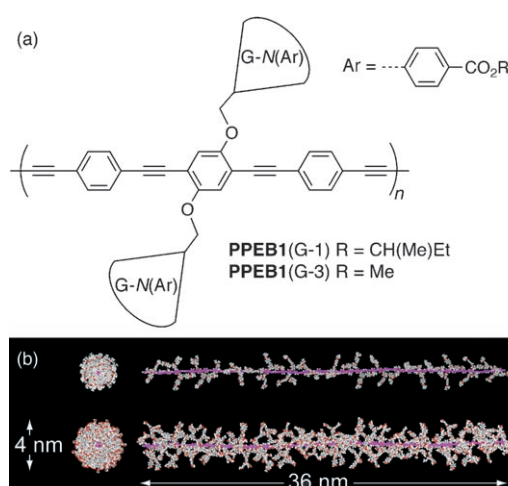
Die Poly(phenylenethinylene) **PPE1**(*G-N*) (*N* = 1–3) und **PPE2**(*G-N*) (*N* = 1–3), in denen Phenylenringe mit Fréchet-Dendronen der ersten, zweiten oder dritten Generation mit unsubstituierten Phenylenringen abwechseln, wurden von Aida und Mitarbeitern durch Sonogashira-Polykondensation der dendronisierten 1,4-Diethinylphenyl-Makromonomere mit 1,4-Diiodbenzol aufgebaut.<sup>[163,164]</sup>



Die Polymerisation gelingt am besten für das Makromonomer mit dem Dendron der zweiten Generation; das Polymer **PPE1(G-2)** wird in 85 % Ausbeute mit  $\bar{n}_n = 20$  erhalten. Wegen der unzureichenden Solubilisierung durch Dendrone der ersten Generation entstand in 30 % Ausbeute eine Fraktion von **PPE1(G-1)** mit deutlich niedrigerem Molekulargewicht ( $\bar{n}_n = 6.8$ ) neben einem Niederschlag. Das Makromonomer mit Dendronen der dritten Generation polymerisierte nur langsam zu **PPE1(G-3)** mit  $\bar{n}_n = 5.2$  (90 % Ausbeute). Die Fluoreszenzeffizienz dieser Polymere nimmt mit steigender Dendrongeneration stark zu (siehe Abbildung 24, Abschnitt 5.3). Wasserlösliche, polyanionische dendronisierte Poly(phenylenethinylene) **PPE2(G-N)** ( $N = 1-3$ ) waren durch Hydrolyse der entsprechenden Methylester zugänglich. Die Anwendung dieser IMWs als Photosensibilisatoren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser wird im Abschnitt 5.5 diskutiert.

#### 4.6. Butadiin-verknüpfte Oligomere durch Glaser-Kupplung

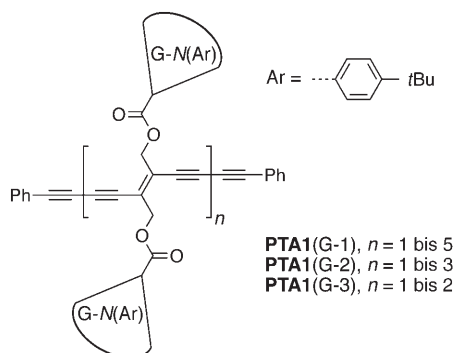
Aida und Mitarbeiter untersuchten die diskreten dendronisierten Oligomere **PPEB1**(G-1) und **PPEB1**(G-3), die sie nach Glaser-Kupplung von Acetylen-Makromonomeren durch präparative GPC isolierten (Abbildung 19).<sup>[165]</sup> Auf



**Abbildung 19.** a) Oligomere **PPEB1**(G-1) ( $n=1-6, 8, 10, 12, 16$ ) und **PPEB1**(G-3) ( $n=1-6, 8, 10, 12, 16, 24, 32, 64$ ) durch Glaser-Kupplung; b) berechnete Strukturen von **PPEB1**(G-1) und **PPEB1**(G-3) ( $n=16$ ).<sup>[165]</sup>

diesem Weg konnten Oligomere **PPEB(G-3)** mit Dendronen der dritten Generation isoliert werden, die bis zu 64 Wiederholungseinheiten enthielten. Die Konturlänge von 147 nm ist bemerkenswert, zumal es sich bei dem 64mer um einen monodispersen IMW handelt. In Abbildung 19b sind die berechneten Strukturen für **PPEB1(G-1)** und **PPEB1(G-3)** mit  $n=16$  gezeigt. Diesen Modellen zufolge beträgt der Durchmesser von **PPEB1(G-3)** ungefähr 4 nm, allerdings sind in der isolierenden Hülle dieses Polymers noch Lücken zu erkennen. NMR-Spektren der Polymere und Monomere geben Auskunft über die Strukturen. Die transversalen Relaxationszeiten ( $T_2$ ) für die Arenprotonen der Monomereinheiten weisen auf eine eingeschränkte Beweglichkeit der zentralen Arenringe in den größeren Dendronen hin. In Polymeren mit Dendronen der dritten Generation sinkt  $T_2$  für die Protonen der inneren Dendrone mit zunehmender Oligomerlänge bis zum Decamer. Der Grund hierfür ist die größere sterische Befrachtung der inneren Dendrone in längeren Oligomerketten.

Diederich und Mitarbeiter erhielten die diskreten Oligo(triacetylene) **PTA1(G-N)** ( $N=1-3$ ) durch Dendroni-

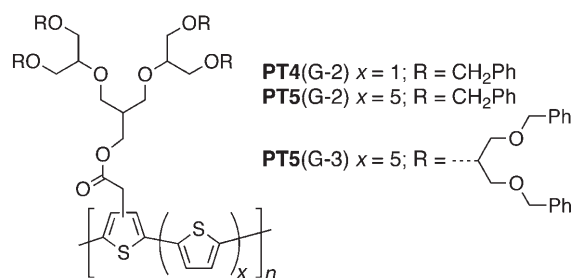


sierung von (*E*)-Endiinen und anschließende Oligomerisierung in einer Glaser-Hay-Kupplung mit Phenylacetylen als Endgruppenreagens.<sup>[166]</sup> Die Oligomere wurden durch GPC getrennt. Für Dendrone der ersten Generation wurden Oligomere mit  $n=1-5$  Wiederholungseinheiten isoliert. Sterische Effekte unterdrückten die Kupplung von Vorstufen mit Dendronen höherer Generationen; mit Dendronen der dritten Generation wurde bestenfalls das Dimer gebildet ( $n=2$ ).

#### 4.7. Dendronisierte Polythiophene und verwandte Polymere

Polythiophene mit aliphatischen Polyetherdendronen wurden von Fréchet und Mitarbeitern durch Stille-Kupplung synthetisiert. Dabei wurden Dendrone der zweiten oder dritten Generation als einzige solubilisierende Substituenten an jede zweite (in **PT4**) oder jede sechste Thiopheneinheit angebracht (in **PT5**).<sup>[167]</sup> Für das Polymer **PT4(G-2)** betrug  $\bar{n}_n=20$ , wohingegen **PT5(G-3)** eine multimodale Molekulargewichtsverteilung zeigte; für dieses Polymer wurden mit MALDI-Massenspektrometrie Ketten mit bis zu 270 Thiopheneinheiten ( $n=45$ ) nachgewiesen.

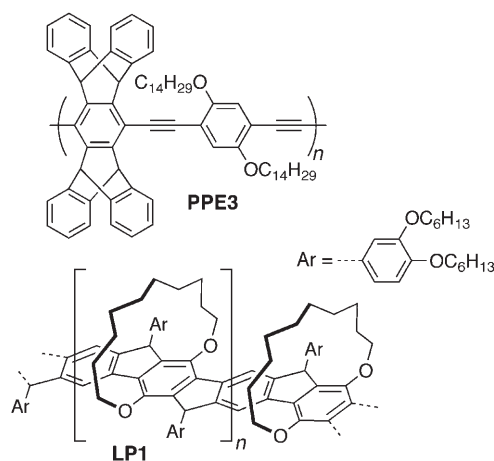
Ein Derivat von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) mit 3,4,5-Tris(benzyloxy)phenyl-Dendronen der



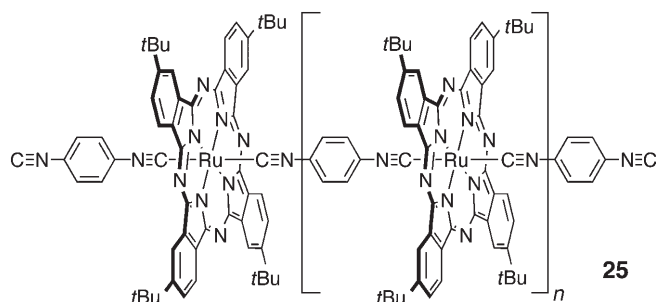
ersten Generation wurde von Kumar und Mitarbeitern durch Elektropolymerisation eines dendronisierten Thiophenmonomers erhalten.<sup>[168]</sup>

#### 4.8. Nichtfraktale dendronisierte IMWs

Die einfache und ästhetische Dendron-Struktur ist für die Funktion einer isolierenden Komponente nicht zwingend notwendig. Auch konjugierte Polymere, die durch nichtdendritische (also nichtfraktale) sperrige Substituenten umhüllt sind, können sich wie IMWs verhalten. Unter den Beispielen finden sich Iptycen-haltige Poly(arylenethylen) wie **PPE3**<sup>[169]</sup> und ein überdachtes Polypyrrol, bei dem sich eine



Seitenkette schützend über eine Seite der Pyrroleinheiten breitet.<sup>[170]</sup> Auch das konjugierte Leiterpolymer **LP1**, das von Scherf und Mitarbeitern beschrieben wurde, ist durch seine eigenen Substituenten umhüllt.<sup>[171]</sup> Zu verwandten IMWs gehören „Shish-Kebab“-Polymere wie **25**,<sup>[172]</sup> ligandenumhüllte Polymere mit Metall-Metall-Bindungen wie {[Rh-



$(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_{1.5}\}_{8,}^{[173]}$  ein  $\text{Ni}_5^{11+}$ -Polypyridylamid-Komplex<sup>[174]</sup> und das grüne Magnus-Salz  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{R})_4][\text{PtCl}_4]$ .<sup>[175]</sup> Seit kurzem sind auch dendronisierte Koordinationspolymere bekannt.<sup>[176]</sup>

#### 4.9. Synthese dendronisierter IMWs – Schlussfolgerungen und Ausblick

Dendronisierte konjugierte Polymere sind die am besten untersuchte IMW-Klasse, denn im Unterschied zu Polyrotaxanen und helixumhüllten Systemen, den beiden anderen wichtigen Klassen, benötigt ihre Synthese keinerlei spezifische supramolekulare Wechselwirkungen. Eine Verbindung zwischen diesen unterschiedlichen Materialarten gelang Zimmerman und Mitarbeitern mit der Synthese von Röhrenstrukturen durch Vernetzen der Oberflächengruppen eines dendronisierten Polymers und anschließendes Entfernen des Polymerkerns.<sup>[177]</sup> Sterische Effekte schränken die Synthese dendronisierter Polymere oft ein. Die Makromonomer-Route führt zu vollständiger Dendronisierung – und nahezu alle dendronisierten konjugierten Polymere wurden auf diesem Weg synthetisiert –, doch häufig sind die durchschnittlichen Kettenlängen gering; der zahlenmittlere Polymerisationsgrad  $\bar{n}_n$  beträgt für Dendrone der zweiten Generation typischerweise 5–20. Dieses Problem wird für höhere Generationen schnell gravierender, sodass die Polymerisation verhindert wird, bevor die Dendronenhülle kompakt genug ist, um das  $\pi$ -System des Rückgrats vollständig abzuschirmen oder dessen Konformation zu steuern. Die Gilch-Polymerisation und die Suzuki-Polymerisation eignen sich am besten für die Makromonomer-Route. Nur sehr wenige dendronisierte konjugierte Polymere sind durch Dendronisierung eines vorab gebildeten Polymers synthetisiert worden, da man eine unvollständige Bedeckung befürchtete. Diese Strategie würde es erleichtern, den Einfluss der Dendronisierung auf die optoelektronischen Eigenschaften des Rückgrats zu untersuchen, denn so könnten Materialien mit identischen Kettenlängenverteilungen verglichen werden, die sich nur bezüglich der Dicke der Dendrimerhülle unterscheiden.

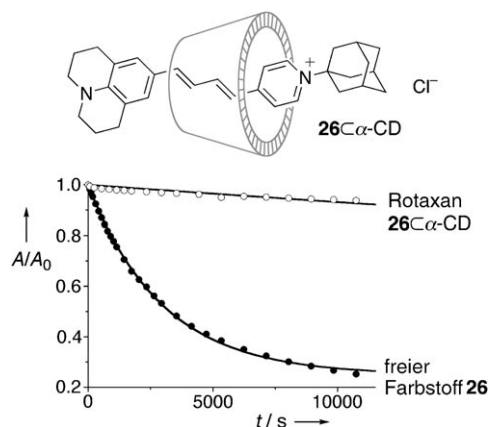
### 5. Funktionen und Anwendungen von IMWs

Wie wirkt sich die Isolierung auf das Verhalten eines molekularen Drahts aus, und wie könnte man diese Effekte nutzen? Die Erforschung von IMWs hat gerade erst begonnen, und die bisherigen Studien befassten sich meist mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung, aber selten mit möglichen Funktionen der Materialien. Einiges deutet schon jetzt darauf hin, dass die Isolierung die Eigenschaften molekularer Drähte im Hinblick auf praktische Anwendungen verbessern kann. Hier tragen wir für alle IMW-Arten Resultate zusammen, die erste Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erkennen lassen.

#### 5.1. Beständigkeit und chemische Reaktivität eingeschlossener $\pi$ -Systeme

Wegen ihrer delokalisierten Elektronenstrukturen und kleinen  $\pi$ - $\pi^*$ -Energienlücken sind molekulare Drähte unweigerlich empfindlich, da der Angriff von Elektrophilen, Nucleophilen oder Radikalen zu stabilen, delokalisierten Intermediaten führt. So muss das einfachste konjugierte Polymer, Polyacetylen, unter einer Inertgasatmosphäre gehandhabt werden, da es sonst oxidiert. Die Reaktivität unter Umgebungsbedingungen und die mangelhafte Beständigkeit gelten als die schwerwiegendsten Nachteile organischer Halbleiter. Als Ausweg erschien die Synthese von umhüllten, isolierten Spezies, und viele Beispiele bestätigen bereits, dass diese Strategie erfolgreich sein kann.

In einem Rotaxan kann ein durch einen Makrocyclus gefädelt  $\pi$ -System sogar vor sehr kleinen, hoch reaktiven Spezies wie Singulett-Sauerstoff geschützt sein. Beispielsweise ist das Cyanin-Rotaxan **26**  $\alpha$ -CD 40-mal stabiler gegen photochemische Oxidation als der freie Cyaninfarbstoff (Abbildung 20).<sup>[67]</sup> Cyanin-Rotaxane zeigen auch ein ausge-



**Abbildung 20.** Photochemische Zersetzung des Rotaxans **26**  $\alpha$ -CD und des freien Farbstoffs **26** in  $\text{O}_2$ -gesättigtem Wasser.  $A_0$  ist die Absorbanz zur Zeit  $t=0$ ,  $A$  die Absorbanz nach Bestrahlung über eine Zeit  $t$  mit dem weißen Licht einer Wolframdraht-Glühlampe. Kurvenangleiche für einen Zerfall erster Ordnung an diese Daten ergaben Geschwindigkeitskonstanten von  $7.1 \times 10^{-6}$  (**26**  $\alpha$ -CD) und  $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (**26**).<sup>[66]</sup>

prägt reversibles Redoxverhalten, da die oxidierten und reduzierten Formen kinetisch stabil sind. Dies bestätigen die Cyclovoltammogramme der in Schema 6 abgebildeten Rotaxane **16**  $\alpha$ -CD.<sup>[66]</sup> Cyanin-Amylose-Komplexe sind ähnlich stabilisiert; in einer vergleichenden thermogravimetrischen Analyse (TGA) von DASP- $\text{C}_n$  und DASP- $\text{C}_n$ -Amylose (Schema 11) ergab sich für den freien Farbstoff bei 267°C ein beträchtlicher Massenverlust, beim Amylosekomplex wird dieser erst bei 288°C, der Zersetzungstemperatur von freier Amylose, beobachtet.<sup>[178]</sup> Auch Azofarbstoff-Rotaxane wie **15** TM- $\alpha$ -CD (Abschnitt 2.2.2) zeichnen sich durch chemische und photochemische Beständigkeit aus. Dieses Rotaxan ist über 100-mal weniger reaktiv gegen wässrige Natriumdi-



thionit-Lösungen als der freie Farbstoff **15**.<sup>[59]</sup> Wie in einigen Stilben-Rotaxanen wird die *E-Z*-Photoisomerisierung von **15**⊂TM- $\alpha$ -CD durch das Cyclodextrin gänzlich verhindert, während bei anderen Stilben-Rotaxanen wie **17**⊂ $\alpha$ -CD (Abschnitt 2.2.4) die Quantenausbeuten der *E-Z*-Photoisomerisierungen zumindest verringert werden.<sup>[179]</sup> Ein Einfädern verhindert auch die [2+2]-Cycloaddition von **17**⊂ $\alpha$ -CD und verzögert die photochemische Hydratisierung, was das photochrome System langlebiger macht. Die Reaktivität konjugierter Polyraxane ist noch nicht ausführlich untersucht worden, doch Ito und Mitarbeiter berichteten bereits, dass durch  $\beta$ -CD gefädertes Polyanilin nicht mehr mit Iod dotierbar ist.<sup>[86,94]</sup> Konjugierte Polymere in Zeolithen sind oft überaus beständig.<sup>[122]</sup> So kann Polyacetylen in Faujasit unbegrenzt an der Luft gelagert werden,<sup>[23]</sup> und PPV bleibt im gleichen Zeolith bei der Laserphotolyse unter einer Sauerstoffatmosphäre unverändert.<sup>[24]</sup>

Die TGA-Daten einiger dendronisierter konjugierter Polymere sprechen dafür, dass eine Dendronisierung die thermische Beständigkeit erhöht. So zersetzt sich **PPV4**(G-1) (Abschnitt 4.4, Schema 14) bei 362 °C, also 34 K oberhalb des vergleichbaren Polymers **PPV**(G-0),<sup>[162]</sup> und das Polyfluoren **PF5** (Abschnitt 4.3) ist thermisch außerordentlich stabil (Zersetzung bei 570 °C). Ein Energietransfer von den Dendronen auf das konjugierte Rückgrat (Abschnitt 5.4) kann gelegentlich aber auch zu einer ungewünschten Lichtempfindlichkeit führen. So beobachteten Diederich und Mitarbeiter für **PTA1**(G-3) ( $n=1$ ; Abschnitt 4.6) mit Fréchet-Dendronen der dritten Generation eine schnellere *E-Z*-Photoisomerisierung als beim unsubstituierten Monomer. Diese dendronvermittelte *E-Z*-Photoisomerisierung erwies sich auch beim Einschluss eines Oligo(pentaacetylen)s durch Fréchet-Dendronen der zweiten Generation als hinderlich, da ein *E-Z*-Isomerengemisch resultierte. Wurden Oligo(triacetylene) aber mit Carbosilandendronen anstelle der Fréchet-Benzylether umhüllt, so trat keinerlei *E-Z*-Photoisomerisierung auf. Carbosilandendrone sollten überdies schon bei niedrigeren Generationszahlen als Fréchet-Dendronen sphärische Strukturen ergeben.<sup>[166b]</sup>

## 5.2. Absorptionsspektren, Emissionsspektren und nichtlineare optische Eigenschaften

In erster Näherung sollte die Einkapselung eines molekularen Drahts weder dessen elektronische Struktur noch seine  $\pi$ - $\pi^*$ -Energienlücke verändern. Dennoch können Unterschiede in den UV/Vis-Absorptions- und den Fluoreszenzspektren durch dreierlei Effekte entstehen:

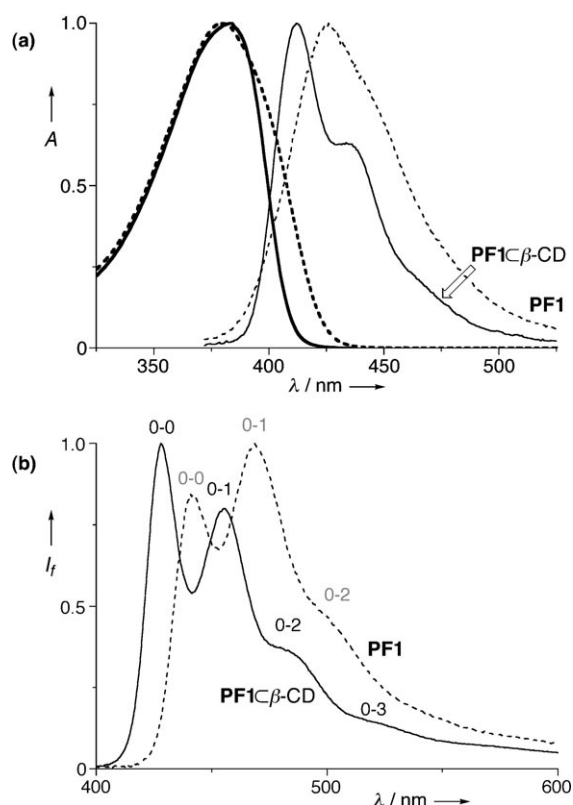
- 1) Solvatochromie: Ist der angeregte Zustand des molekularen Drahts polarer oder weniger polar als der Grundzustand, so werden die Wellenlängen der Absorptions- und Emissionsbanden von der Polarität und Polarisierbarkeit der isolierenden Hülle abhängen (genauso wie von der Polarität und Polarisierbarkeit eines Lösungsmittels). Eine Änderung in der Polarisierbarkeit der Umgebung des  $\pi$ -Systems kann zu abweichenden Extinktionskoeffizienten führen, selbst wenn die Banden nicht von Charge-Transfer-Übergängen herrühren.<sup>[116]</sup>

- b) Konformationseffekte: Molekulare Drähte könnten von einer linearen umgebenden Hülle in gestreckte und/oder planare Konformationen gezwungen werden, in denen die  $\pi$ -Überlappung erhöht ist, sodass sich die Absorption und Emission zu höheren Wellenlängen verschieben. Begünstigt die Umhüllung umgekehrt eine verdrehte Struktur, so ist eine Blauverschiebung die Folge. Selbst wenn der Einschluss keine Auswirkungen auf die Konformation des Grundzustands hat, kann er die Fluoreszenzspektren verändern, indem er die Reorganisation im angeregten Zustand stört.
- c) Aggregation: Lange starre oder formtreue Moleküle wie Farbstoffe und konjugierte Polymere neigen stark zur Aggregation, besonders wenn sie hochkonzentriert in schlechten Lösungsmitteln vorliegen. In diesem Fall modifiziert die exzitonische Kopplung zwischen den Chromophoren die Absorptions- und Emissionsspektren. Dies wird durch Umhüllen der konjugierten Systeme verhindert.

In der Praxis führt oft eine Kombination dieser drei Effekte zu abweichenden Spektren, und für kein System liegen hinreichend detaillierte Studien vor, um die einzelnen Anteile zu quantifizieren.

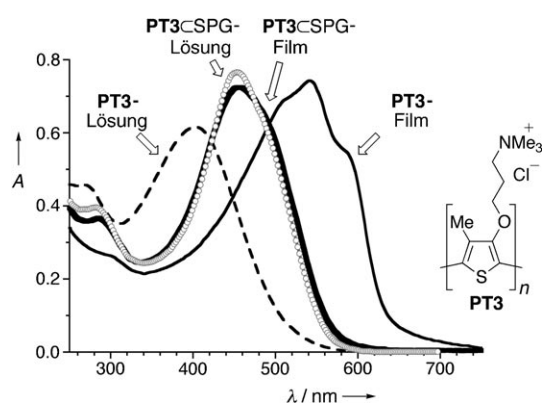
Cyclodextrin-Polyrotaxane wie **PPP1**⊂ $\beta$ -CD, **PF1**⊂ $\beta$ -CD, **PPV1**⊂ $\beta$ -CD, **PDV1**⊂ $\alpha$ -CD und **PDV1**⊂ $\beta$ -CD (Abschnitt 2.2.4) ergeben gewöhnlich besser aufgelöste Absorptions- und Emissionsspektren (mit Blauverschiebungen) als die freien konjugierten Polymere. Abbildung 21 a zeigt dies anhand der Spektren von **PF1** und **PF1**⊂ $\beta$ -CD in Lösung.<sup>[73]</sup> Die schwingungsaufgelösten Tieftemperatur-Emissionsspektren dieses Polyrotaxans (Abbildung 21 b) lassen erkennen, dass die Blauverschiebung der Emission auf zwei Effekten beruht: 1) Die 0-0-Bande ist die intensivste Komponente der Emission des Polyrotaxans, für das freie Polymer ist es dagegen die 0-1-Bande; 2) die 0-0-Bande des Polyrotaxans ist blauverschoben. Beide Unterschiede deuten an, dass das Einfädern die Reorganisation im angeregten Zustand stört; davon könnten die Reorganisation der Struktur des konjugierten Polymers und/oder der Solvenshülle betroffen sein. In den Kristallstrukturen von Rotaxanen wie **18**⊂ $\alpha$ -CD (Abbildung 7)<sup>[70]</sup> verändert das Cyclodextrin die Grundzustandskonformation des  $\pi$ -Systems kaum; daher sollten diesbezügliche Effekte in diesen Polyrotaxanen keine Rolle spielen.

Die Rotverschiebung in Absorptions- und Emissionsspektren von Polydimethylsilan- $\gamma$ -CD-Komplexen (Abbildung 13) wurde auf Änderungen in der Grundzustandskonformation zurückgeführt.<sup>[103]</sup> Diese Rotverschiebung wurde aber aus dem Vergleich der Spektren von Me(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Me in Hexan mit Spektren von Me(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Me⊂ $\gamma$ -CD in Wasser ermittelt, daher könnte sie teilweise solvatochromen Ursprungs sein. Offensichtlicher ist der Konformationseinfluss bei der Rotverschiebung der Emission von MEH-PPV nach dem Einfädern in die linearen Kanäle einer mesoporösen Siliciumoxid-Wirtstruktur (Abbildung 1).<sup>[20]</sup> Hier erfolgt ein Singulettenergietransfer von freien Polymermolekülen in Lösung, die sich an die Oberfläche des Wirts anlagern, zu eingeschlossenen Polymermolekülen in den Kanälen.



**Abbildung 21.** a) Normalisierte Absorptions- (fett) und Emissionsspektren von  $\text{PF1}\beta\text{-CD}$  (—) und  $\text{PF1}$  (----) in wässriger Lösung bei 298 K. b) Normalisierte Emissionsspektren von  $\text{PF1}\beta\text{-CD}$  (—) und  $\text{PF1}$  (----) als dünne Filme bei 10 K.<sup>[73]</sup>

Man könnte erwarten, dass die Absorptions- und Emissionsspektren eines IMW durch den abschirmenden Effekt der isolierenden Hülle von der Umgebung unabhängig sind. Dies ist am Beispiel des Polythiophen-SPG-Komplexes  $\text{PT3}\beta\text{SPG}$  gut erkennbar (Abschnitt 3.2),<sup>[140]</sup> dessen Absorptionsspektren in wässriger Lösung und in reiner Form (als dünner Film) nahezu identisch sind (Abbildung 22). Im Un-



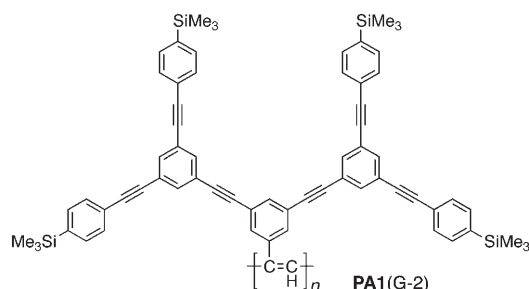
**Abbildung 22.** Absorptionsspektren des Polythiophens  $\text{PT3}$  in wässriger Lösung (----,  $\lambda_{\text{max}} = 403$  nm) und als dünner Film (—,  $\lambda_{\text{max}} = 541$  nm) sowie des Komplexes  $\text{PT3}\beta\text{SPG}$  in wässriger Lösung (○,  $\lambda_{\text{max}} = 454$  nm) und als dünner Film (fett —,  $\lambda_{\text{max}} = 456$  nm). In veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [140]. Copyright 2005 American Chemical Society.

terschied dazu ist im Absorptionsspektrum eines Films des freien Polythiophens  $\text{PT3}$  eine Rotverschiebung von 138 nm gegenüber dem Lösungsspektrum festzustellen, die auf Aggregation zurückzuführen ist. Die Absorptions- und Lumineszenzbanden von  $\text{PT3}\beta\text{SPG}$  in Lösung sind jeweils gegenüber den Spektren von reinem Polythiophen rotverschoben, woraus auf eine eher planare Konformation im Polysaccharid zu schließen ist.<sup>[138]</sup>

Die Einkapselung von Cyaninfarbstoffen wie  $\text{DASP-C}_{22}$  in Amylose (Schema 11) verbessert ihre nichtlinear-optischen Eigenschaften.<sup>[127,180]</sup> Hyper-Rayleigh-Streuungsmessungen in Lösung belegen, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  dieser Einschlusskomplexe etwa doppelt so hoch ist wie die des freien Farbstoffs.<sup>[127]</sup> In dünnen  $\text{DASP-C}_{22}\beta\text{Amylose}$ -Filmen auf Glassubstraten kommt es zu einer spontanen Ausrichtung der Dipole, was zu einer Frequenzverdoppelung ohne äußere Polarisierung führt. Die Stabilität der Struktur zeigt sich darin, dass die Polarität dieser Filme bei 90°C länger als 100 h bestehen bleibt.<sup>[180]</sup> Weitere Belege für die Robustheit der Amylose-Cyanin-Einschlusskomplexe liefern die Absorptionsspektren von dünnen Filmen der festen Komplexe, die sich zwischen 30 und 90°C so gut wie nicht ändern. Dagegen werden in wässriger Lösung die Banden bei Temperaturerhöhung breiter und verschieben sich zu kleineren Wellenlängen als Folge der thermischen Auflockerung der Konformation.<sup>[181]</sup>

Der Einfluss der Dendrongeneration auf die photophysikalischen Eigenschaften dendronisierter konjugierter Polymere ist schwer zu ermitteln, denn diese Materialien werden oft durch die Polymerisation von Makromonomeren synthetisiert, die mit zunehmender Dendrongeneration zu kleineren mittleren Kettenlängen führt (Route A, Schema 13). Daher sind die Einflüsse von Dendrongeneration und Kettenlänge kaum aufzutrennen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Bestimmung des Polymerisationsgrads Probleme bereitet. Am einfachsten untersucht man daher Oligomere mit bekannter Kettenlänge. Diederich und Mitarbeiter<sup>[166b]</sup> wiesen für die diskreten Oligo(triacetylene)  $\text{PTA1(G-N)}$  (Abschnitt 4.6) nach, dass die Lage des Absorptionsmaximums, der Extinktionskoeffizient und die Feinstruktur der Rückgrat-Absorptionsbande nicht von der Dendrongeneration abhängen ( $N = 1-3$ ), obwohl Rechnungen angedeutet hatten, dass bei  $\text{PTA1(G-3)}$  eine Verzerrung des Rückgrats auftritt.<sup>[166b]</sup> Bei dieser Untersuchung wurden kurze Ketten verwendet ( $n = 1, 2$  für  $\text{PTA1(G-3)}$ ), jedoch sollten in längeren Oligomeren sterische Effekte auftreten. Aida und Mitarbeiter<sup>[165]</sup> verglichen die Absorptions- und Emissionsspektren verdünnter THF-Lösungen von diskreten Oligomeren mit Dendronen der ersten Generation,  $\text{PPEB1(G-1)}$ , und der dritten Generation,  $\text{PPEB1(G-3)}$ , bei unterschiedlichen Oligomerlängen bis  $n = 16$ . Die Unterschiede werden bis  $n = 8$  mit zunehmender Kettenlänge immer deutlicher. Bei längeren Oligomeren ( $n = 8-16$ ) zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren von  $\text{PPEB1(G-3)}$  Rotverschiebungen um 11 nm ( $608\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. 4 nm ( $210\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber den Spektren von  $\text{PPEB1(G-1)}$ . Diese leichte Verkleinerung der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Lücke könnte einer Planarisierung des Rückgrats und/oder einer Versteifung der Polymerkette in  $\text{PPEB1(G-3)}$  zugeschrieben werden. Rechnungen von Stimson und Mitar-

beitern<sup>[182]</sup> sagten für dendronisiertes **PPP4(G-N)** voraus, dass erst Dendrone der vierten Generation die Rückgratkonformation verändern würden. Ein Extremfall mit starkem Einfluss der Dendronisierung auf die Rückgratkonformation ist das Polyacetylen **PA1(G-2)** ( $\bar{n}_n = 2000$  gemäß Lichtstreu-



ung), doch der Effekt der Dendrone auf die Eigenschaften dieses Polymers ist schwer zu beschreiben, da es eine komplexe Mischung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen enthält.<sup>[149]</sup> Percec und Mitarbeiter erhielten dendronisierte Polyacetylene mit bis zu 99% *cis*-Verknüpfung, in denen die Dendronisierung das Rückgrat gegen *cis-trans*-Isomerisierung und elektrocyclische Reaktionen stabilisiert.<sup>[183]</sup>

Erwartungsgemäß wirkt die Dendronisierung mit großen Dendronen der Aggregation entgegen. Die Untersuchung der Aggregation von dendronisierten Poly(phenylenethynylenen) **PPE1(G-N)**<sup>[163b]</sup> ergab für das Polymer **PPE1(G-2)** ( $\bar{n}_n = 20$ ) mit Dendronen der zweiten Generation, dass sich das Emissionsspektrum einer THF-Lösung ( $\lambda_{\text{max}} = 450$  nm) bei Wasserzugabe drastisch verändert: Bei 500 nm wird eine starke Bande erkennbar, die neu gebildeten Aggregaten zuzuordnen ist. Die Spektren des analogen **PPE1(G-3)** ( $\bar{n}_n = 5.2$ ) mit höherer Dendrongeneration ändern sich unter denselben Bedingungen dagegen nur schwach; dieses Ergebnis könnte auf eine stärkere Umhüllung durch die Dendrone hindeuten, allerdings könnte es auch einfach aus der geringeren Kettenlänge resultieren. Eine Ausnahme bildet **PPP4(G-3)**:<sup>[150,151]</sup> In Abschnitt 4.2 wurde bereits angedeutet, dass dieses dendronisierte PPP in THF stark aggregiert und so in der Lichtstreuungs-/GPC-/Viskosimetrie-Analyse ein hohes Molekulargewicht vortäuscht. Der korrekte Polymerisationsgrad konnte erst nach Abspaltung der Dendrone bestimmt werden.

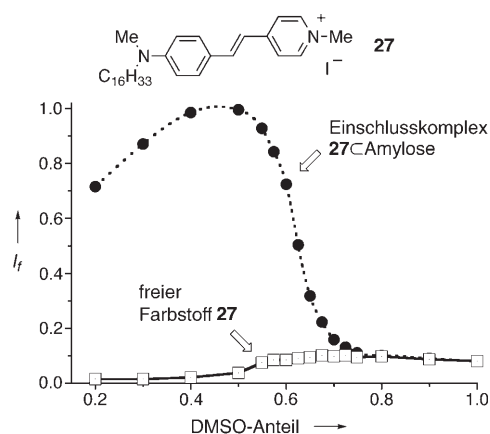
### 5.3. Photolumineszenzeffizienz

Organische Materialien mit hohen Fluoreszenzeffizienzen und langsamer strahlungsloser Relaxation werden nicht nur für Anwendungen mit direktem Lichtsignal benötigt (Fluoreszenzmarker, Sensoren oder Elektrolumineszenzdisplays), sondern auch dann, wenn die Energie eines angeregten Zustands effizient transformiert werden soll (in Photovoltaikzellen, Photosensoren oder in der photochemischen Wasserstoffherzeugung). Für viele IMWs sind die Fluoreszenzquantenausbeuten höher als die der freien  $\pi$ -Systeme. Oft ist dies mit einer begrenzten Beweglichkeit im angeregten Zustand zu erklären. Aggregation kann zu einer Fluores-

zenzlöschung führen, besonders wenn sich zwei oder mehr Chromophore parallel zueinander ausrichten. In diesen H-Aggregaten führt die exzitonische Kopplung zu energetisch tiefliegenden, nichtemittierenden Zuständen. Die Einkapselung steigert daher die Fluoreszenzeffizienz, indem sie die Bildung von Aggregaten zurückdrängt oder deren Struktur modifiziert. Oft kann auch eine weniger polare Umgebung der Chromophore die Fluoreszenz verstärken. Einer vierten Möglichkeit zur Erhöhung der Fluoreszenzeffizienz begegnet man, wenn die isolierende Hülle die Löschung durch eine äußere Spezies verhindert, indem sie einen Energie- oder Elektronentransfer blockiert (Abschnitt 5.5).

Die Fluoreszenzeffizienzen von Cyclodextrin-Polyrotaxanen wie **PPP1** $\subset\beta$ -CD, **PF1** $\subset\beta$ -CD, **PPV1** $\subset\beta$ -CD, **PDV1** $\subset\alpha$ -CD und **PDV1** $\subset\beta$ -CD (Abschnitt 2.2.4) übersteigen die der freien Polymere in Lösung und im Festkörper um den Faktor 2–3.<sup>[69,70,73,74]</sup> Wie die Blauverschiebungen in den Emissionsspektren (Abschnitt 5.2) kann auch dies einer weniger flexiblen Konformation des angeregten Zustands zugeschrieben werden. Ein ähnlicher Effekt wird für Cyanin-Rotaxane wie **B-16** $\subset\alpha$ -CD beobachtet.<sup>[67]</sup> Hier wird die Fluoreszenz in Wasser nicht verstärkt, dafür findet man in Lösungsmitteln wie Dioxan, das die höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten für den freien Farbstoff **16** liefert, auch die stärkste Zunahme der Fluoreszenz für das Rotaxan (bis zu einem Faktor 5). Der Effekt ist also nicht allein durch das unpolare Innere des Cyclodextrins bedingt.

Eine Fluoreszenzverstärkung kann oft die Einkapselung eines  $\pi$ -Systems anzeigen. Beispielsweise wurde die Fluoreszenzintensität des Cyaninfarbstoffs **27** (der DASP-C<sub>16</sub> ähnelt, siehe Schema 11) in verschiedenen DMSO-Wasser-Gemischen mit oder ohne Zugabe von Amylose studiert (Abbildung 23).<sup>[184]</sup> Die Fluoreszenzintensität des hydrophoben freien Farbstoffs sinkt mit steigendem Wasseranteil, wie man es für die fortschreitende Aggregation erwartet. In Gegenwart von Amylose bleibt die Fluoreszenzintensität bei > 75% DMSO konstant, was zeigt, dass der Farbstoff unter diesen Bedingungen nicht komplexiert ist. Bei weiterer Wasserzu-

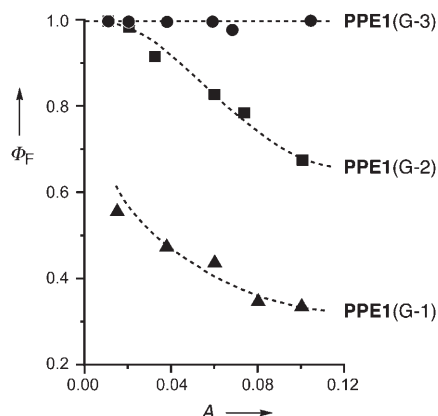


**Abbildung 23.** Veränderung der relativen integrierten Fluoreszenzintensität  $I_f$  (480–760 nm) mit dem Volumenanteil von DMSO in Wasser für Lösungen von **27** ( $\square$ ) und **27** $\subset$ Amylose ( $\bullet$ ). Die Konzentrationen von **27** und Amylose sind  $1.5 \times 10^{-5}$  bzw.  $1.0 \times 10^{-3}$  m. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [184]. Copyright 1998, Royal Society of Chemistry.



gabe bis zu einem Anteil von ca. 40% DMSO zeigt ein steiler Fluoreszenzanstieg die Komplexierung an. Das Absinken der Fluoreszenzintensität bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils ist wahrscheinlich auf ein Quellen der Amylosehelix zurückzuführen.

Viele konjugierte Polymere aggregieren unter Fluoreszenzlösung; in dendronisierten Polymeren sollte das Ausmaß an aggregationsbedingter Löschung mit steigender Dendrongeneration abnehmen. Diese Vorstellung wird gestützt durch Untersuchungen zu den Poly(phenylenethinylenen) **PPE1(G-N)** ( $N=1-3$ ) (Abschnitt 4.5 und Abbildung 24).<sup>[163a]</sup> Die Fluoreszenzquantenausbeute von **PPE1(G-1)** mit Dendronen der ersten Generation beträgt maximal



**Abbildung 24.** Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  für **PPE1(G-N)** mit  $N=1-3$  in THF-Lösung bei unterschiedlichen Konzentrationen (ausgedrückt als Absorbanz  $A$ ). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [163a]. Copyright 1999, American Chemical Society.

$\Phi_F=0.56$  und sinkt, wenn die Konzentration erhöht wird (entsprechend einer steigenden Absorbanz  $A$  von 0.01 auf 0.1). **PPE1(G-2)** mit Dendronen der zweiten Generation ergibt eine höhere Quantenausbeute von  $\Phi_F=1.0$  bei  $A=0.01$ , die bei Konzentrationserhöhung aber ebenfalls abnimmt. Für **PPE1(G-3)** mit Dendronen der dritten Generation beträgt die Quantenausbeute dagegen  $\Phi_F=1.0$  über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Die Leistungsfähigkeit einer elektrolumineszierenden Funktionseinheit wird durch die Photolumineszenzeffizienz der emittierenden Schicht begrenzt. Daher sind die Fluoreszenzquantenausbeuten dünner Filme überaus wichtig für mögliche Anwendungen von elektrolumineszierenden Polymeren. Den erwarteten Verlauf – eine bessere Isolierung erhöht die Fluoreszenzeffizienz im festen Zustand – zeigen dendronisierte Poly(phenylvinylene) **PPV2**<sup>[185]</sup> (Abschnitt 4.4) und dendronisierte Polyfluorene **PF2(G-N)** ( $N=1-3$ ; Abschnitt 4.3).<sup>[155]</sup>

#### 5.4. Intramolekularer Energietransfer von der Hülle auf das eingeschlossene $\pi$ -System

Antenneneffekte wie in den Lichtsammereinheiten von Photosynthesesystemen können in Dendrimeren auftreten,

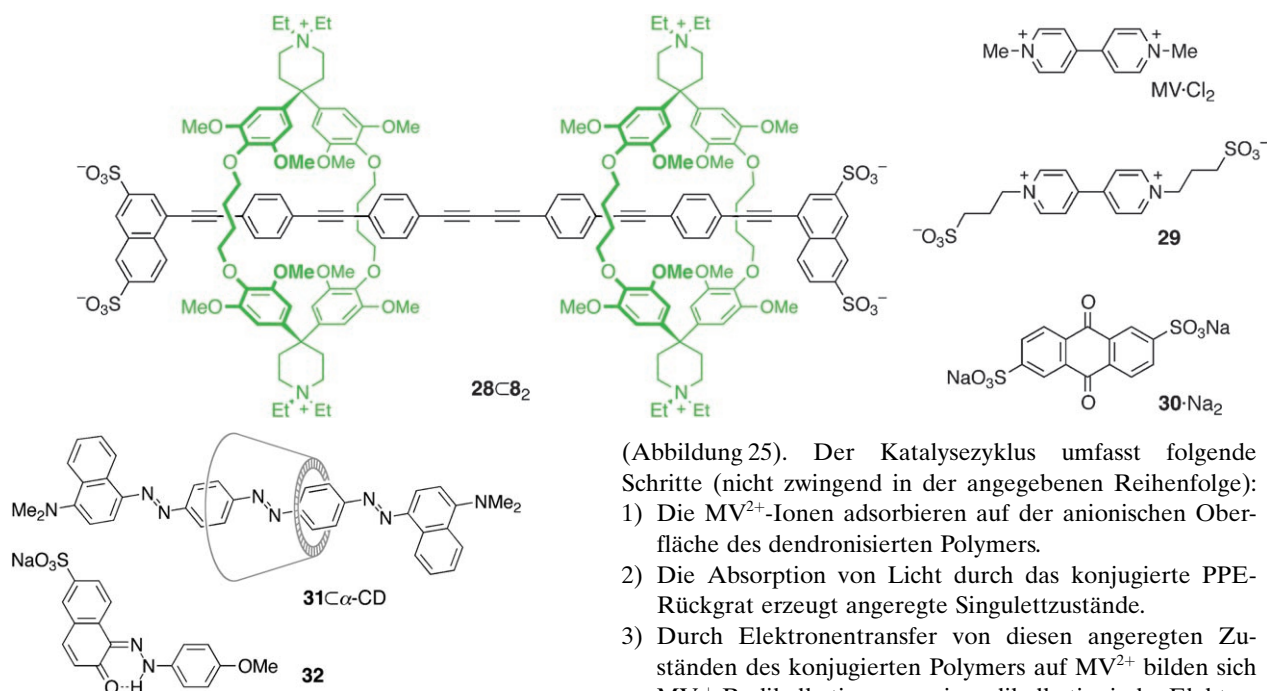
wenn Singulettenergie von den Dendronen auf den Kern übertragen wird.<sup>[186]</sup> Dieser Förster-Energietransfer wird durch eine starke Überlappung des Emissionsspektrums der Dendronen mit dem Absorptionsspektrum des Kerns begünstigt. Der Anregung von Polymer **PPE1(G-3)** bei einer Wellenlänge von 278 nm, bei der die Benzylethergruppen der Dendrone stärker als das Polymerrückgrat absorbieren, folgt eine Emission des Polymerrückgrats bei 454 nm, vor der ein Energietransfer von den Dendronen auf den Kern stattgefunden haben muss.<sup>[163]</sup> Eine Betrachtung des Photolumineszenz-Anregungsspektrums bestätigte den quantitativen Energietransfer. Im Polymer **PF5** wird Energie von den Müllen-Dendronen auf das Polyfluorenrückgrat übertragen,<sup>[159b]</sup> und der gleiche Prozess führte auch zu der ungewollten *E-Z*-Photoisomerisierung in Diederichs Oligo(triacetylenen) mit Fréchet-Dendronen (Abschnitt 5.1).<sup>[166b]</sup> Ein derartiger Hülle-Kern-Energietransfer tritt in Cyclodextrin-Polyrotaxanen oder polysaccharidumhüllten IMWs nicht auf (die Zucker-Wirtstrukturen enthalten keinerlei Chromophore), doch in allen IMWs mit aromatischen Ringen in der isolierenden Hülle ist mit diesen Effekten zu rechnen.

#### 5.5. Intermolekularer Elektronentransfer bei IMWs

Die Vermeidung von Kurzschlüssen zählt zu den offensichtlichen (aber noch futuristischen) Zielsetzungen beim Isolieren eines molekularen Drahts. Die Übertragung von Elektronen zwischen zwei IMWs muss noch untersucht werden, doch in vielen Szenarien gelang es bereits, den Elektronentransfer zwischen einem molekularen Draht und einem äußeren redoxaktiven Zentrum durch Verwendung einer Hülle zu steuern. Diese Systeme sprechen dafür, dass die Anwendung von IMWs in photovoltaischen Solarzellen, in der photochemischen Wasserstoffherzeugung aus Wasser und in Sensoren für Explosivstoffe durchaus realistisch sind.

Für das konjugierte Rückgrat des [3]Rotaxans **28C8<sub>2</sub>** wurde gezeigt, wie das Einfädeln den intramolekularen Elektronentransfer beeinflusst. Das Rotaxan fluoresziert stark, doch die Fluoreszenz wird durch den lichtinduzierten Elektronentransfer auf die Acceptoren MV<sup>2+</sup>, **29** und **30** gelöscht.<sup>[42]</sup> Ein Vergleich der Stern-Volmer-Löschkonstanten für das neutrale [3]Rotaxan und den vierfach negativ geladenen Kern **28<sup>4-</sup>** mit diesen kationischen, neutralen oder anionischen Elektronenacceptoren zeigt, dass der Elektronentransfer zum Rotaxan stets langsamer verläuft als zum freien  $\pi$ -System **28**. Die schwächere Löschung dieser IMWs durch das Methylviologen-Kation MV<sup>2+</sup> beruht zum Teil auf der elektrostatischen Abschirmung durch das kationische Cyclophan, hinzu kommt aber auch eine erhebliche sterische Abschirmung der neutralen und anionischen Acceptoren; so erhält man mit **29** ein Verhältnis der Stern-Volmer-Konstanten  $K_{SV}(\mathbf{28})/K_{SV}(\mathbf{28C8_2})=86$ .

Haque und Mitarbeiter wiesen nach, dass das Einfädeln durch ein Cyclodextrin genutzt werden kann, um Farbstoffe an nanokristalline TiO<sub>2</sub>-Halbleiterfilme zu binden und die Ladungsrekombination an der Oberfläche zu verzögern.<sup>[187]</sup> Die Anregung des Azofarbstoff-Rotaxans **31C- $\alpha$ -CD**, das auf TiO<sub>2</sub> adsorbiert wurde, führte zu einem schnellen Elektro-



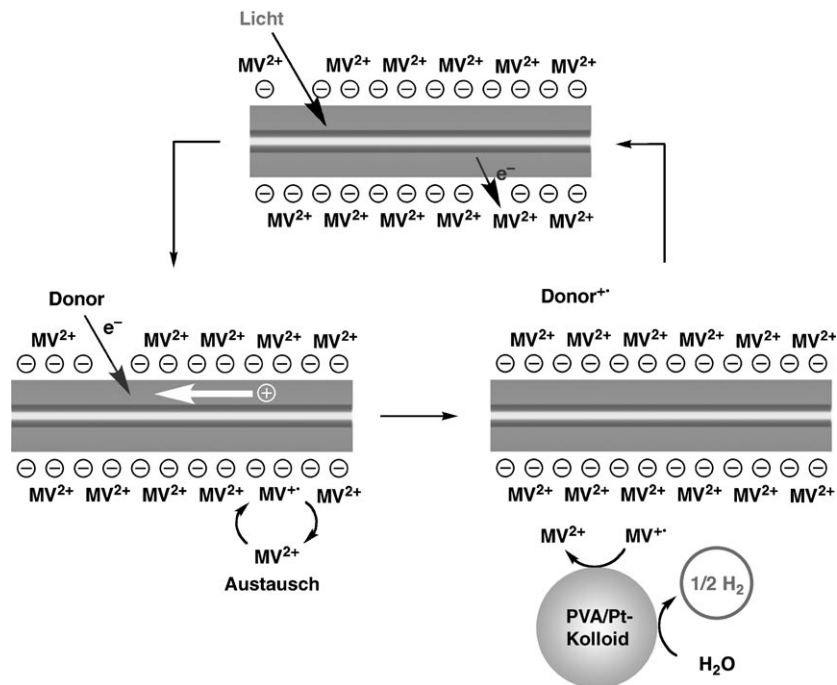
nenstransfer aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs in das  $\text{TiO}_2$ -Leitungsband. Die Relaxation des resultierenden Radikalkations durch Elektronentransfer vom Halbleiter in umgekehrter Richtung wurde mit Transientenabsorptionsspektroskopie verfolgt. Die Geschwindigkeiten der Ladungsrekombination für das Rotaxan **31** und den freien Farbstoff **32** konnten nicht verglichen werden, weil der freie Farbstoff nicht auf  $\text{TiO}_2$  adsorbiert, doch die Betrachtung des verwandten Azofarbstoffs **32** deutete an, dass das Cyclodextrin in **31** die Ladungsrekombination verlangsamt, da es den Abstand zwischen  $\pi$ -System und Halbleiteroberfläche vergrößert. Für **31** und **32** ergaben sich Halbwertszeiten der Ladungsrekombination ( $t_{50\%}$ ) von 300 bzw. 4  $\mu\text{s}$ . Die mögliche Einflussnahme auf die Geschwindigkeit des Elektronenrücktransfers in diesen Systemen könnte in die Entwicklung von Grätzel-Photovoltaikzellen einfließen.<sup>[188]</sup>

Auch die Dendronisierung eines  $\pi$ -Systems kann die Annäherung von Elektronenacceptoren verhindern und die Löschung verlangsamen. Manche Dendrone bieten aber auch Bindungsstellen für kleine Moleküle (in Hohlräumen nahe des Kerns oder an der Dendronoberfläche), die den Lösungsprozess beschleunigen können.<sup>[145]</sup>

Aida und Mitarbeiter untersuchten den lichtinduzierten Elektronentransfer zwischen den polyanionischen dendronisierten Poly(phenylenethinylene) **PPE2**(G-*N*) (*N*=1–3; Abschnitt 4.5) und Methylviologen,  $\text{MV}^{2+}$ .<sup>[164]</sup> Setzt man dieses System in Gegenwart eines Elektronendonors (Triethanolamin) und eines kolloidalen PVA/Platin-Katalysators sichtbarem Licht aus, so erzeugt es Wasserstoff durch die photochemische Reduktion von Wasser

(Abbildung 25). Der Katalysezyklus umfasst folgende Schritte (nicht zwingend in der angegebenen Reihenfolge):

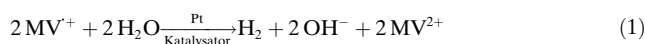
- 1) Die  $\text{MV}^{2+}$ -Ionen adsorbieren auf der anionischen Oberfläche des dendronisierten Polymers.
- 2) Die Absorption von Licht durch das konjugierte PPE-Rückgrat erzeugt angeregte Singulettzustände.
- 3) Durch Elektronentransfer von diesen angeregten Zuständen des konjugierten Polymers auf  $\text{MV}^{2+}$  bilden sich  $\text{MV}^{\bullet+}$ -Radikalkationen sowie radikalkationische Elektronenfehlstellen im konjugierten Polymer. Für **PPE2**(G-3) ist die Löschung deutlich schneller ( $k_{\text{quench}} = 1.2 \times 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) als ein diffusionskontrollierter Prozess, sodass die  $\text{MV}^{2+}$ -Dikationen auf der Oberfläche des dendronisierten Polymers präorganisiert sein müssen.
- 4) Die  $\text{MV}^{\bullet+}$ -Radikalkationen diffundieren weg vom IMW und werden durch  $\text{MV}^{2+}$ -Dikationen ersetzt, die stärker



**Abbildung 25.** Photochemische Wasserstoffherzeugung aus Wasser mit dem dendronisierten Poly(phenylenethinylene) **PPE2**(G-3) als Sensibilisator,  $\text{MV}^{2+}$  als Elektronenacceptor, Triethanolamin als zusätzlichem Elektronendonator und kolloidalem PVA/Pt als Katalysator. Wiedergabe in abgewandelter Form aus Lit. [164] mit Genehmigung. Copyright 2004 American Chemical Society.

an die negativ geladene Oberfläche binden. Außerdem können die Elektronenfehlstellen entlang des molekularen Drahts wandern. Diese beiden Prozesse, und die isolierende Wirkung der Dendronenhülle, senken die Wahrscheinlichkeit einer unproduktiven Ladungsrekombination durch Elektronenrücktransfer.

- 5) Elektronenfehlstellen im konjugierten  $\pi$ -System des Polymers werden durch Elektronen des zugesetzten Reduktionsmittels Triethanolamin aufgefüllt.
- 6) Die  $MV^{+}$ -Radikalkationen geben Elektronen an das kolloidale Platin ab. So wird erneut  $MV^{2+}$  gebildet, und das Platin reduziert seinerseits gemäß Wasser zu Wasserstoff [Gl. (1)].



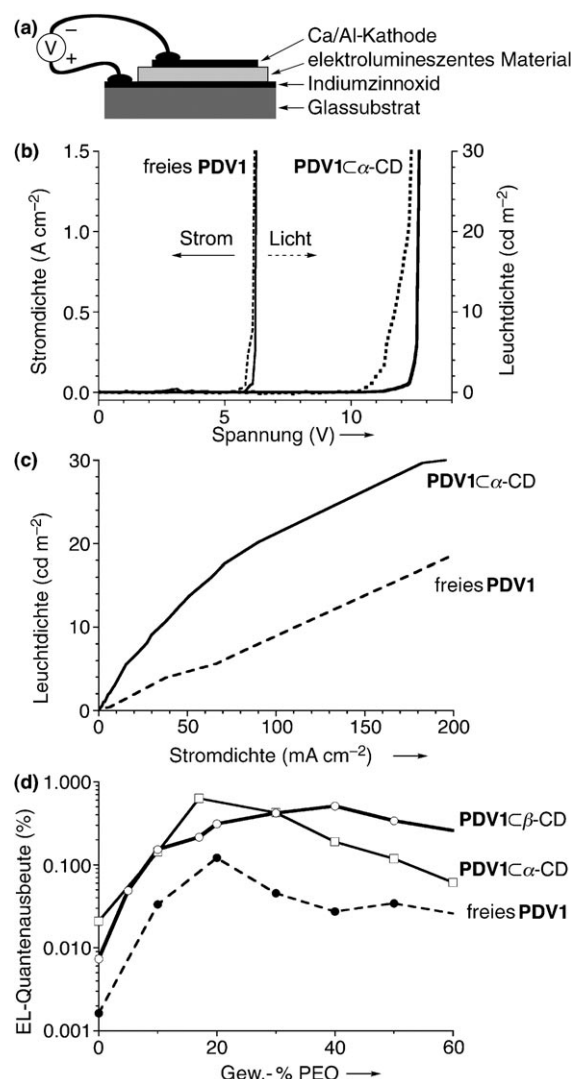
Das Polymer **PPE2(G-3)** mit Dendronen der dritten Generation vermittelt diesen Prozess bemerkenswert gut mit einer Gesamteffizienz von 13 % (0.13 mol  $H_2$  pro mol absorbierter Photonen) bei einer maximal erreichbaren Effizienz von 50 % [zwei Elektronen werden benötigt, um ein Molekül Diwasserstoff zu erzeugen; Gleichung (1)]. **PPE2(G-1)** und **PPE2(G-2)** mit kleineren Dendronen sind deutlich weniger effiziente Wasserstoffproduzenten. Die Dendronenhülle von **PPE2(G-3)** erhöht demnach die Effizienz der photochemischen Wasserstofferzeugung vermutlich dadurch, dass sie die konjugierten Polymerketten räumlich trennt und eine aggregationsbedingte Löschung verhindert, sodass die strahlungslose Relaxation nicht mit der Elektronenübertragung auf  $MV^{2+}$  konkurrieren kann. Die hohe negative Ladung an der IMW-Oberfläche ist entscheidend, um die  $MV^{2+}$ -Dikationen zu binden. Andersartige IMWs, etwa Polyrotaxane oder polymerumhüllte Systeme, wurden hinsichtlich dieser Anwendung noch nicht getestet, doch es scheint, dass sie hoch wirksam sein könnten.

Einer weiteren wichtigen Anwendung der Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer begegnet man in Sensoren. Dünne Filme von Iptycen-Polymeren wie **PPE3** (Abschnitt 4.8) können als Lumineszenzsensoren für Nitroverbindungen dienen, die in vielen Explosivstoffen enthalten sind.<sup>[169]</sup> Das Iptycen-Motiv stellt eine Bindungsstelle für die Analyte bereit, erhöht die Lumineszenzeffizienz des Films, indem es eine enge Anlagerung an das Polymerrückgrat verhindert, und verleiht dem Film eine poröse Struktur, in die Analyte eindiffundieren können. Die Fluoreszenzlöschung erfolgt durch lichtinduzierten Elektronentransfer vom Polymerrückgrat auf den Analyt. Die Singulett-Anregung kann schnell entlang des konjugierten Polymers wandern, sodass ein an beliebiger Stelle gebundener Elektronenacceptor das gesamte Polymer löschen kann. Daraus ergibt sich eine ausgezeichnete Empfindlichkeit.

## 5.6. Elektrolumineszenz

Organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs)<sup>[2,9,10]</sup> sind eines der Hauptanwendungsgebiete für konjugierte Polymere. Es besteht eine starke Nachfrage nach

OLEDs als billige Alternativen zu Flüssigkristalldisplays und Kathodenstrahlröhren. Durch ihre bessere chemische Beständigkeit und ihre höheren Photolumineszenzeffizienzen könnten IMWs auf diesem Gebiet Fuß fassen. Der Aufbau einer einfachen OLED ist in Abbildung 26a gezeigt: Eine



**Abbildung 26.** a) Aufbau einer Polyrotaxan-OLED. b) Veränderungen der Stromdichte (—) und der Leuchtdichte (---) mit der Spannung für typische OLEDs auf der Basis von **PDV1-α-CD** und **PDV1**.<sup>[74,189]</sup> c) Daten aus (b), wiedergegeben als Leuchtdichte-Stromdichte-Auftragung. d) Veränderung der Elektrolumineszenzeffizienz mit dem PEO-Gewichtsanteil für Mischungen mit **PDV1-α-CD**, **PDV1-β-CD** und **PDV1**.<sup>[190]</sup>

ungefähr 100 nm dünne Schicht eines elektrolumineszierenden Materials trennt eine transparente Anode mit hoher Austrittsarbeit, üblicherweise Indiumzinnoxid (ITO)-beschichtetes Glas, von einer Kathode mit niedriger Austrittsarbeit, im Beispiel mit Aluminium bedecktes Calcium. Beim Anlegen einer Spannung werden Elektronen in die Kathode injiziert, wo sie Radikalanionen erzeugen, und aus der Anode werden Elektronen abgezogen, was zu radikalkationischen Elektronendefekten führt. Angetrieben durch das elektrische



Feld wandern Elektronen und Defektelektroden durch das Material, bevor sie schließlich kombinieren und angeregte Zustände erzeugen, die daraufhin fluoreszieren.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Cacialli haben wir gezeigt, dass Polyrotaxane wie **PPP1** $\beta$ -CD, **PF1** $\beta$ -CD, **PPV1** $\beta$ -CD und **PDV1** $\alpha$ -CD (Abschnitt 2.2.4) höhere Elektrolumineszenzeffizienzen aufweisen als die freien Polymere.<sup>[74]</sup> Funktionseinheiten wie die Diode in Abbildung 26a wurden durch Schleuderbeschichtung der Anode mit einer wässrigen Polyrotaxan-Lösung und anschließendes Abscheiden einer Calciumschicht auf dem getrockneten Polyrotaxan erhalten. Die Polyrotaxan-OLEDs benötigen höhere Anschaltspannungen als Dioden mit freiem Polymer – für **PDV1** $\alpha$ -CD ist das in Abbildung 26b gezeigt<sup>[74,189]</sup> –, wegen ihrer höheren Fluoreszenzquantenausbeuten (Abschnitt 5.3) erzeugen sie dafür bei gleichem Strom mehr Licht (Abbildung 26c).

Die externen Elektrolumineszenz(EL)-Quantenausbeuten dieser ersten Polyrotaxan-OLEDs waren sehr gering (um 0.02 %), doch wir konnten kürzlich zeigen, dass die EL-Quantenausbeuten um einen Faktor bis 160 zunimmt, wenn die Polyrotaxane mit Poly(ethylenoxid) (PEO) vermischt werden.<sup>[190]</sup> Die EL-Quantenausbeuten der freien Polymere werden durch Mischen mit PEO ebenfalls gesteigert, sie bleiben jedoch deutlich hinter den Werten für die Polyrotaxane zurück (siehe die logarithmische Auftragung in Abbildung 26d). Fluoreszenztitrations in verdünnten wässrigen Lösungen und AFM-Untersuchungen sprechen für eine starke Bindung von PEO an diese Polyrotaxane, die wohl auf der Komplexierung der Lithiumkationen beruht. PEO steigert die EL-Quantenausbeute wahrscheinlich dadurch, dass es einerseits das konjugierte Polymer umhüllt, und so dessen  $\pi$ -System noch besser isoliert, und andererseits den Ladungstransport und die Ladungsinjektion erleichtert, indem es die Beweglichkeit der Lithiumkationen erhöht. Die deutlich gesteigerte EL-Quantenausbeute stimmt uns optimistisch, dass IMWs Anwendung als optoelektronische Materialien finden könnten.

In Zeolith eingeschlossene konjugierte Polymere elektrolumineszieren gewöhnlich nicht, da ihre Leitfähigkeiten zu gering sind (siehe Abschnitt 5.7). Álvaro et al. beobachteten dennoch eine schwache Elektrolumineszenz für eine LED mit einem 50  $\mu\text{m}$  dünnen Film aus zeolithumschlossenem PPV in Polyacrylamid zwischen einer Indiumzinnoxid- und einer Aluminiumelektrode.<sup>[24]</sup> Eine effiziente Elektrolumineszenz wurde für Polymer-Ton- und Polymer-Metallchalkogenid-Nanokomposite ermittelt.<sup>[191,192]</sup> Diese Nanokomposite ähneln zeolithumhüllten Polymeren, bis auf die Tatsache, dass die Polymerketten in zweidimensionale Zwischenräume eingeschlossen sind und nicht in eindimensionale Kanäle. LEDs aus Mischungen von MEH-PPV (Abbildung 1a) und einem Organoton (einem Ton, der Tetraalkylammonium- anstelle von Metallkationen enthält) lieferten externe EL-Quantenausbeuten bis 0.38 % – ungefähr 100-mal so hoch wie ähnliche Systeme mit reinem MEH-PPV.<sup>[191]</sup> Dieses Resultat wurde der Einschränkung von Ladungsträgern und Exzitonen auf einen zweidimensionalen Raum zugeschrieben. Die Ergebnisse rufen unsere Arbeiten zu konjugierten Polyrotaxanen in Erinnerung.<sup>[74,189]</sup>

Dendronisierte konjugierte Polymere sind ebenfalls in OLEDs eingebaut worden. Es ist interessant, wie sich die Elektrolumineszenz mit der Dendrongeneration und der Bedeckung mit Dendronen für ein bestimmtes Polymerückgrat verändert. Carter und Mitarbeiter untersuchten die Polyfluoren-Homopolymere **PF2**(G-1) und **PF2**(G-2), die statistischen Copolymere **PF3**(G-2) und das alternierende Copolymer **PF4**(G-2) (Abschnitt 4.3) in ITO/PEDOT/PF/Ca/Al-Doppelschichtanordnungen. Die Homopolymer-Funktionseinheit emittierte Licht erst ab einer Spannung von 16 V, Copolymere mit einer geringen Dendronsubstitution schon bei 4.5 V und 6 V. Für diese Systeme konnten wegen mangelhafter Reproduzierbarkeit und Beständigkeit keine Elektrolumineszenzeffizienzen ermittelt werden.<sup>[155]</sup> Die dendronisierten PPVs **PPV4**(G-1) und **PPV4**(G-0) wurden ebenfalls auf ihre Elektrolumineszenz hin untersucht. **PPV4**(G-1) mit Dendronen der ersten Generation ergab eine ähnliche Anschaltspannung, aber eine geringere EL-Quantenausbeute als **PPV4**(G-0) mit Dendronen der „nullten“ Generation.<sup>[162]</sup> Müllen und Mitarbeiter untersuchten OLEDs mit dem dendronisierten Polyfluoren **PF5**. ITO/PEDOT/**PF5**/Ca/Al-Funktionseinheiten schalteten sich bei 6–7 V an, vor allem emittierten sie aber farbstabiler als Dioden mit nichtdendronisiertem Polyfluoren, wenn über 30 Minuten kontinuierlich eine Spannung von 8 V angelegt wurde.<sup>[159]</sup> Diese höhere Stabilität könnte aus der hohen Glasübergangstemperatur, der hohen chemischen Beständigkeit oder der erschwerten Diffusion von Exzitonen zu Ketodefekten resultieren.

## 5.7. Leitfähigkeit und Ladungstransport in IMWs

In Zeolithen oder mesoporösen Wirtstrukturen eingeschlossene konjugierte Polymere leiten Strom selbst im dotierten Zustand so gut wie nicht. Anhand dieser Eigenschaft wird oft nachgewiesen, dass ein Polymer eingekapselt ist und sich nicht an der Oberfläche eines Wirtpartikels befindet.<sup>[22]</sup> Ein Grund für diese schlechte Leitfähigkeit könnte sein, dass die Wirtstruktur einen Ladungstransfer zwischen den Ketten verhindert, sie könnte aber auch die Bewegung von Ladungsträgern entlang der Polymerketten unterbinden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger auf isolierten konjugierten Polymerketten kann mit kontaktfreien Mikrowellentechniken gemessen werden, die die Dielektrizitätskonstante (oder Polarisierbarkeit)  $\epsilon'$  und den dielektrischen Verlustfaktor (oder die Leitfähigkeit)  $\epsilon''$  ergeben (beide Größen sind hoch für leitfähige Drähte). In den ersten Experimenten dieser Art vermaßen Bein und Mitarbeiter<sup>[19]</sup>  $\text{Fe}^{3+}$ -dotiertes Polypyrrol in Mordenit, einem Zeolith mit 7 Å weiten Kanälen. Die  $\epsilon'$ - und  $\epsilon''$ -Werte für das eingeschlossene Polypyrrol waren ähnlich wie für das Pyrrolmonomer; folglich enthielt es keine beweglichen Ladungsträger. Daraus schlossen die Autoren, dass Ionen im Zeolithnetzwerk Polaronen und Bipolaronen auf dem konjugierten Polymer einfangen. Vergleichbare Experimente ergaben für das Polyanilin-Emeraldinsalz im mesoporösen Aluminosilicat MCM-41 (mit 30 Å weiten Kanälen) eine Mikrowellenleitfähigkeit von  $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  ( $5.7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  für das freie Material).<sup>[18]</sup> Allerdings können die weiten Kanäle dieser mesoporösen Wirtstruktur etwa 20

parallel angeordnete Polyanilinketten fassen, sodass Kontakte zwischen den Ketten vermutlich zur beobachteten Mikrowellenleitfähigkeit beitragen.

Wie sich die konjugierten Polymerketten in IMWs verhalten sollten, zeigen Studien zur Beweglichkeit von Radikalanionenzentren (Elektronen) und Radikalkationenzentren (Defektelektronen) in räumlich getrennten konjugierten Polymerketten in verdünnten Lösungen. Warman, Siebbeles und Mitarbeiter setzten zu diesem Zweck zeitauflösende Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen (TRMC) mit Pulsradiolyse ein.<sup>[193–195]</sup> Bei dieser Technik wird das Solvens Benzol durch einen Elektronenpuls ionisiert, der solvatisierte Elektronen und Benzol-Radikalkationen liefert. Elektronenfänger wie  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{O}_2$  oder Defektelektronenfänger wie  $\text{NH}_3$  werden zugesetzt, um eine Ladungsträgerart zu entfernen; die andere dotiert das konjugierte Polymer schnell, was zu einer vorübergehenden Mikrowellenleitfähigkeit führt. Diese Messungen ergeben üblicherweise Beweglichkeiten innerhalb einer Kette, die höher sind als beim Volumenmaterial. Beispielsweise haben einzelne MEH-PPV-Ketten (Abbildung 1a, Abschnitt 1) eine Mikrowellen-Defektelektronenbeweglichkeit von  $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[193]</sup> dieser Wert übertrifft die Defektelektronenbeweglichkeit in dünnen Filmen (ca.  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) um einige Größenordnungen.<sup>[196]</sup> Selbst diese hohen Beweglichkeiten innerhalb der Ketten sind jedoch kleiner als Prognosen für eine gleichmäßige gestreckte Kette eines konjugierten Polymers. Die Ursache hierfür sind Strukturdefekte, verdrehte Konformationen und Kettenenden. Siebbeles et al. sagten anhand von Experimenten und Rechnungen für endlos lange PPV-Ketten in verdünnter Lösung Mikrowellen-Defektelektronenbeweglichkeiten um  $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  voraus.<sup>[194]</sup> Für Leiterpolymere wie **LP1** (Abschnitt 4.8) erwartete man eine geringere Verdrillung als für PPV – und folglich eine höhere Defektelektronenbeweglichkeit –, und aktuelle Resultate deuten für eine Reihe von Leiteroligomeren auf Mikrowellen-Defektelektronenbeweglichkeiten innerhalb der Ketten von rund  $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[195]</sup> Eine lineare unpolare Hülle sollte die Ladungsbeweglichkeit in einem molekularen Draht erhöhen, da weniger Konformationsdefekte auftreten und ein Ladungseinfang unmöglich ist. Die Pulsradiolyse-TRMC bietet sich an, um diesen Ladungstransport in IMWs zu untersuchen.

Die ersten Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen IMWs wurden kürzlich von Ito und Mitarbeitern beschrieben. Stränge von Iod-dotiertem Polyanilin in  $\alpha$ -CD-Nanoröhren (Abbildung 12) wurden in einer 150 nm weiten Lücke zwischen Platinelektroden positioniert. Bei 30 °C zeigten sie nahezu Ohmsches Verhalten mit Widerständen von 17–150 G $\Omega$ .<sup>[95]</sup> nicht mit Iod dotierte Polyanilin-IMWs waren dagegen nicht leitfähig. Dieses Ergebnis wirft viele Fragen auf – zum Mechanismus des Ladungstransports in langen IMWs ebenso wie zum Beitrag der Verknüpfungsstellen zum Widerstand (Elektrodenkontakte und Kontakte zwischen den Polyanilinsegmenten der Kette).

Die Leitfähigkeiten dünner Filme der Metallopseudopolyrotaxane **4** $\cdot\text{M}_n\text{C}2_n$ , **4** $\cdot\text{M}_{2n}\text{C}7$  (Schema 2 und 3, Abschnitt 2.1.1) und **33** $\cdot\text{M}_n\text{C}2_n$  wurden für unterschiedliche Metallkationen ( $\text{M} = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder kein Metallion) und elektrochemische Potentiale ermittelt.<sup>[34,35,38]</sup> Die Leitfähig-



keitsprofile dieser Polymere ergeben Peaks bei jedem Halbwellen-Redoxpotential, weil die Leitfähigkeit für ein teilweise oxidiertes  $\pi$ -System am höchsten ist. Die Gegenwart eines redoxaktiven Metallkations steigert die Leitfähigkeit nur dann signifikant, wenn das  $\text{M}^+/\text{M}^{2+}$ -Redoxpotential dem Oxidationspotential des Polymer- $\pi$ -Systems entspricht. Zinkionen beeinflussen die Leitfähigkeit so gut wie nicht, weil  $\text{Zn}^{2+}$  nicht redoxaktiv ist. Kupferkationen verbessern die Leitfähigkeit von **4** $\cdot\text{Cu}_n\text{C}2_n$  kaum, da das erste Oxidationspotential des  $\pi$ -Systems weit über dem von  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  liegt. Bei **33** $\cdot\text{Cu}_n\text{C}2_n$  fällt das Redoxpotential von  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  mit dem ersten Oxidationspotential des Polymers zusammen, sodass ein metallvermittelter Inner-Sphere-Ladungstransport die Leitfähigkeit drastisch erhöht.<sup>[35]</sup> Die Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zum metallfreien Polymer **33** $\text{C}2_n$  resultiert in einer  $10^6$ - bis  $10^7$ -fachen Leitfähigkeitszunahme. Ein ähnlicher Effekt wurde beobachtet, wenn der elektronenreiche mittlere Strang **7** des dreisträngigen Leiterpolymers **4** $\cdot\text{Cu}_{2n}\text{C}7$  teilweise oxidiert wurde.<sup>[38]</sup> Der leitfähige Mittelstrang **7** dieses ungewöhnlichen IMW ist getrennt und isoliert von den beiden weniger gut leitenden Strängen des konjugierten Polymers **4**, die durch die makrocyclischen Seitenketten von **7** gefädelt sind. Die empfindliche Änderung der Leitfähigkeit bei der Koordination redoxaktiver Metallkationen empfiehlt solche Systeme für Anwendungen in Sensoren, die redoxaktive Kationen direkt erkennen oder kleine Moleküle detektieren, die entweder die betreffenden Kationen binden oder sich an das  $\pi$ -System anlagern und dessen Redoxverhalten modifizieren.<sup>[39]</sup>

Die erfolgreiche Konstruktion von Polyrotaxan-OLEDs wie **PPP1** $\text{C}\beta\text{-CD}$ , **PF1** $\text{C}\beta\text{-CD}$ , **PPV1** $\text{C}\beta\text{-CD}$  oder **PDV1** $\text{C}\alpha\text{-CD}$  (Abschnitt 2.2.4) ist Beleg dafür, dass die Halbleitereigenschaften der Polymere auch in Gegenwart von aufgefädelten Cyclodextrinen erhalten bleiben.<sup>[74]</sup> Ihre Elektrolumineszenz deutet an, dass sich sowohl Elektronen als auch Defektelektronen durch das Material bewegen können. Wegen der höheren Anschaltspannungen der Polyrotaxane (siehe z. B. Abbildung 26b) sollten ihre Leitfähigkeiten aber geringer sein als bei freien Polymeren. Der Ladungsaustausch zwischen den konjugierten Polymerrückgraten folgt vermutlich aus einer Zusammenlagerung nichtisolierter Polymerbereiche und/oder der Endgruppen der Ketten, wie es die Kristallstrukturen von **17** $\text{C}\alpha\text{-CD}$ ,<sup>[69]</sup> **18** $\text{C}\alpha\text{-CD}$ ,<sup>[70]</sup> **19** $\text{C}\alpha\text{-CD}$  und **20** $\text{C}\alpha\text{-CD}$ <sup>[71]</sup> nahelegen (Abbildung 7, Abschnitt 2.2.4). Die Beweglichkeit der Lithiumkationen könnte zum Ladungstransport in diesen Materialien beitragen, sodass sie sich eher wie lichtemittierende elektrochemischer Zellen

(LECs)<sup>[190]</sup> und weniger als LEDs verhalten. LECs haben üblicherweise symmetrische Strom-Spannungs-Kurven (bei Vorwärts- und Rückwärtsspannung), und sie beginnen langsam zu leuchten. In ihrem Verhalten liegen die Polyelektrolyt-Polyrotaxan-Funktionseinheiten zwischen LEDs und LECs: möglicherweise weil die Kationen beweglich sind, die Anionen aber fest gebunden.<sup>[74,189,190]</sup>

Auch für die Cyclodextrin-Polyazomethin-Polyrotaxane **PAM1**⊂β-CD und **PAM2**⊂β-CD (Abschnitt 2.2.7) liegen Leitfähigkeitsbestimmungen vor. Vierpunktleitfähigkeitsmessungen an Tabletten der Iod-dotierten Polyazomethin-Polyrotaxane bescheinigten den Cyclodextrinen einen nur geringen Einfluss.<sup>[97,98]</sup>

Die Gratwanderung zwischen Löslichkeit und Leitfähigkeit gelang im Fall der dendronisierten Polythiophene (Abschnitt 4.7). Beispielsweise löst sich das Polythiophen **PT4**(G-2) mit Dendronen der zweiten Generation an jeder zweiten Thiopheneinheit in organischen Solventien, aber seine Leitfähigkeit ist auch nach dem Dotieren mit Ioddampf nur gering, weil die Dendrone den Ladungstransport zwischen den Ketten unterbinden.<sup>[168]</sup> Das Polymer **PT5**(G-2), in dem nur noch jede sechste Thiopheneinheit ein Dendron der zweiten Generation trägt, war dagegen nach dem Dotieren des Feststoffs mit NOBF<sub>4</sub> leitfähig, es büßte dadurch aber seine Löslichkeit ein. Die Synthese eines gleichzeitig löslichen und leitfähigen Polymers gelang mit **PT5**(G-3), das ein Dendron der dritten Generation an jeder sechsten Thiopheneinheit aufweist.

### 5.8. Bildgebung und Manipulation von Einzelmolekülen

Es besteht die Möglichkeit, Einzelmoleküle von IMWs durch Bildgebung sichtbar zu machen und zu manipulieren. Es ist vielfach belegt, dass konjugierte Polymere leichter abgebildet werden können, wenn sie durch ein Cyclodextrin gefädelt, mit einem Polysaccharid eingehüllt oder mit Dendronen überzogen wurden (siehe z.B. die Abbildungen 10<sup>[74]</sup> und 12.<sup>[92]</sup>).<sup>[86,91,100,140]</sup> Gründe hierfür sind die verringerte Aggregationsneigung, die stärkere Kettendicke nach der Umhüllung und möglicherweise auch die erhöhte Persistenzlänge. Schlüter und Mitarbeiter erhielten hochwertige Rasterkraftmikroskopiebilder von geordneten Strängen des dendronisierten Poly(*para*-phenyls) **PPP4**(G-3) auf einer HOPG-Oberfläche.<sup>[151]</sup> In Bildern von Filmen amphiphiler dendronisierter Polymere, die durch Schleuderbeschichtung auf HOPG aufgebracht wurden, ist eine an der HOPG-Symmetrie orientierte Ausrichtung zu erkennen.<sup>[147c]</sup> Einige nichtkonjugierte dendronisierte Polymere mit formtreuer zylindrischer Konformation, wie Polystyrol mit Dendronen hoher Generation, eignen sich ebenfalls ausgezeichnet für die Einzelmolekülbildgebung durch AFM.<sup>[147]</sup>

### 5.9. Verarbeitungsmöglichkeiten und Löslichkeit

Die mögliche Handhabung in Lösung ist ein Hauptvorteil organischer gegenüber anorganischen Halbleitern, denn sie stellt kostengünstige Fabrikationsmethoden, etwa durch Tin-

tenstrahlendruck, in Aussicht. Konjugierte Polymere sind aber häufig unlöslich und schwer zu verarbeiten, es sei denn, sie werden mit flexiblen und/oder großen Substituenten versehen. Sterische Wechselwirkungen mit diesen solubilisierenden Substituenten können das π-System verdrillen und so die Konjugation schwächen. Prinzipiell sollte daher der Einschluss eines molekularen Drahts in einer zylindrischen Hülle eine hohe Löslichkeit und gute Verarbeitungsmöglichkeiten ergeben, ohne dass die planare Konformation des π-Systems gestört würde. In der Praxis hat aber jede isolierende Hülle erhebliche Auswirkungen auf die Löslichkeit eines molekularen Drahts. So sind die meisten Polyrotaxane besser löslich als die freien Polymere. Polyanilin-β-CD-Einschlusskomplexe bilden eine Ausnahme;<sup>[86]</sup> die geringere Löslichkeit dieser Pseudopolyrotaxane gegenüber freiem Polyanilin beruht möglicherweise auf ihrer starren Konformation.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt viele Parallelen bei der Synthese und Charakterisierung verschiedenartiger IMWs. So tritt das Problem der sterischen Befrachtung bei der Herstellung eines stark dendronisierten konjugierten Polymers in ähnlicher Weise auch bei der Synthese vielfach aufgefädelter konjugierter Polyrotaxane auf. In beiden Fällen ist es schwierig, aber nicht unmöglich, Verbindungen mit mittleren Konturlängen über 30 nm zu erhalten. Die Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen für diese Systeme kann außerordentlich kompliziert sein, doch durch Fortschritte bei Synthesemethoden und Analysetechniken wie HPLC, Massenspektrometrie und sondenmikroskopischen Verfahren werden lange IMWs immer besser zugänglich.

Wenn man einen Aufsatz verfasst, fallen Teilgebiete auf, die bisher anscheinend übersehen wurden, man muss sich mit widersprüchlichen Befunden auseinandersetzen, und man erkennt mögliche Ansatzpunkte für bahnbrechende Entdeckungen. Das Konzept isolierter molekularer Drähte hat sich stark weiterentwickelt, seit Maciejewski in den 70er Jahren erstmals auf derartige Systeme verwies,<sup>[53]</sup> doch vieles auf diesem Gebiet ist noch immer unerforscht. Unsere Einschätzung der Perspektiven beruht auf Ergebnissen für nur wenige, gut charakterisierte IMWs. In den kommenden Jahren sind große Fortschritte in der Synthese folgender Architekturen zu erwarten:

- Cucurbituril-Polyrotaxane mit konjugierten Polymeren,
- lumineszierende Polymere wie PPP und PPV mit Polysaccharidhüllen,
- Einschluss hoch reaktiver konjugierter Polymere wie Carbin,
- polymerumhüllte π-Systeme mit synthetischen Nichtsaccharid-Wirtverbindungen wie Foldameren,<sup>[144]</sup>
- die Einkapselung von π-Systemen in synthetischen organischen Nanoröhren,<sup>[197]</sup>
- die Anlagerung von IMWs an Elektroden sowie die Selbstorganisation molekularer elektronischer Funktionseinheiten.

Weiterhin können wir unser Wissen um die physikalischen Eigenschaften von IMWs vergrößern. Es ist beispielsweise



noch unklar, warum die Ladungsträgerbeweglichkeiten für isolierte konjugierte Polymerketten in Zeolithen niedrig, in räumlich getrennten konjugierten Polymerketten in Lösung aber hoch sind (Abschnitt 5.7). Auch die hohen Leitfähigkeiten, die für 150 nm lange Polyanilin-IMWs beschrieben wurden, geben Rätsel auf.<sup>[95]</sup> Wenn wir die Faktoren erkennen, die den Ladungstransport innerhalb oder zwischen IMWs bestimmen, wird es uns gelingen, wertvolle neue Materialien zu entwerfen. Nur wenige IMWs wurden bisher als elektrolumineszierende Materialien für OLEDs oder als Photosensibilisatoren für die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser getestet, doch schon die ersten Ergebnisse stimmen optimistisch. IMWs könnten auch Bedeutung erlangen als photovoltaische Materialien für Solarzellen, da mit ihnen diffuse Heterokontakte zwischen verzahnten Netzwerken von n- und p-Halbleitern hergestellt werden können, wie sie vermutlich für hohe Quantenausbeuten erforderlich sind.<sup>[12,198]</sup>

Isolierte molekulare Drähte repräsentieren nur einen von vielen supramolekularen Ansätzen in der organischen Elektronik und Nanotechnologie. Die Bottom-up-Synthese komplexer selbstorganisierter Architekturen verspricht einen Zugang zu neuartigen funktionellen Materialien mit einzigartigen Eigenschaften. Als Beispiel hierfür ist die Entdeckung von „Metamaterialien“ anzuführen, die bei Mikrowellenfrequenzen arbeiten.<sup>[199]</sup> Diese Materialien bestehen aus millimetergroßen periodischen Gittern aus Metalldrähten und Isolatoren, die das magnetische und dielektrische Verhalten des Materials bei Mikrowellenbestrahlung verändern. Metamaterialien können mit außergewöhnlichen elektromagnetischen Eigenschaften wie einem negativen Brechungsindex versehen werden, und sie können als „perfekte Linsen“ dienen, deren Auflösung die Beugungsgrenze überschreitet. Die Draht- und Isolatorkomponenten eines Metamaterialgitters müssen kleiner als die Wellenlänge sein; daher sind Metamaterialien für Mikrowellen ( $\lambda = 3$  cm bei 12 GHz) leicht erhältlich. Mit IMWs könnte es sogar gelingen, Metamaterialien mit negativen Brechungsindizes im sichtbaren Bereich aufzubauen. Da Halbleiter- und Isolator-Nanobausteine auf molekularer Ebene exakt positionierbar sind, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten. IMWs steht eine große Zukunft bei der Entwicklung supramolekularer optoelektronischer Materialien bevor.<sup>[200]</sup>

## Abkürzungen

|                 |   |
|-----------------|---|
| A               | Absorbanz                                       |
| AFM             | Rasterkraftmikroskopie                          |
| CB[n]           | Cucurbit[n]uril                                 |
| CD              | Cyclodextrin                                    |
| DASP            | Dimethylaminostyrylpyridinium                   |
| DMF             | Dimethylformamid                                |
| DMSO            | Dimethylsulfoxid                                |
| DM- $\beta$ -CD | 2,6-Di- <i>O</i> -methyl- $\beta$ -cyclodextrin |
| EDOT            | 3,4-(Ethyldioxy)thiophen                        |
| EL              | Elektrolumineszenz                              |
| Fc              | Ferrocen  |
| FEB             | elektrische Doppelbrechung in der Fre-          |

|  |  |
|--|--|
| quenzdomäne  |  |
| Gelpermeationschromatographie  |  |
| hoch geordneter pyrolytischer Graphit  |  |
| 2-Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin   |  |
| isolierter molekularer Draht   |  |
| Indiumzinnoxid   |  |
| Stern-Volmer-Konstante   |  |
| lichtemittierende elektrochemische Zelle   |  |
| Leuchtdiode  |  |
| Leiterpolymer  |  |
| Lichtstreuung  |  |
| matrixunterstützte Laserdesorptions-ionisation   |  |
| „Mobil Composition of Matter No. 41“ (ein mesoporöses Aluminosilicat der Fa. Mobil Oil mit hexagonal angeordneten Kanälen) |  |
| Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl]   |  |
| zahlenmittleres Molekulargewicht   |  |
| Methylviologen   |  |
| massenmittleres Molekulargewicht   |  |
| <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon  |  |
| nomineller Molekulargewichtsschnitt  |  |
| zahlenmittlerer Polymerisationsgrad  |  |
| Kern-Overhauser-Effekt   |  |
| organische Leuchtdiode   |  |
| Polyacetylen   |  |
| Polyazomethin  |  |
| Polyanilin   |  |
| Poly(diacetylen)   |  |
| Poly(diphenylvinyl)  |  |
| Poly(3,4-ethyldioxythiophen)   |  |
| Poly(ethylenglycol)  |  |
| Poly(ethylenoxid)  |  |
| Polyfluoren  |  |
| Poly(phenylenethinyl)  |  |
| Poly(phenylenethinylbutadiinyl)  |  |
| Poly( <i>para</i> -phenyl)   |  |
| Poly( <i>para</i> -phenylvinyl)  |  |
| Polythiophen   |  |
| Poly(triacetylen)  |  |
| Poly(vinylalkohol)   |  |
| Singulett-Grundzustand   |  |
| erster angeregter Singulettzustand   |  |
| Schizophyllan-Glucan   |  |
| Rastertunnelmikroskopie  |  |
| einwandige Kohlenstoffnanoröhre  |  |
| transversale Relaxationszeit   |  |
| Transmissionselektronenmikroskopie   |  |
| thermogravimetrische Analyse   |  |
| Tetrahydrofuran  |  |
| 2,3,6-Tri- <i>O</i> -methyl- $\beta$ -cyclodextrin   |  |
| Flugzeit   |  |
| zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit  |  |
| Röntgenphotoelektronenspektroskopie  |  |
| Wellenlänge  |  |
| Fluoreszenzquantenausbeute   |  |
| 2,2'-Bithiophen  |  |

Unsere Untersuchungen zu IMWs wären ohne die Unterstützung vieler Kollegen undenkbar gewesen. Besonders herausheben wollen wir Franco Cacialli (UCL, London), Paolo Samorì (ISIS Université Louis Pasteur, Straßburg, und CNR Bologna), Laura M. Herz (Oxford) und Richard H. Friend (Cambridge). Wir danken überdies Sally Anderson, Andrew J. Hagan, Peter N. Taylor, Michael R. Craig, Jonathan E. H. Buston, Michael J. O'Connell, Carol A. Stanier, Jasper J. Michels, Jun Terao und Charlotte C. Williams, die in Oxford wichtige Beiträge zu diesen Forschungsarbeiten geleistet haben, sowie dem EPSRC für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 6. Mai 2006

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578; H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2641–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [3] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *158*, 280–296.
- [4] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198–1212.
- [5] H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1959**, *251*, 172–185.
- [6] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1955**.
- [7] M. Goehring, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 437–450; D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 294–300; M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 1–15.
- [8] W. A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416–1424.
- [9] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [10] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121–128; A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402–428.
- [11] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741–1744; C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 100–117.
- [12] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533–4542; M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257–260.
- [13] A. Rose, Z. G. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovic, *Nature* **2005**, *434*, 876–879; J. H. Wosnick, T. M. Swager, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 715–720.
- [14] Übersichten zu molekularen Drähten: N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96–103; R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400; J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804; R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377; T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207; M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 121–134.
- [15] Eine Diskussion zur Leitfähigkeit von Einzelmolekülen: T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph, *Nature* **2005**, *436*, 677–680; A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384–1389; L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [16] M. Parodi, B. Bianco, A. Chiabrera, *Cell Biophys.* **1985**, *7*, 215–235.
- [17] T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1737–1739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1692–1694; P. Enzel, T. Bein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1326–1327; P. Enzel, T. Bein, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6270–6272.
- [18] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *264*, 1757–1759.
- [19] L. Zuppiroli, F. Beuneu, J. Mory, P. Enzel, T. Bein, *Synth. Met.* **1993**, *55–57*, 5081–5087.
- [20] T.-Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, *Science* **2000**, *288*, 652–656; T.-Q. Nguyen, J. Wu, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 609–611.
- [21] M. Ikegame, K. Tajima, T. Aida, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2204–2207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2154–2157; G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3948–3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3818–3821.
- [22] D. J. Cardin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 553–563; T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 295–322; E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Quim. Anal.* **1997**, *93*, 197–212.
- [23] M. Alvaro, D. J. Cardin, H. M. Colquhoun, H. Garcia, A. Gilbert, A. K. Lay, J. H. Thorpe, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2546–2551.
- [24] M. Álvaro, A. Corma, B. Ferrer, M. S. Galletero, H. García, E. Peris, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2142–2147.
- [25] V. S.-Y. Lin, D. R. Radu, M.-K. Han, W. Deng, S. Kuroki, B. H. Shanks, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9040–9041.
- [26] C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9956–9965; A.-M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36–38.
- [27] M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577–4582; M. Grell, D. C. C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439–444.
- [28] C. J. Hawker, E. E. Malmström, C. W. Frank, J. P. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9903–9904.
- [29] *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley, Chichester, **1999**; F. Huang, H. W. Gibson, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 982–1018; H. Tian, Q.-C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–371.
- [30] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley, Chichester, **1998**; R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377.
- [31] E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. D. Smith, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4051–4059.
- [32] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095–5098; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043–3045; zur ersten Anwendung dieser Strategie in der Rotaxan-synthese: C. Wu, P. R. Lecavlier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569–572.
- [33] H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716; P. N. W. Baxter, H. Sleiman, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1350–1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1294–1296; H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Airola, K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4734–4742.
- [34] S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713–8714.
- [35] S. S. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12568–12577.
- [36] P. L. Vidal, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J. M. Kern, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1998**, 629–630; P.-L. Vidal, B.

- Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Hazemann, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4203–4210.
- [37] J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1287–1290.
- [38] J. Buey, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 622–626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 608–612.
- [39] B. J. Holliday, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 23–36.
- [40] F. Diederich in *Cyclophanes (Monographs in Supramolecular Chemistry, Bd. 2)* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 372–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 362–386; S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sanford, A. Chou, P. Inocencio-Szweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5593–5595.
- [41] S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1956–1959; S. Anderson, R. T. Aplin, T. D. W. Claridge, T. Goodson, A. C. Maciel, G. Rumbles, J. F. Ryan, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2383–2397.
- [42] P. N. Taylor, A. J. Hagan, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 3851–3856.
- [43] *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNichol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [44] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1259–1266.
- [45] T. Aree, N. Chaichit, *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 1581–1589.
- [46] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 2763–2767.
- [47] K. Harata, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1803–1827.
- [48] Die Angaben für die Wiederholungseinheiten in Cyclodextrinkanälen (Kristallstrukturen in Abbildung 4) beruhen auf einer Suche in der Cambridge Crystallographic Database, die folgende Treffer ergab:  $\alpha$ -CD: 15 Strukturen mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung ( $8.2 \pm 0.2$  Å) und 6 Strukturen mit Kopf-Kopf-Verknüpfung ( $15.6 \pm 0.1$  Å);  $\beta$ -CD: 20 Strukturen mit Kopf-Kopf-Verknüpfung ( $15.8 \pm 0.2$  Å);  $\gamma$ -CD: 7 Strukturen mit Kopf-Schwanz-/Kopf-Kopf-Verknüpfung ( $23.1 \pm 0.1$  Å). Zickzack-Kanäle wurden bei dieser Analyse nicht berücksichtigt.
- [49] C. M. Spencer, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1323–1324; K. Takeo, *Carbohydr. Res.* **1990**, 200, 481–485.
- [50] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875–1917.
- [51] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, 23, 2823–2824; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, 356, 325–327; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1993**, 26, 5698–5703; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1994**, 27, 4538–4543.
- [52] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197–199.
- [53] Schon bevor Harada-Kamachi- und Wenz-Keller-Systeme beschrieben wurden, erschienen einige Berichte über die Synthese von Pseudopolyrotaxanen durch Polymerisation von Monomer-Cyclodextrin-Einschlusskomplexen; in einem Fall wurde auch eine IMW-Struktur postuliert: M. Maciejewski, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, 13, 1175–1202.
- [54] Wir ermittelten die Länge dieser Polymer-Wiederholungseinheiten bei der Projektion auf die Achse des Polymerrückgrats durch Molekülmechanikrechnungen mit CAChe 4.1 (Oxford Molecular Ltd.) mit zusätzlichen MM2-Parametern.
- [55] G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 782–817; A. Harada, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, 44, 5113–5119; F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643–1663; S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1959–1976.
- [56] F. Cramer, W. Saenger, H.-C. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 14–20.
- [57] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1493–1501.
- [58] S. Anderson, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1367–1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1310–1313; M. R. Craig, T. D. W. Claridge, M. G. Hutchings, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 1537–1538.
- [59] M. R. Craig, M. G. Hutchings, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1105–1108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1071–1074.
- [60] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7605–7606.
- [61] D.-H. Qu, Q.-C. Wang, J. Ren, H. Tian, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2085–2088; Q.-C. Wang, X. Ma, D.-H. Qu, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1088–1096.
- [62] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1675–1681.
- [63] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812–3822.
- [64] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1973–2011.
- [65] L. M. Tolbert, X. D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3253–3258.
- [66] J. E. H. Buston, F. Marken, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, 1046–1047.
- [67] J. E. H. Buston, J. R. Young, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2000**, 905–906.
- [68] N. Miyauchi, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- [69] C. A. Stanier, M. J. O'Connell, W. Clegg, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, 493–494; C. A. Stanier, M. J. O'Connell, W. Clegg, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, 787.
- [70] J. Terao, A. Tang, J. J. Michels, A. Krivokapic, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2004**, 56–57.
- [71] H. Onagi, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. J. Easton, A. J. Edwards, S. F. Lincoln, A. D. Rae, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5971–5977.
- [72] Die Kristallstruktur des fünften  $\alpha$ -CD-[2]Rotaxans wurde unlängst beschrieben, doch da keine Koordinaten verfügbar waren, konnten wir nicht überprüfen, ob die Packung derjenigen in **17** $\subset\alpha$ -CD bis **20** $\subset\alpha$ -CD entspricht: J. S. Park, J. N. Wilson, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, M. Srinivasarao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7714–7715.
- [73] P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3598–3602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3456–3460; J. J. Michels, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, J. S. Wilson, F. Cacialli, H. L. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6167–6176.
- [74] F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samorì, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, H. L. Anderson, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 160–164.
- [75] M. Kunitake, K. Kotoo, O. Manabe, T. Muramatsu, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **1993**, 1033–1036; C. J. Easton, S. F. Lincoln, A. G. Meyer, H. Onagi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 2501–2506.
- [76] M. van den Boogaard, G. Bonnet, P. van't Hof, Y. Wang, C. Brochon, P. van Hutten, A. Lapp, G. Hadziioannou, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4383–4385.
- [77] X. Shen, M. Belletête, G. Durocher, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 201–210.
- [78] C. Lagrost, K. I. C. Ching, J.-C. Lacroix, S. Aeiyaich, M. Jouini, P.-C. Lacaze, J. Tanguy, *J. Mater.* **1999**, 9, 2351–2358.
- [79] Y. Takashima, Y. Oizumi, K. Sakamoto, M. Miyauchi, S. Kamitori, A. Harada, *Macromolecules* **2004**, 37, 3962–3964.
- [80] P. Hapiot, C. Lagrost, S. Aeiyaich, M. Jouini, J.-C. Lacroix, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3622–3628.
- [81] C. Lagrost, J. Tanguy, S. Aeiyaich, J. C. Lacroix, M. Jouini, K. I. Chane-Ching, P.-C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 476, 1–14.
- [82] I. Yamaguchi, K. Kashiwagi, T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1163–1166.



- [83] R. V. Belosludov, H. Sato, A. A. Farajian, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *406*, 195–204; R. V. Belosludov, H. Sato, A. A. Farajian, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *Thin Solid Films* **2003**, *438–439*, 80–84; R. V. Belosludov, H. Sato, A. A. Farajian, H. Mizuseki, K. Ichinoseki, Y. Kawazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *42*, 2492–2494; R. V. Belosludov, A. A. Farajian, H. Mizuseki, K. Ichinoseki, Y. Kawazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 2061–2063.
- [84] J. Storsberg, H. Ritter, H. Pielartzik, L. Groenendaal, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 567–569.
- [85] A. G. MacDiarmid in *Conjugated Polymers and Related Materials* (Hrsg.: W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby), Oxford University Press, Oxford, **1993**, Kap. 7, S. 73–98; F.-L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8311–8313.
- [86] K. Yoshida, T. Shimomura, K. Ito, R. Hayakawa, *Langmuir* **1999**, *15*, 910–913.
- [87] R. V. Belosludov, H. Mizuseki, K. Ichinoseki, Y. Kawazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 2739–2741.
- [88] M. Evain, S. Quillard, B. Corraze, W. Wang, A. G. MacDiarmid, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, o343–o344; A. J. Blake, P. Hubberstey, D. J. Quinlan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1774–1776.
- [89] G. M. do Nascimento, J. E. P. da Silva, S. I. C. de Torresi, P. S. Santos, M. L. A. Temperini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *374*, 53–58.
- [90] G.-L. Yuan, N. Kuramoto, M. Takeishi, *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 428–432; E. Subraanian, G. Anitha, M. K. Selvam, M. I. A. Braduisha, *Bull. Mater. Sci.* **2005**, *28*, 55–61.
- [91] T. Akai, T. Abe, T. Shimomura, K. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L1327–L1329.
- [92] T. Shimomura, T. Akai, T. Abe, K. Ito, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1753–1756.
- [93] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516–518; M. Ceccato, P. L. Nostro, C. Rossi, C. Bonechi, A. Donati, P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5094–5099.
- [94] T. Shimomura, K. Yoshida, K. Ito, R. Hayakawa, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 837–839.
- [95] T. Shimomura, T. Akai, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito, *Synth. Met.* **2005**, *153*, 497–500; T. Akai, T. Shimomura, K. Ito, *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 777–778.
- [96] A. Farcas, M. Grigoras, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2000**, *2*, 525–530.
- [97] A. Farcas, M. Grigoras, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1315–1320.
- [98] A. Farcas, M. Grigoras, *High Perform. Polym.* **2001**, *13*, 201–210.
- [99] D. Nepal, S. Samal, K. E. Geckeler, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3800–3802.
- [100] Y. Liu, Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang, X.-Y. Li, P. Liang, M.-Z. Zhang, J.-J. Xu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6362–6369.
- [101] Weitere Beiträge zur Synthese von Cyclodextrin-Rotaxanen in DMF:<sup>[76]</sup> J. W. Park, H. J. Song, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4869–4872; I. Yamaguchi, Y. Takenaka, K. Osakada, T. Yamamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2051–2054.
- [102] N. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1126–1128; A. F. Danil de Namor, R. Traboulssi, D. F. V. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8442–8447.
- [103] H. Okumura, Y. Kawaguchi, A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 781–785; H. Okumura, Y. Kawaguchi, A. Harada, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6422–6429.
- [104] S. Mazières, M. K. Raymond, G. Raabe, A. Prodi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6682–6683.
- [105] W. A. Freeman, W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367–7368.
- [106] W. L. Mock in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 477–493.
- [107] J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621–630.
- [108] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4922–4949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844–4870.
- [109] S. Liu, Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16798–16799.
- [110] J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540–541; A. Day, A. P. Arnold, R. J. Blanch, B. Snushall, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8094–8100; A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 285–287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 275–277.
- [111] W. S. Jeon, K. Moon, S. H. Park, H. Chun, Y. H. Ko, J. Y. Lee, E. S. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, M. V. Rekharsky, V. Sindelar, D. Sobransingh, Y. Inoue, A. E. Kaifer, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12984–12989.
- [112] W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1791–1794; H.-J. Kim, W. S. Jeon, Y. H. Ko, K. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5007–5011.
- [113] S. Y. Jon, Y. H. Ko, S. H. Park, H.-J. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1938–1939.
- [114] A. Flinn, G. C. Hough, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1550–1552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1475–1477; J. Zhao, H.-J. Kim, J. Oh, S.-Y. Kim, J. W. Lee, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4365–4367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4233–4235; S. Y. Jon, N. Selvapalam, D. H. Oh, J.-K. Kang, S.-Y. Kim, Y. J. Jeon, J. W. Lee, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10186–10187.
- [115] J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, W. M. Nau, H. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5232–5238; R. Wang, L. Yuan, D. H. Macartney, *Chem. Commun.* **2005**, 5867–5869; J. Mohanty, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3816–3820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3750–3754; W. M. Nau, J. Mohanty, *Int. J. Photoenergy* **2005**, *7*, 133–141; B. D. Wagner, N. Stojanovic, A. I. Day, R. J. Blanch, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10741–10746.
- [116] C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4515–4518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4387–4390.
- [117] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96–107.
- [118] D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Macromolecules* **2004**, *37*, 288–302.
- [119] Y. Takahashi, T. Kumano, S. Nishikawa, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6827–6832.
- [120] A. Imberty, H. Chanzy, S. Pérez, A. Buléon, V. Tran, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 365–378.
- [121] H.-C. H. Wu, A. Sarko, *Carbohydr. Res.* **1978**, *61*, 7–25.
- [122] G. Rappenecker, P. Zugenmaier, *Carbohydr. Res.* **1981**, *89*, 11–19.
- [123] W. Hinrichs, G. Büttner, M. Steifa, C. Betzel, V. Zabel, B. Pfannemüller, W. Saenger, *Science* **1987**, *238*, 205–208.
- [124] S. Immel, F. W. Lichtenthaler, *Starch/Stärke* **2000**, *52*, 1–8.
- [125] G. Wulff, S. Kubik, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1071–1080.
- [126] O.-K. Kim, L.-S. Choi, *Langmuir* **1994**, *10*, 2842–2846.
- [127] K. Clays, G. Olbrechts, T. Munters, A. Persoons, O.-K. Kim, L.-S. Choi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 337–342.
- [128] A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2618–2622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2508–2512.
- [129] O.-K. Kim, J. Je, J. W. Baldwin, S. Kooi, P. E. Pehrsson, L. J. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4426–4427.
- [130] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 265–271; Y. Lin, S. Taylor, H. Li, K. A. S. Fernando, L. Qu, W. Wang, L. Gu, B. Zhou, Y.-P. Sun, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 527–541.
- [131] P. van der Valk, R. Marchant, J. G. H. Wessels, *Exp. Myco.* **1977**, *1*, 69–82; I. K. M. Morton, J. M. Hall, *Concise Dictionary of*

- Pharmacological Agents Properties and Synonyms*, Kluwer, Dordrecht, **1999**, S. 257; T. Hongu, G. O. Phillips, *New Fibers*, Woodhead, Cambridge, **1997**, S. 100–101.
- [132] Y. Kimura, H. Tojima, S. Fukase, K. Takeda, *Acta Oto-Laryngol.* **1994**, 511, 192–195.
- [133] T. Yanaki, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1980**, 13, 1462–1466; Y. Deslandes, R. H. Marchessault, A. Sarko, *Macromolecules* **1980**, 13, 1466–1471; T. Norisuye, T. Yanaki, H. Fujita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 547–558; Y. Kashiwagi, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1981**, 14, 1220–1225; T. L. Bluhm, Y. Deslandes, R. H. Marchessault, *Carbohydr. Res.* **1982**, 100, 117–130.
- [134] K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4520–4521; A.-H. Bae, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, K. Sakurai, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2066–2069; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2030–2033.
- [135] K. Sakurai, K. Uezu, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2005**, 4383–4398.
- [136] Auch für *t*-SPG wurde ein axialer Hohlraum postuliert (z. B. in Lit. [137] und [138]), doch diese Vermutung widerspricht der allgemein akzeptierten Struktur, in der die OH(2)-Gruppen der Rückgrat-Glucoseeinheiten der drei Stränge Van-der-Waals-Wechselwirkungen eingehen: K. Miyoshi, K. Ueza, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Biodiversity* **2004**, 1, 916–924.
- [137] T. Hasegawa, S. Haraguchi, M. Numata, T. Fujisawa, C. Li, K. Kaneko, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 40–41; T. Hasegawa, S. Haraguchi, M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, T. Fujisawa, K. Kaneko, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4321–4328.
- [138] M. Numata, T. Hasegawa, T. Fujisawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4447–4450.
- [139] S. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Numata, F. Fujiki, K. Uezu, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5605–5608; T. Sanji, N. Kato, M. Kato, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7467–7470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7301–7304.
- [140] C. Li, M. Numata, A.-H. Bae, K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4548–4549.
- [141] T. Sanji, N. Kato, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2006**, 8, 235–238.
- [142] a) M. Numata, M. Asai, K. Kaneko, T. Hasegawa, N. Fujita, Y. Kitada, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 232–233; b) T. Hasegawa, T. Fujisawa, M. Numata, M. Umeda, T. Matsumoto, T. Kimura, S. Okumura, K. Sakurai, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2004**, 2150–2151; c) M. Numata, M. Asai, K. Kaneko, A.-H. Bae, T. Hasegawa, K. Sakurai, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5875–5884.
- [143] J. Stahl, J. C. Bohling, E. B. Bauer, T. B. Peters, W. Mohr, J. M. Martín-Alvarez, F. Hempel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1951–1957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1871–1876.
- [144] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3893–4011; M. T. Stone, J. M. Heemstra, J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 11–20.
- [145] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117–132; c) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; d) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 934–955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 885–905; e) A. W. Bosman, H. M. Janessen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665–1688.
- [146] S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 74–91.
- [147] a) A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 197, 165–191; b) H. Frey, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2313–2318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2193–2197; c) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 860–880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 864–883; d) S. Vetter, S. Koch, A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 1940–1954; e) A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 1533–1556; f) A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 328–339; g) H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 325–384.
- [148] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647.
- [149] T. Kaneko, T. Horie, M. Asano, T. Aoki, E. Oikawa, *Macromolecules* **1997**, 30, 3118–3121.
- [150] B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3296–3301.
- [151] W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7691–7695.
- [152] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39–49.
- [153] Z. Bo, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3235–3241.
- [154] a) U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477–487; b) J. M. Lupton, M. R. Craig, E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 4489–4491; c) L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 597–601; d) W. Zhao, T. Cao, J. M. White, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 783–790; e) L. Liu, S. Qiu, B. Wang, W. Zhang, P. Lu, Z. Xie, M. Hanif, Y. Ma, J. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23366–23370.
- [155] D. Marsitzky, R. Vestberg, P. Blainey, B. T. Tang, C. J. Hawker, K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6965–6972.
- [156] H.-Z. Tang, M. Fujiki, Z.-B. Zhang, K. Torimitsu, M. Motonaga, *Chem. Commun.* **2001**, 2426–2427.
- [157] Bei der Berechnung des zahlenmittleren Polymerisationsgrads der Polyfluoren-Copolymere **PF3(G-N)** und **PF4(G-N)** definierten wir  $\bar{n}_n$  als durchschnittliche Zahl an Fluoren-Einheiten pro Polymerkette, also als Durchschnitt von  $(m + n)$ .
- [158] J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747–1785.
- [159] a) 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, 946–953; b) A. Pogantsch, F. P. Wenzl, E. J. W. List, G. Leising, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1061–1064; c) A. Pogantsch, C. Gadermaier, G. Cerullo, G. Lanzani, U. Scherf, A. C. Grimsdale, K. Müllen, E. J. W. List, *Synth. Met.* **2003**, 139, 847–849.
- [160] Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macromolecules* **1998**, 31, 8647–8649.
- [161] J. Jiang, H. Liu, Y. Zhao, C. Chen, F. Xi, *Synth. Met.* **2002**, 132, 1–4.
- [162] R. Tang, Y. Chuai, C. Cheng, F. Xi, D. Zou, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 3126–3140; Y.-H. Tseng, F.-I. Wu, P.-I. Shih, C.-F. Shu, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 5147–5155.
- [163] a) T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658–10659; b) S. Masuo, H. Yoshikawa, T. Asahi, H. Masuhara, T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2471–2479.
- [164] D.-L. Jiang, C.-K. Choi, K. Honda, W.-S. Li, T. Yuzawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12084–12089.
- [165] W.-S. Li, D.-L. Jiang, T. Aida, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3003–3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2943–2947.
- [166] a) P. H. J. Schenning, R. E. Martin, M. Ito, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Chem. Commun.* **1998**, 1013–1014; b) A. P. H. J. Schenning, J.-D. Arndt, M. Ito, A. Stoddart, M. Schreiber, P. Siemsen, R. E. Martin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 296–334.
- [167] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2000**, 33, 3634–3640.
- [168] K. Krishnamoorthy, A. V. Ambade, S. P. Mishra, M. Kanungo, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Polymer* **2002**, 43, 6465–6470.
- [169] a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11864–11873; b) V. E. Williams, T. M. Swager, *Macromolecules* **2000**, 33, 4069–4073.

- [170] D. Lee, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6870–6871; D. Lee, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4622–4629.
- [171] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2233–2234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2111–2113.
- [172] M. Hanack, A. Hirsch, A. Lange, M. Rein, G. Renz, P. Vermehren, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 385–392.
- [173] G. M. Finnis, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2946–2948; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772–2774.
- [174] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3534–3539.
- [175] M. G. Debije, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. Fontana, N. Stutzmann, M. Kristiansen, W. R. Caseri, P. Smith, S. Hoffmann, T. I. Solling, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 323–328.
- [176] F. Würthner, V. Stepanenko, A. Sautter, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1973–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1939–1942.
- [177] Y. Kim, M. F. Mayer, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1153–1158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1121–1126.
- [178] S.-F. Lau, A. J. Sosnowik, L.-S. Choi, J. H. Callahan, O.-K. Kim, *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*, 1081–1092.
- [179] C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1769–1772.
- [180] O.-K. Kim, L.-S. Choi, H. Y. Zhang, X.-H. He, Y.-H. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12220–12221; O.-K. Kim, L.-S. Choi, H.-Y. Zhang, H.-H. He, Y.-H. Shih, *Thin Solid Films* **1998**, *327–329*, 172–175.
- [181] L. S. Choi, O.-K. Kim, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9406–9408.
- [182] D. K. Christopoulos, D. J. Photinos, L. M. Stimson, A. F. Terzis, A. G. Vanakaras, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2756–2764.
- [183] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15257–15264.
- [184] W. B. Heuer, H. S. Lee, O.-K. Kim, *Chem. Commun.* **1998**, 2649–2650.
- [185] R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg, *Synth. Met.* **2000**, *114*, 61–64.
- [186] M. Kawa, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 193–204.
- [187] S. A. Haque, J. S. Park, M. Srinivasarao, J. R. Durrant, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1177–1181.
- [188] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [189] J. S. Wilson, J. J. Michels, R. H. Friend, H. L. Anderson, F. Cacialli, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [190] J. S. Wilson, M. J. Frampton, J. J. Michels, L. Sardone, G. Marletta, R. H. Friend, P. Samorì, H. L. Anderson, F. Cacialli, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 5365–5368.
- [191] J.-W. Lee, O. O. Park, J. J. Kim, J.-M. Hong, Y. C. Kim, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2217–2222; J. H. Park, Y. T. Lim, O. O. Park, J.-W. Yu, J. K. Kim, Y. C. Kim, *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 75–78.
- [192] E. Aharon, A. Albo, M. Kalina, G. L. Frey, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 980–986.
- [193] R. J. O. M. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, *Nature* **1998**, *392*, 54–56.
- [194] P. Prins, F. C. Grozema, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14659–14666.
- [195] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146601.
- [196] A. Kumar, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, M. Husain, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 024502; M. Muratsubaki, Y. Furukawa, T. Noguchi, T. Ohnishi, E. Fujiwara, H. Tada, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1480–1481.
- [197] D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1016–1041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 988–1011.
- [198] G. Yu, J. Goa, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1791; J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- [199] D. R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, *Science* **2004**, *305*, 788–792.
- [200] Anmerkung bei der Korrektur (Dezember 2006): Nach Einreichung der endgültigen Fassung dieses Aufsatzes wurde über die Synthese von Amylose-ummanteltem PPV berichtet: M. Ikeda, Y. Furusho, K. Okoshi, S. Tanahara, K. Maeda, S. Nishino, T. Mori, E. Yashima, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6641–6645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6491–6495.