

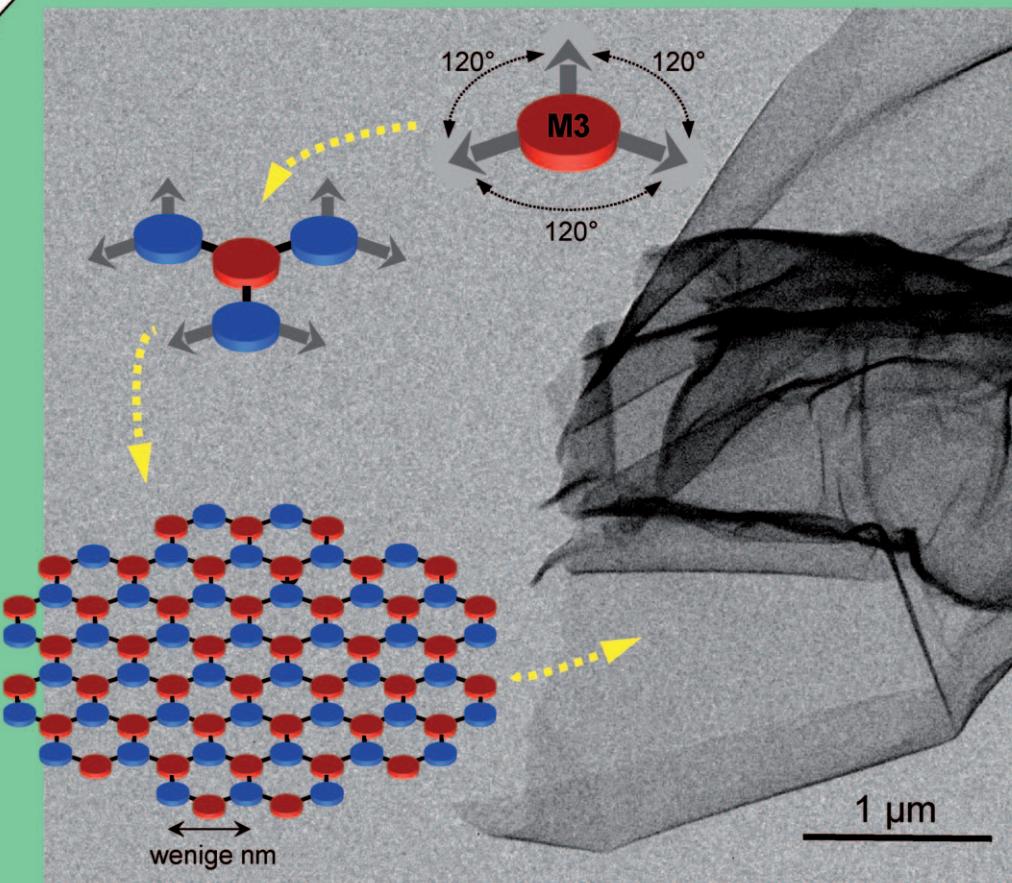
# Zweidimensionale Polymere: nur ein Traum von Synthetikern?

Junji Sakamoto, Jeroen van Heijst, Oleg Lukin und A. Dieter Schlüter\*

Stichwörter:

Dünne Filme · Graphen ·  
Polymerisation ·  
Synthesemethoden ·  
Zweidimensionale  
Polymere

## Nur ein Traum?



***rationale Synthese  
zweidimensionaler  
organischer Polymere***

**V**ermutlich werden synthetische 2D-Polymere auf vielen Gebieten der Naturwissenschaft und Technik Bedeutung erlangen, und zwar grundlegende ebenso wie praktische. Daher überrascht es, dass auf diesem Gebiet bisher so wenige Fortschritte zu verzeichnen sind. In den letzten Jahrzehnten sind zwar viele Ansätze zur Synthese solcher Polymere beschrieben worden, die tatsächliche Synthese eines kovalent verknüpften, periodischen, molekularen Films mit der Dicke einer Monomereinheit ist bisher jedoch nicht gelungen. Unser Aufsatz liefert einen Überblick über bisherige Strategien sowie eine Analyse, wie die Synthese eines 2D-Polymers wohl gelingen könnte. Bei unserer Analyse wird die Polymerisation in einer (anfänglich) homogenen Phase mit der Polymerisation an Grenzflächen verglichen, und es werden strukturelle Aspekte von Monomeren sowie möglicherweise bevorzugte Verknüpfungsmodi berücksichtigt. Es werden auch Aspekte wie Schrumpfung sowie Domänen- und Rissbildung behandelt, und es wird kurz darauf eingegangen, wie die Chancen für eine erfolgreiche Strukturanalyse des Endprodukts verbessert werden könnten.

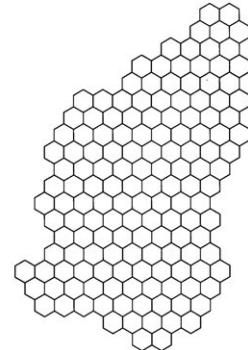
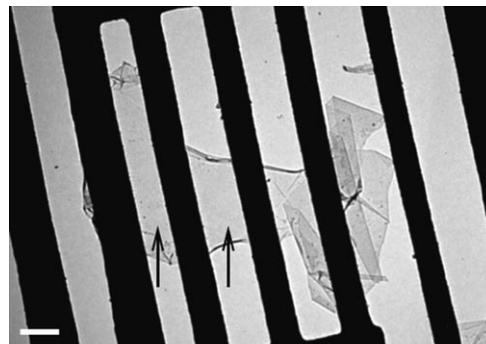
## 1. Einleitung

Man nehme schichtförmigen, kristallinen Graphit, reibe ihn auf eine feste Oberfläche und untersuche mithilfe eines optischen Mikroskops oder eines Rasterkraftmikroskops (AFM), was auf der Oberfläche abgelagert worden ist. Was wird man dabei finden? Praktisch nur dicke, mehrschichtige Schuppen dieses Materials, mit viel Beharrlichkeit und etwas Glück aber auch einige Monoschichten.<sup>[1,2]</sup> Womit wird belegt, dass dieses triviale Verfahren Zugang zu einem einzigartigen Material wie einem atomar dünnen, lateral „unbegrenzten“, strukturell genau definierten, kovalent gebundenen Film bietet? Zunächst mit einer Aufnahme eines solchen mikrometergroßen Objekts mithilfe der Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM; Abbildung 1). Sie wurde nach Absuspendieren des Graphenfilms vom Substrat und Überführen auf ein metallisches Gerüst erhalten.<sup>[3a]</sup> An den gefalteten Filmkanten sieht man klar, dass es sich hier um eine Monoschicht handelt. Des Weiteren ist das winkelabhängige Elektronenbeugungsmuster völlig in Einklang mit der erwarteten Bienenwabenstruktur.<sup>[3a]</sup> Die Aufnahme in Abbildung 1 zeigt also tatsächlich eine einzelne Graphitschicht, ein so genanntes Graphen. Graphene sind nur ein Kohlenstoffatom dick und damit die dünsten kovalent verknüpften Filme, die man sich vorstellen kann. Wegen ihrer Fernordnung werden Graphene und andere natürliche filmartige Materialien<sup>[4]</sup> oft als zweidimensionale (2D-)Kristalle bezeichnet. Chemiker, die in den Kategorien von Verbindungen und kovalenten Bindungen denken, werden sie eher als 2D-Makromoleküle oder 2D-Polymere betrachten, die Molekülstruktur in Wiederholungseinheiten unterteilen und über Wege nachsinnen, auf denen diese Materialien synthetisiert werden können.

Fehlerfreies Graphen hat unbeschränkt viele sich wiederholende Elemente; das kleinste davon besteht aus einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom, dessen einzelnes p-Or-

## Aus dem Inhalt

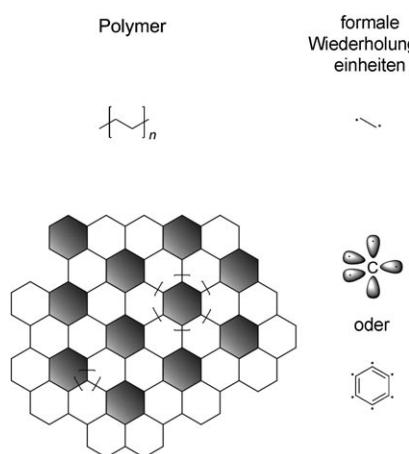
1. Einleitung	1049
2. Warum 2D-Polymere?	1051
3. Was wird nicht als 2D-Polymer angesehen?	1053
4. Strategien zur Synthese von 2D-Polymeren	1054
5. Überlegungen zur Machbarkeit	1071
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	1081



**Abbildung 1.** Hellfeld-TEM-Bild eines suspendierten Graphenfilms (oben) und seine Molekülstruktur ohne Berücksichtigung der Doppelbindungen (unten). Der durch Pfeile gekennzeichnete Bereich zeigt eine Monoschicht Graphen. Maßstabsbalken: 500 nm. Wiedergabe aus Lit. [3a] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

[\*] Dr. J. Sakamoto, Dr. J. van Heijst, Dr. O. Lukin, Prof. Dr. A. D. Schlüter  
Departement Materialwissenschaft, HCI J 541, ETH Zürich  
Wolfgang Pauli Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 44-633-1395  
E-Mail: ads@mat.ethz.ch

bital und drei  $sp^2$ -Orbitale mit jeweils einem Elektron besetzt sind. Die Kohlenstoffatome entsprechen den kleinsten sich wiederholenden Kettenabschnitten der gewöhnlichen linearen Polymere, also deren Wiederholungseinheiten (Abbildung 2). Selbstverständlich kann Graphen auf mehr als eine Weise in formale Wiederholungseinheiten unterteilt werden: Beispielsweise können die schattierten Sechsecke in Abbil-



**Abbildung 2.** Struktur von Polyethylen (PE), einem typischen linearen Polymer, und dem 2D-Polymer Graphen mit einigen formalen Wiederholungseinheiten. Für PE ist die 1,2-Ethandieleinheit die Wiederholungseinheit, während bei Graphen eine Wiederholungseinheit nicht sinnvoll definiert werden kann, solange der Syntheseweg nicht bekannt ist.

dung 2 (Benzol-1,2,3,4,5,6-hexyl-Einheiten) als Wiederholungseinheiten angesehen werden. Wie bei gewöhnlichen, linearen Polymeren wird es auch bei 2D-Polymeren sinnvoll sein, das Grundgerüst des Monomers, mit dem die Polymerisation tatsächlich durchgeführt wird, als die Wiederholungseinheit anzusehen, auch wenn kleinere (oder größere) formale Einheiten existieren.

Der Umstand, dass das natürliche 2D-Polymer Graphen isoliert und untersucht werden kann, wirft die Frage auf, ob solche faszinierenden Strukturen auch synthetisiert werden können.<sup>[5]</sup> Diese Frage ist nicht darauf beschränkt, ob speziell Graphen synthetisiert werden kann – Graphen wäre nur ein einzelnes Zielmolekül aus der ganzen Familie der 2D-Polymeren, wenn auch ein besonders anspruchsvolles. Die Frage ist viel allgemeiner gestellt: Können verlässliche und breit anwendbare Konzepte entwickelt werden, um die präparativen und analytischen Probleme bei der Herstellung von Polymeren mit den Strukturmerkmalen von Graphen (d.h. eine Wiederholungseinheit dick, kovalent verknüpft und fernenordnet) zu lösen? Dies würde tatsächlich einen wesentlichen Fortschritt der Chemie im Besonderen und der Molekularwissenschaften im Allgemeinen bedeuten. Zwar wurden über mehrere Jahrzehnte weltweit Konzepte zur Lösung dieser Aufgabe entwickelt, bisher gibt es jedoch keine Veröffentlichung über ein erwiesenes 2D-Polymer, das die genannten Kriterien erfüllt – ganz zu schweigen von einer allgemeinen Strategie, die zu einem solchen führt. Die Herstellung von 2D-Polymeren, die in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind, ist nach wie vor nur ein Traum vieler Organiker und



Junji Sakamoto, geboren 1973 in Kyoto (Japan) studierte Chemie an der Kyoto University, wo er 2002 auch promovierte. Er war Postdoktorand bei K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz) und arbeitete dort an der Synthese von Polyphenylenendrimeren (2002–2004). Anschließend wechselte er zur Arbeitsgruppe von A. D. Schlüter an die ETH Zürich, wo er seit 2006 Arbeitsgruppenleiter im Bereich zweidimensionale Polymere ist. Derzeit befasst er sich mit der organischen Synthese von Makromolekülen mit genau definierten molekularen/supramolekularen Strukturen.



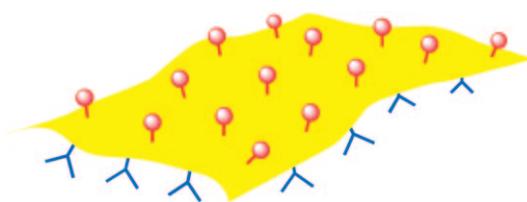
Oleg Lukin erhielt den MSc in Chemie 1995 an der Universität Kiew (Ukraine) und promovierte im Jahr 2000 bei H. Dodziuk an der Universität Warschau (Polen). Nach einem Postdoktorat bei J. Leszczynski an der Jackson State University (USA) forschte er als Alexander von Humboldt-Stipendiat bei F. Vögtle in Bonn. Seit 2004 ist er Mitglied der Arbeitsgruppe von A. D. Schlüter an der ETH Zürich. Zu seinen Forschungsinteressen zählen dendritische Moleküle, zweidimensionale Polymere, chemo- und regioselektive Reaktionen, chemische Topologie und die theoretische Analyse von Strukturen, Wechselwirkungen und Reaktivitäten.



Jeroen van Heijst erhielt den MSc in organischer Chemie 2002 an der Vrije Universität Amsterdam (Niederlande). Anschließend wechselte er zur Arbeitsgruppe von F. Vögtle (Universität Bonn), um an einem gemeinsamen Projekt mit L. De Cola (damals Universität von Amsterdam) zu arbeiten. 2006 promovierte er dort auf dem Gebiet der funktionalen Dendrimere. Seit 2007 ist er Postdoktorand in der Arbeitsgruppe von A. D. Schlüter an der ETH Zürich, wo er an der Synthese zweidimensionaler Polymere arbeitet. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die makromolekulare Chemie, Polymere und funktionale organische Materialien.



A. Dieter Schlüter studierte Chemie und Geophysik an der LMU München und promovierte 1984 bei G. Szejmies. Nach Postdoktoraten bei K. P. C. Vollhardt (Berkeley, USA) und W. J. Feast (University of Durham, England) wechselte er 1986 an das MPI für Polymerforschung, wo er sich bei G. Wegner mit präparativer makromolekulärer Chemie befasste. 1991 habilitierte er an der Universität Mainz in organischer Chemie. Nach einer Station in Karlsruhe übernahm er 1992 den Lehrstuhl für Organische und Makromolekulare Chemie an der FU Berlin. Seit 2004 ist er Professor für Polymerchemie am Departement Materialwissenschaft der ETH Zürich.



**Abbildung 3.** 2D-Polymer mit verschiedenartig funktionalisierten Positionen. Die Ebene der kovalent verknüpften Monomere ist gelb dargestellt. Die lateralen Abmessungen sollten wenigstens einige 100 nm betragen, wenn nicht  $\mu\text{m}$  oder sogar cm. Die blauen, Y-förmigen Symbole und die roten Kreise stellen beispielsweise hydrophile Substituenten bzw. supramolekulare Bindungsstellen dar.

Polymerchemiker. Unser Aufsatz soll Anreize für eine verstärkte Forschung auf diesem Gebiet geben; dafür werden wir zunächst erklären, warum diese Polymerklasse so erstrebenswert ist, und nachfolgend wollen wir wichtige Fortschritte vorstellen, die auf dem Weg zur Synthese und Charakterisierung solcher Polymere bereits erzielt worden sind. Die vielen dabei auftretenden Probleme werden anschließend die Grundlage für strategische Überlegungen bilden, die zeigen sollen, dass das Ziel eines periodischen, organischen 2D-Polymers tatsächlich erreicht werden kann.

## 2. Warum 2D-Polymere?

2D-Polymere sind faszinierende Forschungsobjekte. Die Entwicklung zuverlässiger Synthesewege zu periodischen, kovalent verknüpften molekularen Filmen mit exakt aufgeklärter Struktur würde völlig neue strukturelle, analytische, technologische und theoretische Perspektiven mit kaum vorstellbaren Auswirkungen auf Naturwissenschaft und Technik eröffnen. Dieser Abschnitt behandelt einige Gedanken, die diese Behauptung untermauern. Beginnen wir mit einer etwas abstrakten Betrachtung der Dimensionalität in der Chemie. Im Lauf der Jahre konnten Synthetiker viele wichtige Aufgaben lösen, beispielsweise die Stereokontrolle in der Naturstoffsynthese,<sup>[6]</sup> den Entwurf und die Synthese wirkungsvoller Arzneimittel,<sup>[7]</sup> die Entwicklung atomeffizienter, umweltfreundlicher und nachhaltiger Verfahren<sup>[8]</sup> sowie die Herstellung von Polymeren mit maßgeschneiderten Eigenschaften.<sup>[9]</sup> Das Knüpfen und Lösen kovalenter Bindungen wird sowohl bei „kleinen“ Verbindungen mit Abmessungen von wenigen Nanometern als auch bei einsträngigen Polymerketten, die beträchtliche Größe erreichen können, eindrucksvoll beherrscht. Bei all diesen Verbindungen und Polymeren haben die chemischen Bindungen entweder eine zwar komplexe, aber lateral kaum ausgedehnte Anordnung oder liegen in einer langen Zickzack- oder Helixanordnung vor. Wenn wir die räumliche Ausdehnung der einzelnen Atome kurz außer Acht lassen und nur ein grobes Bild der Topographie zeichnen, könnten kleine Verbindungen als „punktartige“, „dimensionslose“ Objekte angesehen werden, und Polymerketten als eindimensional (ungeachtet der entropiegetriebenen Neigung der meisten dieser Ketten zur Knäuelbildung). Wenn man die Fortschritte bei Verfahren zur

Knüpfung kovalenter Bindungen unter den Gesichtspunkten der Dimensionalität analysiert, wird klar, dass es hier beträchtliche Entwicklungsmöglichkeiten gibt, insbesondere hin zu ausgedehnten und dabei doch genau definierten 2D- und 3D-Strukturen. Natürlich haben Chemiker immer schon Stoffe hergestellt, die als Volumenmaterial, Kristalle und dünne Filme vorliegen – dabei setzte man aber hauptsächlich auf nichtkovalente Wechselwirkungen. In den letzten Jahrzehnten konnte man das Wissen um die Vorgänge bei der Zusammenlagerung kleiner Komponenten zu größeren, definierten Aggregaten enorm vertiefen, und die Beispiele für entsprechende Verfahren reichen von der Herstellung künstlicher Membranen und Oberflächenmuster bis hin zum Kristall-Engineering und zur Herstellung funktioneller 3D-Materialien durch die Selbstorganisation und Phasentrennung sorgfältig entworfener Komponenten. Der Umstand, dass die Herstellung dieser komplexen Aggregate unter Verwendung schwächerer Kräfte als kovalenter Bindungen gelungen ist, lässt den Schluss zu, dass es für die Synthese kovalent verknüpfter Materialien eine Art von Schranke entlang der Dimensionsgrenze zwischen „null“- und eindimensionalen Molekülen einerseits und ausgedehnten 2D- und 3D-Strukturen andererseits gibt. Die Entwicklung von Verfahren in diese Richtung birgt daher die Chance für einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der Chemie.

Aber die Erforschung von 2D-Polymeren erhält ihre Motivation nicht nur von grundlegenden und abstrakten Argumenten – es gibt auch die schlichte Neugier, welche Eigenschaften makroskopische Filme mit der Dicke eines Monomers wohl haben werden. Solche Filme könnten mehrere Quadratzentimeter groß sein und dabei dennoch aus einem einzelnen Makromolekül bestehen. Wie hoch wird ihre mechanische Stabilität (d. h. ihre Brüchigkeit) sein? Kann man sie wie Wäsche zum Trocknen an eine Leine hängen? Kann man sie bei Berührung mit dem Finger spüren? Kann man sie mit dem bloßen Auge sehen?<sup>[10]</sup> Werden sie sich sofort aufrollen, oder lassen sie sich aufrollen, möglicherweise sogar in einem kontinuierlichen Vorgang bei der Synthese?<sup>[11]</sup>

Neben solchen eher intuitiven Fragen gibt es auch grundlegende wissenschaftliche Fragen: Wie würden Spannungs-Dehnungs-Kurven aussehen? Gibt es unerwartete Effekte bei der Rissausbreitung? Welche Kräfte wären zum Biegen der Filme notwendig? Alle diese Fragen könnten direkt mit der chemischen Struktur in Beziehung gesetzt werden, da es hier nicht um einen ultradünnen, unregelmäßig vernetzten Film geht, bei dem die Abschnitte zwischen den Netzknoten ungleichmäßig lang sind, sondern im Idealfall um periodische Strukturen mit einem definierten Perfektionsgrad.<sup>[3]</sup>

Können die Filme aufeinander gestapelt werden, um so allmählich von einem kovalent verknüpften 2D-Film zu einem (dünnen) 3D-Schichtmaterial zu gelangen? Dies würde die Möglichkeit eröffnen, systematisch die Eigenschaften in Abhängigkeit der Dicke zu untersuchen und die Ergebnisse mit mehrschichtigen Stapeln zu vergleichen, die aus nichtkovalent verknüpften Monoschichten sowie durch das Schicht-auf-Schicht(LbL)-Verfahren erhalten worden sind. (Beim LbL-Verfahren werden entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte so aufeinander abgeschieden, dass abwech-

selnde Schichten mit unscharfen Grenzen erhalten werden.<sup>[12, 13]</sup>

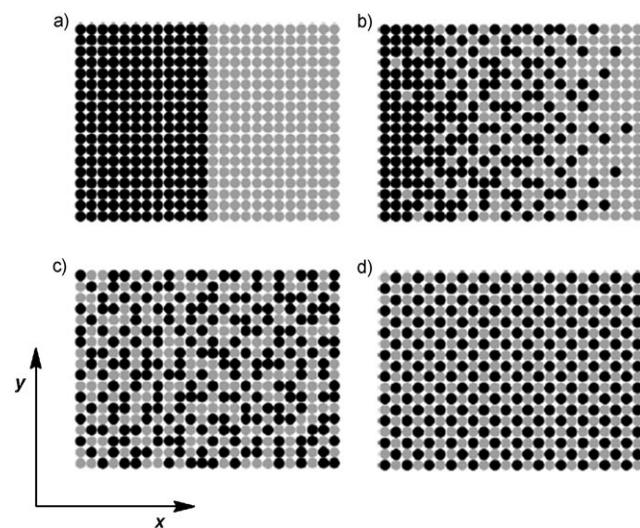
Ändern sich die Eigenschaften beim Hinzufügen weiterer Schichten auf lineare Weise? Entsprechende Filme könnten verwendet werden, um feste Oberflächen mit im Wesentlichen einer einzigen Schicht eines organischen Stoffs zu bedecken, was wiederum die Frage aufwirft, ob ein solches Verfahren einen möglichen Vorteil gegenüber dem SAM-Verfahren (SAM: selbstorganisierte Monoschicht) bieten würde, das für genau diesen Zweck entwickelt wurde und sehr effizient ist. Die Antwort lautet: Ja! Wenn ein 2D-Polymer ohne Knittern, Falten und Reißen auf ein Substrat aufgebracht werden kann (eine vielleicht nicht ganz einfache Aufgabe), könnte seine dank des kovalenten Aufbaus hohe Stabilität in der Tat einen Vorteil bieten. Wenn eine zweite Schicht bestimmter Verbindungen darauf aufgebracht wird, wird die damit verbundene Freisetzung von Kondensationswärme vermutlich weniger zu dynamischen Vorgängen mit möglicher Fehlstellenbildung führen als bei SAMs.<sup>[14]</sup> Außerdem neigen SAMs aus entropischen Gründen ab bestimmten Größen zur Bildung von Versetzungen und Inseln,<sup>[15]</sup> einem Phänomen, das bei 2D-Polymeren schwächer ausgeprägt sein sollte. Nicht zuletzt ist bei SAMs das Erzielen von Mustern ohne Nachbehandlung schwierig, und hier könnten 2D-Polymeren mit ihren gleich- oder verschiedenartigen Wiederholungseinheiten (siehe unten) ebenfalls von Vorteil sein.

Könnten 2D-Polymeren vielleicht gar als Plattformen mit ortsfesten Ankergruppen verwendet werden, die zum systematischen Aufbau von 3D-Materialien in einem Bottom-up-Ansatz in molekularem Maßstab dienen?<sup>[16]</sup> Die Vorstellung von hierarchisch aufgebauten Stoffen, bei denen solche Filme eine zentrale Rolle als Plattform spielen, möglicherweise aber auch als Bestandteile überall in der Struktur, klingt nicht allzu utopisch. Die Ausdehnung in die dritte Dimension könnte auch durch „Origami“-artige Manipulationen mit einzelnen molekularen Filmen von 2D-Polymeren erzielt werden.<sup>[17]</sup>

Zu möglichen Anwendungen sind ebenfalls einige Worte angebracht. So wurde erst kürzlich über die Anwendung von Graphen als Membran für kleine Moleküle und Atome spekuliert. Ähnliche Gedanken sind schon vor 70 Jahren von Blodgett<sup>[18]</sup> und später von Ringsdorf,<sup>[19]</sup> Wegner,<sup>[20]</sup> Regen (siehe Abschnitt 4.2),<sup>[21]</sup> Duran<sup>[22]</sup> und anderen in Verbindung mit ultradünnen Filmen vorgebracht worden. Es liegt also nahe, die mögliche Anwendung von 2D-Polymeren als (molekulare) Membranen zu untersuchen, sobald sie erst verfügbar sind. Dies wird besonders dann interessant sein, wenn sie mit hochgenauer Struktur hergestellt werden können, sodass das strömende Material auf ein hochperiodisches „Fischernetz“ ohne Schlupflöcher in Form von Defekten trifft. Mögliche Defekte werden in Abschnitt 5 behandelt. Eine weitere Anwendung wird absehbar, wenn 2D-Polymeren ohne mechanische Zerstörung über Hohlräume gespannt werden können. Solche Filme sollten sehr empfindlich auf Druckunterschiede zwischen den beiden Seiten reagieren und könnten daher als ultraempfindliche Sonden für Druckänderungen fungieren.<sup>[23]</sup> 2D-Plattformen mit definierten Ankergruppen in  $z$ -Richtung könnten sich nicht nur zum Aufbau von 3D-Materialien mit definierter Struktur eignen, sondern

auch zur Katalyse, für elektrische Schaltkreise und die molekulare Elektronik im Allgemeinen. Solche Plattformen könnten bei Lab-on-a-Chip-Anwendungen nützlich sein, sobald es erst gelungen ist, 2D-Polymeren mit nützlichen Sonden zu dekorieren und sie auf kontrollierte Weise zu verarbeiten.

Zum Schluss dieses Abschnitts sollte auch die zu erwartende enorme Strukturvielfalt gewürdigt werden, selbst wenn nur zwei verschiedene Monomere zur Synthese eines 2D-Polymeren verwendet werden. Nehmen wir an, dass 2D-Polymeren durch kovalente Verknüpfung geordneter Monoschichten geeigneter Monomere synthetisiert werden, die unter Verwendung eines Langmuir-Trogs an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche verteilt wurden;<sup>[24]</sup> in Abschnitt 5.2 werden wir zeigen, dass dies nur eine von vielen Möglichkeiten zur Herstellung dieser Klasse von Polymeren ist. Abbildung 4 zeigt einige mögliche Strukturen, die an eine 2D-



**Abbildung 4.** Ausgewählte Muster mit unterschiedlichen Längenskalen von 2D-Polymeren aus zwei verschiedenen Monomeren. Für die Monomere werden laterale Abmessungen und Steifigkeiten angenommen, die eine Darstellung als Punkt ermöglichen. Zur Vereinfachung sind die Muster in einer tetragonalen Symmetrie dargestellt und nicht in der realistischeren hexagonalen. Es sind keine Optionen berücksichtigt, die aus einer möglichen Modifizierung nach der Synthese resultieren.

Variante der 1947 von Kirkendall und Smigelskas beschriebenen kontinuierlichen Formen von Ordnung (und Fehlordnung) dreidimensionaler Legierungen erinnern, die entstehen, wenn zwei Metalle in Kontakt gebracht, dann geschmolzen und wieder abgekühlt werden.<sup>[25]</sup> Die Blockstruktur in Abbildung 4a ist die einfachste Variante von 2D-Gradientencopolymeren aus zwei oder mehr Monomeren.<sup>[26]</sup> Abbildung 4b,c zeigt 2D-Copolymere aus Monomeren, deren Phasen sich nicht trennen, sondern sich durch Diffusion mischen, bis sie durch einen von außen ausgelösten Fixierungsvorgang in einem bestimmten Stadium „eingefroren“ werden, wobei kovalente Bindungen in nicht willkürlicher Weise entstehen. Das Gradientencopolymer in Abbildung 4b entspricht einem frühen Stadium dieses Vorgangs, das Zu-

fallscopolymer in Abbildung 4c dem thermodynamischen Minimum. Ungeachtet der makroskopischen Ausdehnung des gesamten Makromoleküls muss bei solchen Copolymeren die Abfolge der Wiederholungseinheiten auf molekularer und nicht auf makroskopischer Ebene beschrieben werden. Die 2D-Polymere in Abbildung 4b,c sind Gegenstücke der gewöhnlichen linearen Gradienten- und Zufallscopolymere. Das alternierende Copolymer in Abbildung 4d erfordert Monomere mit starker Bevorzugung des jeweils anderen Monomers.

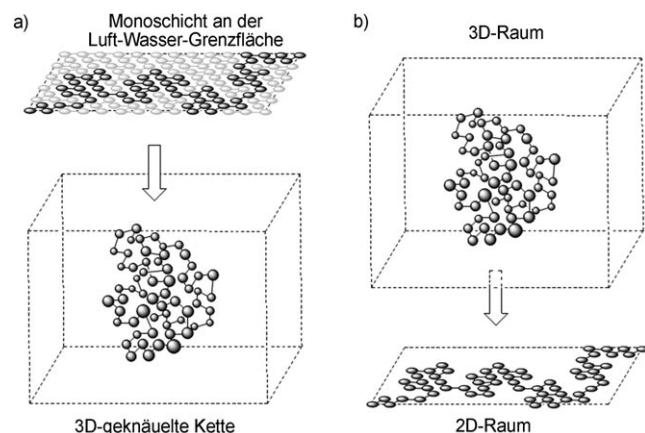
### 3. Was wird nicht als 2D-Polymer angesehen?

Zwar wird der Begriff „2D-Polymer“ in der Literatur häufig verwendet, eine allgemein anerkannte Definition dafür gibt es allerdings nicht. Bei einem Versuch, diesen Begriff und damit auch das Thema unseres Aufsatzes zu präzisieren, nehmen wir zunächst auf verwandte Aspekte Bezug, die zwar wichtig sind, aber außerhalb des Rahmens des Aufsatzes liegen. So gibt es viele Materialien mit schichtartigen Strukturen, z. B. Koordinationsnetzwerke<sup>[27]</sup> und anorganische Kristalle,<sup>[28a,b]</sup> von denen jede einzelne Schicht für sich betrachtet die oben genannten Kriterien eines 2D-Polymers erfüllt. Allerdings wirken immer auch starke Kräfte zwischen den Schichten, sodass diese vermutlich nicht voneinander getrennt werden können. Im Zusammenhang unseres Aufsatzes ist es wichtig, dass es (bislang) keinen Weg gibt, eine einzelne solche Schicht als separate Einheit herzustellen; typischerweise wird nur ein dreidimensional ausgedehnter Stoff erhalten.

Unser Aufsatz befasst sich mit Verfahren zur Herstellung von einzelnen molekularen Filmen und nicht von Schichtsystemen, die anschließend in einem separaten Schritt getrennt werden müssen, wie im Fall von Graphit (d.h. schichtförmiges Graphen)<sup>[5v-ha]</sup> und einigen anorganischen Kristallen mit Schichtstruktur.<sup>[28c-m]</sup> Man könnte sagen, dass diese schichtartigen Materialien einen Schritt zu weit gegangen sind.<sup>[29]</sup> Ähnliche Argumente führen zum Ausschluss von aktuellen, interessanten Entwicklungen auf dem Gebiet der Kohlenstoffnitride mit graphitartigen Strukturelementen.<sup>[30,31]</sup>

Supermolekulare, selbstorganisierte Strukturen auf Oberflächen<sup>[32]</sup> werden von verschiedenen nichtkovalenten intermolekularen Kräften zusammengehalten, z.B. von Wasserstoffbrücken,<sup>[33]</sup>  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung<sup>[34]</sup> sowie bipolaren<sup>[35]</sup> und Van-der-Waals(VdW)-Wechselwirkungen.<sup>[36]</sup> Außerdem können Koordinationsnetzwerke durch Dampfabscheidung unter Ultrahochvakuum in Form geordneter Monoschichten auf festen Substraten erhalten werden.<sup>[37]</sup> Bei all diesen Strukturen konnte ein eindrucksvoller Ordnungsgrad erzielt werden; dennoch ist es unrealistisch, dass es möglich sein wird, sie als Monoschicht vom Substrat abzutrennen und als autonome Molekülseinheit zu handhaben. Auf Systeme mit weniger ausgeprägten lateralen Bindungen trifft dies natürlich noch stärker zu.<sup>[38]</sup> Aus diesem Grund werden entsprechende Arbeiten hier nicht behandelt. Die vielen Arbeiten über Polymerisation zur Stabilisierung selbstorganisierender Einheiten wie Vesikel, Micellen und Monoschichten werden

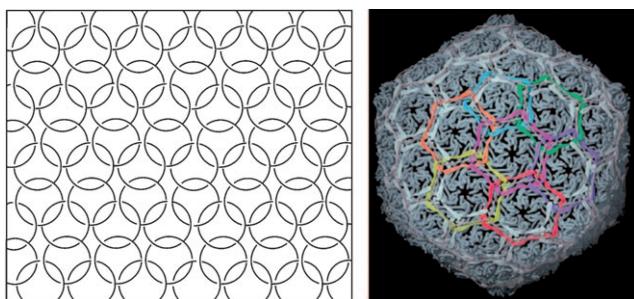
nur behandelt, wenn die Verknüpfung der einzelnen Komponenten zumindest zu vernetzten Materialien führt (Abschnitt 4.2). Viele Beispiele von Polymerisation mit Zufallsverlauf, beispielsweise in Monoschichten, stellen eindrucksvolle Fortschritte dar, gehören aber nicht zu unserem Thema: Sie führen zu linearen Polymeren (Abbildung 5a), die nur in



**Abbildung 5.** Umwandlung eines linearen Polymers, das auf zwei Dimensionen eingeschränkt ist (beispielsweise auf eine Monoschicht), in ein gewöhnliches geknäultes, lineares Polymer beim Auflösen der Monoschicht (links). Umgekehrter Vorgang, bei dem geknäulte Polymere für theoretische Betrachtungen auf zwei Dimensionen eingeschränkt werden (rechts). Keiner der beiden Fälle wird im vorliegenden Aufsatz behandelt.

zwei Dimensionen gehalten werden, solange die Monoschicht intakt bleibt. In Lösung werden sie eine dreidimensional geknäulte Form annehmen wie jedes andere herkömmliche lineare Polymer auch.<sup>[39]</sup> Ein verwandtes Thema behandelt theoretische Untersuchungen von linearen, künstlich auf zwei Dimensionen eingeschränkten Polymeren (Abbildung 5b). Obwohl diese eingeschränkten Makromoleküle von den Autoren als „2D-Polymere“ bezeichnet wurden, wird diese Arbeit hier nicht weiter besprochen.<sup>[40]</sup> Im Zusammenhang mit der Einschränkung von Polymeren auf zwei Dimensionen sind auch präparative Arbeiten über Diels-Alder-Leiterpolymere zu erwähnen. Einige dieser Polymere werden als 2D-Knäuel bezeichnet. Die Ketten sind zwar mehr oder weniger auf zwei Dimensionen eingeschränkt, die begrifflichen Kriterien für diesen Aufsatz werden jedoch nicht erfüllt.<sup>[41]</sup>

In der Natur gibt es Kettenstrukturen, die 2D-Netzwerken ähneln, aber keine kovalente Verknüpfung zwischen den einzelnen Monomereinheiten aufweisen und daher hier ebenfalls nicht diskutiert werden. Dieser „Mangel“ ist in der Natur allerdings von Vorteil, da er ein Schrumpfen und Wachsen nach Bedarf ermöglicht. Beispiele sind die Kinetoplast-DNA in den Mitochondrien von Trypanosomatidparasiten<sup>[42]</sup> und das Kapsid (Hülle) des Bakteriophagen HK97.<sup>[43]</sup> Die Struktur der genannten DNA wurde in den 1990er Jahren als Netzwerk vielfach ineinander verzahnter, cyclischer DNAs beschrieben (Abbildung 6). Das Kapsid wiederum besteht aus 60 sechseckigen und 15 fünfeckigen topologisch verknüpften cyclischen Proteinen, die über das ikosaedrische Bakteriophageteilchen mit einer Abmessung von 66 nm



**Abbildung 6.** Netzstruktur von Kinetoplast-DNA, die an einen mittelalterlichen Kettenpanzer im ausgebreiteten Zustand erinnert (links), und Röntgenstruktur des Bakteriophagen HK97 (rechts). Beide sind geordnete topologische 2D-Netze ohne kovalente Bindungen zwischen den Monomereinheiten [cyclische DNA (links) und cyclische Proteine (rechts)]. Wiedergabe aus Lit. [43] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science.

verteilt sind. Arbeiten über 2D-Kristalle aus DNA<sup>[44]</sup> und geflochtenen 2D-DNA-Strukturen liegen auf der gleichen Linie.<sup>[45]</sup>

Huck und Mitarbeiter untersuchten interessante „polymere Quasi-2D-Objekte“, bei denen es sich um unregelmäßig vernetzte Materialien mit Dicken von etwa 5–30 nm handelt. Wegen ihrer unregelmäßigen Struktur und ihrer Dicke, die deutlich jenseits des molekularen Maßstabs liegt, werden sie hier nicht weiter behandelt.<sup>[46]</sup> Ähnliche Argumente treffen auch auf eindrucksvolle Arbeiten von Gnanou et al.<sup>[22]</sup> über „polymere 2D-Nanomaterialien“ und von Whitesides et al.<sup>[47]</sup> über „geordnete 2D-Felder“ zu.<sup>[47]</sup>

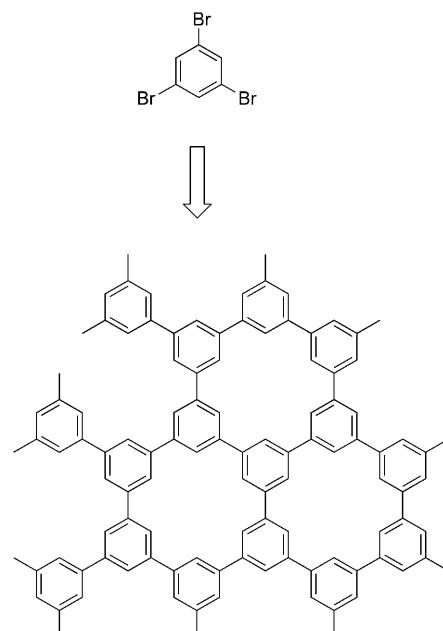
## 4. Strategien zur Synthese von 2D-Polymeren

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über Strategien, mit denen das Ziel eines unbegrenzt ausgedehnten, periodischen, einer Monomereinheit dicken molekularen Films mit perfekter Struktur – also eines 2D-Polymers –, erreicht werden soll. Wie wir sehen werden, mussten bei all diesen Arbeiten Kompromisse hinsichtlich der lateralen Ausdehnung, der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke, der Strenge der Periodizität und – möglicherweise am Wichtigsten – dem genauen Strukturaufschluss auf molekularer Ebene eingegangen werden. Dennoch liefern sie wichtige Erkenntnisse über die Voraussetzungen zur Herstellung eines 2D-Polymeren. Der Abschnitt ist in zwei Unterabschnitte eingeteilt: In Abschnitt 4.1 werden Strategien „im Kolben“ besprochen, die in Lösung ablaufen und bei denen hauptsächlich die Knüpfung kovalenter Bindungen, in manchen Fällen aber auch Selbstorganisation, genutzt wird. In selbstorganisierenden Systemen gibt es zwar zunächst keine kovalente Verknüpfung der Monomere, sie bieten aber die Möglichkeit einer kovalenten Fixierung im Anschluss an die Selbstorganisation und werden hier daher nicht von vorneherein ausgeschlossen.<sup>[48]</sup> In Abschnitt 4.2 werden Strategien zur Herstellung mono- und mehrschichtiger Aggregate behandelt. Abschnitt 5 ist einer Analyse der Vor- und Nachteile sowie einer Bewertung des Potenzials der jeweiligen Verfahren gewidmet. Dabei

wird jedoch immer das Ziel im Auge behalten, zu Vorhersagen über zielführende Strategien zu gelangen.

### 4.1. Strategien „im Kolben“ auf Grundlage organischer und supramolekularer Chemie sowie der Polymerchemie

Ein Monomer zur Bildung von 2D-Polymeren muss wenigstens drei funktionelle Gruppen aufweisen (besser gesagt: drei Positionen, an denen Bindungen gebildet werden können<sup>[49]</sup>), über die es mit drei anderen (gleichen oder verschiedenenartigen) Monomeren verknüpft werden kann. Ein solches Monomer ist 1,3,5-Tribrombenzol; die entsprechende 1,3,5-Benzoltriyleinheit ist eine Wiederholungseinheit des hypothetischen, ausschnittsweise in Abbildung 7 gezeigten



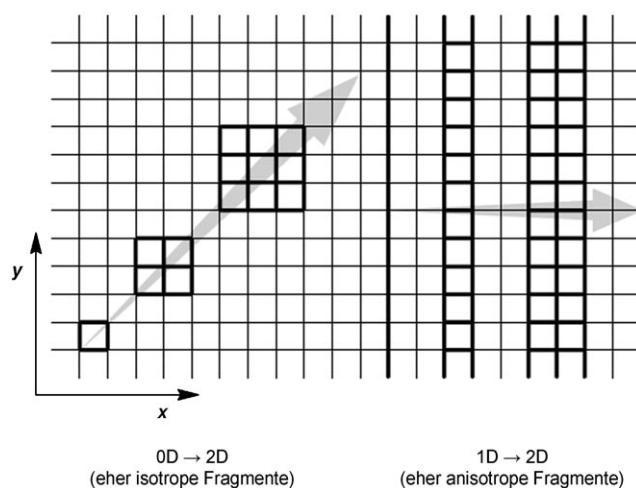
**Abbildung 7.** 1,3,5-Tribrombenzol als Monomer hypothetischer hexagonaler 2D-Netzwerke auf Arylenbasis, von denen ein kleines Fragment gezeigt ist. Die kleinste Wiederholungseinheit ist die 1,3,5-Benzoltriyleinheit.

2D-Polymeren. 1,3,5-Tribrombenzol kann unter Kreuzkupplungsbedingungen im Prinzip zweidimensionale Produkte ergeben.<sup>[50]</sup> Die gravierenden Probleme dieses Ansatzes (siehe Abschnitt 5) kurz außer Acht lassend, müssten auch zahllose weitere Verbindungen als mögliche Monomere in Betracht gezogen werden. Dies sprengt jedoch den Rahmen dieses Aufsatzes, weshalb sich Abschnitt 4.1 auf oligofunktionelle Verbindungen konzentriert, die von den jeweiligen Autoren selbst mit 2D-Polymeren in Verbindung gebracht worden sind. Dabei wird auch der aktuelle Stand hinsichtlich der Verknüpfung zu größeren Einheiten beschrieben.

In Abschnitt 4.1.2 werden Modellgitter behandelt, die durch Selbstorganisation erhalten wurden. Bei diesen Strukturen handelt es sich nicht um kovalent verknüpfte, sondern um vergleichsweise reversible Koordinationsnetzwerke, die aber dennoch besprochen werden, da sie wichtige Beispiele

für die Diskussion in Abschnitt 5 darstellen. Dort werden die Erfolgsaussichten von Selbstorganisationsstrategien zum Erreichen des eigentlichen Ziels behandelt. Zum Abschluss werden nach der Betrachtung „kleiner“ organischer Verbindungen, deren Strukturen in zwei Dimensionen mehr oder weniger isotrop sind (keine bevorzugte Ausdehnung), in Abschnitt 4.1.3 Strategien auf Polymerbasis diskutiert.

2D-Polymere können im Prinzip als *n*-strängige Polymere angesehen werden, und vor Jahren wurden ernsthafte Versuche unternommen, einen zweiten und vielleicht sogar dritten oder vierten Strang „parallel“ zum ersten eines einsträngigen Polymers zu erzeugen. Bei dieser Strategie wird versucht, gewöhnliche lineare Polymere zu den Seiten hin auszudehnen, entweder bereits während der Polymerisation oder erst nach der Herstellung eines einsträngigen Polymers durch laterales Synthetisieren ausgehend vom Rückgrat (das die *y*-Richtung definiert), um so die Breite in *x*-Richtung systematisch zu vergrößern. Als Einstieg in diese Strategie wird eine Auswahl von Arbeiten über die Herstellung doppelsträngiger Modellverbindungen durch organische Synthese vorgestellt. (Die Länge dieser Verbindungen ist selbstverständlich wesentlich größer als ihre Breite.) Abbildung 8 zeigt den Inhalt von Abschnitt 4.1 im Überblick.



**Abbildung 8.** Einer 2D-Polymermatrix (der Einfachheit halber tetragonal dargestellt) sind Produkte überlagert, die von „dimensionslosen“ kleinen Verbindungen ausgehen (linker Seite), und solche, die eine laterale Ausdehnung einsträngiger Polymere anstreben (rechte Seite). Das gegenwärtig illusorische Ziel ist das Erreichen der zugrunde liegenden Matrix. Die Verbindungen auf der linken Seite haben vergleichsweise isotrope (scheibenartige) Seitenabmessungen, während jene auf der rechten Seite anisotrop mit beinahe unbeschränkter Ausdehnung in der *y*-Richtung sind.

#### 4.1.1. Die organisch-chemische Strategie: kleine Fragmente durch kovalente Verknüpfung

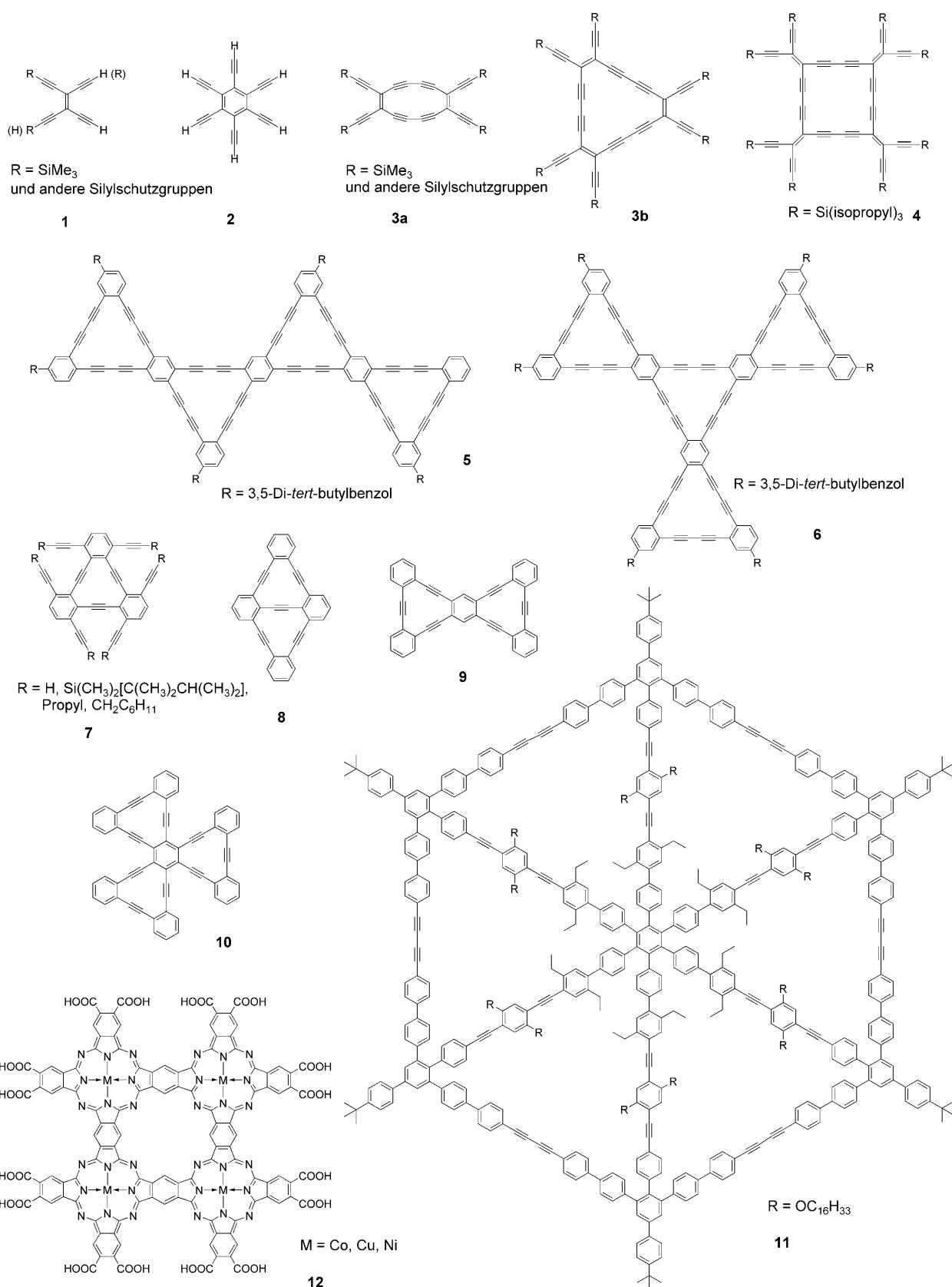
Bereits in den 1980er Jahren wurden zahlreiche nur aus Kohlenstoff bestehende 2D-Netzwerke vorgeschlagen,<sup>[51–54]</sup> was Synthetiker anregte, sich an die Herstellung von wenigstens Teilen solch ungewöhnlicher Strukturen zu wagen. Obwohl solche Netzwerke nie verwirklicht werden konnten,

sind immer wieder Zeichnungen davon veröffentlicht worden. Dabei spielten einige wenige einfach aussehende Verbindungen wie **1**<sup>[55]</sup> und **2**<sup>[56]</sup> (Abbildung 9) eine zentrale Rolle, da sie (formal) die Möglichkeit einer Verknüpfung zu großen, flachen Einheiten bieten, hauptsächlich durch oxidative oder Übergangsmetall-vermittelte Kreuzkupplung. Für solche Zwecke wurden unterschiedlich geschützte Varianten der Verbindung **1** verwendet, während ungeschütztes Hexaethylbenzol (**2**) wegen seiner chemischen Empfindlichkeit nicht sinnvoll eingesetzt werden konnte. Dennoch bestand großes Interesse an den entsprechenden Netzwerken. Tatsächlich gelang es schließlich mit einer teilgeschützten Form von **2**, ein kleines 2D-Fragment herzustellen.<sup>[57]</sup> In Abbildung 9 sind ausgewählte Beispiele solcher Produkte gesammelt, einschließlich solcher mit anderen Bausteinen als **1**. Die Verbindungen **3–6**,<sup>[58–60]</sup> **7–10**,<sup>[61–63]</sup> und **11**<sup>[64]</sup> enthalten Butadiin- oder Ethineinheiten und sind aus trigonalen und tetragonalen Cyclen gleich bleibender Form, aber unterschiedlicher Zahl aufgebaut.<sup>[65]</sup> **12** beruht auf Phthalocyanin-Baueinheiten und wird als Beispiel aus einer Vielfalt teilweise schlecht definierter, verwandter Oligomere auf Porphyrin- und Phthalocyaninbasis gezeigt, die im Lauf der Jahre synthetisiert worden sind.<sup>[66]</sup> Es ist anzumerken, dass **12** trotz seiner beträchtlichen Größe für das entsprechende unbegrenzte Netzwerk (nicht gezeigt) genau die gleiche Rolle spielt wie die wesentlich kleineren Verbindungen **3**, **4** und **7**. Sie alle entsprechen nur Wiederholungselementen der jeweiligen 2D-Netzwerke, die allerdings verschiedene Maßengrößen haben.

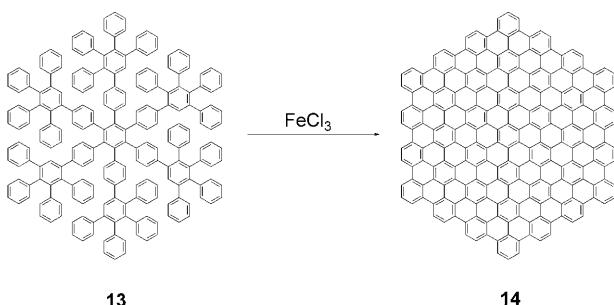
Zu dieser Verbindungssammlung konnte die Arbeitsgruppe von Müllen eine ganze Reihe Graphenfragmente unterschiedlicher Größe beisteuern. Ihre so genannten Nanographene wurden durch schrittweise Synthese löslicher Oligophenylen-Dendrimere erhalten, die als vollständig charakterisierbare Vorstufen fungierten. Deren Umwandlung in die entsprechenden flachen, polyaromatischen Kohlenwasserstoffe wurde in einem abschließenden Reaktionsschritt durch eine Kaskade intramolekularer, oxidativer Cyclodehydrierungen erzielt. In Schema 1 ist das größte der hergestellten Fragmente gezeigt, nämlich das Nanographen  $C_{222}$  (**14**)<sup>[67]</sup> mit einem Durchmesser von 3.1 nm. Allerdings ist es ein heikles, unlösbares Material, dessen Strukturcharakterisierung schwierig ist, wenn nicht unmöglich. Massenspektrometrischen Daten zufolge konnte jedoch ein großer Teil der Umwandlungen im letzten Schritt tatsächlich durchgeführt werden. Für die AFM- und STM-Charakterisierung kleinerer Graphene sei auf die Arbeiten von Rabe<sup>[68]</sup> und Samori<sup>[69]</sup> verwiesen.

Unter der Annahme, dass die Struktur von **14** der Darstellung entspricht, konnte so in einem einzigen Reaktionsvorgang eine Struktur mit 19 Benzolhexayl-Wiederholungseinheiten plus 18 Benzoltetrayl- und Benzoltriyyl-Endgruppen erzeugt werden. Was die Zahl der Wiederholungseinheiten in einer 2D-Struktur angeht, kam diese Arbeit weiter als alle anderen mit der „organisch-chemischen Strategie im Kolben“.

Warum sind selbst Spezialisten wie Haley und Müllen bislang nicht über die Verbindungen **5**, **6** und **14** hinaus gekommen? Der Gründe hierfür liegen im Großen und Ganzen



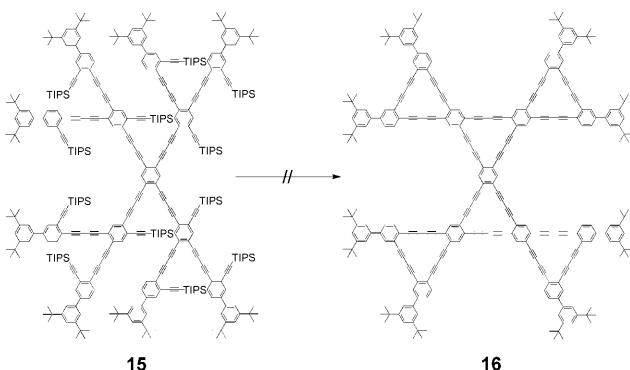
**Abbildung 9.** Strukturen einer tatsächlich verwendeten (1) und einer hypothetischen Baueinheit (2) zur Synthese von 2D-Polymeren sowie verwirklichter Fragmente (3–12), bei denen teilweise auch andere Baueinheiten verwendet wurden.



**Schema 1.** Vorgeschlagene Umwandlung von **13** in das scheibenförmige Fragment **14** einer graphitartigen Ebene durch eine Kaskade oxidativer Cyclodehydrierungsschritte. **13** nimmt, anders als im Schema, eine relativ sphärische Form an, die es löslich und charakterisierbar macht, während **14** unter allen angewandten Versuchsbedingungen völlig unlöslich ist.

in der hochkomplexen und aufwändigen Synthese sowie, möglicherweise am wichtigsten, der ungenügenden Löslichkeit der Produkte. Gerade der letzte Umstand verhindert nicht nur die genaue Charakterisierung der Produkte, sondern auch deren Verwendung als Ausgangsmaterialien für weiteres Wachstum.

Die Komplexität der Synthese kann durch folgendes Beispiel veranschaulicht werden: Die Vorstufen von **5**, **6** und **14** wurden in einem einzigen, abschließenden Reaktionsschritt in mehreren intramolekularen Cyclisierungen umgesetzt, bei denen zahlreiche Bindungen an den genau richtigen Positionen gebildet werden müssen. Bei vergleichsweise kleinen Vorstufenmolekülen ist die Zahl der Bindungsbildungen beschränkt, und die entsprechenden Produkte können immer noch als diskrete Einheiten isoliert werden. Bei komplexeren Vorstufen kann der letzte Schritt aber nicht mehr beherrschbar sein. Dies wurde von Haley und Marsden unterstrichen,<sup>[70]</sup> die den Misserfolg der Umwandlung von **15** in das angestrebte Zielmolekül **16** (Schema 2) folgendermaßen kommentierten: „*Mehrere Versuche, die größte geplante Unterstruktur, Hexa[18]annulen **16**, aus ihrer Vorstufe **15** herzustellen, blieben erfolglos. Trotz Modifikationen der Cyclisierungsbedingungen, z. B. Dauer der Zugabe, Tempera-*



**Schema 2.** Vorstufen können zu kompliziert für die angestrebte Kondensation zu 2D-Fragmenten sein: der erfolglose Versuch einer Umwandlung von **15** in das cyclisierte **16**. Es dominieren Nebenreaktionen. TIPS: Triisopropylsilyl.

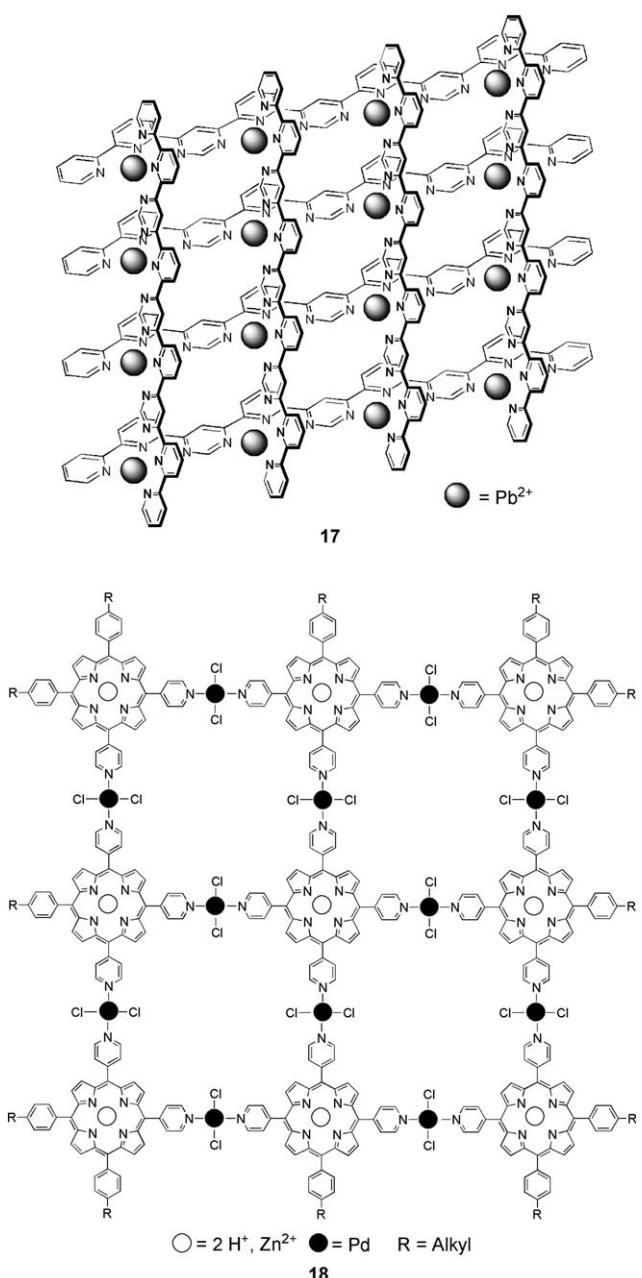
tur und Konzentration, konnte nur ein dunkles, oligomeres, durch intermolekulare Alkinkupplungen entstandenes Material isoliert werden. Dieses Ergebnis ist wegen der Größe des gewünschten DBA (DBA: Dodecahydrotribenzo[18]annulen) und der Zahl der gleichzeitigen intramolekularen Homokupplungen, die für die Bildung dieses Produkts notwendig sind, nicht überraschend.“

Es muss aber nicht das gesamte Risiko auf eine einzige Karte gesetzt werden, nämlich auf den letzten Reaktionsschritt; vielmehr könnten auch sequenzielle oder gar repetitive Routen versucht werden, die langsamer an das Ziel herangehen. Allerdings wird dadurch nur eine komplizierte Situation durch eine andere ersetzt. Die Gesamtzahl der Syntheseschritte wird schnell diejenige der anspruchsvollsten Naturstoffsynthesen übertreffen, wobei die Produktmenge für den jeweils nächsten Schritt rasch gegen null gehen wird. Dies soll nicht heißen, dass komplexe Vorstufenverbindungen keinesfalls umgewandelt werden können – Müllens Synthese von **14** bildet hier eine glänzende Ausnahme. Es bleibt aber fraglich, ob größere Vorstufen als **13** ebenfalls planar werden würden, ganz zu schweigen von der Tatsache, dass bereits **14** unlöslich wie ein Backstein ist. Ansätze mit sich wiederholenden Schritten können nur schwer zum Erfolg geführt werden, da sie schnell auf schier unüberwindliche Hindernisse stoßen. Diese Hindernisse sind intrinsisch und daher unabhängig von den betrachteten speziellen Strukturen und Reaktionen. Es ist noch anzumerken, dass diese Beurteilung nicht zwangsläufig auch auf Polymerisationen mit schrittweisem Wachstum oder Kettenwachstum in Lösung zutrifft, auch wenn die Frage der Löslichkeit in der Anfangsphase des Wachstums die gleiche ist. Eine Diskussion darüber ist in Abschnitt 5 zu finden.

#### 4.1.2. Die supramolekulare Strategie: kleine Fragmente durch Selbstorganisation

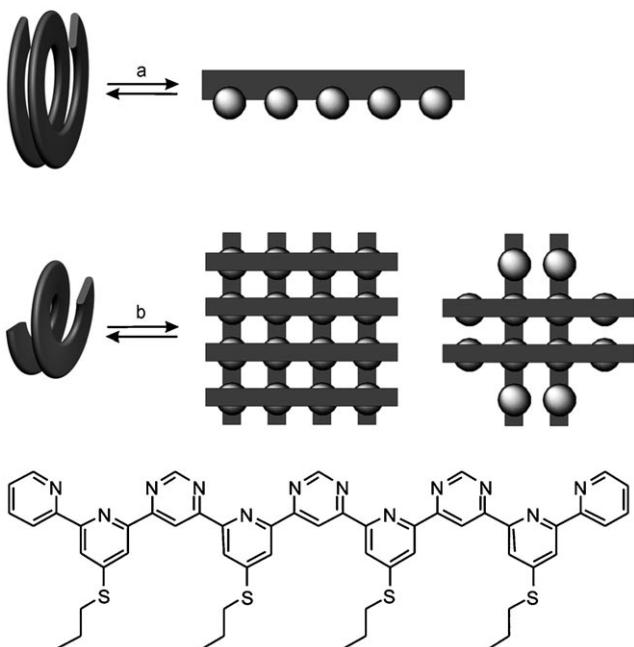
Die organische Synthese von 2D-Fragmenten ist, wie aus Abschnitt 4.1.1 ersichtlich, sehr aufwändig. Auf den ersten Blick kann eine Selbstorganisationsstrategie eine gute Alternative bieten. Eine wichtige Strategie beruht auf der reversiblen Wechselwirkung zwischen geeigneten organischen Liganden und Metallionen, die unter bestimmten Bedingungen in das thermodynamische Minimum äquilibrieren. Dazu gehört auch das vollständige Einbauen der Liganden und der Metallionen in monodisperse, gitterartige Komplexe wie in Abbildung 10. Abhängig von der speziellen Beschaffenheit der Liganden und Metallzentren können zwei Fälle unterschieden werden: jenen, bei dem die Verwendung einer Ligandsorte ausreicht, und jenen, bei dem unterschiedliche Liganden vorhanden sein müssen. Beispiele sind das  $[4 \times 4]\text{Pb}_{16}^{32+}$ -Gitter und verwandte Gitter auf der Basis eines Oligoterpyridin-Liganden von Lehn et al.<sup>[71]</sup> sowie die Pyridinyl-Porphyrin-Quadrate von Drain et al., die die Verwendung L-, T- und X-förmiger Liganden in einem spezifischen stöchiometrischen Verhältnis erfordern.<sup>[72]</sup>

Die Stöchiometrie der Metallsalze und der Liganden muss dabei genau eingestellt werden, damit nicht unerwünschte metallosupramolekulare Strukturen entstehen. Beispielsweise befindet sich das erwähnte  $[4 \times 4]\text{Pb}_{16}^{32+}$ -Gitter in einem



**Abbildung 10.** Zwei bekannte metallosupramolekulare Gitter unter Verwendung eines einzelnen Liganden (**17**) sowie dreier verschiedener Liganden (**18**).

schnellen, von der Metallsalzkonzentration abhängigen Gleichgewicht mit nichtaggregierten Strukturen, bei denen die Liganden Helicate bilden.<sup>[73]</sup> Beim Zugeben von Metallsalz entwinden sich die Helicate und fügen sich zu Gittern zusammen (Abbildung 11). Die Komplexbildung führt also zu einer Formänderung des Liganden von einer helicalen zu einer gestreckten Form.<sup>[74]</sup> Die leichte Zugänglichkeit solch vielfältiger Konstitutionen nährt Zweifel, ob metallosupramolekulare Strategien bei der Synthese von 2D-Polymeren wirklich zum Erfolg führen können. Leider ist nicht zu erwarten, dass die Verwendung von Liganden wie denen von



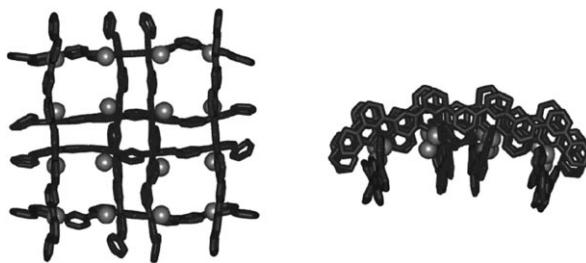
**Abbildung 11.** Das Binden von Pb<sup>2+</sup>-Kationen an die Terpyridineinheiten des unten gezeigten Liganden führt zu reversibler Entfaltung (a) und Selbstorganisation zu gitterartigen Strukturen (b). Dies zeigt die Empfindlichkeit von solchen Pb-Gittern für bestimmte Parameter wie die Pb<sup>2+</sup>-Konzentration.

Schmittel et al., die gestreckt sind und nicht leicht knicken können, einen größeren Unterschied machen würde.<sup>[75]</sup>

Ungeachtet der interessanten Beispiele in Abbildung 10 ist es unwahrscheinlich, dass solche Strategien zur Herstellung „unbeschränkt“ großer metallosupramolekularer Gitter verwendbar sind. Entsprechende Hinweise liefert auch die Auswertung der umfangreichen zugehörigen Literatur: Bisher gibt es kein einziges Beispiel einer wesentlich größeren Struktur als das hier beschriebene. Dies ist selbstverständlich noch kein Beweis, lässt aber immerhin darauf schließen, dass solche Strukturen eine Maximalgröße haben könnten, die einige wenige Nanometer beträgt.<sup>[76]</sup>

Interessant ist auch, dass bei den verschiedenen Versuchen zur Herstellung von Gittern auf Porphyrinbasis (siehe Abbildung 10) immer wieder auf die gleichen Porphyrine zurückgegriffen wurde. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Systeme außer Kontrolle geraten, wenn nicht bestimmte Substitutionsmuster (Abschirmung, Schutzgruppen) eingehalten werden. Versuche zur Herstellung größerer Strukturen sind auf Schwierigkeiten gestoßen,<sup>[77]</sup> allerdings gibt es Überlegungen, wie diese Schwierigkeiten durch hierarchische (Selbst-)Organisationsansätze wenigstens teilweise umgangen werden könnten.<sup>[78]</sup>

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Krümmung. Chem-Draw-Darstellungen wie die in Abbildung 10 vermitteln den Eindruck, dass das Gitter **17** eine planare Konformation annimmt. Die Röntgenkristallstruktur zeigt jedoch, dass die Geometrie der Liganden und die Beschränkungen der Koordination durch das Metallzentrum eine solche Konformation nicht zulassen (Abbildung 12). Stattdessen entsteht eine beträchtliche Krümmung, die für größere Gitter (wenn sie



**Abbildung 12.** Stabdarstellung des  $[4 \times 4]Pb_{16}^{32+}$ -Gitters **17** im Einkristall: Ansicht von oben (links) und von der Seite (rechts). Die Winkel des  $Pb^{2+}$ -Komplexes ermöglichen keine flache Gesamtstruktur. In mehreren verwandten Gittern mit anderen Metallionen wird ebenfalls eine Krümmung beobachtet. Wiedergabe aus Lit. [73] mit Genehmigung der American Chemical Society.

denn verfügbar wären) zu mehrwandigen, helicalen Zylindern oder anderen komplexen, gekrümmten Strukturen führen könnte. Zwar wären solche Strukturen durchaus interessant, allerdings führt die Krümmung zwangsläufig zu Problemen bei der Herstellung von 2D-Polymeren.

Zum Abschluss sollte auch die Kinetik kurz angesprochen werden. Große Liganden haben viele Kupplungsstellen und sind intrinsisch flexibel,<sup>[79]</sup> sodass während der Anfangsphase der Komplexierung vorzugsweise ungeordnete Aggregate entstehen. Unter der Annahme, dass selbstorganisierte 2D-Strukturen einem thermodynamischen Minimum entsprechen – was nicht selbstverständlich ist –, wird die Reparatur all der zu Beginn entstandenen Defekte unzählige abgestimmte Reorganisationsschritte erfordern und daher zu einer unüberwindbar hohen kinetischen Barriere führen. Insgesamt scheint sich die Selbstorganisation in homogenen Medien nicht für die Herstellung von 2D-Polymeren zu eignen.

#### 4.1.3. Mehrsträngige Verbindungen mit niedrigem und hohem Molekulargewicht

Ein gemäß dem rechten Teil von Abbildung 8 hergestelltes 2D-Netzwerk kann als  $n$ -strängiges Polymer angesehen werden, bei dem die Stränge kovalent miteinander verbunden sind, sodass eine periodische Struktur entsteht. Könnte diese Strategie realisiert werden, indem mehr und mehr Stränge parallel zu einem bereits vorhandenen angeordnet werden? Man könnte in etwas naiver Weise denken, dies wäre tatsächlich machbar, wenn sich nur eine unkontrollierte Vernetzung zwischen verschiedenen Polymermolekülen verhindern ließe. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie weit die Forschung in diesem Bereich vorangekommen ist.

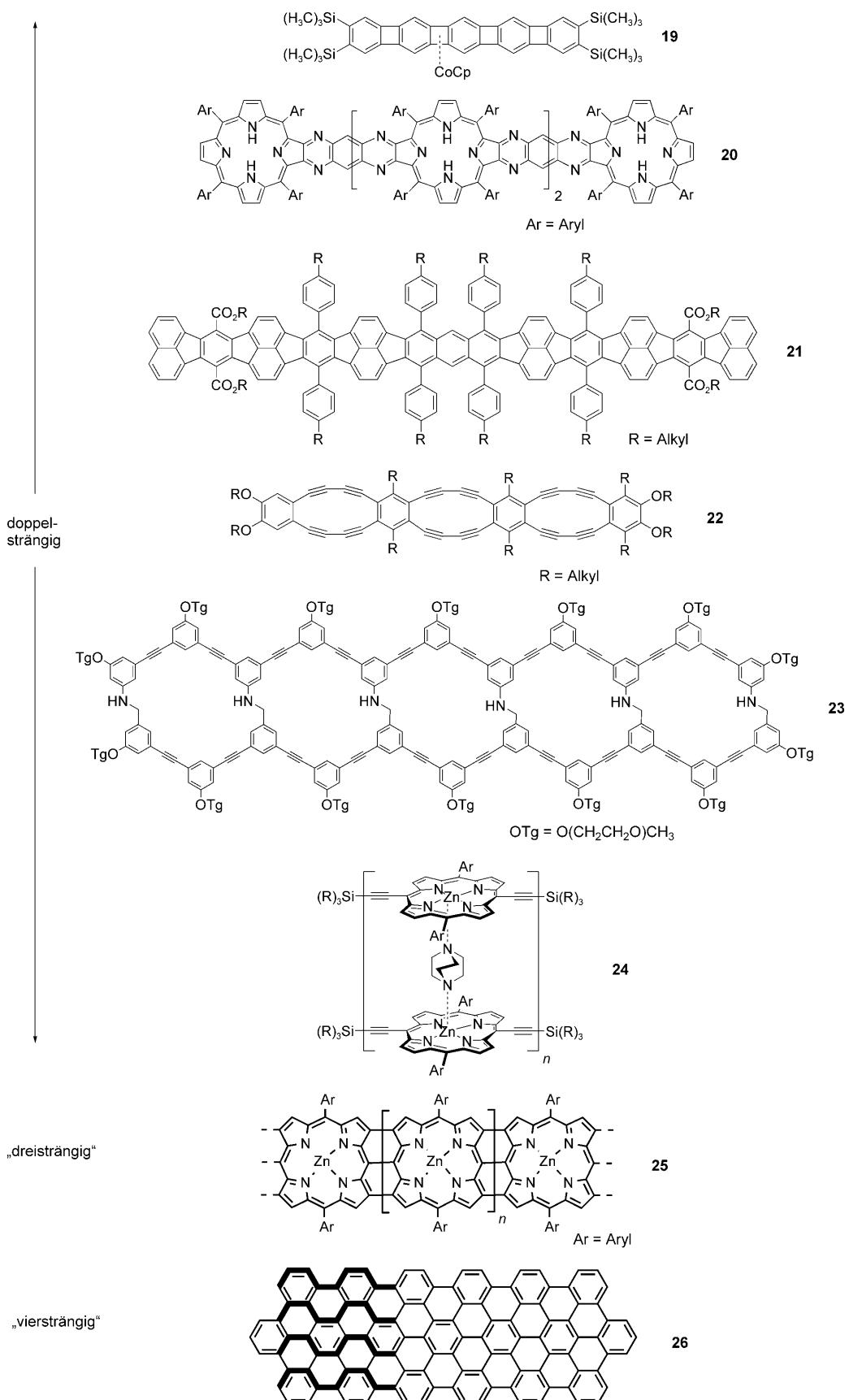
Wir beginnen mit einigen bekannten Beispielen von Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, bevor anspruchsvollere doppel-, drei- und viersträngige Strukturen mit hohem Molekulargewicht behandelt werden. Nach den berühmten Arbeiten über Oligoacene<sup>[80]</sup> bildete die Multi-phenylen-Synthese von Vollhardt et al. durch Cobalt-vermittelte Acetylentrimersierung<sup>[81]</sup> einen Meilenstein auf dem Gebiet niedermolekularer doppelsträngiger Verbindungen. Abbildung 13 zeigt Beispielverbindung **19**, die in einem Produktgemisch als Ligand an einem Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragment erhalten wurde. Zusammen mit den kondensierten

Porphyrinen von Crossley und Burn (**20**),<sup>[82]</sup> dem offenen Buckybelt von Schlüter et al. (**21**),<sup>[83]</sup> und dem kondensierten Benzodehydro[12]annulen von Anthony und Gallagher (**22**),<sup>[84]</sup> gibt dies einen Eindruck der zugänglichen Strukturvielfalt. Auch Beispiele von Moore et al. (**23**),<sup>[85]</sup> und Anderson et al. (**24**),<sup>[86,87]</sup> sind bemerkenswert, da ihre Synthese auf dynamischer kovalenter Verknüpfung bzw. Selbstorganisation beruht. Für das erstgenannte Beispiel ist die Ausdehnung zu größeren 2D-Fragmenten geplant;<sup>[88,89]</sup> die zweite Strategie wird vermutlich auf Oligomere beschränkt bleiben. Ungeachtet davon, ob man die *meso-meso*-verknüpften Porphyrinbänder **25** von Osuka et al. als dreisträngig ansehen mag oder nicht, sind sie doch ein Schritt hin zu breiteren Strukturen.<sup>[90]</sup> Auch ihre Längen (bis zu zwölf Wiederholungseinheiten) sind eindrucksvoll; die Analyse wurde dadurch allerdings so erschwert, dass keine vollständige Charakterisierung der Oligomere über  $n = 4$  möglich war. Das Bild wird mit der viersträngigen Verbindung **26** vervollständigt, die von der Arbeitsgruppe von Müllen als Gemisch von geknickten und linearen Isomeren erhalten wurde.<sup>[91,92]</sup>

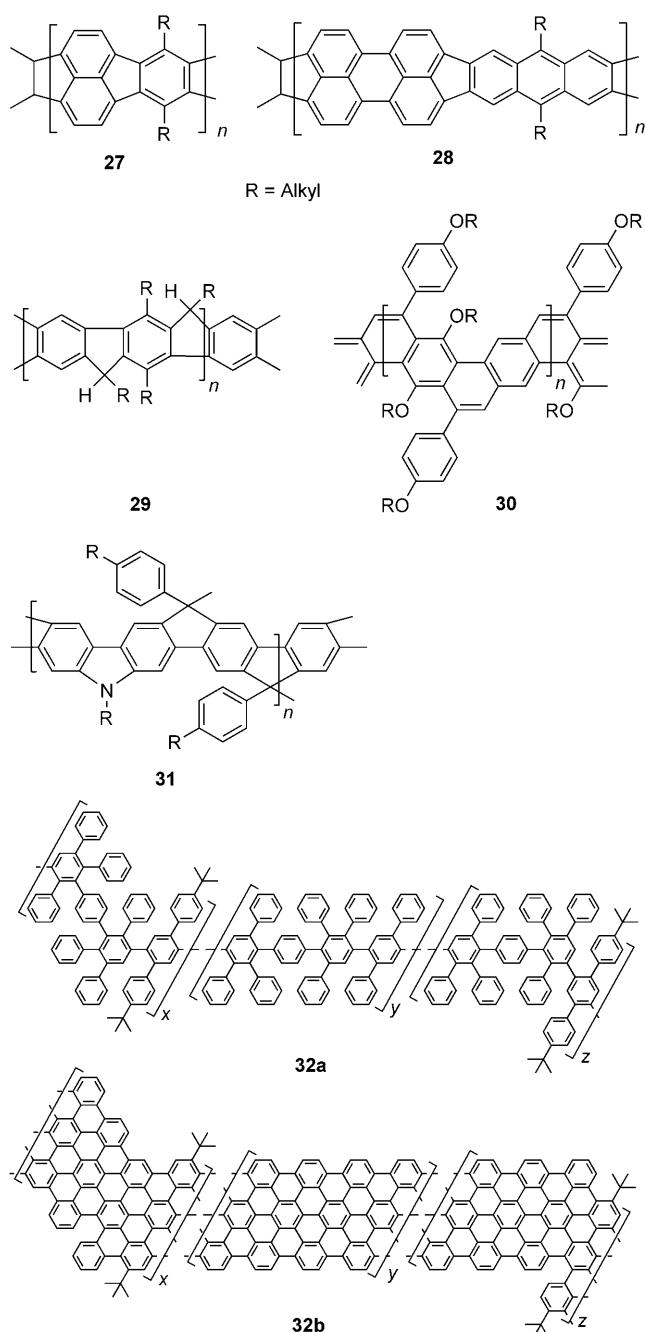
Von Polymerchemikern wurde eine Reihe doppelsträngiger Polymere hergestellt,<sup>[93]</sup> von denen einige Beispiele in Abbildung 14<sup>[94]</sup> gezeigt sind. Sie bestehen entweder aus einer Kombination von anellierten fünf- und sechsgliedrigen Ringen (**27–29** und **31**) oder ausschließlich aus sechsgliedrigen Ringen (**30**). Der Aufbau eines zweiten Strangs parallel zu einem ersten war ein Durchbruch in der Polymerchemie, ist für das hier definierte Ziel aber längst nicht ausreichend. Was die laterale Ausdehnung angeht, waren Müllen et al. etwas erfolgreicher: Sie beschrieben die Synthese des Vorstufenpolymers **32a** und dessen Umwandlung in das viersträngige Zielmolekül **32b**. Die Gegenüberstellung des UV/Vis-Spektrums von **14** (Schema 1) mit jenem von **32b** (beide in Reflexion aufgezeichnet) führte die Autoren zu dem Schluss, dass **32b** Abschnitte mit 200 kondensierten Benzolringen enthält. Zur Stützung des Strukturvorschlags wurden auch hochauflöste TEM-Aufnahmen aggregierter Produkte gezeigt; eine vollständige Strukturanalyse wurde allerdings durch die äußerst geringe Löslichkeit von **32b** verhindert. Zu erwähnen sind hier auch Verfahren zur Herstellung von Graphen-Nanobändern, die zwar kein strukturell definiertes Material ergeben, deren Produkte aber den oben beschriebenen Verbindungen ähneln.<sup>[5v,95]</sup>

Zwar gelang es, das Polymer in  $y$ -Richtung auszudehnen, jedoch kaum in  $x$ -Richtung. Bei Experimenten in isotroper Lösung kann die Ausdehnung einer Polymerkette in  $x$ -Richtung durch Planen und Steuern der chemischen Reaktionen nicht systematisch über einige wenige Stränge hinaus vergrößert werden. Dabei sind der große Syntheseaufwand und die ungenügende Löslichkeit der Produkte nicht die einzigen maßgeblichen Faktoren: Man denke nur an die Zahl der Schritte zur Bildung neuer Bindungen, die zum Verbreitern eines anfangs einsträngigen Polymers mit beispielsweise 500 Wiederholungseinheiten notwendig ist. Dabei wird schnell eine Zahl von tausenden Umwandlungen pro Molekül erreicht, und das in einer Situation, in der fehlerhafte Moleküle nicht mehr durch Reinigung entfernt werden können.

Dieser Ansatz unterscheidet sich in einem weiteren wichtigen Punkt vom weiter oben in diesem Abschnitt be-



**Abbildung 13.** Niedermolekulare doppel-, drei- und viersträngige Verbindungen als Beispiele für organisch-chemische Strategien zum Erzielen größerer lateraler Abmessungen. Den viersträngigen Aufbau von **26** zeigt die Hervorhebung der vier unabhängigen Bindungsstränge, die sich weder kreuzen noch vereinigen.



**Abbildung 14.** Ausgewählte doppelsträngige (Leiter-)Polymere (27–31) und ein Vorstufenpolymer 32a des gegenwärtig lateral am weitesten ausgedehnten Makromoleküls 32b.

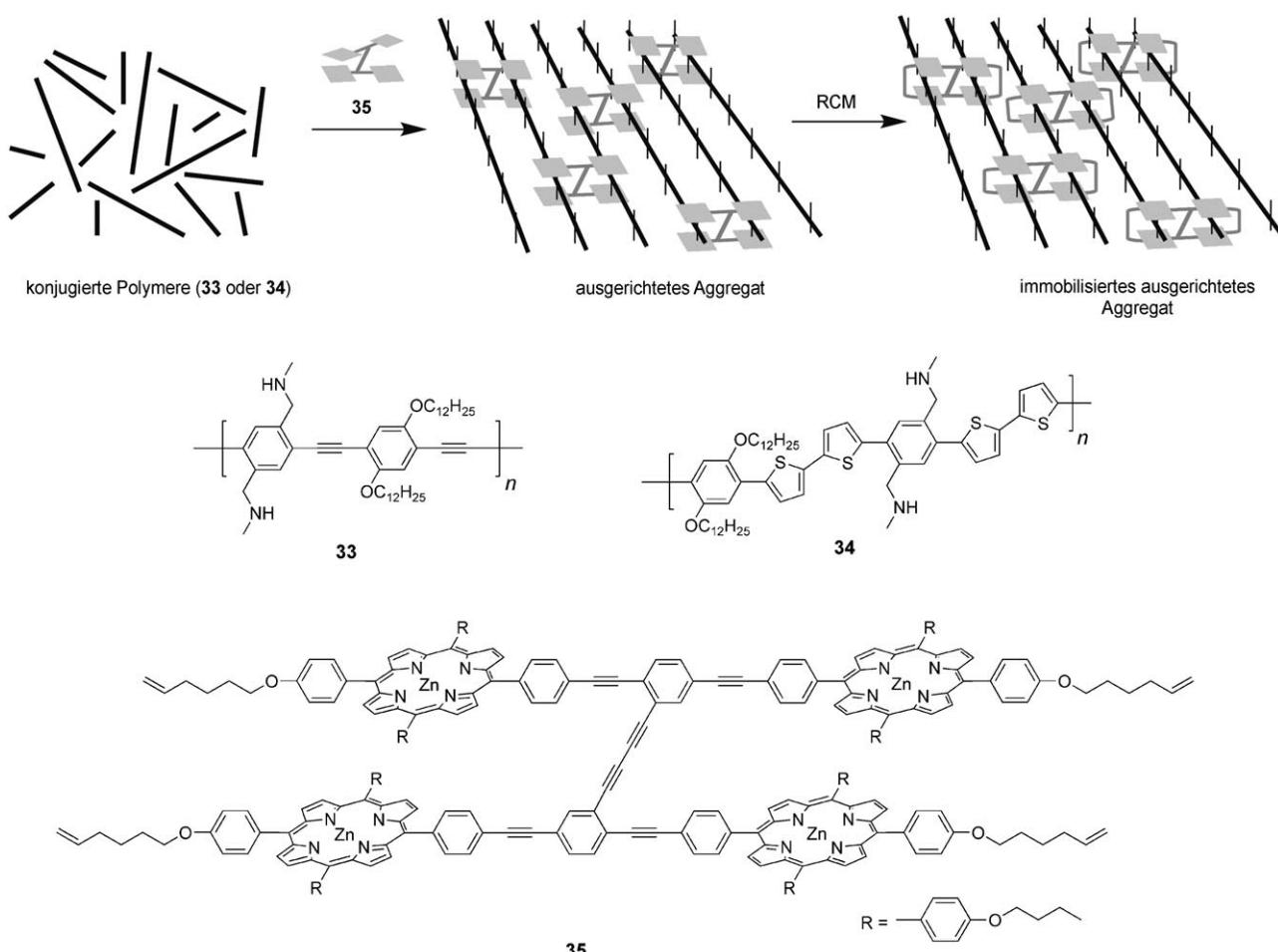
sprochenen: Zum ersten Mal kommt die Flexibilität langer Moleküle ins Spiel. Die hier vorgestellten Polymere werden zwar unabhängig von ihrer Mehrsträngigkeit meist als starr angesehen, das Biegen ihres Rückgrats um einige Grad erfordert jedoch nur wenig Energie; die Polymere werden sich also letztlich mehr oder weniger wie gewöhnliche Polymere knäueln. Ein imaginärer, auf einer solchen Kette sitzender Beobachter, der ihren Verlauf verfolgt, wird sehen, dass die „Erinnerung“ der Kette an ihre Orientierung nach wenigen Nanometern verloren geht, günstigstenfalls nach einigen zehn Nanometern. Auch breitere Ketten werden sich keinesfalls

wie Mikadostäbchen verhalten, mit allen Folgen für Vernetzungen innerhalb eines Stranges und eine möglicherweise behinderte Zufuhr von Reagentien zu den Positionen, an denen laterales Wachstum erwünscht ist. Wenn solche Ketten nicht mehr gelöst vorliegen, sondern in Form nematischer oder smektischer Felder auf atomar flachen Substraten angeordnet sind, scheint eine Verknüpfung zwischen ihnen im Bereich des Möglichen zu liegen; ein solcher Ansatz ist aber bisher noch nicht beschrieben worden.

In diesem Zusammenhang ist der Versuch von Shinkai et al. zu erwähnen, aus starren, stäbchenartigen, leitenden Polymeren (33 und 34) filmartige Verbände herzustellen, indem sie mit bidirektionalen „Klammern“ auf Porphyrinbasis (35) miteinander verbunden werden (Abbildung 15). Dieser Ansatz ist zwar interessant, wirft aber auch Fragen auf: Die Rotationsbarriere der Wiederholungseinheiten des Polymers ist niedrig, sodass zwei Klammern, die an die gleiche Kette gebunden sind, alle möglichen Diederwinkel annehmen können. Daher gibt es keinen offensichtlichen Grund, warum 2D-Felder beispielsweise gegenüber der Entstehung von Bündeln bevorzugt sein sollten.<sup>[96]</sup>

#### 4.2. Ultradünne Netzwerke durch Vernetzen im zweidimensionalen Raum

In Lösung konnten bisher, wie Abschnitt 4.1 zeigt, nur kleine 2D-Fragmente erhalten werden, und die Produkte ließen sich bestenfalls zu analytischen Zwecken auf feste Substrate übertragen. Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen werden die Monomere dagegen vor dem Vernetzen auf zwei Dimensionen eingeschränkt. Diese Einschränkung gelingt, indem die Monomere an Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen verteilt, in anorganische, geschichtete Wirte intercaliert, an feste Substrate adsorbiert oder zu Schichtstrukturen selbstorganisiert werden. Durch Vernetzen werden kovalent verknüpfte, ultradünne Filme erhalten, deren laterale Abmessungen um ein Vielfaches größer sind als alles, was hier bisher besprochen wurde. Daher kommen diese Strategien wesentlich näher an das Ziel der Synthese einer lateral unbegrenzten, eine Monomereinheit dicken, periodischen Struktur heran. Es handelt sich nun nicht mehr um beinahe „dimensionslose“ organische Verbindungen oder bestenfalls mehrsträngige, lineare Polymere, sondern um unbegrenzt ausgedehnte Filme mit Dicken, die jener einer Monomereinheit nahe kommen können. Der Preis der größeren lateralen Ausdehnung ist allerdings der Verlust der Strukturkontrolle auf molekularer Ebene. Keines der folgenden Beispiele zeigt eine periodische Molekülstruktur – dennoch ist es wichtig zu zeigen, welche Fortschritte in diese Richtung bereits erzielt worden sind, denn aus den in den Abschnitten 4.1 und 4.2 vorgestellten Ergebnissen kann vielleicht letztlich eine Strategie abgeleitet werden, die zu einem 2D-Polymer führt. Trotz der nichtperiodischen Strukturen, die erhalten werden, verwenden viele Autoren den Begriff 2D-Polymer in der einen oder anderen Form. Diese Terminologie wird hier aus den Originalarbeiten übernommen, obwohl sie im Widerspruch zu unserer Definition eines 2D-Polymers steht.



**Abbildung 15.** Lösungsstrategie zum Ausrichten starrer stabartiger leitender Polymere zu 2D-Feldern durch supramolekulare Klammern, gefolgt von der mechanischen Fixierung durch die Bildung von Pseudopolyrotaxanen. RCM: Ringschlussmetathese.

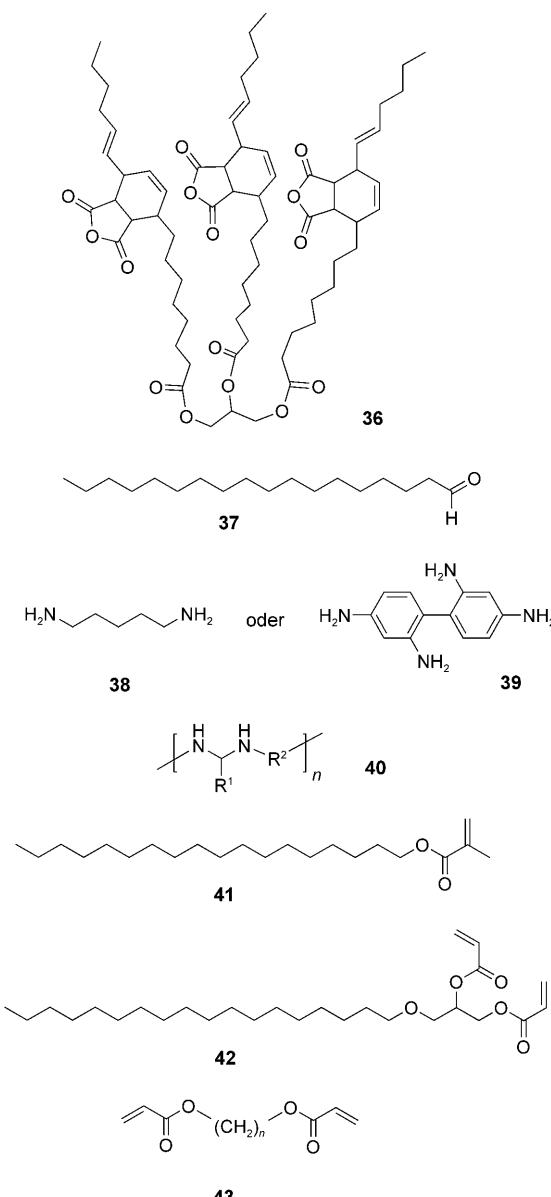
#### 4.2.1. Frühe Arbeiten mit Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche und in Tonen

Bereits 1935 gelang Gee der erste wichtige Schritt auf diesem Gebiet. Unter Verwendung eines Langmuir-Trots stellte er Monoschichten von  $\beta$ -Elaeostearin und dessen Diels-Alder-Addukt mit Maleinsäureanhydrid (36; Abbildung 16) an der Luft-Wasser-Grenzfläche her und beschrieb nach unserem Wissen erstmals die lineare Polymerisation und das Vernetzen eines solchen Aggregats.<sup>[97]</sup> Nach der Untersuchung der Kraft-Fläche-Kurven und der Änderungen des Oberflächenpotentials wurde ein Vorgang postuliert, der eine primäre Oxidation an den ungesättigten Bindungen des Lipids mit anschließender Polymerisation umfasst. Wegen unzureichender Analysemöglichkeiten konnte damals allerdings kein molekularer Mechanismus angegeben werden. Bei der Reaktion verwandelt sich ein flüssiger Film von  $\beta$ -Elaeostearin in eine kontinuierliche, gelartige Struktur, während 36 zu hochviskosen Produkten führt, die bei Dehnung brechen. Dieser Unterschied wurde einer wirkungsvollen Vernetzung im ersten Fall zugeschrieben.<sup>[98]</sup>

1941 beschrieben Bresler et al. mechanische Eigenschaften polymerisierter Monoschichten und führten die Begriffe „2D-Polymerisation“ und „2D-Polymer“ ein.<sup>[99]</sup> Es wurde

erwartet, dass eine Polykondensation zwischen Stearinaldehyd (37) an der Grenzfläche und einem der in der Subphase vorhandenen Amine 38 oder 39 unter Bildung der Polyamine 40 stattfindet.<sup>[100]</sup> Die erstgenannte Kombination sollte „lineare 2D-Polymere“ ergeben (in der Terminologie dieses Aufsatzes: ein auf zwei Dimensionen eingeschränktes lineares Polymer) und lieferte tatsächlich ein Produkt, das keine elastischen Eigenschaften, sondern nur eine erhöhte Viskosität aufwies. Im Unterschied dazu ergab die zweite Kombination ein Produkt, das sich als spröder Feststoff verhielt und als „2D-Netzwerk“ bezeichnet wurde (in der Terminologie dieses Aufsatzes: eine unregelmäßig vernetzte, auf zwei Dimensionen eingeschränkte Monoschicht). Ferner wurde die Copolymerisation von Pepsin mit Formalin oder einem Diamin untersucht, die elastische, gummiartige Filme ergab. In keinem Fall wurden Polymerisationsgrade oder eine Strukturanalyse des Produkts beschrieben.

Zwischen der Arbeit von Bresler und der nächsten, die hier beschrieben werden soll, konzentrierte sich die Forschung lange auf die Polymerisation in Monoschichten ohne Vernetzung. Wie bereits in Abschnitt 3 gesagt, werden solche Arbeiten hier nicht behandelt (Abbildung 5).<sup>[101,102]</sup> Erst 1958 schlugen Blumstein et al. vor, dass die Adsorption von Monomeren in Form von Monoschichten, die zwischen die la-



**Abbildung 16.** Monomere, die zum Vernetzen von Monoschichten an der Luft-Wasser- (36–42) und der Öl-Wasser-Grenzfläche (43) verwendet werden.

mellaren Schichten von Montmorillonit-Tonen eingebettet sind, ein interessanter Ansatz zur Herstellung „filmartiger“ Makromoleküle durch Vernetzung sein könnte.<sup>[103]</sup> Sie wiesen auch darauf hin, dass die Verwendung von Tonen anstelle der Luft-Wasser-Grenzfläche viel größere Produktmengen liefern würde.<sup>[104]</sup> Überraschenderweise wurde jedoch kein Versuch unternommen, diese Idee auch zu verwirklichen.<sup>[105]</sup> Erst drei Jahre später wurden systematische Studien solcher Polymerisationen veröffentlicht. Dabei wurde zuerst Methylacrylat (MA) untersucht. Bekanntermaßen ist das entsprechende Polymer, Polymethylacrylat (PMA), empfindlich gegen Kettentransfer und anschließendes Vernetzen,<sup>[106]</sup> und die Autoren untersuchten, ob bei radikalischer oder durch  $\gamma$ -Strahlung ausgelöster Polymerisation ein wesentlicher Unterschied zwischen auf Monoschichten eingeschränktem MA und sol-

chem im Volumen zu beobachten ist. Die Ergebnisse wurden verglichen mit Methylmethacrylat (MMA) und seinem Polymer, Poly(methylmethacrylat) (PMMA), das weniger anfällig für Vernetzen ist. Im nächsten Schritt wurden auch Vernetzungsmittel verwendet.<sup>[107]</sup>

Bei diesen Studien wurden „2D-Polymere“ durch Auflösen des Tons mit Flusssäure isoliert, und das organische Material wurde in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen. Dies ermöglichte die Untersuchung von Eigenschaften wie der Löslichkeit, der Viskosität und der Sedimentation. So zeigte PMMA, das aus Monoschichten in Gegenwart von Vernetzungsmitteln erhalten worden war, deutlich andere Oberflächendruck-Flächen-Isothermen, was die Autoren zu folgendem Schluss führte: „Die große Fläche bei niedrigen Drücken könnte eine größere Steifigkeit des vernetzten Films (aus PMMA) anzeigen, während die kleine Fläche bei großen Drücken stabile Grade anzeigen könnte, die Falten des Films darstellen. Dieser ungewöhnlich starke Film ist nicht völlig unerwartet. Die polare, filmartige Struktur sollte vergleichsweise gute mechanische Festigkeit und eine überlegene Adhäsion an die Wasseroberfläche zeigen. Daraus sollten Grade oder Falten eines komprimierten Films wesentlich stabiler sein als ähnliche Grade oder Falten in Filmen nichtvernetzter Polymere.“<sup>[107e]</sup> Heutzutage, wo die Handhabung einzelner Graphenfilme und das Beobachten ihrer Grade und Falten in manchen Arbeitsgruppen routinemäßig geschieht, erscheinen Blumsteins Aussagen geradezu visionär.<sup>[108]</sup> Ein Bericht über den ersten „2D-Polyelektrolyten“ findet sich in Lit. [109].

#### 4.2.2. Vernetzen in Monoschichten an Luft-Flüssigkeits- und Flüssigkeits-Flüssigkeits-Grenzflächen

30 Jahre nach Bresler beschrieben Beredjick und Burlant eine UV-induzierte „2D-Polymerisation“ an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Dabei wurden als Bausteine Oligomere verwendet, die aus Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Propylenglycol durch Kondensation in Lösung hergestellt worden waren, sodass jedes Oligomer im Durchschnitt 1.5 Doppelbindungen trug. Diese „Monomere“ wurden anschließend in die Luft-Wasser-Grenzfläche eingeführt und durch radikalische Polymerisation vernetzt. Leider wurde kaum ein Beleg geliefert, dass die Bildung eines vernetzten 2D-Polymers tatsächlich gelungen war.<sup>[110]</sup> Dubault et al. bestrahlten die besser definierten Monomere **41** und **42** und lieferten eine wesentlich tiefer gehende Charakterisierung der an der Luft-Wasser-Grenzfläche erhaltenen Produkte.<sup>[111]</sup> Bei **42** wurde von einer bestimmten Bestrahlungsdauer an eine schnelle Zunahme der Viskosität beobachtet, während die Zunahme bei **41** kontinuierlich war. Auch die Löslichkeiten der Produkte waren unterschiedlich: Während das Polymer des difunktionellen Monomers **42** in allen Stadien der Bestrahlung unlösliche Abschnitte aufwies (ein direkter Nachweis für eine Vernetzung), war das Polymer von **41** zu allen Zeiten fast völlig löslich. Diese Arbeit wird übrigens oft fälschlich als die erste bezeichnet, in der eine 2D-Polymerisation beschrieben wird (in der Terminologie dieses Aufsatzes: vernetzende Polymerisation in einer auf zwei Dimensionen eingeschränkten Monoschicht). Für verwandte

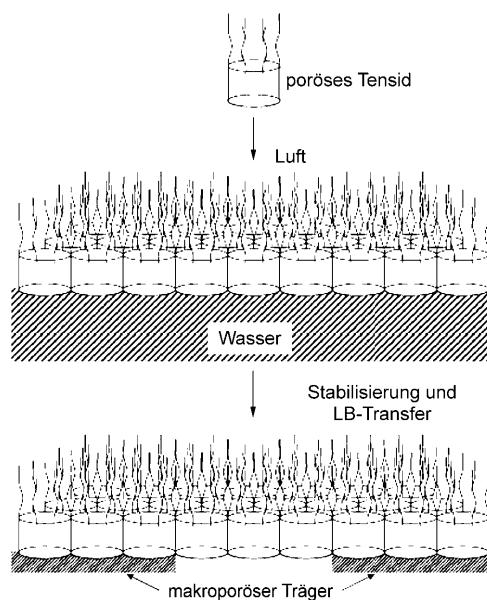
Untersuchungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche sei auf die Arbeiten von Rosilio,<sup>[112]</sup> Emmerling,<sup>[113]</sup> Duran<sup>[114]</sup> et al. verwiesen. Veyssié et al. übertrugen die vernetzende Polymerisation einer Monoschicht von der Luft-Wasser- auf die Öl-Wasser-Grenzfläche, wobei sie die Diacrylmonomere **43** verwendeten, und untersuchten die Eigenschaften der vernetzten Monoschichten.<sup>[115,116]</sup>

Das Konzept der kovalenten Stabilisierung von Monoschichten ist einige Jahrzehnte lang verfolgt worden, hauptsächlich mit dem Ziel, stabile nanoporöse Membranen mit hoher Permeationsselektivität herzustellen. Regen et al. untersuchten in diesem Zusammenhang nicht nur Monoschichten, die zwecks einer besseren mechanischen Stabilität meist auf makroporösen Polymersubstraten fixiert waren, sondern auch mehrschichtige Anordnungen.<sup>[21a,117]</sup> Das Grundprinzip wurde in den Veröffentlichungen von 1988 und 1989 vorgestellt, in denen Calix[n]arene ( $n=4-7$ ) – also nanoporöse Komponenten – an der Luft-Wasser-Grenzfläche verteilt und vernetzt wurden, bevor der so erhaltene Film durch einen Langmuir-Blodgett(LB)-Transfer auf einen makroporösen Träger überführt wurde (Abbildung 17, Schema 3). Bei diesen ersten Untersuchungen wurden positiv geladene, mercurierte Calixarene verwendet, die durch Austausch ihrer Trifluoracetat-Gegenionen gegen das zweifach negative Malonat-Ion aus der Subphase vernetzt wurden. Später wurden andere chemische Vernetzungsverfahren entwickelt, z.B. Disulfidbildung, und das Konzept des „Klebens“ von LB-Doppelschichten eingeführt.<sup>[21b,118]</sup> Beim letztgenannten Verfahren werden kationische Calixarene mit wasserlöslichen Polyanionen, z.B. in der Subphase vorhandenem Polystyrolsulfonat, zusammengebracht. Dies „klebt“ die komprimierte Monoschicht zusammen und hilft beim Auffüllen vorhandener Leerräume im Aggregat, sodass „das Endergebnis eine erhöhte Stabilität, verringerte Defektbildung und erhöhte Permeationsselektivität waren.“

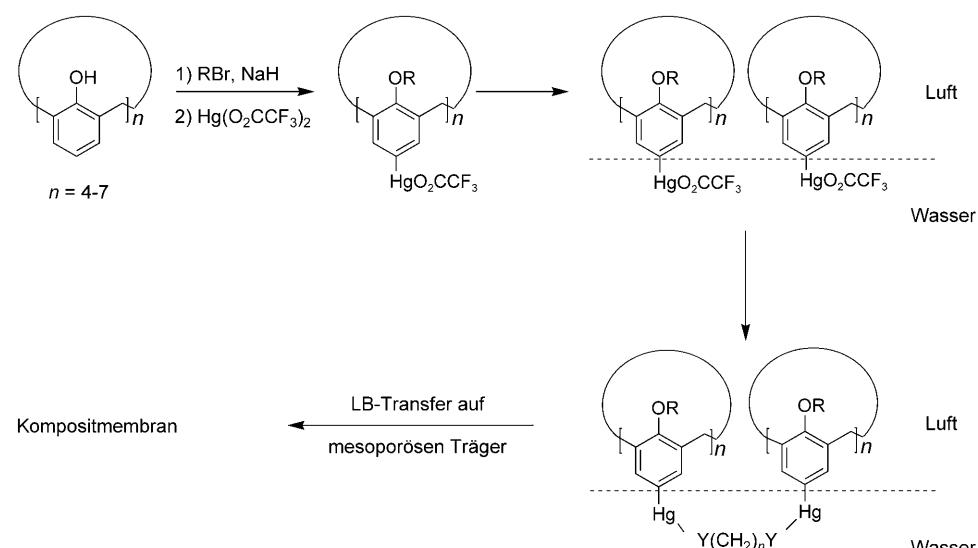
Vom Standpunkt des Organikers, für den die Genauigkeit einer Molekülstruktur höchste Priorität hat, sind die Arbeiten von Regen et al. durchaus ein Schritt in Richtung der Synthese eines periodischen 2D-Polymers. Die nanoporösen Amphiphile an der Grenzfläche ergeben idealerweise Domänen mit 2D-kristalliner Fernordnung (siehe jedoch Abschnitt 5). Da die Vernetzungs- und Klebeprozesse aber nicht gleichförmig verliefen, erstreckt sich die potenzielle Ordnung (die übrigens erst noch nachgewiesen werden muss) nicht über die gesamte Filmstruktur, sodass ein insgesamt unregelmäßiger Film entsteht. Außerdem gibt es auch keine quantitative Information darüber,

wie viele Defekte (beispielsweise Risse) in den Filmen vorhanden sind und wie die Strukturen genau aufgebaut sind.

Leblanc et al. synthetisierten das Amphiphil **44** auf Dendrimerbasis, bei dem sechzehn 10,12-Pentacosadiinsäureketen an die Peripherie eines Poly(amidoamin)(PAMAM)-Dendrimers der dritten Generation gebunden sind (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Das ursprüngliche Konzept von Regen et al. für Membrananwendungen vernetzter Monoschichten nanoporöser Amphiphile, beispielsweise geeignet substituierter Calixarene. Gezeigt sind das Verteilen der Calixarene an der Luft-Wasser-Grenzfläche, das Stabilisieren der erhaltenen Monoschicht (in einer idealisierten dichten Packung dargestellt) durch Vernetzen aus der Subphase und der Transfer der vernetzten Monoschicht auf einen makroporösen Polymerträger.



**Schema 3.** Synthese amphiphiler Calixarene durch Mercurieren an der *para*-Position, gefolgt von Vernetzen aus der Subphase durch Austausch des einfach negativen Trifluoracetat-Gegenions gegen das zweifach negative Malonat ( $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2^-$ ).

dung 18).<sup>[119]</sup> Eine Monoschicht dieses dendritischen Amphiphils wurde an der Luft-Wasser-Grenzfläche hergestellt, wobei die peripheren hydrophoben Ketten in die Luft ragten,

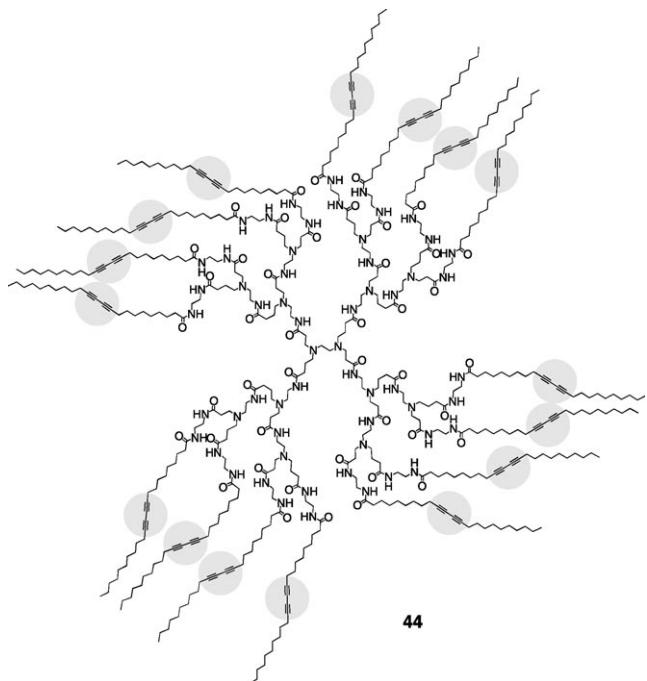


Abbildung 18. PAMAM-Dendrimer 44 mit peripheren Diacetyleneneinheiten zur Verwendung an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Die unpolaren Enden werden bei Kompression angehoben und ermöglichen so die Vernetzung.

während die hydrophile PAMAM-Region ihre Konformation flexibel änderte und kompakter wurde. Zum Schluss waren die hydrophoben Ketten (wie behauptet wurde) dicht aneinander gepackt, sodass die 2D-Vernetzung durch die von Wegner entdeckte „topochemische“ Diacetylenpolymerisation durch UV-Bestrahlung ermöglicht wurde (siehe Abschnitt 4.2.3). Mit Brewster-Winkel-Mikroskopie (BAM) wurden makroskopische Defekte nachgewiesen, aber keine Strukturinformationen über das Produkt auf molekularer Ebene erhalten.

Gegen Ende dieses Abschnitts sollten wir zu einem Ansatz zurückkehren, der aus der Sicht des Organikers rationaler erscheint. Er wurde von Michl und Mitarbeitern mehrere Jahre lang verfolgt und in einer Übersicht beschrieben, die dem Leser alle Vorteile dieses Ansatzes darlegt, aber auch klar auf die vielen damit verbundenen Probleme hinweist.<sup>[120]</sup> Michl et al. verwenden Doppeldeckermoleküle wie die Lanthan- und Cobaltkomplexe **45** und **46** (Abbildung 19), deren eine Hälfte so aufgebaut ist, dass sie an einer flüssigen Quecksilberoberfläche haftet, während die andere Hälfte frei und von der Oberfläche unbeeinflusst in die Luft ragt und sich dabei um die zur Quecksilberoberfläche senkrechte Achse drehen kann. Der Doppeldecker **45** adsorbiert unter bestimmten elektrischen Bedingungen tatsächlich stark an Quecksilber, und durch IR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass die Porphyrinringe des adsorbierten

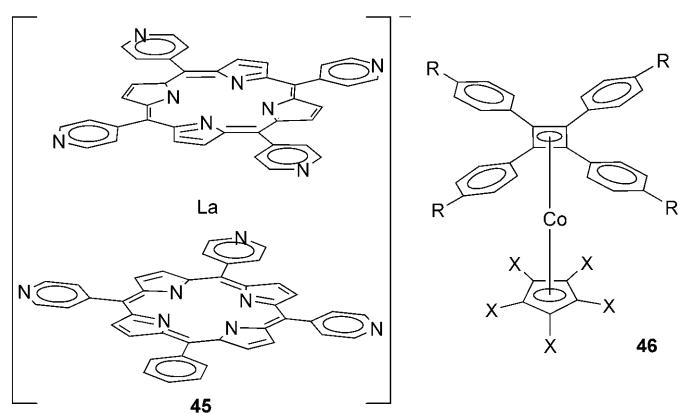


Abbildung 19. Doppeldecker-Monomere **45** und **46** vom Michl-Typ, die an der Luft-Quecksilber-Grenzfläche verteilt und anschließend zu Fragmenten von 2D-Polymeren verknüpft werden können.

Komplexe parallel zur Oberfläche angeordnet sind, sodass die Pyridinsubstituenten des oberen Rings vermutlich für Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen.<sup>[121]</sup> Der Versuch einer Vernetzung erfolgte durch Zusetzen von 1,4-Bis(brommethyl)benzol, einem wirkungsvollen Biselektrophil, wobei das Produkt weiterhin am Quecksilber haftete. Das IR-Spektrum zeigte, dass sowohl Phenylbismethylen-Einheiten als auch Pyridiniumringe vorhanden waren und dass das Porphyrin weiterhin parallel zur Oberfläche angeordnet war. Der Nachweis einer Fernordnung, beispielsweise durch Rastertunnelmikroskopie (STM), war schwierig, da die Monoschicht dafür zuerst auf atomar flachen, hochgradig orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) überführt werden musste. Dabei bildeten sich Falten und mechanische Beschädigungen. Dennoch zeigten die Aufnahmen quadratische Muster der erwarteten Größe, die mit einer gewissen Nahordnung gitterförmig angeordnet waren. Das Monomer der allgemeinen Struktur **46** wurde mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert. Erst kürzlich wurde das Adsorptionsverhalten mehrerer solcher Beispielperbindungen an Quecksilberoberflächen untersucht, wobei die zentrale Frage aber noch nicht beantwortet wurde: Können sie zu einem 2D-Polymer verknüpft werden?<sup>[122]</sup>

Diese Arbeit enthält einige interessante Punkte, die letztlich dabei helfen könnten, ein 2D-Polymer herzustellen. Das Verfahren hat aber auch einen wesentlichen Nachteil: Wodurch sollen die Doppeldecker bei der Vernetzung ausgerichtet werden? Auch unter der Annahme, dass sie in ein geordnetes Aggregat überführt werden können, hat das Vernetzungsmittel (in diesem Fall 1,4-Bis(brommethyl)benzol) unzählige Konformationsmöglichkeiten und wird nach der Reaktion mit einem Pyridinrest eines Monomers nicht nur mit dem Pyridinrest des nächsten Monomers reagieren, wie es die Bildung einer perfekten Netzwerkstruktur erfordert – vielmehr werden sich unvermeidbar auch andere Motive bilden (Leitern, Schleifen, freie Enden usw.).

Zum Schluss ist die Polymerisation von  $C_{60}$ -Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu erwähnen. Ein Langmuir-Film aus  $C_{60}$  wurde mit Licht der Wellenlänge 360 nm bestrahlt und anschließend durch horizontales An-

heben auf ein goldbeschichtetes Glassubstrat überführt. Die Analyse beruhte in erster Linie auf Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie oder STM. Beim ersten Verfahren wurde die Absorption bei  $1428\text{ cm}^{-1}$  mit jener von Ausgangs- $\text{C}_{60}$  und dem Dimer und Trimer verglichen und lieferte dabei Hinweise auf verknüpfte Monomereinheiten.<sup>[123]</sup> Beim STM-Verfahren wurde eine iodmodifizierte Goldoberfläche mit einer regelmäßigen Anordnung des mutmaßlichen Polymers verwendet. Leider ist diese Arbeit noch nicht in einer wissenschaftlichen Zeitschrift publiziert worden, und tiefere Einblicke in die Molekülstruktur des polymerisierten Films wurden nicht gegeben.<sup>[124]</sup> „2D-Polymer“ auf  $\text{C}_{60}$ -Basis können auch in Volumenmaterialien gefunden werden.<sup>[125]</sup>

#### 4.2.3. Vernetzung in Mehrfachschichten

Die bisher vorgestellten Arbeiten befassen sich mit unregelmäßigen Polymerisationen (teilweise mit Zufallsverlauf), die idealerweise in einer Ebene stattfinden und deren Grad an Einschränkung auf zwei Dimensionen von der Gleichgewichtsstruktur der Monoschicht abhängt. Der Einschränkungsgrad kann von thermischen Fluktuationen beeinflusst werden, und auf diese Weise entstandene Unregelmäßigkeiten werden durch die Polymerisation fixiert.

Barraud et al. setzten das Monomer **47** (Abbildung 20) nicht an einer Grenzfläche, sondern in LB-Mehrfachschichten ein, die bezogen auf die mittlere Grenzfläche in zwei Niveaus polymerisieren können.<sup>[126]</sup> Das Monomer durchläuft dabei wohl eine dreistufige Reaktion, die aus einer [2+2]-Cycloaddition an den Butadien-3,4-Positionen unter UV-Bestrahlung, einer [2+2]-Cycloaddition an den verbleibenden 1,2-Positionen unter Bestrahlung mit energiereicherem UV-Licht sowie einer durch Elektronenbestrahlung induzierten Vernetzung der verbleibenden, einzelnen endständigen Doppelbindung besteht. Diese Arbeit, die als etwas speku-

lativ anzusehen ist, wurde nur als Konferenzbericht veröffentlicht und nicht weiter vertieft. Nachfolgende Arbeiten von Ringsdorf und Laschewski, die ähnliche Monomere (**48** und **49**) nutzten, führten zu anderen Vorschlägen, denen zu folge durch Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht eine lineare Polymerisation (und nicht [2+2]-Dimerisierungen) der Butadiene an ihren 1,4-Positionen induziert wird, gefolgt von einer Vernetzung der neu gebildeten 2,3-Doppelbindungen durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht an Luft.<sup>[127]</sup> Anders als bei den Arbeiten von Barraud et al. waren diese Polymerisationen nicht räumlich getrennt.

Die Polymerisation an Grenzflächen wurde stark von Wegners Entdeckung aus den späten 1960er Jahren beeinflusst, dass einkristalline Diacetylene topochemisch zu Polydiacetylenen mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen polymerisiert werden können.<sup>[128]</sup> Mehrere Autoren hielten dies für eine ausgezeichnete Möglichkeit, nicht nur Monoschichten an Grenzflächen oder in LB-Mehrfachschichten zu polymerisieren, sondern auch polymerisierte, ultradünne Filme mit möglicherweise nützlichen Eigenschaften herzustellen, die sich aus dem konjugierten Polydiacetylengerüst ergeben. Mit Ausnahme der oben beschriebenen Polymerisationen von Barraud und Ringsdorf verlaufen topochemische Polymerisationen in feststoffartigen Filmen unterhalb der Übergangstemperatur zur flüssigkeitsartigen Phase, d. h. unter Gitterkontrolle. Viele Arbeiten mit diesem Verfahren ergaben eine lineare Polymerisation und werden daher hier nicht weiter behandelt (Abbildung 5).<sup>[10,129–132]</sup> Im Folgenden werden Beispiele mit 2D-vernetzenden Polymerisationen beschrieben.<sup>[133]</sup>

Kunitake und Okahata führten 1977 das Konzept der „synthetischen Doppelschichtmembranen“<sup>[134,135]</sup> auf der Basis von Amphiphilen mit zwei langen Alkylketten und Ammonium-Kopfgruppen ein. Seither sind vielfältige Doppelschichten bildende Amphiphile synthetisiert und zur Herstellung von zweidimensionalen supramolekularen Templayen für 2D-Polymerisationen verwendet worden.<sup>[136]</sup> Beispielsweise wurde ein Komposit-LB-Film aus mehrfachen Doppelschichten, der aus dem künstlichen Lipid **50** und dem Bisacrylatmonomer **51** mithilfe eines Photoinitiators gebildet wurde, auf einer Fluorkohlenwasserstoffmembran hergestellt (Abbildungen 20 und 21). Bei diesem Film wanderten das Monomer, das wegen seiner Ethylenoxyketten eine polare Umgebung bevorzugt, und der Initiator in den Teil der Doppelschichtstruktur mit den Ammonium-Kopfgruppen des Lipids ab. Die Dicke dieses Abschnitts wurde auf etwa 2.6 nm geschätzt, was bedeutet, dass die Monomere auf einen pseudo-zweidimensionalen Raum eingeschränkt sind. Die Polymerisation wurde durch UV-Bestrahlung eingeleitet und lieferte vernetzte Polymerfilme. Nach dem Abspülen des Templayen wurden die zurückbleibenden Filme entnommen und mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht, die eine Dicke von 20–100 nm anzeigen. Dieser Bereich liegt deutlich über der Abmessung einer Monomereinheit und der geschätzten Dicke der Schicht, in der sich die Monomere befanden. Die Autoren vermuteten daher, dass sich einige ursprünglich viel dünneren Filme während des Isolierungsvorgangs zusammengelagert hatten. Es könnte ein allgemeiner Nachteil der Templayenstrategie sein, dass sie keine einfache

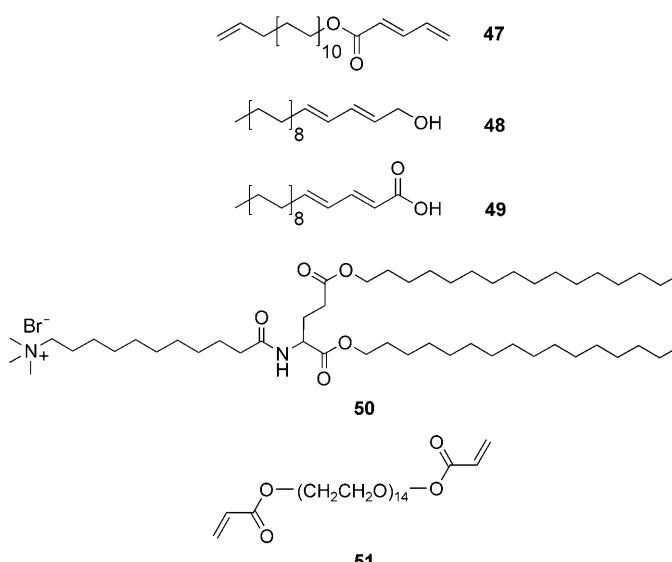
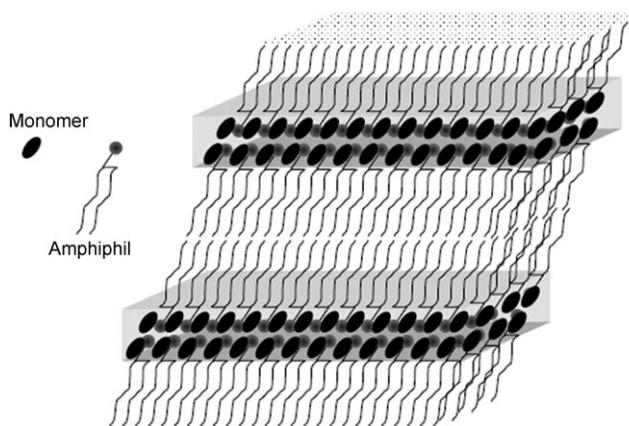


Abbildung 20. Strukturen des Monomers **47** mit zwei polymerisierbaren Gruppen, der Monomere **48** und **49**, des synthetischen Lipids **50** und des Monomers **51**.

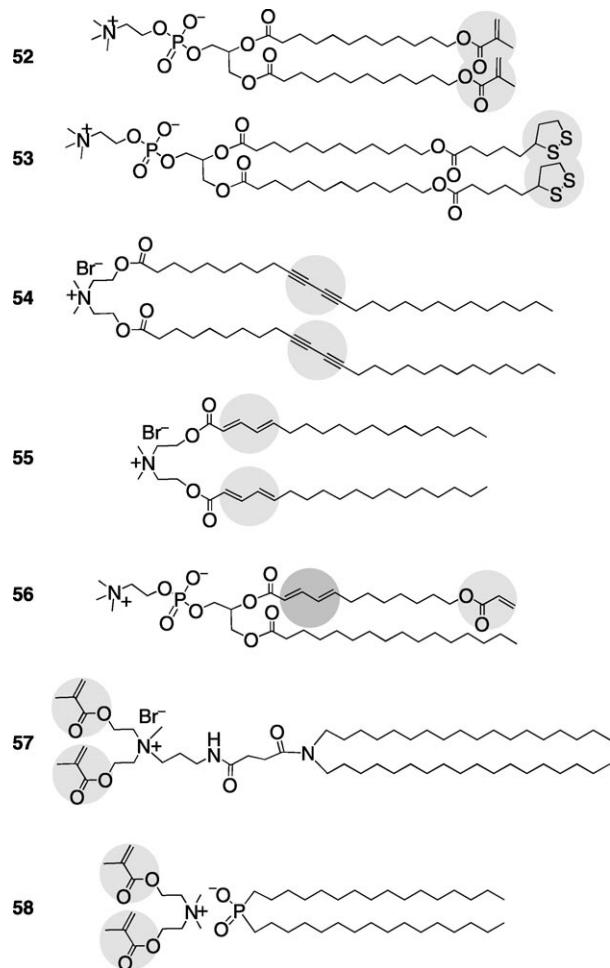


**Abbildung 21.** Mehrfach-Doppelschichtfilm aus den synthetischen Lipiden **50** und den Monomeren **51**, die in der Umgebung der Kopfgruppen interkalieren.

Möglichkeit zur Isolierung der erhaltenen 2D-Filme bietet, bevor diese zu dickeren Objekten aggregieren. An dieser Stelle sind die Arbeiten von Yao et al. zu erwähnen, die *para*-Aminophenyl(trimethoxy)silan zu Schichtstrukturen kondensierten, die durch ein Tensid stabilisiert waren.<sup>[137]</sup>

Das Konzept von Kunitake wurde erweitert, indem polymerisierbare Einheiten in die Doppelschichten bildenden Amphiphile eingebaut wurden. Besonders interessant sind dabei Amphiphile mit zwei polymerisierbaren Einheiten.<sup>[138]</sup> Abbildung 22 zeigt einige Beispiele, die zwei solche identischen Einheiten enthalten (**52**,<sup>[139]</sup> **53**,<sup>[140]</sup> **54**,<sup>[141]</sup> **55**,<sup>[142]</sup> **57** und **58**<sup>[143]</sup>). Es wurden aber auch Verbindungen mit anderem chemischem Aufbau und anderen Positionen des Lipids beschrieben, für die **56**<sup>[144]</sup> als Beispiel dienen soll. Fünf Varianten 2D-vernetzender Polymerisationen wurden entwickelt (A–E), deren Hauptmerkmale in Abbildung 23 gegenübergestellt sind. Für weitere strukturelle Gesichtspunkte und Anwendungen dieser polymerisierten synthetischen Doppelschichten sei auf die Übersichten von Ringsdorf,<sup>[19,145]</sup> Regen,<sup>[146]</sup> Fendler,<sup>[147]</sup> Chapman,<sup>[148]</sup> Shimomura,<sup>[149]</sup> O'Brien<sup>[150]</sup> et al. verwiesen.

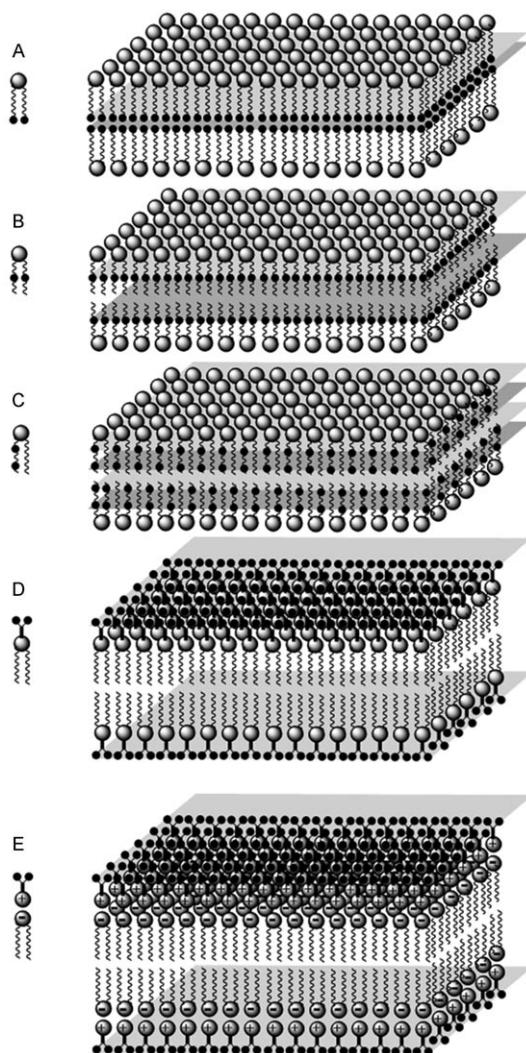
Ein Beispiel für Variante C in Abbildung 23 sollte etwas genauer betrachtet werden: Stupp et al. beschrieben die Volumensynthese eines „2D-Polymers“ mit einer Dicke von etwa 5 nm (die Größenordnung von 100 Atomen) und einer lateralen Ausdehnung von  $10^2$ – $10^3$  nm.<sup>[151]</sup> Die Verbindung **59** enthält zwei verschiedene reaktive Funktionen (Acrylat und Nitril) sowie ein Smektogen, das die Bildung einer smektischen Phase verursacht (Abbildung 24). Das Acrylat ist an einem Ende von **59** angeordnet, das chirale Nitril etwa in der Mitte und das Smektogen am anderen Ende. Die Polymerisation der Acrylate wird durch Wechselwirkungen zwischen den homochiralen Nitrifunktionen gefördert; außerdem ließen sich die Nitrifunktionen zumindest oligomerisieren. Die beiden reaktiven Gruppen waren weit genug voneinander entfernt, um eine Entstehung leiterartiger linearer Strukturen zu verhindern. So wurde schließlich ein 2D-Objekt erhalten, dessen Zweischichtstruktur durch Zusammensetzen der Acrylate in der zentralen Hauptebene sowie



**Abbildung 22.** Ausgewählte Monomere für 2D-vernetzende Polymerisationen nach den Konzepten A–E gemäß Abbildung 23. Zuordnung der Monomere: **52**, **53**: A; **54**, **55**: B; **56**: C; **57**: D; **58**: E. Die polymerisierbaren Einheiten sind durch graue Kreise kenntlich gemacht.

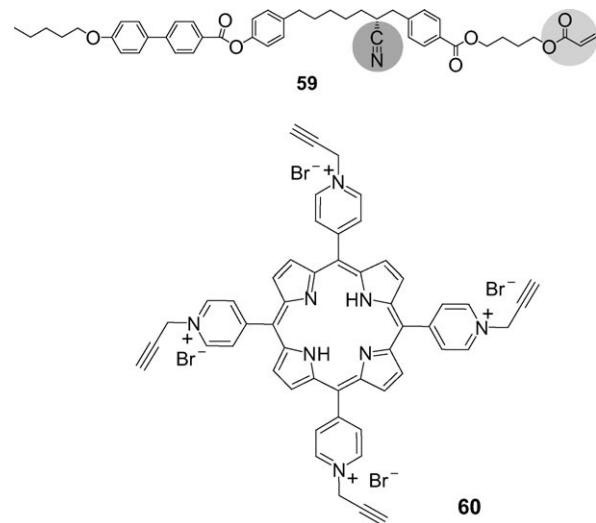
der Nitrile in den beiden zusätzlichen „Satellitenebenen“ stabilisiert war (Abbildung 25).

Zeitgleich mit der Arbeit von Stupp et al. erschienen einige Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe von Palacin über die oxidative Kupplung des zweidimensional vororganisierten, geladenen Porphyrinderivats **60** (Abbildung 24).<sup>[152]</sup> Das wasserlösliche Porphyrin wurde durch Coulomb-Wechselwirkungen zur Luft-Wasser-Grenzfläche gesteuert, an der eine Monoschicht des Tensids Wasserstoffdihexadecylphosphat (HDHP) ausgebreitet war. Die Porphyrine sollten an der Grenzfläche eine tetragonale Anordnung bilden, um das Kuppeln ihrer lateralen Acetylenfunktionen zu Diacetylenen mithilfe von Kupfer(I)-Ionen zu ermöglichen. Die Kupplung wurde sowohl an HDHP/Porphyrin-Monoschichten als auch an daraus aufgebauten LB-Doppel- und Mehrfachschichten durchgeführt, indem man Kupfer(I)-Salze aus der Subphase verwendete bzw. indem man Lösungen dieses Salzes durch die Mehrfachschicht diffundieren ließ. Die Charakterisierung des 2D-Polymers war anspruchsvoll und lieferte keinen Strukturmachweis auf molekularer Ebene, allerdings war die mechanische Stabilität der erhaltenen Doppelschicht er-

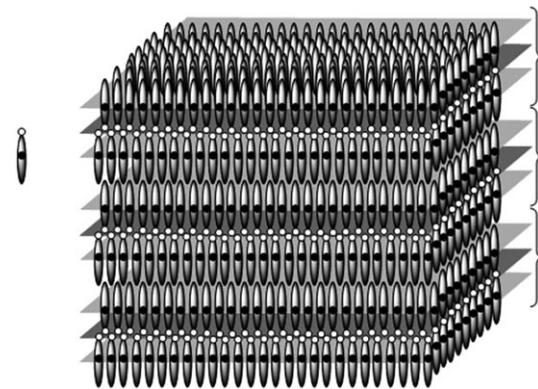


**Abbildung 23.** Wichtige Typen der 2D-Polymerisation in selbstorganisierten Doppelschichten. A) Polymerisierbare Einheiten (PU, schwarze Punkte) am Ende der hydrophoben Schwanzgruppe, benachbarte Monoschichten können miteinander verknüpft werden. B) PUs in der Mitte der hydrophoben Schwanzgruppe, wodurch die Verknüpfung benachbarter Monoschichten verhindert wird. C) Zwei PUs an verschiedenen Positionen der hydrophoben Kette, sodass zwei unabhängige Polymerisationsvorgänge ablaufen können. Abhängig davon, wie nahe die äußere der PUs am Kettenende angeordnet ist, kann sie an Verknüpfungen zwischen benachbarten Monoschichten beteiligt sein. D, E) PUs, die aufgrund kovalenter (D) oder ionischer Wechselwirkungen (E) an der polaren Kopfgruppe lokalisiert sind. Konzept E bietet die Möglichkeit zum Auswaschen des vernetzten 2D-Polymers nach der Polymerisation. A–E: Alle Polymerisationen dürfen einen Zufallsverlauf aufweisen. Konkrete Monomere sind in Abbildung 22 gezeigt.

staunlich hoch. Nach dem Überführen auf ein Mikroskopieraster durch horizontales Anheben überspannte sie Löcher von etwa  $0.003\text{ mm}^2$ . Diese Ausdehnung, die auch für Monoschichten berichtet wurde, bedeutet, dass an solchen Vorgängen etwa  $10^9$  Moleküle beteiligt sind. Diese Befunde sind sehr interessant, unklar aber bleibt, wie aus **60** ein periodisches Netzwerk gebildet werden soll. Der starre Kern des Monomers wird nicht verwendet, um die vier lateralen Ace-



**Abbildung 24.** Monomer **59** von Stupp et al. zur Herstellung von „2D-Polymeren“ und Porphyrinderivat **60** von Palacin et al. zur Synthese von „wirklichen 2D-Polymeren“.



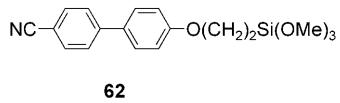
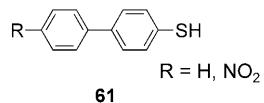
**Abbildung 25.** Polymerisation in einer smektischen Volumenphase nach Stupp et al., die „2D-Objekte“ aus **59** liefern. Die Doppelschichten sind durch Klammern kenntlich gemacht. Sie tragen zwei oligomerisierbare Nitrile (schwarz) in den Satellitenebenen (hellgrau) und zwei polymerisierbare Acrylate (weiß) in der Hauptebene (dunkelgrau). Der smektische Aufbau wird durch Verknüpfungen sowohl in der Hauptebene als auch in beiden Satellitenebenen stabilisiert.

tylenfunktionen in eine feststehende relative Geometrie zu zwingen. Diese Gruppen sind über Methylen-Abstandhalter am Kern befestigt, sodass sie eine beliebige Orientierung annehmen können. Es ist also schwer einzusehen, warum nicht auch andere Verknüpfungsmuster entstanden sein sollen. Dieser Kritikpunkt ist eng mit dem für den ähnlich gelagerten Fall in Abbildung 19 verwandt (Abschnitt 4.2.2). Für die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen von Porphyrinderivaten an Grenzflächen sei auf die Arbeiten von Qian et al.<sup>[153]</sup> verwiesen.

#### 4.2.4. Vernetzung von SAMs auf festen Substraten

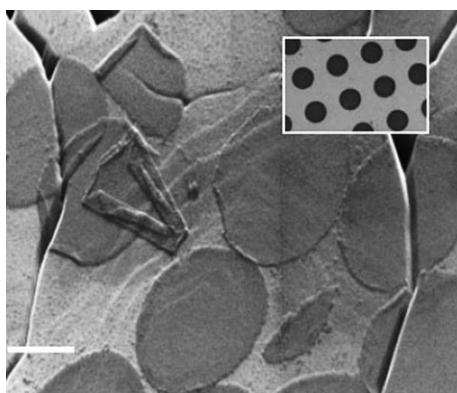
SAMs wurden durch Elektronenbestrahlung kovalent vernetzt und anschließend als freie Filme von den Substraten

entfernt. In einer interessanten Beispiilarbeit wurden SAMs, die aus den Biphenylderivaten **61** und **62** (Abbildung 26) auf festen Gold- bzw. Siliciumnitrid( $\text{SiN}_x$ )-Substraten erhalten



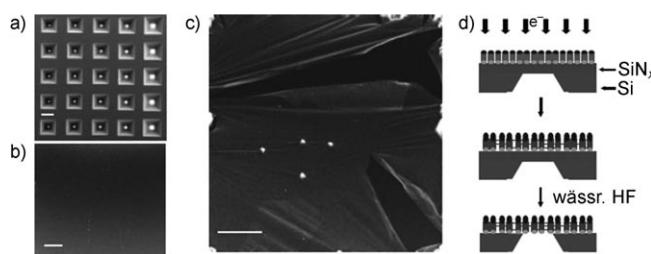
**Abbildung 26.** Biphenylderivate, die zur Vernetzung von SAMs durch Elektronenstrahlen auf Gold (**61**) und Siliciumnitrid ( $\text{SiN}_x$ ) verwendet wurden (**62**).

worden waren, mit Elektronen bestrahlt, um C-C-Bindungen zwischen den Bestandteilen zu knüpfen.<sup>[154]</sup> Die erhaltenen monomolekularen Filme wurden durch Oxidation der AuS-Bindung in einer mit Ioddampf gesättigten Atmosphäre (für **61** auf Au) (Abbildung 27) bzw. durch Abätzen der Siliciumnitridschicht auf einem vorstrukturierten Siliciumwafer mit Flusssäure (für **62** auf  $\text{SiN}_x$ ) (Abbildung 28) von den jeweiligen Substraten entfernt. Die so erhaltenen Filme waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Diese Strategie zur Herstellung von einer Monomereinheit dicken, selbsttragen- den Filmen ist zwar sehr interessant für die Materialwissen- schaften, kann aber wegen der zufällig verlaufenden Vernet- zungsvorgänge grundsätzlich keine periodischen Strukturen liefern.



**Abbildung 27.** Nanofilm-Produkt durch Elektronenbestrahlung von **61** ( $R = \text{H}$ ) auf Gold/Glimmer durch eine Maske mit kreisförmigen Löchern (Durchmesser: 1.4  $\mu\text{m}$ ). Nach der Behandlung mit Ioddampf und Spülen mit DMF/Ultruschall bewegen sich die Objekte auf der Oberfläche oder falten sich zu schichtartigen Strukturen. Der Einschub zeigt die ursprüngliche, regelmäßige Anordnung nach Spülen ohne Ultruschall, bei dem die Filme unbeeinflusst bleiben und nur die nicht-vernetzten SAMs gelöst werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Maßstabsbalken: 1  $\mu\text{m}$ ). Wiedergabe aus Lit. [154b].

umnitridschicht auf einem vorstrukturierten Siliciumwafer mit Flusssäure (für **62** auf  $\text{SiN}_x$ ) (Abbildung 28) von den jeweiligen Substraten entfernt. Die so erhaltenen Filme waren unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Diese Strategie zur Herstellung von einer Monomereinheit dicken, selbsttragen- den Filmen ist zwar sehr interessant für die Materialwissen- schaften, kann aber wegen der zufällig verlaufenden Vernet- zungsvorgänge grundsätzlich keine periodischen Strukturen liefern.



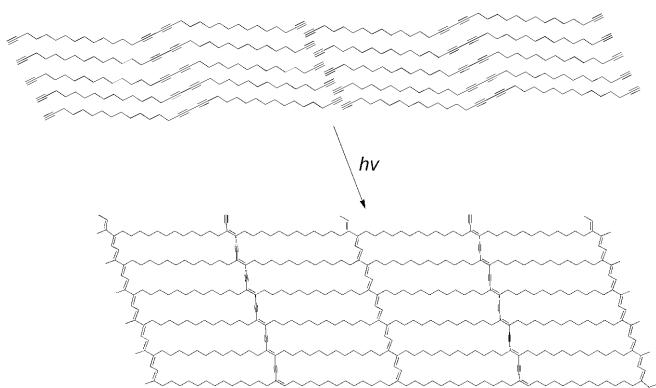
**Abbildung 28.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen freistehender Nanofilme, die durch Abätzen einer 30 nm dicken  $\text{SiN}_x$ -Schicht unterhalb von vernetzten SAMs aus **62** auf einem vorstrukturierten Siliciumsubstrat erhalten worden sind. a) Anordnung von Fenstern im Siliciumwafer nach Entfernung der kontinuierlichen  $\text{SiN}_x$ -Schicht an der gegenüberliegenden Seite durch Ätzen (Maßstabsbalken: 200  $\mu\text{m}$ ). b) Intakter Nanofilm (Maßstabsbalken: 5  $\mu\text{m}$ ). c) Gerissener Nanofilm (Maßstabsbalken: 5  $\mu\text{m}$ ). d) Herstellungsverfahren. Wiedergabe aus Lit. [154b].

#### 4.2.5. Konstruktionen mit Molekülen auf festen Substraten

Im Anschluss an die in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Arbeiten mit ihrer wirkungsvollen Vernetzung von SAMs durch Elektronenstrahlen gab es einige Arbeiten mit festen Substraten, in denen mehr Wert auf eine genaue Steuerung der Molekülstruktur gelegt wurde. STM und AFM werden meist als Analyseverfahren verwendet, gelegentlich aber auch als Werkzeuge zur Herstellung kovalenter Bindungen zwischen Molekülen, die auf geeigneten festen Substraten adsorbiert sind. Beispielsweise wurden von Hla et al. Iodbenzole an Biphenyle gekuppelt,<sup>[155]</sup> während Aono et al.<sup>[156]</sup> und andere<sup>[157]</sup> Diacetylen-Monoschichten zu Polydiacetylenen polymerisierten und Rabe und Schlüter et al. einzelne Stränge dendronisierter Polymere<sup>[158]</sup> „zusammenschweißen“ konnten.<sup>[159]</sup> Die kovalente Verknüpfung wird typischerweise erzielt durch Aktivierung der Vorstufen durch Anlegen eines elektrischen Spannungspulses, sodass kurzlebige Intermediate entstehen, die dann miteinander reagieren, oder durch photochemische Umsetzung der Komponenten, nachdem diese manuell oder durch Selbstorganisation miteinander in Kontakt gebracht worden sind. Eine erfolgreiche Verknüpfung wird üblicherweise nachgewiesen, indem die verknüpften Moleküle mit einer AFM/STM-Spitze über die Oberfläche gezogen werden. Wenn sie trotz der starken Kräfte, die bei diesem Vorgang wirken, nicht getrennt werden, muss es zwischen den ehemals getrennten Komponenten mehr als nur schwache Wechselwirkungen geben. Wenn sich bei der Verknüpfung der elektronische Zustand wesentlich ändert, beispielsweise durch Bildung einer Konjugation bei der Polymerisation, kann der Verknüpfungsvorgang auch durch die geänderte STM-Antwort nachgewiesen werden. Bei einigen Experimenten wurden solche Überlegungen auf die „Synthese“ von 2D-Netzwerken angewendet. Zwar sind die erhaltenen Fragmente noch winzig, diese Arbeiten könnten sich allerdings als wichtige erste Schritte hin zu unbeschränkt ausgedehnten 2D-Polymeren herausstellen.

Die erste Arbeit auf diesem Teilgebiet stammt von Takami et al., die Monoschichten von 1,15,17,31-Dotriacontatetraenmolekülen unter Ultrahochvakuum mit UV-Licht bestrahlten und das Produkt mit STM untersuchten

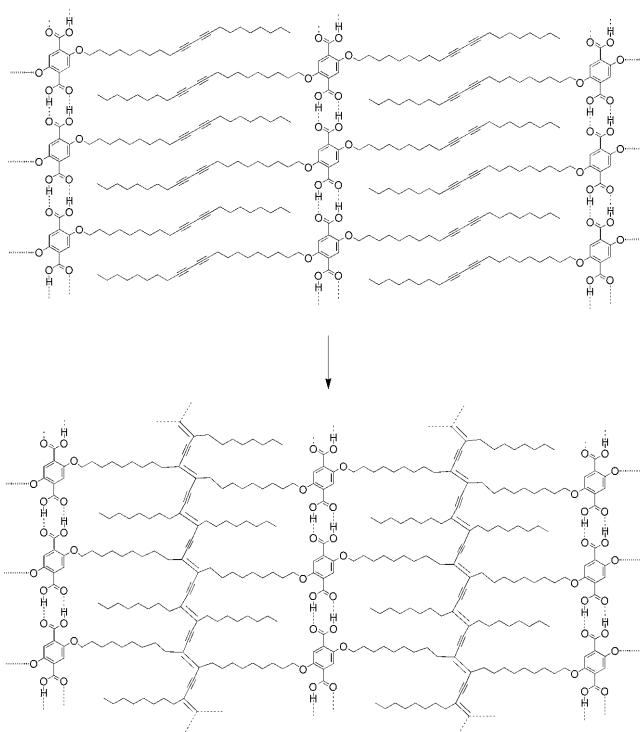
(Schema 4).<sup>[160]</sup> Dabei zeigten sich periodische Muster mit passenden Abmessungen, es bleibt aber fraglich, wie viele der Diacetyleneinheiten und – vielleicht sogar wichtiger – wie



**Schema 4.** Vorschlag für die Struktur des Produkts bei der UV-induzierten Herstellung von „stoffartigen“ Makromolekülen nach Takami et al. Aus den gezeigten experimentellen Daten ist nur schwer auf den tatsächlichen Perfektionsgrad zu schließen.

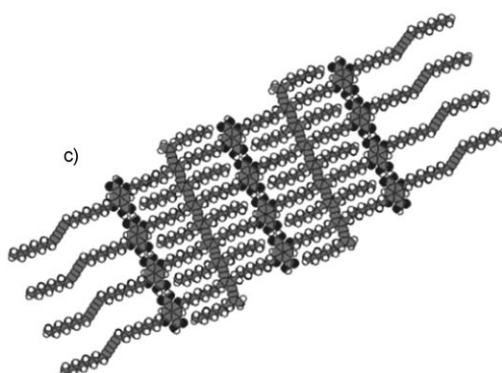
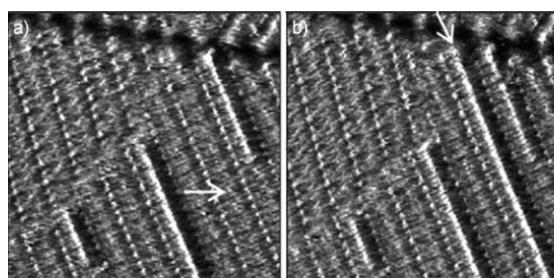
viele der endständigen Acetyleneinheiten auch wirklich reagiert haben, um das gewünschte periodische Fischernetz mit definierter Maschenweite zu ergeben.

De Schryver et al. beschrieben eine verwandte topochemische Polymerisation eines Terephthalsäureesters, der zwei aliphatische Ketten mit internen Diacetyleneinheiten trägt (Schema 5).<sup>[161]</sup> Die Monomere wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche verteilt, und die erhaltene Monoschicht wurde



**Schema 5.** Vorschlag für die Struktur des Produkts bei der STM-induzierten Herstellung eines kleinen Stücks eines 2D-Netzwerks.

anschließend durch horizontales Abheben auf HOPG überführt. Die Terephthalsäure- und Diacetyleneinheiten der Monomere bilden alternierende, parallele, lineare Felder in zweidimensionalen Lamellen, in denen die Diacetyleneinheiten mit einem Abstand und Winkel ausgerichtet sind, die eine topochemische Polymerisation ermöglichen. Diese wurde durch UV-Bestrahlung induziert und ergab das in Abbildung 29a gezeigte STM-Bild mit drei hellen, parallelen



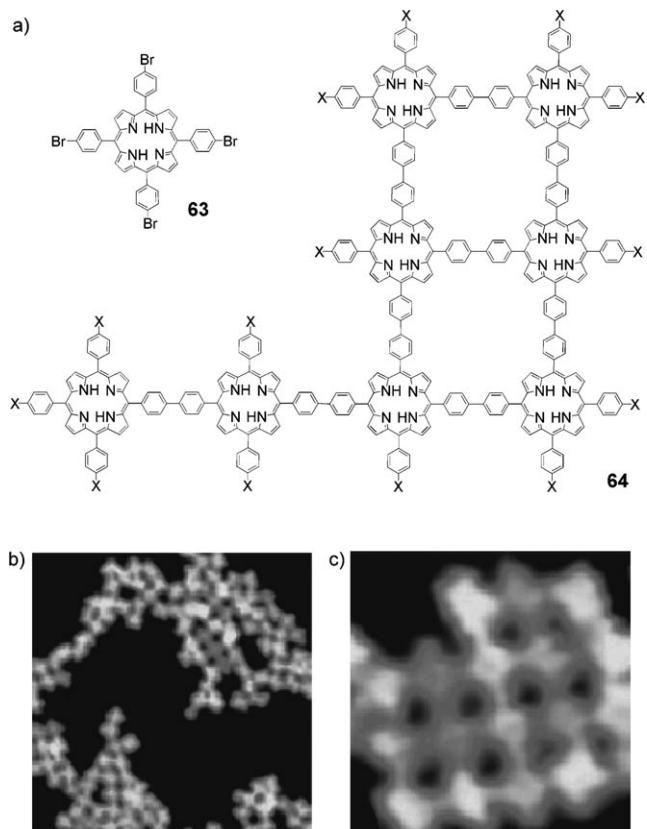
**Abbildung 29.** STM-Aufnahme der in Schema 5 gezeigten Monoschicht nach UV-Bestrahlung (a) und nach Anlegen eines Spannungspulses (b) an der in Bild (a) durch einen weißen Pfeil gekennzeichneten Position. Das Molekülmodell in (c) zeigt die Struktur des kleinen 2D-Fragments, das in der durch einen weißen Pfeil gekennzeichneten oberen rechten Ecke von Bild (b) erzeugt wurde. Wiedergabe aus Lit. [161] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Linien unterschiedlicher Längen. Sie ähneln den entstandenen Polydiacetylengerüsten. Zwei benachbarte Linien sind durch regelmäßige Felder einer alternierenden Sequenz von drei Terephthalsäureesterreihen und zwei nichtpolymerisierten Diacetylenreihen getrennt. Die Polymerisation einer der beiden Reihen würde ein Stück eines 2D-Netzwerks ergeben, und dies wurde durch Anlegen eines Spannungspulses an der durch den weißen Pfeil gekennzeichneten Stelle tatsächlich versucht (Abbildung 29a). Der Puls löste einen weiteren Polymerisationsvorgang aus, der zu einem vierten, in Abbildung 29b gekennzeichneten Polydiacetylenstrang führte. Ein Teil des neuen Strangs in der oberen rechten Ecke des Bildes wird vom ursprünglichen Polydiacetylenstrang flankiert, sodass der Verband einem kleinen Abschnitt eines 2D-Polymers entspricht. Das 2D-Netzwerk könnte im Prinzip durch Polymerisieren einer Diacetylenreihe nach der anderen vergrößert werden.

Das jüngste Beispiel kommt aus den Arbeitsgruppen von Grill und Hecht. Diese aktivierten das Porphyrinderivat **63**

thermisch und brachten es anschließend im Ultrahochvakuum auf eine Au(111)-Oberfläche auf, wo die C-Br-Bindung homolytisch gespalten wurde.<sup>[162]</sup> Bei Abwesenheit von Reagentien, mit denen die hoch aktivierte Zentren der Intermediate reagieren könnten, und unter Nutzung der hohen Diffusivität auf der Oberfläche wurden einige Einzelmolekülprodukte wie **64** charakterisiert und mit STM eindeutig nachgewiesen (Abbildung 30). Zugexperimente belegten,

zur Synthese von echten 2D-Polymeren (Definition siehe Abschnitt 1) eingestreut waren, ist es nun an der Zeit für einige allgemeine Anmerkungen. Diese betreffen Aspekte wie Monomerdesign, Löslichkeit, Schrumpfung und Charakterisierung. Einige Anmerkungen beziehen sich ausdrücklich auf Lösungs- oder Grenzflächenstrategien, weshalb diese getrennt diskutiert werden. Zum Abschluss werden Verfahren in Flüssig- und Einkristallen besprochen.



**Abbildung 30.** Herstellung kleiner 2D-Fragmente wie **64** durch Erhitzen der Vorstufe **63** auf einer Au(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum. Es wird angenommen, dass aus der Vorstufe durch Spaltung von C-Br-Bindungen hochreaktive Intermediate (Tetradradikale) entstehen, die auf der Oberfläche diffundieren, bis sie bei Kollisionen durch Bildung intermolekularer Bindungen größere Fragmente ergeben. Deren Diffusivität ist so stark verringert, dass sie mit STM nachweisbar werden: b) 30x30 nm<sup>2</sup>; c) 8.5x8.5 nm<sup>2</sup>. Die Beschaffenheit der Endgruppen von **64** ist nicht völlig klar, weshalb sie einfach mit X benannt werden. Wiedergabe aus Lit. [162] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

dass die Produkte tatsächlich kovalent verknüpft sind. Verwandte Ansätze wurden kürzlich von Amabilino, Raval et al.<sup>[163]</sup> sowie Abel et al.<sup>[29d]</sup> veröffentlicht.

## 5. Überlegungen zur Machbarkeit

Nachdem der Schwerpunkt in den Abschnitten 4.1 und 4.2 auf chemischen Synthesen gelegen hat, wobei nur einige Bemerkungen über die Eignung der vorgestellten Strategien

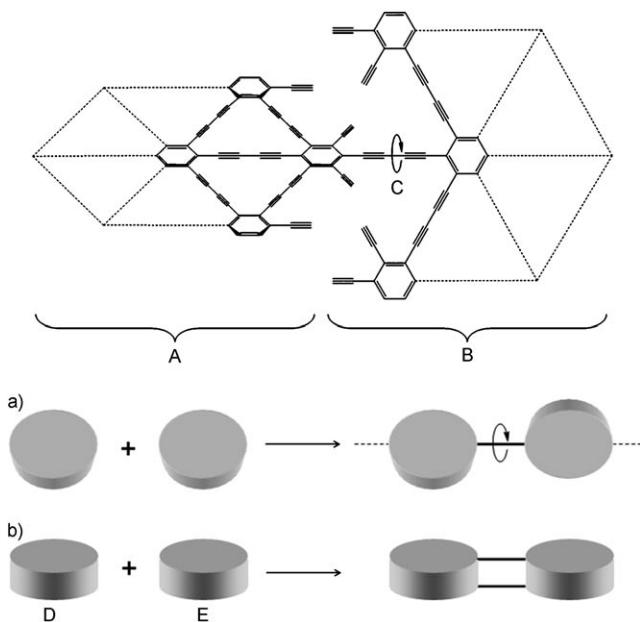
### 5.1. Lösungsstrategie

#### 5.1.1. Monomerdesign

Der Hauptunterschied zwischen der Lösungs- und der Grenzflächenstrategie liegt darin, dass die erste ohne die ordnende Kraft einer Grenzfläche auskommen muss. Monomere werden nicht „automatisch“ in der gleichen Ebene angeordnet, wie es auf einer flachen, flüssigen oder festen Oberfläche der Fall ist. Beim Design der Monomere muss dieser Nachteil berücksichtigt werden. Das Wachstum in einer ungestörten zweidimensionalen Umgebung muss damit großteils durch die Wahl einer geeigneten Monomerstruktur sichergestellt werden. Die Zahl und die Positionen der Verknüpfungsstellen sowie die Flexibilität des Grundgerüsts des Monomers müssen sorgfältig geplant werden.

Wie in Abschnitt 4.1 erwähnt, müssen die Monomere zur Bildung eines Netzwerks mindestens drei funktionelle Gruppen (oder vielmehr: latente Bindungsstellen) aufweisen. Damit die funktionellen Gruppen die ihnen zugewiesenen Lagen tatsächlich einnehmen, müssen das Grundgerüst formbeständig und der konformative Spielraum der funktionellen Gruppen in Bezug auf das Grundgerüst so gering wie möglich sein. Flexible Abstandhalter zwischen der Bindungsstelle und dem Gerüst sind zu vermeiden, außer bei der Grenzflächenstrategie, wo sie unter bestimmten Umständen annehmbar sind (siehe Abschnitt 5.2.1).

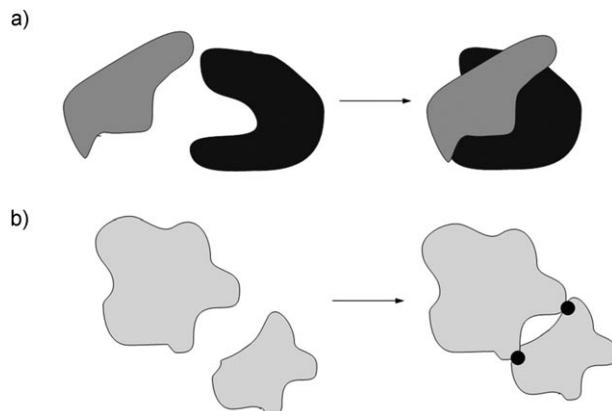
Es ist leicht einzusehen, dass die Verwendung von Monomeren wie **51** mit seinen vier Bindungsstellen (Abbildung 20; eine Doppelbindung kann zwei Bindungen bilden) in homogener Lösung für den gegebenen Zweck völlig aussichtslos ist. Solche Monomere sind viel zu flexibel, und es gibt keine treibende Kraft, die sie während des Wachstums in eine 2D-Geometrie lenken würde. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Monomer **2** (Abbildung 9) ein besserer Kandidat. Wegen seiner Empfindlichkeit wurde es noch nicht zur Synthese von 2D-Polymeren eingesetzt, es soll hier aber für eine Fallstudie verwendet werden, die einen wichtigen Aspekt des Monomerdesigns beleuchtet: Nehmen wir an, dass **2** durch Acetylen-Homokupplung polymerisiert. Dann müssten für jedes Monomer sechs solche Kupplungen in der gleichen Ebene durchgeführt werden, die durch die Ebene des zentralen Benzolrings definiert ist. Auch unter der Annahme, dass für ein kleines Fragment tatsächlich alle Bindungen in dieser Ebene gebildet worden sind (was unwahrscheinlich ist), werden früher oder später zwei solche Fragmente miteinander verknüpft werden. Abbildung 31 zeigt das Ergebnis einer solchen Verknüpfung, bei der die Fragmente A und B, die jeweils für sich eine perfekte Struktur aufweisen sollen, am Punkt C miteinander verknüpft werden. Wegen der



**Abbildung 31.** Die Rolle gehinderter Rotation zweier miteinander verbundener Fragmente (A und B) und von Monomeren. Bei ungehinderter Rotation an C entstehen notwendigerweise überlappende Strukturen (oben, Mitte), während bei gehinderter Rotation, die die Fragmente A und B (nun als Scheiben dargestellt) in der gleichen Ebene hält, größere 2D-Fragmente zugänglich werden (unten). Die Unterdrückung der Rotation und die erzielbare Größe der 2D-Fragmente stehen offensichtlich miteinander in Beziehung, was beim Monomerdesign berücksichtigt werden muss.

niedrigen Rotationsbarriere des Bindungssystems zwischen den beiden Fragmenten kann sich das eine frei bezüglich des anderen drehen und wird dies auch tun, während beide über ihre lateralen funktionellen Gruppen weiter wachsen. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass alle entscheidenden Schritte bei der Bindungsbildung gerade dann stattfinden, wenn die jeweiligen Fragmente gerade coplanar angeordnet sind. Außerdem kann es abhängig von der momentanen Wachstums situation der Einzelfragmente und der relativen Anordnung von C auch völlig unmöglich sein, eine coplanare Anordnung kovalent zu fixieren. So entstehen unvermeidlich überlappende Strukturen und schließlich 3D-Netzwerke (Abbildung 32a). Schema 2 (Abschnitt 4.1.1) zeigt ein Beispiel dafür. Die Tatsache, dass **15** nicht zu **16** cyclisiert werden kann, liegt teilweise an der leichten Rotation um die Diacetyleneinheiten, die leider nicht wissen was von ihnen verlangt wird.

Entsprechende Defekte können bei allen Systemen in Lösung auftreten. Um solche Defekte zu vermeiden – oder besser gesagt, um den Zeitpunkt ihres unvermeidlichen Auftretens hin zur Bildung der größtmöglichen Fragmente zu verschieben –, muss eine Verknüpfung der Fragmente in einer Ebene erzwungen werden. Im Idealfall wird eine Situation wie in den Abbildungen 31 und 32a vermieden, indem Monomere eingesetzt werden, bei denen die Bildung von Bindungen davon abhängt, ob die Fragmente coplanar angeordnet sind oder nicht. Mit anderen Worten: Der Verknüpfungsvorgang darf nur ablaufen, sofern eine Coplanarität



**Abbildung 32.** Mögliche Probleme beim gleichzeitigen Wachstum von 2D-Fragmenten in Lösung. Entstehung von Fehlern durch Verknüpfung zweier einander überlappender Fragmente (a) und bei der lateralen Verknüpfung zweier Fragmente mit nicht komplementären Kanten (b). Die verschiedenen Graustufen in (a) sollen nicht etwa chemisch verschiedene Fragmente anzeigen, sondern die Überlappung veranschaulichen.

vorliegt. Fragmente, die keine coplanare Lage zueinander einnehmen können, werden also getrennte Einheiten bleiben und ihr jeweils eigenes Wachstum fortsetzen. Abbildung 31b zeigt ein solches Monomerdesign für starre, doppelsträngige Monomere D und E, die nicht nur durch eine, sondern durch zwei unabhängige, starre Bindungen miteinander verbunden sind.

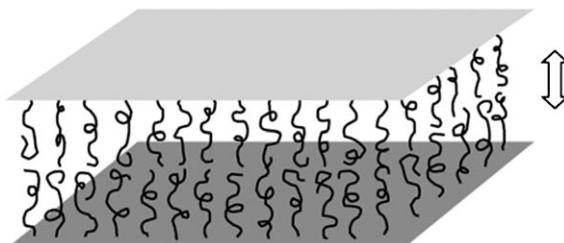
Überträgt man solche Überlegungen auf reale chemische Systeme, kommen einem unter anderem [2+2]-Olefindimerisierungen, Diels-Alder-Reaktionen und [4+4]-Anthracendimerisierungen in den Sinn. Dabei sollten Einheiten, die solche Reaktionen ermöglichen, am besten in formbeständige, möglicherweise cyclische Monomere eingebaut sein. Die recht allgemeinen Strukturen B und C in Abbildung 42 (Abschnitt 5.2.2) können als konkretere Beispiele dienen. Möglicherweise kann eine Modifizierung der Monomere mit sperrigen Resten das Wachstum der Filme auf zwei Dimensionen beschränken.<sup>[164]</sup>

Die Verknüpfung kann nicht nur zu Geometrien wie in den Abbildungen 31a und 32a führen, sondern auch zu größeren Einheiten mit Löchern (Abbildung 32b). Solche Löcher entstehen, wenn Fragmente mit nichtkomplementären Kanten an zwei Punkten verknüpft werden; dann hängt es vom Zufall ab, ob sich die Löcher im Film durch passend hineinwachsende Monomere schließen. Der filmartige Gesamtaufbau des Polymers würde von solchen Defekten nicht gestört, Eigenschaften wie die Gasdurchlässigkeit und die Rissausbreitung würden aber sehr wohl von solchen Löchern beeinflusst werden, wenn nicht sogar dominiert. Zum Schluss noch ein Wort zur erwarteten Ausdehnung der Filme, die mithilfe der Lösungsstrategie erhältlich wären: Da keine ordnende Kraft durch eine Grenzfläche vorhanden ist, werden Biegebewegungen wachsender Filme früher oder später zu Abweichungen von der Perfektion führen, selbst wenn die Molekülstrukturen an sich formbeständig sind. Wenn das größtmögliche 2D-Polymer mit der größtmöglichen

Strukturgenauigkeit synthetisiert werden soll, ist es also ratsam, eine Grenzflächenstrategie zu wählen.

### 5.1.2. Andere Aspekte

Von entscheidender Bedeutung für die Lösungsstrategie ist auch die mit zunehmender Größe von 2D-Objekten sehr schnell fallende Löslichkeit. Schon bei Größen von wenigen Nanometern sinkt die Löslichkeit gegen null (siehe die Beispiele in Abschnitt 4.1). Einerseits spielt dabei die Starrheit eine verhängnisvolle Rolle, noch entscheidender könnte aber sein, dass keine geeigneten Maßnahmen getroffen wurden (oder: getroffen werden konnten), um die 2D-Scheiben/Filme in Lösung zu halten. Strukturen wie 5–7 (Abbildung 9) tragen flexible Ketten an ihren Seiten, besser wären sie aber an den Flächen mit haarartigen Resten versehen, wie man es in der Natur bei den schlüpfrigen Glycoproteinen, bei Mucinen und sogar bei Zellen findet, die durch verzweigte Glycolipide und Glycoproteine, deren Oligosaccharidabschnitte in die umgebende Phase ragen, gegen Aggregation geschützt werden.<sup>[165]</sup> Dieses Konzept wurde erfolgreich zur Herstellung schlüpfriger, fester Oberflächen durch Adsorption von Poly(l-lysinpropf-polyethylenoxid)<sup>[166]</sup> oder Aufwachsen von polymeren „Haaren“ nachgeahmt.<sup>[167]</sup> Wenn sich zwei solche „behaarte“ Objekte einander annähern, wird eine abstoßende Kraft wirksam, deren Ursache im entropischen Nachteil einer erzwungenen Verzahnung und einer verringerten Konformationsfreiheit der einzelnen Haare zu sehen ist (Abbildung 33).



**Abbildung 33.** Bei der gegenseitigen Annäherung zweier behaarter Oberflächen wird die Verzahnung und damit die Aggregatbildung durch einen Entropienachteil aufgrund der verringerten Konformationsfreiheit behindert.

Das Ausstatten der Monomere mit Haaren, die 2D-Fragmente mit geschützten Flächen ergeben, ist aber nur eine mögliche Methode: Man kann auch über den Film verteile Ladungen einführen oder beide Methoden kombinieren.<sup>[168]</sup> Filme mit (gleichen) Ladungen stoßen einander ab. Des Weiteren gibt es noch einen etwas spekulativen Aspekt, der die Löslichkeit großer, flacher Objekte betrifft: Wie bereits erwähnt, ist Starrheit ein relativer Begriff. Nehmen wir an, die in Abschnitt 4.1 beschriebenen, kleinen 2D-Fragmente hätten Abmessungen im Mikrometerbereich. Dank ihrer Größe wären sie hochflexibel und würden Wellen, Falten und Knitter aufweisen, wie es beispielsweise bei Graphenfilmen der Fall ist.<sup>[3]</sup> Jede chemische Bindung kann ohne großen Energieaufwand um einige Grad gebogen werden. Diese wenigen Grad summieren sich schnell zu großen Werten über die ge-

samte Struktur, was alle dünnen Objekte zwangsläufig hochflexibel macht, sobald deren Größe über den atomaren Dimensionen liegt. Daher gibt es vermutlich einen kritischen Größenbereich (der natürlich vom jeweiligen System abhängt), über dem der Konformationsreichtum ausgeprägt genug ist, um als Selbstschutzmechanismus gegen eine Aggregation zu einem amorphen Zustand kompakter, zerknitterter Filme zu wirken. Wenn es allerdings einen Mechanismus gibt, durch den sich Schichtstrukturen bilden können, wären trotz allem unlösliche Flocken zu erwarten. Theoretische Arbeiten bestätigen die Existenz von Knitterübergängen „gebundener Oberflächen“.<sup>[169,170]</sup> In diesem Sinn wurden die Beispiele von Abschnitt 4.1 in unlöslichen Kristallkonformationen gefangen, bevor es den Fragmenten gelingen konnte, eine zerknitterte Konformation anzunehmen.

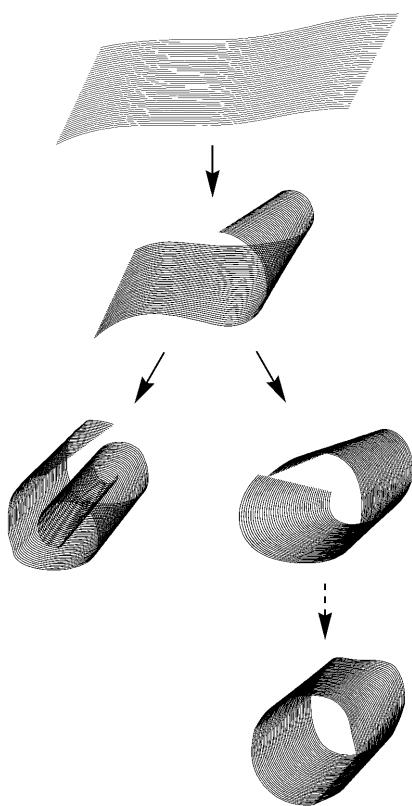
Für die Synthese bedeutet dies, dass alle repetitiven Strategien aussichtslos sind, solange nicht Haare an den Flächen befestigt oder Ladungen eingeführt werden können. Nach jedem Wachstumsschritt wird Kristallisation unvermeidbar sein. Ließen sich dagegen geeignete Polymerisationsverfahren entwickeln, wäre die Situation vielleicht auch ohne solche Befestigungen nicht völlig hoffnungslos, sofern nur der Wachstumsvorgang wesentlich schneller als die Fällung ist. Das Polymer wird dann eine zur Knitterbildung ausreichende Größe erreichen, bevor es „bemerkt“, dass es wegen seiner unlöslichen Kristallkonformationen eigentlich bereits ausgefallen sein sollte.<sup>[171]</sup> Abbildung 34 macht diesen wichtigen Punkt anhand von zerknittertem Tissuepapier an-



**Abbildung 34.** Leicht geknälltes Tissuepapier in einem lockeren, flauschigen Zustand hat in Wasser eine wesentlich größere Konformationsentropie als in einem kompakt geknällten Zustand mit weniger Wasser um die Filme. Im Unterschied zu linearen Polymeren sind Filme daher außer durch Translationsentropie auch durch die Konformationsentropie gegen amorphe Ausfällung geschützt. Ausblick vom Departement Materialwissenschaft der ETH Zürich.

schaulich, das in Wasser zerknittert bleibt, während es in der Schachtel in parallelen Stapeln geordnet ist. Auch wenn sie thematisch nicht direkt hierher gehört, sei auf eine aktuelle Veröffentlichung verwiesen, in der die Bildung stabiler, wässriger Kolloide von chemisch umgewandelten Graphenfilmen durch elektrostatische Stabilisierung beschrieben wird.<sup>[52]</sup> Ein weiterer interessanter Punkt sind die Konformationen eines 2D-Polymers in Lösung. Beispielsweise

können sich solche Polymere spontan aufrollen oder unter geeigneten Bedingungen sogar Röhren bilden (Abbildung 35).



**Abbildung 35.** Beginn der Rückfaltung durch vorhergesagte entropiegetriebene Schwingungen und mögliche Aufrollvorgänge.

Die Lösungsstrategie bietet Zugang zu größeren Produktmengen als die Grenzflächenstrategie. Bei der Betrachtung nano- oder mikrometergroßer 2D-Molekülfilme, die in einer flüssigen Phase schwimmen, kann man die Frage stellen, wie diese Filme herauszufischen und dann zu entfalten und zu bügeln seien, um die Knitter zu entfernen? Die Antwort auf diese Frage ist klar: Das Ziel der Lösungsstrategie ist gar nicht die Herstellung einzelner Filme für nachfolgende Anwendungen wie das Bedecken von Oberflächen oder die Prüfung von Eigenschaften. Für solche Zwecke sind Strategien an der Luft-Wasser-Grenzfläche eindeutig überlegen. Die in Lösung erhaltenen Filme sind nicht zum Isolieren durch Herausfischen einzelner Filme vorgesehen – sie sollen vielmehr durch Entfernen der flüssigen Phase gesammelt und als Volumenmaterial verwendet werden, das schon für sich ein sehr interessantes Material darstellt. Ein Material aus dicht geknällten Filmen sollte ein völlig anderes mechanisches Verhalten als gewöhnliche lineare Polymere zeigen. Das Konzept der Verschlaufung flexibler, linearer Ketten, das die Basis zur Erklärung des mechanischen Verhaltens polymerer Materialien bildet, ist hier offensichtlich nicht mehr gültig. Auch Hybridmaterialien, bei denen eine Komponente ein 2D-Polymer ist, sollten völlig neue Eigenschaften haben.

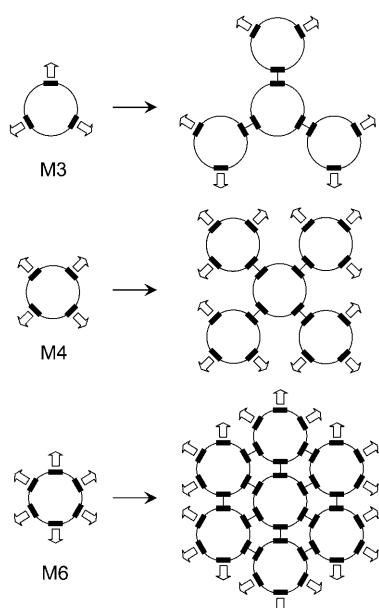
Beispielsweise sollten sich metallische Nanoteilchen, die in einer herkömmlichen Polymermatrix dispergiert sind, in ihren katalytischen Eigenschaften von solchen in einem 2D-Polymermaterial stark unterscheiden, wo sie zu einem gewissen Grad umhüllt sein könnten, was ihre Eigenschaften beeinflussen würde. Da aber gegenwärtig noch kein einziges 2D-Polymer tatsächlich synthetisiert worden ist, sollte man nicht weiter spekulieren; die enormen Möglichkeiten sind bereits aus diesen kurzen Anmerkungen ersichtlich geworden.

Der Zugang zu größeren Mengen dünner Filme ist nicht auf die hier besprochene Lösungsstrategie beschränkt. In den bereits erwähnten Arbeiten von Blumstein über Schichttöne (Abschnitt 4.2, siehe auch Abschnitt 5.3) konnten „größere“ Mengen ultradünner, unregelmäßig vernetzter Filme erhalten werden (allerdings erfordert das Entfernen des Tons einen drastischen solvolytischen Schritt). Wenn für bestimmte Anwendungen keine perfekte Struktur erforderlich ist, könnten die Arbeiten von Blumstein und verwandte Arbeiten eine Alternative bieten, die nur wenig Zeitaufwand beim Monomerdesign und der Synthese erfordert.

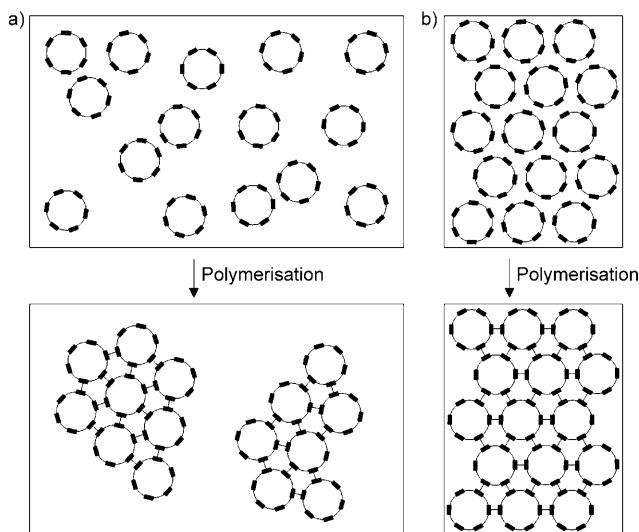
## 5.2. Grenzflächenstrategie

### 5.2.1. Monomerdesign

Das Arbeiten an flüssigen Grenzflächen hat Vorteile gegenüber dem an festen. Die 2D-Polymeren können nach der Herstellung im Prinzip von der Flüssigkeitsoberfläche abgehoben, getrocknet und dann verwendet werden.<sup>[172]</sup> Bei festen Substraten ist dies zwar auch möglich, gestaltet sich aber viel komplizierter als das reine Aufnehmen des Films und dessen Aufhängen zum Trocknen. Die einfache Entnahme ist ein Hauptvorteil der Luft-Flüssigkeits-Grenzfläche. Die Monomere an einer solchen Grenzfläche (in erster Linie Luft-Wasser<sup>[173]</sup>) können sich frei drehen und in den lateralen Richtungen bewegen, sofern sie nicht dicht gepackt sind. Wie bei der Lösungsstrategie sollte das Monomergerüst also formbeständig sein und seine funktionellen Gruppen in einer geeigneten Ausrichtung tragen, die die Bildung eines periodischen Netzwerks ermöglicht. Die funktionellen Gruppen tri-, tetra- und hexafunktioneller Monomere sollten also in Winkeln von 120, 90 bzw. 60° angeordnet sein. Außerdem müssen die Verknüpfungseinheiten so ausgewählt sein, dass eine Reaktion zwischen ihnen bei einer Einschränkung auf zwei Dimensionen auch wirklich möglich ist. Ungeeignet sind daher Mechanismen der Bindungsbildung, die komplizierte transiente Orientierungen der funktionellen Gruppen zueinander erfordern, was unter den gegebenen Strukturbeschränkungen gar nicht zu verwirklichen ist. Gut als Monomere eignen sich unter den genannten Bedingungen hingegen starre, cyclische Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die thermische oder noch besser photochemische pericyclische Reaktionen wie Olefindimerisierungen, Diels-Alder-Reaktionen und Anthracendimerisierungen ermöglichen. Abbildung 36 zeigt das erwartete regelmäßige Wachstum solcher cyclischen Monomere, die an ihrer Peripherie drei (M3), vier (M4) und sechs (M6) funktionelle Gruppen mit den optimalen Winkeln tragen.



**Abbildung 36.** Starre tri-, tetra- und hexafunktionelle Monomere M3, M4 und M6 und ihre idealen Wachstums muster.



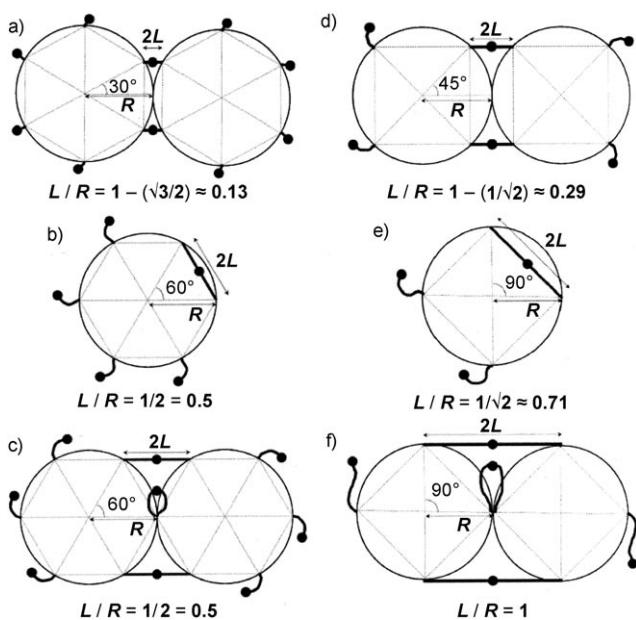
**Abbildung 37.** Polymerisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche unter Verwendung sorgfältig entworfen M6-Monomere mit Sechsachssymmetrie in einer a) gasartigen und b) kondensierten Phase (nach Kompression mithilfe einer Barriere). Bei (b) ist keine laterale Diffusion mehr möglich, wobei die Monomere aber immer noch rotieren können. Aspekte wie die Schrumpfung sind nicht berücksichtigt.

Beginnen wir mit der Betrachtung von M6-Monomeren, die an einer Luft-Wasser-Grenzfläche verteilt sind. Abbildung 37 zeigt zwei Extremfälle der Polymerisation. Beim ersten liegen nichtkomprimierte Monomere in einem auf zwei Dimensionen eingeschränkten, gasartigen Zustand vor und haben translatorische wie auch rotatorische Freiheitsgrade. Im zweiten Fall befinden sie sich in einer kondensierten, beinahe kristallinen Phase, in der sie beispielsweise ein hexagonales Gitter ohne laterale Diffusion, aber mit weiterhin mehr oder weniger freier Rotation bilden. Im ersten Fall

können Translation und Rotation ungehindert verlaufen, bis die Bindungsbildung auftritt und somit ein Kern entsteht. Die Struktur des Monomers gibt den nächsten Wachstumsschritt so vor, dass ein regelmäßiges Netzwerk entsteht, vorausgesetzt, dass während des Wachstums die Monomere zu allen Stellen diffundieren können, die sie besetzen sollen. Im gasartigen Fall entstehen daher getrennte Inseln. Wachsen zwei solche Inseln zusammen, können Probleme durch nicht komplementäre Kanten entstehen. Dieses Problem erinnert an eine ähnliche Situation, die für die Lösungsstrategie diskutiert wurde (siehe Abbildung 32b). Im kondensierten Zustand kann das Wachstum natürlich ebenfalls an verschiedenen Punkten beginnen, wird aber schließlich zu einem großflächigen, durchpolymerisierten Film führen. Dies gelingt jedoch nur, wenn die komprimierte Monoschicht nicht verschiedene orientierte geordnete Domänen enthält und wenn eine Schrumpfung vermieden werden kann. Diese beiden Punkte werden noch genauer behandelt.

Die Wichtigkeit von Monomeren mit optimaler Struktur wird klarer, wenn eine vergleichbare Polymerisation mit nicht sorgfältig entworfenen Monomeren betrachtet wird. Als Beispiel diene ein Monomer, das ebenfalls sechs funktionelle Gruppen trägt, die nun aber über flexible Abstandhalter an das Hauptgerüst gebunden sind: Je nach Länge der Abstandhalter relativ zur Distanz zwischen zwei Grundgerüstpositionen, die zwei benachbarte Abstandhalter tragen, bestehen hier auch andere Verknüpfungsmöglichkeiten als nur jene, die zu einer periodischen Struktur führt.<sup>[174]</sup> Auch wenn die Monomere vor der Polymerisation eine regelmäßige Ordnung annehmen (hohe Lageordnung) wird die nichtoptimale Monomerstruktur zur Bildung eines unregelmäßigen Netzwerks führen.

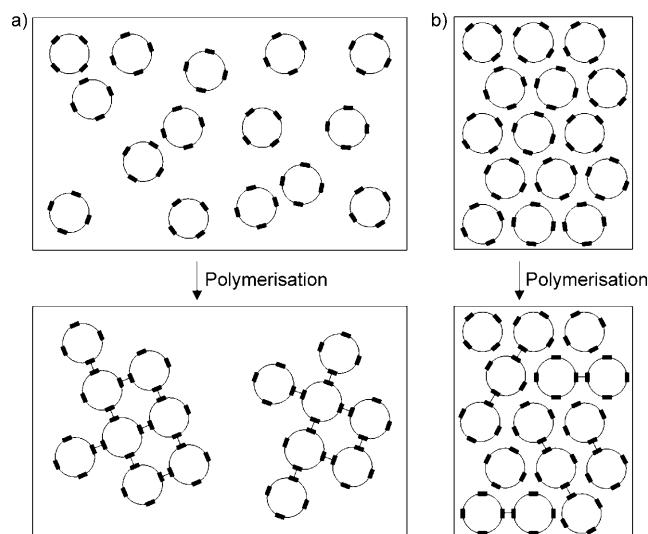
Dieser Punkt sollte etwas eingehender besprochen werden, am besten anhand dreier Beispiele für eine unerwünschte Bindungsbildung zwischen Monomeren mit flexiblen Abstandhaltern bei hexa- (Abbildung 38a–c) und tetrafunktionellen Monomeren (Abbildung 38d–f). Eine einfache geometrische Überlegung legt eine Beziehung zwischen unerwünschten Verknüpfungen und der Länge  $L$  der flexiblen Abstandhalter bezogen auf die Größe (Radius  $R$ ) des Monomergrundgerüsts (oder den Abstand benachbarter Abstandhalter) nahe. Bei hexafunktionellen Monomeren sind zweifache intermolekulare Verknüpfungen zwischen den Monomeren möglich, wenn das  $L/R$ -Verhältnis größer als 0.13 ist. Übersteigt es 0.5, müssen noch Möglichkeiten intramolekularer Verbrückung und dreifacher intermolekulare Verknüpfungen in Betracht gezogen werden. Bei tetrafunktionellen Monomeren ist die Situation ähnlich:  $L/R$ -Werte von 0.29, 0.71 und 1 entsprechen kritischen Punkten, bei denen intermolekulare Doppelverknüpfungen, intramolekulare Verbrückungen bzw. intermolekulare Dreifachverknüpfungen auftreten können. Daher ist verständlich, dass eine zunehmende Länge des Abstandhalters bezogen auf die Größe des Grundgerüsts zu einer Vielfalt unerwünschter Bindungen führen kann, die die Periodizität des 2D-Polymers zerstören. Es ist anzumerken, dass solche unerwünschten Verknüpfungen nicht notwendigerweise die Lageperiodizität der Monomere zerstören, was z.B. eine Rolle für die Gasdurchlässigkeit spielen kann. Dieser Fall betrifft mehrere in



**Abbildung 38.** Beispiele für unerwünschte Bindungsbildung, erklärt anhand der Beziehung zwischen der Größe ( $R$ : Radius) des cyclischen Monomergrundgerüsts und der Länge ( $L$ ) seiner flexiblen Abstandhalter mit latenten endständigen Verknüpfungsstellen (●): a,d) intermolekulare Doppelverknüpfungen, b,e) intramolekulare Bindungsbildung und c,f) intermolekulare Dreifachverknüpfungen; (a)–(c): hexafunktionelle Monomere, (d)–(f): tetrafunktionelle Monomere.

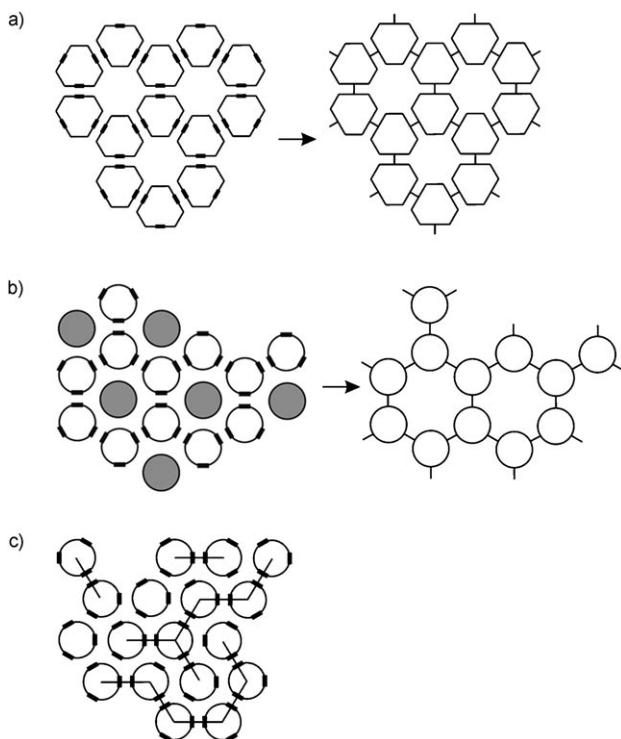
Abschnitt 4.2 diskutierte Monomere, bei denen möglicherweise eine Lageordnung erzielt (wenn auch nicht bewiesen), die Gesamtperiodizität aber durch die Art der Vernetzung zerstört wurde.

Kehren wir nun zu idealen Monomeren zurück und betrachten das M4-Monomer (Abbildung 39). Ähnlich wie M6-Monomere können auch M4-Monomere in der gasartigen Phase zu einem periodischen Netzwerk wachsen. Bei der Polymerisation des gleichen M4-Monomers in einer kondensierten Phase findet man hingegen eine andere Situation: Runde Monomere neigen zur Packung in hexagonalen Gittern, in denen jedes einzelne Monomer von sechs anderen in gleichen Abständen umgeben ist. Es ist klar ersichtlich, dass die sechsfache Gittersymmetrie und die vierfache Monomersymmetrie nicht zueinander passen, mit negativen Auswirkungen auf die Entstehung periodischer Netzwerke. Die ungünstige Situation entsteht aus dem Konflikt zwischen der Monomerstruktur und der vorgegebenen Monomerenanordnung im komprimierten Zustand – die Lageperiodizität der Monomere aufgrund der molekularen Packung ist unvereinbar mit der Lageperiodizität, die für die Bildung kovalenter Bindungen erforderlich ist. Dieses Problem kann praktisch nur auf eine Weise vermieden werden, nämlich durch eine tetragonale gepackte Anordnung der M4-Monomere vor der Polymerisation.<sup>[175]</sup> Gelingen könnte dies vielleicht mit quadratischen oder rechteckigen Monomeren und/oder durch Modifizierung der Monomere mit funktionellen Gruppen, die sekundäre Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken eingehen können, die in tetragonalen Gittern sehr wirkungsvoll sind.



**Abbildung 39.** Polymerisation von M4-Monomeren vierfacher Symmetrie an der Luft-Wasser-Grenzfläche. In (b) sind die Probleme bei der Polymerisation im kondensierten Zustand aufgezeigt, wenn Gitter- und Monomersymmetrie nicht übereinstimmen. Das Gitter bestimmt, wie viele Verknüpfungsstellen ein Monomer in der richtigen Symmetrie haben sollte, um ein regelmäßiges 2D-Polymer zu bilden. Solche Probleme werden bei der Polymerisation im gasartigen Zustand (a) nicht erwartet. Aspekte wie die Schrumpfung sind nicht berücksichtigt.

Auch für M3-Monomere wäre in der gasartigen Phase idealerweise die Bildung eines periodischen Netzwerks zu erwarten. In der hexagonal gepackten kondensierten Phase ist die Lage allerdings komplizierter. Gibt es eine bevorzugte Orientierung der Monomere, so führt dies zu anderen Polymeren als in dem Fall, dass keine bestimmte Orientierung bevorzugt ist (Abbildung 40a,b bzw. Abbildung 40c). Im ersten Fall steht jede Verknüpfungseinheit einer anderen gegenüber, und das Wachstum führt zu 2D-Polymeren mit regelmäßig verteilten Löchern, die entweder schon im zusammengefügten Zustand vorhanden sind (Abbildung 40a)<sup>[176]</sup> oder durch das Entfernen nicht verwendeter und mehr oder weniger frei rotierender Monomere aus dem entstandenen Polymer entstehen (Abbildung 40b, schattierte Kreise). Die Bildung von Löchern ist auf den ersten Blick von Nachteil, kann sich aber bei der Charakterisierung letztlich als ein großer Vorteil erweisen (Abschnitt 5.4). Wenn die Monomere bei der Vernetzung relativ frei rotieren oder von zufälligen relativen Orientierungen ausgehen (Abbildung 40c), werden vernetzte Polymere entstehen, die aber die in Abschnitt 1 genannten Erfordernisse eines 2D-Polymeren nicht erfüllen. Die Ausgangsmonomere werden eine starke Lagefernordnung beibehalten, die gebildeten Bindungen werden jedoch zufällig verteilt sein. Dieser Fall wird eintreten, wenn nicht anderen Kräfte entgegenwirken, z.B. langsame Initiierung oder schnelles Wachstum; auf diese Weise könnten geordnete Domänen in dem Produkt entstehen. Ohne Kenntnis des Monomers und seines Wachstumsmechanismus kann dieser Punkt aber nicht weiter ausgeführt werden.

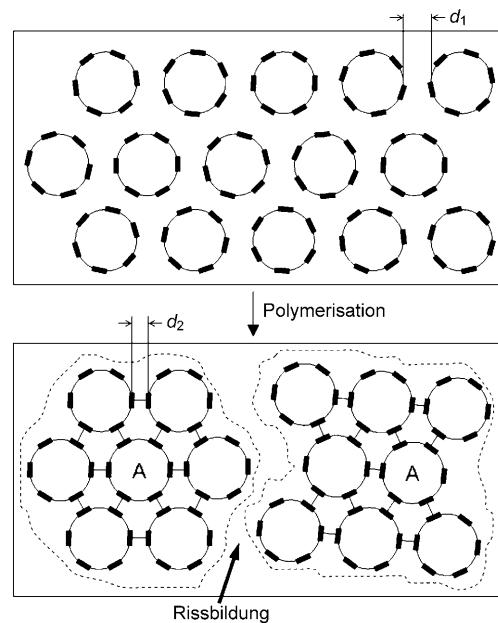


**Abbildung 40.** Umwandlung eines M3-Monomers in 2D-Polymeren mit periodischen Löchern (a, b) und zufällig vernetzten Monoschichten (c). Die grauen Einheiten in (b) können entweder trifunktionelle Monomere mit zufälliger relativer Orientierung oder auch Template sein, die das geordnete Feld stabilisieren.

### 5.2.2. Andere Aspekte

Der größte Nachteil des Arbeitens an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche ist vermutlich die Schrumpfung (Abbildung 41). Diese tritt auch an Gas-Feststoff- und Flüssigkeits-Feststoff-Grenzflächen auf, wenn auch vermutlich in geringerem Maße. Wächst die ursprünglich nichtvernetzte Monoschicht gleichzeitig an vielen Stellen, kann die Schrumpfung zu Rissbildung führen. Im komprimierten Zustand nehmen die Monomere bestenfalls eine 2D-kristalline Ordnung mit einer Packung im VdW-Abstand an. Unabhängig vom Kupplungsmechanismus wird dieser Abstand, der etwa 3.5 Å beträgt, bei der Verknüpfung auf den einer kovalenten Bindung von etwa 1.5 Å verringert. Stellt man diese Verkürzung um 2 Å dem Querdurchmesser eines typischen Monomers von etwa 5–20 Å gegenüber, erkennt man das Ausmaß dieser Schrumpfung. Die Rissbildung könnte der Umstand sein, der Regen et al. zur Entwicklung des Klebeverfahrens veranlasste, mit dem Löcher in den vernetzten Monoschichten gefüllt werden sollen; der Mechanismus für ein solches, selektives Auffüllen von Rissen ist allerdings unklar (Abschnitt 4.2). Der Schrumpfeffekt wird sogar noch gravierender, wenn die Verknüpfung der Monomere das Entfernen von Atomen, z.B. Wasserstoffatomen, erfordert, wie bei der oxidativen Acetylenkupplung.

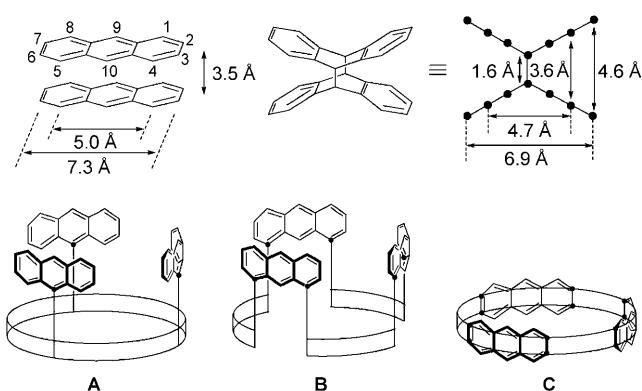
Kann die Schrumpfung durch ein geeignetes Monomerdesign wenigstens zu einem gewissen Grad kompensiert werden? Die Antwort lautet: Ja. Beispielsweise wird der



**Abbildung 41.** Rissbildung bei der Polymerisation einer dicht gepackten Monoschicht an der Luft-Flüssigkeits-Grenzfläche durch das gleichzeitige, an den Positionen A beginnende Wachstum von Kernen und die Schrumpfung während des Wachstums. Zur Vereinfachung sind die Monomere als hexafunktionelle Kreise dargestellt;  $d_1$ : VdW-Abstand (ca. 3.5 Å),  $d_2$ : Länge einer C-C-Bindung (ca. 1.5 Å).

Raumbedarf der Komponenten, die durch photochemisch induzierte topochemische Reaktionen im Einkristall<sup>[177]</sup> verknüpft werden, als unveränderlich angesehen. Eine solche Reaktion wurde erstmals von Schmidt et al. in Form der Dimerisierung eines angeregten Olefins mit einem Olefin im Grundzustand beschrieben; sie beruht auf einer sehr spezifischen Anordnung der Komponenten und der Kompensation der bindungsbedingten Raumverringerung durch eine Rehybridisierung an der Verknüpfungsstelle. So wird es möglich, dass die nicht reagierenden Bereiche der Komponenten ungefähr an der gleichen Stelle bleiben wie vor der Bestrahlung. Die Bedingungen für eine perfekte topochemische Reaktion sind allerdings nur schwer zu verwirklichen. Daher liegt der Grund für den Abbruch der Polymerisation von Diacetylen-derivaten auf festen Substraten (Abbildung 29, Abschnitt 4.2.5) bereits nach wenigen Wachstumsschritten möglicherweise darin, dass Spannungen beim Fortschreiten der Polymerisation auftreten. Schon kleine Verschiebungen zwischen der nichtpolymerisierten und der polymerisierten Monoschicht könnten sich aufaddiert und das Abbrechen des Kettenwachstums verursacht haben.

Abbildung 42 zeigt ein Beispiel dafür, wie eine Schrumpfungskompensation in das Monomerdesign zu implementieren ist, wobei zur Bindungsknüpfung allerdings keine topochemische Reaktion im strengen Sinn, sondern die bekannte Anthracendimerisierung verwendet wird. Der VdW-Abstand von Anthracen beträgt etwa 3.5 Å. Bei der photochemisch induzierten Bildung von Bindungen über die Positionen 9,10 entsteht ein Dimer<sup>[178]</sup> mit zwei verbrückten Einfachbindungen (Verringerung des Monomerenabstands auf ca. 1.5 Å). Die Seitenansicht des Dimers in Ab-



**Abbildung 42.** Beim Anthracendimer sind die C-Atome 1,4 (und 5,8) etwa 3.6 Å voneinander entfernt, was mehr oder weniger dem VdW-Abstand entspricht, während die C-Atome 9 (und 10) sowie 2,3 (und 6,7) einen Abstand von 1.6 bzw. 4.6 Å haben, d.h. weniger bzw. mehr als der VdW-Abstand. Die hypothetischen Monomere A und C sollten für solche Abstandsänderungen empfindlich sein, während das Monomer B weder Ausdehnung noch Kontraktion zeigen könnte. Die angegebenen Abstandswerte wurden mit Chem3D Ultra 10.0 (CambridgeSoft) abgeschätzt.

Abbildung 42 verdeutlicht, dass in dieses System unterschiedliche Schrumpf- und Ausdehnungsverhalten einprogrammiert werden können, je nachdem, wie die Vernetzungseinheit in das Monomer eingebaut wird.

Drei Szenarien sind zu betrachten: Die Anthraceneinheiten werden im Monomer 1) über die 9- oder die 9- und 10-Positionen in das Monomer eingebaut,<sup>[179]</sup> 2) über die 1- und 8- oder 1,4- und 5,8-Positionen oder 3) über die 2- und 7- oder 2,3- und 6,7-Positionen. Diese drei Fälle führen zu verschiedenen Abständen zwischen den verknüpften Monomeren: Durch die mit der Verknüpfung verbundene Rehybridisierung werden die Monomere beim ersten Verknüpfungsmodus aufeinander zu bewegen, beim zweiten dagegen werden sie auf einen Abstand von 3.6 Å gebracht (also in etwa den VdW-Abstand, von dem ausgegangen wurde); im dritten Fall wird ihr Abstand sogar auf 4.6 Å vergrößert, was eine Expansion bedeutet. Das Monomerdesign beeinflusst das Schrumpfungs- und Ausdehnungsverhalten also wesentlich. Abbildung 42 zeigt trifunktionelle Monomere mit Anthracen-Verknüpfungseinheiten, die über die 9- (Monomer A), 1- und 8- (Monomer B) sowie 2,3- und 6,7-Positionen (Monomer C) in die entsprechenden Monomere eingebaut sind.<sup>[180]</sup>

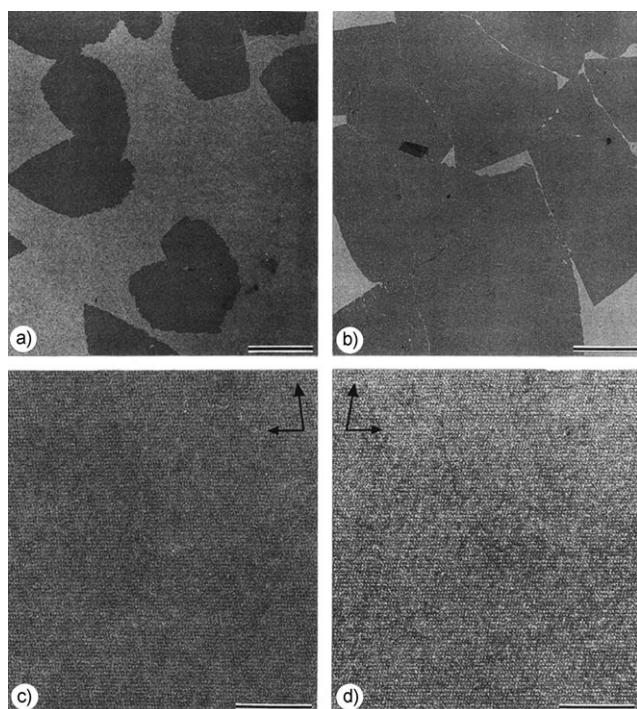
Um eine Schrumpfung (oder Ausdehnung) bei der Polymerisation zu kompensieren, sollten die Monomere über „Puffer“, wie flexible Abstandhalter oder zusammenklappbare Elemente, verfügen. Diese können dabei helfen, den Raumbedarf der Monomere abhängig von der Spannung, die die Monomere unterliegen, zu verändern. Allerdings dürfen flexible Abstandhalter aus den in Abschnitt 5.2.1 besprochenen Gründen nur mit Vorsicht eingesetzt werden. In manchen Fällen kann es auch helfen, der Schrumpfung durch einen konstanten Druck auf den polymerisierenden Film entgegenzuwirken. Bei einem Langmuir-Aufbau kann dies durch Bewegen der Barriere während der Polymerisation erzielt werden.

Ein letzter Punkt zur Polymerisation an Grenzflächen ist noch zu erwähnen. Es wäre zu schön, um wahr zu sein, wenn man einfach nur ein sorgfältig entworfenes Monomer, das eine Schrumpfung kompensieren kann, an der Luft-Wasser-Grenzfläche verteilen, mit einem bestimmten Druck komprimieren und dann polymerisieren müsste – und fertig wäre das 2D-Polymer. Die Seitenabmessung des Polymers wäre nur durch die Größe der komprimierten Monoschicht bestimmt, die ohne weiteres 100 cm<sup>2</sup> betragen kann. Leider ist dies so nicht möglich, und zwar wegen der Entropie. Komprimierte Filme bestehen tendenziell aus einem Flickenteppich von Domänen, die alle für sich eine geordnete Struktur haben können, jedoch verschiedene Orientierungen zueinander einnehmen.<sup>[20]</sup> Das größte erzielbare 2D-Polymer hat also die Abmessung der größten Domäne. Die verschiedenen Domänenränder werden zueinander nicht komplementär sein, sodass freie Volumina sowie schwer vorhersagbare kovalente Verknüpfungen zwischen den Domänen entstehen.

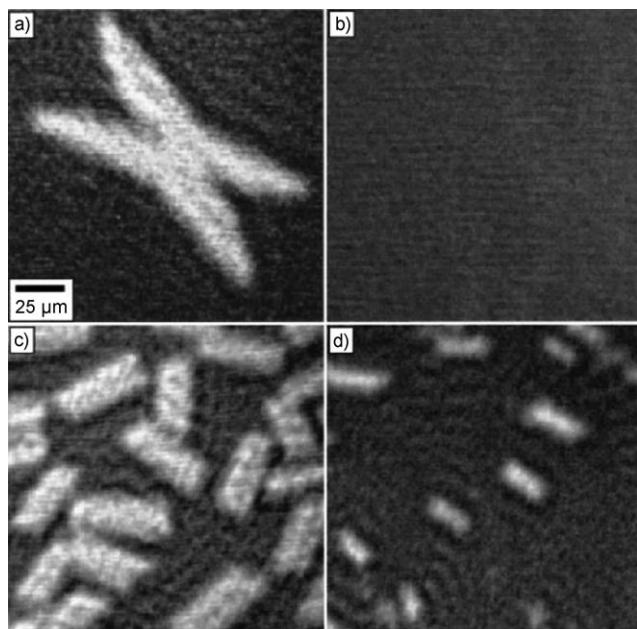
Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Größe von Domänen, die eine nachgewiesene innere Ordnung aufweisen.<sup>[181]</sup> Das Augenmerk soll hier auf Langmuir-Monoschichten von *N,N'*-Dioctadecyloxacyaninperchlorat (J-Aggregate), S-Schichtproteinen und Streptavidin-2D-Kristallen liegen. Die größten Domänen wurden in Langmuir-Monoschichten von *N,N'*-Dioctadecyloxacyaninperchlorat an der Luft-Wasser-Grenzfläche gefunden. Nach dem Transfer auf eine Glasplatte wurde durch Polarisationsmikroskopie gezeigt, dass die Schicht aus einer Ansammlung zweidimensionaler Kristalle mit Größen bis zu 1 mm und verschiedenen Orientierungen bestand.<sup>[182]</sup> Sleytr et al. zeigten elektronenmikroskopische Aufnahmen rekristallisierter Monoschichten des S-Schichtproteins von *Bacillus coagulans* E38-66 an der Luft-Wasser-Grenzfläche, die auf kohlefixierte Filme überführt worden waren (Abbildung 43). Diese Schichten bestehen aus vielen zufällig orientierten Kristalliten mit einer mittleren Größe von 5–10 µm.<sup>[183,184]</sup> Das letzte Beispiel in diesem Zusammenhang ist die 2D-Kristallisation von Streptavidin an biotinylierten Lipidgrenzflächen. Dabei wurden weitgehend gleichförmige Kristalle mit Größen von 20–200 µm erhalten und mit Brewster-Winkel-Mikroskopie abgebildet (Abbildung 44).<sup>[185]</sup> Die Fernordnung der Proteinkomplexe in den 2D-Kristallen wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen.

An diesen drei Beispielen ist zu sehen, dass die Grenzflächenpolymerisation einer komprimierten Monoschicht idealerweise mit der Analyse der Domänengröße und des Grades der inneren Ordnung beginnt. Eine Polymerisation ist nur sinnvoll, wenn große Domänen von Konstituenten mit einer guten Lagefernordnung beobachtet werden. Um ein einmolekulares 2D-Polymer mit einer Größe von beispielsweise 10 × 20 cm<sup>2</sup> zu erzielen, könnte es nötig sein, Verteilungsexperimente mit ultrareinen Monomeren in einem Reinraum durchzuführen. Jegliche oberflächenaktiven Verunreinigungen in ungenügend gereinigten Monomeren oder Staubteilchen an der Oberfläche können unerwünschte Reorientierungen von Molekülen an der Oberfläche verursachen und daher die Domänengröße begrenzen.

Die Domänengrößen, selbst wenn sie unter optimalen Bedingungen erhalten werden, müssen aber nicht unbedingt



**Abbildung 43.** Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Kristallisierungsprozesses an der Luft-Wasser-Grenzfläche der S-Schicht-Untereinheiten von *Bacillus coagulans* E38-66 (a–c) und auf Lipidfilmen (d). In (a) und (b) entsprechen die Balken 2  $\mu\text{m}$ , in (c) und (d) 200 nm. Wiedergabe aus Lit. [183a] mit Genehmigung der American Society for Microbiology.



**Abbildung 44.** BAM-Aufnahmen von Wildtyp- und K132L-Streptavidinkristallen. a) Rekombinantes Wildtyp-Streptavidin bildet X-förmige Kristalle unter B-DPPE-Lipid auf 10 mM HEPES, 250 mM NaCl, 10 mM EDTA, pH 7.8. b) Wildtyp-Streptavidin unter B-DPPE in Nanopure-Wasser. c) K132L bildet rechteckige Kristalle unter B-DPPE auf 10 mM HEPES, 250 mM NaCl, 10 mM EDTA, pH 7.8. d) K132L bildet rechteckige Kristalle auf Nanopure-Wasser. Wiedergabe aus Lit. [185] mit Genehmigung der American Chemical Society. EDTA: Ethylenediamintetraacetat, HEPES: 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethansulfonsäure.

hingenommen werden. Der Ordnungsgrad einer komprimierten Oberfläche kann durch Meniskuskräfte bei der Überführung auf ein festes Substrat erhöht werden.<sup>[186,187]</sup> Beispielsweise ist Glimmer als einkristallines Material mit Größen bis zu mehreren Quadratzentimetern erhältlich. Wenn eine Monoschicht mit einem bereits hohen Ordnungsgrad, der bei der Überführung weiter verbessert worden ist, auf einem solchen ferngeordneten Substrat deponiert wird, könnte es möglich sein, 2D-Polymere im Zentimeterbereich zu erhalten! Ein solcher Wachstumsvorgang könnte als epitaktische Polymerisation bezeichnet werden.

Als nächstes sind einige Anmerkungen zu festen Substraten zu machen, und zwar zur Steuerung der SAM-Struktur vor der Polymerisation durch das Kristallgitter des Substrats sowie zu den Bedingungen für das Abheben vernetzter Filme vom Substrat. Eine Steuerung der SAM-Struktur kann durch die Wahl eines geeigneten Substrats gelingen. Auf HOPG oder MoS<sub>2</sub> haften organische Verbindungen gewöhnlich nicht sehr stark und werden sich als dichte Schicht packen, um Linienspannungen<sup>[188]</sup> zu minimieren. Auf stärker bindenden Substraten wie Glimmer, kationisiertem Au oder oxidiertem Si kann dagegen die Situation eintreten, dass das Substrat die Struktur der Monoschicht bestimmt. Wenn die Gitterparameter des Substrats und der dicht gepackten Monoschicht nicht vereinbar sind, wird eine weniger dichte Packung der Monomere entstehen, die für die Entstehung eines rissfreien, homogenen 2D-Polymers ungünstig ist. Zum Abheben gibt es mehrere bekannte Verfahren, die eine harsche chemische oder elektrochemische Behandlung mit oder ohne gleichzeitige Ultraschallbehandlung erfordern. Das Substrat kann auch weggeätzt werden, üblicherweise mit Flusssäure (Abschnitt 4.2). Solche Verfahren können bei chemisch einigermaßen inerten Filmen oder in Fällen, bei denen eine Beschädigung keine große Rolle spielt, zum Ziel führen. Wenn dagegen 2D-Polymere mit perfekter Struktur erwünscht sind, vielleicht auch mit empfindlichen Gruppen für eine weitere Modifizierung, muss das Arbeiten auf festen Substraten gut überdacht werden. Wenn die Herstellung von 2D-Schichten auf festen Substraten Ultrahochvakuumbedingungen erfordert, kommt ein weiterer Nachteil ins Spiel: Nur eine relativ geringe Zahl von Monomeren wird die Herstellungsbedingungen wohl überhaupt überstehen. Die kleinen Fragmente in Abbildung 30 (Abschnitt 4.2) konnten erhalten werden, weil das Grundgerüst von Monomer **63** die Temperatur von 500°C überstand, bei der es auf das Substrat sublimiert wurde; bei diesen drastischen Bedingungen wurden nur die C-Br-Bindungen teilweise gespalten.

Zuletzt ist noch zu beachten, dass die Zahl geeigneter Kupplungsreaktionen bei Grenzflächenstrategien geringer ist als bei Lösungsstrategien. Dies liegt hauptsächlich an der Heterogenität und Komplexität des ganzen Reaktionssystems und dem eingeschränkten Raum, in dem die Reaktionen ablaufen müssen. Diese Aspekte beeinflussen wiederum ein kompliziertes Gemenge von Faktoren, die letztlich das Ergebnis einer Grenzflächenreaktion bestimmen. Diese Faktoren umfassen: Molekülbewegung, Transport von Reagentien/Katalysatoren, Konzentration, Gleichgewicht und Wärmeleitung. An einer Grenzfläche können andere Mechanismen als in Lösung wirksam sein, wodurch es passieren kann, dass

in einer homogenen Lösung zuverlässig ablaufende Reaktionen an einer Grenzfläche nicht mehr möglich sind. Bei den Strukturvorschlägen von Abbildung 42 wurden solche Überlegungen mit einbezogen. Wenn beim Komprimieren die Flächen zweier Anthraceneinheiten verschiedener Monomere einander gegenüber gebracht werden, muss nur eines der beiden von einem Photon getroffen werden, und es wird sofort eine Dimerisierung erfolgen, ohne dass die Monomere gegeneinander verkippt werden oder eine andere Bewegung machen müssen. Bei Transport und Versorgung wird die Luft-Wasser-Grenzfläche gewöhnlich der Luft-Festkörper-Grenzfläche überlegen sein, da Reagentien und Katalysatoren über die Subphase zugeführt werden können. Ein weiterer Nachteil der Grenzflächenstrategie liegt in der geringen Produktmenge, die erreicht werden kann: Bei einem Molekulargewicht des Monomers von  $1000 \text{ g mol}^{-1}$  und einem Flächenbedarf des Monomers von  $4 \text{ nm}^2$  wiegt ein Film mit  $10 \text{ cm}^2$  etwa 4 Mikrogramm – um 1 g eines 2D-Polymers zu erhalten, müsste die Filmherstellung daher 250000-mal wiederholt werden.

### 5.3. Strategien in Flüssig- und Einkristallen

Zu Beginn von Abschnitt 5.1.1 stellten wir fest, dass eine Grenzfläche eine ordnende Kraft auf Monomere ausüben kann. Die Anordnung von Monomeren an Flüssigkeits-Gas-, Flüssigkeits-Flüssigkeits-, Festkörper-Gas- oder Festkörper-Flüssigkeits-Grenzflächen ist natürlich nicht die einzige Möglichkeit, einen großen Teil des Entropiepreises zu bezahlen, den die Bildung von 2D-Polymeren kostet. Andere wichtige Optionen zur Gewinnung geordneter Monomerarays für die 2D-Polymerisation sind flüssigkristalline (LC-)Phasen und Einkristalle. LC-Phasen können thermotrop oder lyotrop entweder direkt von den Monomeren oder von nichtreaktiven Smektogenen (oder Amphiphilen), die als Template für die Monomere wirken (siehe Abschnitt 4.2.3), gebildet werden. Natürliche anorganische Kristalle mit Schichtstrukturen<sup>[103,107–109]</sup> und verwandte Systeme<sup>[189]</sup> stehen ebenfalls für solche Templatzwecke zur Verfügung (siehe Abschnitt 4.2.1).

Viele Argumente, die in den Abschnitten 5.1 und 5.2 diskutiert wurden, gelten auch hier und werden daher nicht wiederholt. Es gibt jedoch gerade gegenüber der Grenzflächenstrategie zwei mögliche Vorteile, nämlich hohe Quantität und leichtere Charakterisierung. Der erste Vorteil ist offensichtlich: Wenn sich geordnete Aggregate aus der Volumenphase oder aus Lösung bilden, sollten sich Milligramm- oder sogar Gramm-Mengen von 2D-Polymeren erhalten lassen. Der zweite Vorteil wird deutlich in Fällen, in denen sich die Monomere zufällig in Form lamellarer Einkristalle anordnen und dann direkt eine topochemische Polymerisation eingehen können.<sup>[164]</sup> Dies eröffnet die phantastische Möglichkeit, die Kristallstrukturen vor und nach der Polymerisation zu bestimmen und beide auf atomarer Ebene zu vergleichen. Ist das Ziel aber die Gewinnung einzelner Filme, müssten Abschältechniken auf die gestapelten Polymerprodukte angewendet werden.<sup>[5v–ba, 28c–ml]</sup>

### 5.4. Strukturanalyse und Weiterverarbeitung

In diesem Abschnitt sollen nicht etwa alle Werkzeuge zur Oberflächenanalyse vorgestellt werden, mit denen z.B. die Dicke und Homogenität von Filmen, die Orientierung von Wiederholungseinheiten in einem Film und die Periodizität einer Molekülstruktur untersucht werden können. Dies würde die Ellipsometrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, AFM und STM, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, Infrarotspektroskopie unter streifendem Einfall, Röntgenbeugung unter streifendem Einfall, Brewster-Winkel-Mikroskopie, Untersuchung der Reflektivität und dergleichen umfassen. Vielmehr geht es um die Frage, was zu tun ist, wenn der Strukturdurchweis auf molekularer Ebene schwierig ist. Einige der genannten Techniken können Informationen in molekularem Maßstab liefern. Dabei wird es immer entscheidend sein, ausreichende Kontraste zu erzielen, und es stellt sich die Frage, was der Chemiker tun kann, um möglichst viele Informationen über die hergestellten Filme im molekularen Maßstab zu erhalten. Schließlich ist es von großer Bedeutung zu wissen, ob die Filme lediglich in irgendeiner Form kovalent verknüpft, eine Monomerseinheit dicke Netzwerke von unbekannter innerer Struktur sind oder tatsächlich 2D-Polymeren gemäß der strengen Definition in Abschnitt 1 darstellen.

Eine (experimentell aufwändige) Möglichkeit wäre die Verwendung homologer Reihen von Monomeren wie B und C in Abbildung 42. Bei einer Reihe mit drei, vier und sechs verfügbaren Anthraceneinheiten würden die erhaltenen Filme systematisch variierende Eigenschaften zeigen, die mit besserer Sicherheit zugeordnet werden könnten als bei nur einem Satz schlecht aufgelöster Daten von nur einer Art von Film. Die Verstärkung von Mustern ist eine weitere Möglichkeit. Dazu könnte man monodisperse, metallische Nanoteilchen auf einem Film ablagern. Wenn die Oberfläche des Films über ausreichend hohe Potentialwälle verfügt, um die Teilchen in bestimmte Muster zu zwingen, könnten diese Muster durch hochauflösende TEM oder STM ausgelesen und mit der zugrunde liegenden Periodizität korreliert werden. Die Größe der Teilchen sollte natürlich in einem geeigneten Verhältnis zum Gitterabstand des 2D-Polymers liegen. In diesem Zusammenhang sind aktuelle Versuche zu erwähnen, bei denen selbstorganisierte und gut geordnete 2D-Felder auf festen Substraten in definierter Weise mit anderen chemischen Einheiten (wie  $C_{60}$ ) „dekoriert“ wurden, um ein Gitter auf einem Gitter zu erhalten.<sup>[38bc,190]</sup> Es könnten auch Farbstoffe mit besonderen supramolekularen Bindungsmöglichkeiten zugegeben werden, um definierte Wirt-Gast-Komplexe zu bilden und auf diese Weise das 2D-Gitter zu verstärken. Weiterhin könnten Monomere eingesetzt werden, die aufgrund der Symmetrie ihrer Verknüpfungseinheiten Netzwerke mit Löchern ergeben. Eine entsprechende Darstellung ist in Abbildung 40 zu finden. Solche Filme hätten zwei Arten von Löchern, eines im Zentrum jeder Wiederholungseinheit und eines in Zwischenplätzen. Diese Löcher würden zwei Arten von Fernordnung im gleichen Film ergeben, die möglicherweise mit AFM oder STM ausgelesen werden könnten. Ihr gemeinsames Auftreten würde die Gefahr einer Fehlinterpretation deutlich verringern.

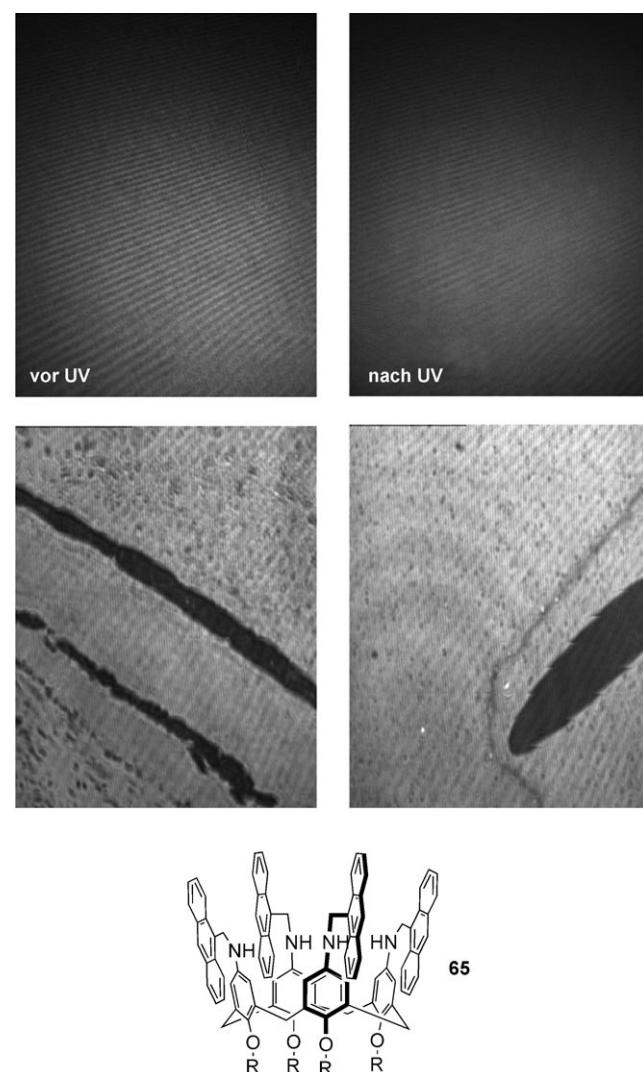
Nicht zuletzt sind auch die Fragen nach der weiteren Verwendung und der Weiterverarbeitung von 2D-Polymeren von Belang. Angesichts der Probleme, diese großen Objekte in Lösung zu halten, ist die zerstörungsfreie Herstellung nützlicher Produkte aus ihnen schwierig. Was auch immer die gewünschte Anwendung ist – die 2D-Polymeren werden entweder so, wie sie sind, verwendet werden (in diesem Fall wird die In-situ-Synthese, z.B. unter Bildung monomolekularer Beschichtungen, der Weg der Wahl sein), oder die Materialien werden als Schichten und Gemische oder als Blends mit z.B. Volumenpolymeren verwendet, möglicherweise um diesen besseren Barriereeigenschaften zu verleihen; dafür könnten 2D-Polymeren mit nichtmakroskopischen Abmessungen genügen. In diesem Fall ist außerordentliche Sorgfalt notwendig, um durch kluge Wahl der Monomere „selbstabstößende“ molekulare Filme zu erhalten, um eine unerwünschte Agglomeration zu verhindern. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit besteht darin, 2D-Polymeren während ihrer Herstellung aufzurollen oder zu falten, als eine – vielleicht etwas weit hergeholt – Strategie zum makromolekularen Engineering neuartiger Materialien.

## 6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Abschnitte 4.1 und 4.2 präsentieren den aktuellen Stand der Forschung zu 2D-Polymeren. Neben den wenigen mehrsträngigen Molekülen mit hohem Molekulargewicht (Abschnitt 4.1.3), die eine Zwischenposition einnehmen, findet man entweder vergleichsweise kleine organische Moleküle (einschließlich selbstorganisierter Netze und verwandter Strukturen) oder makroskopisch große, durch Vernetzung kovalent fixierte ultradünne Filme. Während die ersten strukturell definiert und oft vollständig charakterisiert sind, zeigen die anderen verschiedene Grade innerer Ordnung und sind oft nicht genau charakterisiert worden. Der Grad der inneren Ordnung reicht von gar keiner Ordnung bis zu einer möglichen Lageordnung der Monomere zumindest innerhalb von Domänen, was allerdings in keinem Fall wirklich bewiesen wurde.

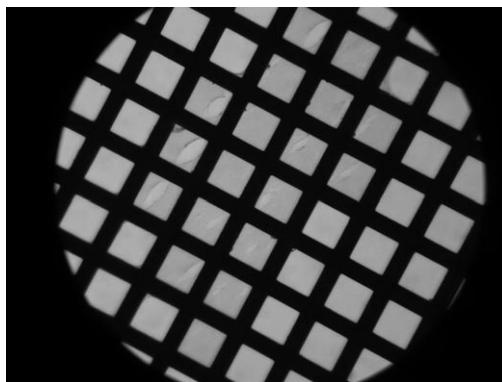
Die nächsten Schritte sind also klar: Entweder müssen die kleinen Moleküle weiter wachsen, oder die Ordnung der Filme muss zunehmen. In Abschnitt 5 wurde ein Versuch unternommen, entsprechende, zielführende Konzepte zu entwickeln, einschließlich konkreter Vorschläge zum Monomerdesign. Für den ersten Fall wurde betont, dass die Größenbeschränkung am besten durch Polymerisation anstelle eines schrittweisen Verfahrens zu überwinden ist. Für den zweiten Fall wurde das Erzielen (und der Nachweis) einer Lagefernordnung der Monomere als zwingend, aber noch nicht ausreichend beschrieben. Zudem muss das gesamte Netz, das die Monomere verbindet, periodisch gemacht werden. Dies muss bereits während des Wachstums geschehen und nicht durch eine Behandlung nach der Synthese. Zu berücksichtigen sind auch die Löslichkeit, die Möglichkeit einer tiefgehenden Strukturanalyse, die Einführung einer Komponente zur Kompensation der Schrumpfung sowie die Notwendigkeit einer größtmöglichen geordneten Domäne vor der Polymerisation.

Ist all dies zu viel verlangt? Oder gibt es tatsächlich einen Weg zur Synthese eines Monomers wie in Abbildung 42 (Abschnitt 5) und zur Ausführung einer auf Polymerisation basierenden Dimerisierung von z.B. Anthracen, um schließlich ein wirkliches 2D-Polymer zu erhalten? Gegenwärtig kann niemand diese Frage beantworten – man kann jedoch feststellen, dass das M4-Monomer **65** (Abbildung 42, mit Typ A verwandt, aber flexibler)<sup>[191]</sup> und andere Monomere<sup>[192]</sup> reversibel komprimierbare Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche bilden, deren Aussehen bei einer photochemischen Behandlung im komprimierten Zustand im Mikrometermaßstab homogen bleibt (Abbildung 45). Beim Kratzen der bestrahlten Filme mit einer Nadel entstehen nichtverheilende „Wunden“, und die Filme können auf TEM-



**Abbildung 45.** BAM-Aufnahmen einer nicht bestrahlten (oben links) und einer UV-bestrahlten Monoschicht des Monomers **65** [ $R = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ ] an der Luft-Wasser-Grenzschicht (oben rechts). Die Bestrahlung verursacht keine durch BAM sichtbaren morphologische Veränderungen oder Rissbildungen. Unten links und rechts: BAM-Aufnahmen von UV-bestrahlten Monoschichten von **65** nach dem Kratzen mit einer Nadel. Die „Wunden“ bleiben unverändert, auch wenn der Film dekomprimiert wird. Die Größe der Aufnahmen beträgt  $430 \times 498 \mu\text{m}^2$ . Wiedergabe aus Lit. [191].

Raster mit Löchern von  $45 \times 45 \mu\text{m}^2$  überführt und mit herkömmlicher Interferenzkontrast-Lichtmikroskopie abgebildet werden. Viele der Löcher des Rasters werden rissfrei überspannt, während bei manchen makroskopische Löcher im Film erkennbar sind (Abbildung 46). Beide Beobachtun-



**Abbildung 46.** Lichtmikroskopische Aufnahmen von UV-behandelten Monoschichten von 65, die auf ein Cu-Raster mit  $45 \times 45 = 2025 \mu\text{m}^2$  großen Löchern überführt worden sind. Viele der Löcher werden von nicht gerissenen Filmen überspannt. Wiedergabe aus Lit. [191].

gen sind klare Nachweise einer kovalenten Verknüpfung im gesamten „2D-Polymer“. Ohne Bestrahlung heilen die Kratzer sofort aus, und die Löcher werden nicht bedeckt. Es wurde gezeigt, dass die Dicke des Films mit der aus einem Strukturmodell abgeschätzten Höhe eines Monomers übereinstimmt. Es ist also ein mechanisch stabiler, eine Monomereinheit dünner, kovalent verknüpfter Film hergestellt worden.<sup>[10, 19, 152bc, 193]</sup>

Ist dies nun ein 2D-Polymer? Nicht unbedingt. So lange kein eindeutiger Beweis der Fernordnung auf molekularer Ebene vorliegt, kann lediglich festgestellt werden, dass etwa  $10^8$ – $10^9$  miteinander verknüpfte Moleküle über einem Loch angeordnet worden sind, und zwar in einer Form, die mechanisch ausreichend stabil ist, um den Trocknungsvorgang zu überdauern und wenigstens mehrere Wochen in dieser Lage zu verharren. Die Analyse des Films im molekularen Maßstab wird weitergeführt, es ist jedoch nicht zu erwarten, dass der Film die Erfordernisse eines 2D-Polymers erfüllt; seine Monomerstruktur steht in mehr als einer Hinsicht mit der Analyse in Abschnitt 5 in Konflikt. Der Umstand, dass die Filme so leicht und in bemerkenswert kurzer Zeit hergestellt werden konnten, gab jedoch Anlass zu einem umfangreichen Syntheseprogramm. Derzeit werden andere Monomere synthetisiert, z.B. solche vom Typ B (Abbildung 42), die den beschriebenen Anforderungen besser gerecht werden.<sup>[164, 192b]</sup> Auf der Grundlage der Erkenntnisse aus den Abschnitten 4.1 und 4.2 glauben die Autoren, dass nun die Zeit reif für das Design von Molekülen und für organische Syntheseverfahren ist, die – mit etwas Glück – echte 2D-Polymere liefern können, deren Eigenschaften und Anwendungen für uns noch Neuland sind.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (200020-117572 und 200021-111739) sowie durch die ETH-

Förderung TH-05 07-1 unterstützt, auf die mit Dank hingewiesen wird. J.v.H. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium (HE5531/1-1). Die Autoren danken mehreren Personen, die auf die eine oder andere Weise zu diesem Aufsatz beigetragen haben und mit denen zu sprechen eine Freude war: F. Diederich (ETH Zürich), M. C. Drain (SUNY), H. C. Öttinger (ETH Zürich), J. P. Rabe (HU Berlin), H. Ringsdorf (U Mainz), M. Schmittel (U Siegen), U. B. Sleytr (U Wien), P. Smith (ETH Zürich), N. Spencer (ETH Zürich), U. W. Suter (ETH Zürich), T. J. Wigglesworth (ETH Zürich) und V. Vogel (ETH Zürich). Besonderer Dank geht an G. Wegner (MPI-P Mainz).

Eingegangen am 21. April 2008  
Online veröffentlicht am 7. Januar 2009

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669; b) E. J. Duplock, M. Sheffler, P. J. D. Lindan, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 225502; c) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khokevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451–10453; d) Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, *438*, 201–204; e) Y. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amori, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 176803.
- [2] Als kurze Übersicht: a) M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191; c) A. K. Geim, A. H. MacDonald, *Phys. Today* **2007**, *60*, 35–41.
- [3] a) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60–63; b) J. van den Brink, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 199–201.
- [4] Beispielsweise MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, BN, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>. Siehe auch Lit. [1c].
- [5] Bisher ist keine rationale chemische Synthese von Graphen bekannt. Der vermutlich einfachste Weg zur Herstellung von Graphen ist das mechanische Abschälen von Graphit. Dieses Verfahren ist jedoch für eine Herstellung in größerem Maßstab ungeeignet: a) A. K. Geim, P. Kim, *Sci. Am.* **2008**, April, 90–97 und Lit. [1–3]. Ansätze zur Lösung dieses Problems: b) O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, S. Bandow, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16387–16395; c) Y. Li, S. Xie, W. Zhou, D. Tang, X. P. Zou, Z. Liu, G. Wang, *Carbon* **2001**, *39*, 626–628; d) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **2006**, *312*, 1191–1196; e) P. R. Soman, S. P. Soman, M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *430*, 56–59; f) K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1517–1523; g) P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406–411. Eine substratfreie Synthese von Graphen in der Gasphase: h) A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2012–2016. Die chemische Umsetzung von Graphit zu Graphitoxid ist eingehend untersucht worden: i) B. C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1855**, *45*, 351; j) B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259; k) W. Hummers, R. E. Offerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339; l) H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Z. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 119–127; m) H. P. Boehm, W. Z. Scholtz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *335*, 74–79. Die Oxidation verläuft in Gegenwart starker Oxidationsmittel [n] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481–1487; o) H. P. Boehm, W. Scholz,

*Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 691, 1–4] und wird von einer Änderung der Hybridisierung der oxidierten Kohlenstoffatome von  $sp^2$  zu  $sp^3$  begleitet, sodass der Abstand zwischen den Schichten zunimmt: p) R. J. Beckett, R. C. Croft, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 929–935; q) H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 742–751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 669–677; r) C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. de D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martin-Aranda, *Carbon* **1995**, 33, 1585–1592; s) H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 53–56; t) A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 4477–4482; u) T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékany, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2740–2749. Eine zusätzliche Wärmebehandlung [v) H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535–8539; w) M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4396–4404], Ultraschallbehandlung [x) S. Niyogi, E. Belyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7720–7721; y) S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 155–158; z) D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 101–105] oder chemische Behandlung [aa) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, 442, 282–286; ab) S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2006**, 44, 3342–3347] ermöglicht das Abschälen der Schichten als Graphenoxid. Die erhaltenen Graphenoxid-Einzelfilme können anschließend zu Graphen rückreduziert [ac) S. Gilje, S. Hans, M. Wang, K. L. Kang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3394–3398; ad) C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3499–3503; ae) S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhanns, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, 45, 1558–1565; af) S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1888–1892; ag) Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856–5857; ah) I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, 8, 4283–4287] oder als Vorstufen zum Entwerfen einer Vielfalt anderer Graphendervative verwendet werden, da sie funktionelle Gruppen wie Epoxy-, Hydroxy- und Carboxygruppen für eine weitere chemische Modifizierung enthalten: ai) S. Niyogi, E. Belyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7720–7721; aj) Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1679–1682; ak) J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16201–16206; al) S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6592–6594. Dieser Ansatz ergibt jedoch einen zufälligen Verlauf und führt weder zu einem definierten Grad der Funktionalisierung noch zu einem geometrisch kontrollierten Muster. Außerdem führt er zu „Defekten“, die Unterbrechungen des ursprünglich honigwabenartigen  $sp^2$ -Kohlenstoffnetzwerks von Graphen verursachen: am) R. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 10–11; J. Zhu, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 528–529; an) V. A. Coleman, R. Knut, O. Karis, H. Grennberg, U. Jansson, R. Quinlan, B. C. Holloway, B. Sanyal, O. Eriksson, *J. Phys. D* **2008**, 41, 062001; ao) X. Wang, S. M. Tabakman, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8152–8153; ap) J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl,

- Nano Lett.* **2008**, 8, 3582–3586; aq) D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *Nano Lett.* **2008**, 8, 4373–4379. Studien zur Abschälerung von Graphit über Interkalation: ar) U. Hofmann, W. Rüdorff, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 1017–1021; as) S. F. Makay, *J. Appl. Phys.* **1964**, 35, 1992–1993; at) K. E. Carr, *Carbon* **1970**, 8, 155–166; au) F. Beguin, R. Setton, A. Hamwi, R. Touzain, *Mater. Sci. Eng.* **1979**, 40, 167–173; av) M. Inagaki, K. Muramatsu, Y. Maeda, K. Maekawa, *Synth. Met.* **1983**, 8, 335–342; aw) D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **1987**, 22, 4190–4198; ax) D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 1475–1489; ay) G. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, *Carbon* **2003**, 41, 619–621; az) L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 974–978; ba) C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthoux, A. Pénicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15802–15804.
- [6] a) R. S. Atkinson, *Stereoselective Synthesis*, Wiley, New York, **1995**; b) E. M. Carreira, L. Kvaerno, *Classics in Stereoselective Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [7] a) *Design of Drugs: Basic Principles and Applications* (Hrsg.: J. H. Poupaert), Marcel Dekker, New York, **2002**; b) *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action* (Hrsg.: R. Silverman), Academic Press, Burlington, **2004**.
- [8] a) D. T. Allen, D. R. Shonnard, *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*, Prentice Hall PTR, **2001**; b) G. Korevaar, *Sustainable Chemical Processes and Products: New Design Methodology and Design Tools*, Eburon, Delft, **2004**.
- [9] *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis Materials Properties, Applications* (Hrsg.: K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [10] Dass dies grundsätzlich möglich ist, wurde für polymerisierte Diacetylen-Monoschichten demonstriert, deren rotorange Farbe mit bloßem Auge sichtbar ist: D. Day, H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1978**, 16, 205–210.
- [11] Aufrollen von Graphenschichten bei Abschälversuchen: a) H. Shioyama, *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 499–500; b) L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner, *Science* **2003**, 299, 1361; c) S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2403–2405. Ähnliche Arbeiten mit  $WS_2$ -Filmen: d) J.-W. Seo, Y.-W. Jun, S.-W. Park, H. Nah, T. Moon, B. Park, J.-G. Kim, Y. J. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8984–8987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8828–8831.
- [12] G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232–1237.
- [13] Biomedizinische Anwendungen sowie Anwendungen beim Gewebe-Engineering: Z. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3203–3224.
- [14] Dieses Problem hängt selbstverständlich von dem Verfahren ab, mit dem die Verbindungen auf die Oberfläche aufgebracht werden. Unter Hochvakuumbedingungen kann die Soft-Landing-Massenspektrometrie günstig sein, um die durch den Aufprall verursachte Schädigung zu verringern. Zum Soft-Landing siehe beispielsweise: a) V. Franchetti, B. H. Solka, W. E. Baitinger, J. W. Amy, R. G. Crooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1977**, 23, 29–55; b) H. J. Räder, A. Rouhanipoor, A. M. Talarico, P. Samori, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 276–280.
- [15] a) E. Barrena, C. Ocal, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9797–9802; b) E. Barrena, E. Palacios-Lidon, C. Munuera, X. Torrelles, S. Ferrer, U. Jonas, M. Salmeron, C. Ocal, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 385–395; c) S. M. Morgenthaler, S. Lee, N. S. Spencer, *Langmuir* **2006**, 22, 2706–2711.
- [16] Als alternative Kandidaten für solche Zwecke sind 2D-Koordinationsnetzwerke aus Metallatomen als „Konnektoren“ und organischen Bausteinen als „Stäben“ diskutiert worden. Die Idee wäre, die „freie Koordinationsstelle“ des Metallatoms

- zum Anfügen von Einheiten zu verwenden, die dann von der Oberfläche in die dritte Dimension ragen. Dies wäre ein erster Schritt zum Herstellen eines 3D-Materials aus einem 2D-Gerüst. Der Gedanke basiert auf der Annahme, dass die Metallkonnektoren mit den Metallzentren in einkernigen, beispielsweise oktaedrischen, Metallkomplexen verglichen werden können, bei denen leere Koordinationsstellen tatsächlich zum Andocken neuer Liganden an das Metallatom im Zentrum verwendet werden können. Gegenwärtig scheint diese Ansicht aber nicht begründet zu sein.
- [17] Siehe beispielsweise: T. W. Ebbesen, H. Hiura, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 582–586.
- [18] Frühe Überlegungen zur Verwendung von Langmuir-Blodgett(LB)-Filmen als Filter für die Molekültrennung: K. A. Blodgett, *Film Structure and Method of Preparation*, U.S. Patent 2,220,860, **1940**.
- [19] H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 64, 1–62.
- [20] Siehe beispielsweise: G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, 216, 105–116.
- [21] a) M. D. Conner, S. L. Regen, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 872–874; b) D. H. McCullough III, S. L. Regen, *Chem. Commun.* **2004**, 2787–2791.
- [22] R. Matmour, T. J. Joncheray, Y. Gnanou, R. S. Duran, *Langmuir* **2007**, 23, 649–658.
- [23] Ein 40 nm dicker, für solche Zwecke verwendeter Film: W. A. Goedel, R. Heger, *Langmuir* **1998**, 14, 3470–3474. Dünnerne, über Löcher gespannte Filme werden im vorliegenden Aufsatz in den Abschnitten 4.2.3 und 6 behandelt.
- [24] Zu diesem Verfahren siehe: a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**; b) I. Kuzmenko, H. Rapaport, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1659–1696.
- [25] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, *Trans. AIME* **1947**, 171, 130–142.
- [26] Es ist zu beachten, dass bei der Anwendung des Langmuir-Verfahrens sowohl die Blocklängen in *x*-Richtung als auch die Ausdehnung des 2D-Polymers in *y*-Richtung makroskopische Abmessungen aufweisen. Solche Blockcopolymere sind also nicht nur gewöhnliche lineare Blockcopolymere mit in *y*-Richtung beinahe unbeschränkt ausgedehnten Blöcken.
- [27] a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, F. Porta, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 331–336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 317–322; b) A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 131–143; c) M. J. Hardie, *Struct. Bonding* **2004**, 111, 139–174; d) D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1267–1285.
- [28] a) H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, H. Krebs, Stuttgart, **1968**; b) G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino, *Crystallography of Modular Materials, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, Number 15*, Oxford University Press, Oxford, **2004**. Die Abschätzung einiger anorganischer Kristalle mit Schichtstruktur wurde umfassend studiert: c) U. Hofmann, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 736–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 681–692; d) R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1968**; e) G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 107, 256–263; f) M. M. J. Treacy, S. B. Rice, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 279–286; g) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8329–8335; h) R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2179–2184; i) R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2513–2516; j) R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5257–5263; k) S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14038–14039; l) K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15938–15943; m) A. Mühlbach, P. Nesvadba, F. Rime, L. Bugnon, *Chimia* **2008**, 62, 799–804.
- [29] Einige Arbeiten von Yaghi et al. zu porösen, kristallinen organischen Gerüsten: a) A. P. Côte, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166–1170; b) R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5296–5301; c) A. P. Côte, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12914–12915. Es wäre interessant zu untersuchen, ob das spontane Zusammenlagern von Schichten zu makroskopischen 3D-Objekten verhindert werden kann. Siehe in diesem Zusammenhang einen aktuellen Bericht zum Versuch, eine einzelne Schicht dieses organischen Gerüsts auf einer festen Oberfläche herzustellen: d) N. A. A. Zwanneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678–6679.
- [30] a) B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10288–10300; b) F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4579–4583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4467–4471; c) F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2773–2776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2717–2720.
- [31] Theoretische Behandlung: a) A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841–842; b) E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, 26, 508–512; c) D. T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, P. G. Ramussen, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4197–4203.
- [32] a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418–2421; b) J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, 424, 1029–1031; c) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, 437, 671–679; d) „Two-dimensional Nanotemplates as Surface Cues for the Controlled Assembly of Organic Molecules“: F. Ciciora, C. Santato, F. Rosei, *Top. Curr. Chem.* **2009**, DOI: 10.1007/128\_2008\_2.
- [33] Siehe beispielsweise: a) M. Sano, D. Y. Sasaki, T. Kunitake, *Science* **1992**, 258, 441–443; b) D. L. Keeling, N. S. Oxtoby, C. Wilson, M. J. Humphry, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nano Lett.* **2003**, 3, 9–12; c) M. Stöhr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7560–7564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7394–7398; d) R. Davis, R. Berger, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3878–3881.
- [34] R. van Hameren, P. Schön, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christiansen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Science* **2006**, 314, 1433–1436.
- [35] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, 413, 619–621.
- [36] a) J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, 253, 424–427; b) V. Stepanenko, F. Würthner, *Small* **2008**, 4, 2158–2161.
- [37] a) J. V. Barth, J. Weckesser, N. Lin, A. Dimitriev, K. Kern, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 645–652; b) Y. Wang, M. Lingenfelder, T. Classen, G. Costantini, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15742–15743; c) A. Langner, S. L. Tait, N. Lin, R. Chandrasekar, M. Ruben, K. Kern, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8967–8970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8835–8838.
- [38] Siehe beispielsweise: a) K. Tahara, S. Furakawa, H. Uji-I, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16613–16625; b) H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stohr, T. A. Jung, D. Bonifazi, C. Fuyong, F. Diederich, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 275–279; c) S. Furukawa, K. Tahara, F. S. De Schryver, M.

- Van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2889–2892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2831–2834.
- [39] a) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158; b) D. F. O'Brien, B. Armitage, A. Benedicto, D. E. Bennett, H. G. Lamparski, Y.-S. Lee, W. Srisiri, T. M. Sisson, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 861–868.
- [40] a) J. Tobochnik, I. Webman, J. L. Lebowitz, M. H. Kalos, *Macromolecules* **1982**, *15*, 549–553; b) A. Yethiraj, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5854–5862.
- [41] a) V. R. Sastri, R. Schulman, D. C. Roberts, *Macromolecules* **1982**, *15*, 939–947; b) T. Vogel, K. Blatter, A. D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 427–430; c) B. L. Schürmann, V. Enkelmann, M. Löffler, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 107–110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 123–125; d) S. W. Thomas, T. M. Long, B. D. Pate, S. R. Kline, E. L. Thomas, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17976–17977.
- [42] a) G. Riou, E. Delain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1969**, *62*, 210–217; b) T. A. Shapiro, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 7809–7813; c) J. H. Chen, C. A. Rauch, J. H. White, P. T. Englund, N. R. Cozzarelli, *Cell* **1995**, *80*, 61–69; d) B. Y. Liu, Y. N. Liu, S. A. Motyka, E. E. C. Agbo, P. T. Englund, *Trends Parasitol.* **2005**, *21*, 363–369.
- [43] W. R. Wikoff, L. Liljas, R. L. Duda, H. Tsuruta, R. W. Hendrix, J. E. Johnson, *Science* **2000**, *289*, 2129–2133.
- [44] a) Y. He, Y. Tian, A. E. Ribbe, C. D. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15978–15979; b) C. Zhang, Y. He, Y. Chen, A. E. Ribbe, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14134–14135, zit. Lit.
- [45] a) N. C. Seeman, *Nature* **2003**, *421*, 427–431; b) B. Samori, G. Zuccheri, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1190–1206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1166–1181; c) U. Feldkamp, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1888–1910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1856–1876.
- [46] a) S. Edmondson, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1327–1331; b) J. E. Comrie, W. T. S. Huck, *Langmuir* **2007**, *23*, 1569–1576.
- [47] N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides *Science* **1997**, *276*, 233–235.
- [48] Ein Beispiel ist die Einführung seitlicher Substituenten, die dann z. B. durch Ringschlussmetathese vernetzt werden können.
- [49] Diese Differenzierung ist notwendig, da beispielsweise Olefine meist als nur eine funktionelle Gruppe angesehen werden, obwohl z. B. die beiden olefinischen funktionellen Gruppen von Divinylbenzol bei Vernetzungsvorgängen als vier Bindungsstellen wirken.
- [50] Ein verwandtes, hyperverzweigtes Polymer: Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592–4593.
- [51] Folgende Literaturstellen sind nicht auf 2D-Polymeren beschränkt und können auch andere Kohlenstoffallotrope behandeln: a) A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu, *Rev. Roum. Chim.* **1968**, *13*, 231–247; b) R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertész, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4831–4832; c) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertész, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699; d) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, A. T. Balaban, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6742–6748; e) A. T. Balaban, *Comput. Math. Appl.* **1989**, *17*, 397–416; f) R. L. Johnston, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 810–819.
- [52] Vorhersagen der Eigenschaften bestimmter All-Kohlenstoff-Netzwerke: a) N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 11009–11014; b) N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 11146–11151; c) N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 245408–245414.
- [53] Theoretische Untersuchungen von Graphin-Unterstrukturen: K. Tahara, T. Yoshimura, M. Sonoda, Y. Tobe, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1437–1442.
- [54] Übersichten, die sich zumindest in Teilen mit All-Kohlenstoff-Netzwerken befassen: a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207; c) E. L. Spitler, C. A. Johnson II, M. M. Haley, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5344–5386.
- [55] J. A. Anthony, C. Bourdon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794–798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763–766.
- [56] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268–269.
- [57] J. D. Tovar, N. Jux, T. Jarrosson, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3432–3433.
- [58] 3: J. A. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406–409.
- [59] 4: A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 468–471.
- [60] 5 und 6: J. A. Marsden, M. H. Haley, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213–10226.
- [61] 7: a) C. Eickmeier, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2194–2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2103–2108; b) A. J. Matzger, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.* **1999**, 1871–1872.
- [62] 8 und 9: a) J. M. Kehoe, J. M. Kiley, J. J. English, C. A. Johnson, R. C. Petersen, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 969–972; b) O. S. Miljanic, K. P. C. Vollhardt, D. G. Whittener, *Synlett* **2003**, 29–34; c) M. Iyoda, S. Sirinintasak, Y. Nishiyama, A. Vorasingha, F. Sultana, K. Nakao, Y. Kuwatani, H. Matsuyama, M. Yoshida, Y. Miyake, *Synthesis* **2004**, 1527–1531.
- [63] 10: T. Yoshimura, A. Inaba, M. Sonoda, K. Tahar, Y. Tobe, R. V. Williams, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2933–2936.
- [64] 11: D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Höger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6926–6930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802–6806.
- [65] Ein noch größeres perethinyliertes Dehydroannulen: M. Kivala, F. Mitzel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 479–489.
- [66] Siehe beispielsweise: M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, 1771–1782.
- [67] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424–1429.
- [68] Siehe beispielsweise: a) F. Jaeckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 188303; b) T. Boehme, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7349–7357.
- [69] H. J. Räder, A. Rouhanipour, A. M. Talarico, V. Palermo, P. Samori, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276–279.
- [70] J. A. Marsden, M. H. Haley, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213–10226.
- [71] a) A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803–1808; b) M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10257–10265.
- [72] a) C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2478–2481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2344–2347; b) T. N. Milic, N. Chi, D. G. Yablon, G. W. Flynn, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2221–2223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2117–2119. Verwandte Untersuchungen: c) M. Schmittel, V. Kalsani, D. Fenske, A. Wiegrefe, *Chem. Commun.* **2004**, 490–491; d) C. M. Drain, I. Goldberg, I. Sylvain, A. Falber, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 55–

- 88; e) M. Schmittel, V. Kalsani, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 245, 1–53; f) K. F. Cheng, N. A. Thai, L. C. Taegue, K. Grohmann, C. M. Drain, *Chem. Commun.* **2005**, 4678–4680.
- [73] M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10257–10265.
- [74] Verwandte Fälle dynamischer Konstitutionsvielfalt: a) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4510–4517; b) P. N. W. Baxter, R. G. Khouri, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4140–4148; c) A. Marquis, J.-P. Kintzinger, R. Graff, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2884–2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2760–2764; d) S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14510–14511.
- [75] a) M. Schmittel, A. Ganz, *Chem. Commun.* **1997**, 999–1000; b) M. Schmittel, U. Lüning, M. Meder, A. Ganz, C. Michel, M. Herderich, *Heterocycl. Commun.* **1997**, 3, 493–498; c) M. Schmittel, A. Ganz, D. Fenske, M. Herderich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 353–359; d) M. Schmittel, V. Kalsani, D. Fenske, A. Wiegrefe, *Chem. Commun.* **2004**, 490–491.
- [76] Übersichten über metallosupramolekulare Chemie: a) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264; b) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417–425; c) R. V. Slone, K. D. Beckstein, S. Belanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 221–243; d) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53–61; e) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853–908; f) M. H. Keefe, K. D. Beckstein, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 201–228; g) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 972–983; h) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662; i) F. Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 133–146; j) R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 43, 4981–4995; k) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369–378; l) V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1740–1744.
- [77] M. C. Drain (SUNY), persönliche Mitteilung.
- [78] M. C. Drain (SUNY) und M. Schmittel (Universität Siegen), persönliche Mitteilung.
- [79] Wenn die Liganden immer länger werden, müssen sie ab einem gewissen Punkt durch Polymerisation hergestellt werden. Solche Ansätze führen notwendigerweise zu Produkten mit uneinheitlicher Kettenlänge, was hier ein weiteres Problem aufwerfen würde.
- [80] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**.
- [81] L. Blanco, H. E. Helson, M. Hirthammer, H. Mestdagh, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1276–1277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1246–1247.
- [82] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569–1571.
- [83] B. Schlicke, A. D. Schlüter, P. Hauser, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2091–2093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1996–1998.
- [84] M. E. Gallagher, J. E. Anthony, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7533–7536.
- [85] C. S. Hartley, E. L. Elliott, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4512–4513.
- [86] P. N. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11538–11545.
- [87] Ähnliche Strukturen: a) T. E. O. Screen, J. R. G. Thorne, R. G. Denning, D. G. Bucknall, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9712–9713; b) M. Drobizhev, Y. Stepanenko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12432–12433.
- [88] C. S. Hartley, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11682–11683.
- [89] C<sub>60</sub>-abgeleitete doppelsträngige, lineare [2+2]-Cycloadditions-oligomere: D. Sun, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2000**, 2391–2392.
- [90] a) A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2649–2652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2549–2552; b) A. Tsuda, A. Osuka, *Science* **2001**, 293, 79–82.
- [91] J. Wu, L. Gherghei, M. D. Watson, J. Li, Z. Wang, C. D. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, 36, 7082–7089.
- [92] Aktuelle, verwandte Arbeiten: a) X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216–4217; b) H. Qian, F. Negri, C. Wang, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP.
- [93] Hier werden nur solche mit planarer Struktur betrachtet.
- [94] Für weitere Beispiele sei auf folgende Literaturstellen verwiesen: a) L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 649–659; b) A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 282–291; c) C.-S. Wang, *Trends Polym. Sci.* **1993**, 1, 199–205; d) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747–1785; e) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1676–1702.
- [95] a) E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67, 2172–2177; b) M. Y. Han, B. Ozylmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805; c) A. P. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Belyarova, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7565–7569; d) X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229–1232.
- [96] a) Y. Kubo, Y. Kitada, R. Wakabayashi, T. Kishida, M. Ayabe, K. Kaneko, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1578–1583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1548–1553; b) R. Wakabayashi, Y. Kubo, K. Kaneko, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8744–8745.
- [97] a) G. Gee, E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, 153, 116–128; b) G. Gee, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, 153, 129–141; c) G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 187–195; d) G. Gee, *J. Chem. Soc.* **1937**, 772–778.
- [98] Eine kinetische Untersuchung einer Wasserstoffperoxid-katalysierten Polymerisation von Butadien an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde auch von Gee et al. beschrieben, wobei jedoch keine Bildung eines 2D-Netzwerks diskutiert wurde: G. Gee, C. B. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 1298–1311.
- [99] S. Bresler, M. Judin, D. Talmud, *Acta Phys.-Chim. URSS* **1941**, XIV, 71–84.
- [100] Wegen der Empfindlichkeit mancher Aminale gibt es Zweifel daran, ob eine kovalente Vernetzung tatsächlich auf dem vorgeschlagenen Weg stattgefunden hat.
- [101] a) A. Baniel, M. Frankel, I. Friedrich, A. Katchalsky, *J. Org. Chem.* **1948**, 13, 791–795; b) G. Scheibe, H. Schuller, *Z. Elektrochem.* **1955**, 59, 861–862.
- [102] Übersicht: A. Blumstein, *Adv. Macromol. Chem.* **1970**, 2, 123–146.
- [103] A. Blumstein, J. Herz, V. Sinn, C. Sadron, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1958**, 246, 1856–1858.
- [104] 1 Gramm Ton hat eine Oberfläche von etwa 780 m<sup>2</sup>, 1 mg PMMA hat als adsorbierte monomolekulare Schicht eine geschätzte Fläche von wenigstens 3.5 m<sup>2</sup>. 1 Gramm Ton sollte also 220 mg PMMA ergeben; siehe Lit. [107c].
- [105] Es mag von historischem Interesse sein, dass es noch eine zweite Vorhersage gibt, „flexible, polymere Film moleküle“ würden sich in verschiedenen Eigenschaften wie Lichtstreuung, Virialkoeffizienten, Aggregation, Dampfdruck, Viskosität, Molekulargewichtsverteilung, Verteilung der Molekülkonfigurationen, Phasengleichgewicht, polyelektrolytischem Verhalten, Kristallisation, Sedimentationsgeschwindigkeit und Doppelbrechung des Flusses von ihren linearen Homologen unterscheiden: T. L. Hill, *J. Polym. Sci.* **1961**, 54, 58–59. Diese

- Vorhersage nimmt jedoch nur einen Absatz in der entsprechenden Veröffentlichung ein, hat keinen experimentellen Abschnitt und enthält keine konkreten Vorschläge.
- [106] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, **1991**, S. 245.
- [107] a) A. Blumstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 899–905; b) A. Blumstein, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 906–914; c) A. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 2653–2664; d) A. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 2665–2672; e) A. Blumstein, H. E. Ries, Jr., *J. Polym. Sci. Part B* **1965**, 3, 927–931; f) A. Blumstein, F. W. Billmeyer, Jr., *J. Polym. Sci. Part A-2* **1966**, 4, 465–474; g) A. Blumstein, R. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part B* **1967**, 5, 691–696.
- [108] Es gibt auch eine verwandte Arbeit über Acrylnitril-Monoschichten in Tonen: O. L. Glavati, L. S. Polak, *Neftekhimiya* **1964**, 4, 77–81.
- [109] A. Blumstein, R. Blumstein, T. H. Vanderspurt, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 236–247.
- [110] N. Beredjick, W. J. Burlant, *J. Polym. Sci. Part A-1* **1970**, 8, 2807–2818.
- [111] a) A. Dubault, M. Veyssié, L. Liebert, L. Strzelecki, *Nat. Phys. Sci.* **1973**, 245, 94–95; b) A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssié, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2254–2259.
- [112] C. Rosilio, A. Ruaudel-Teixier, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13, 2459–2471.
- [113] W. N. Emmerling, B. Pfannemüller, *Colloid Polym. Sci.* **1983**, 261, 677–687.
- [114] L. J. Kloepner, R. S. Duran, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8108–8108.
- [115] a) M. Bredimas, M. Veyssié, L. Strzelecki, L. Liebert, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, 255, 975–979; b) M. Bredimas, C. Sauterey, C. Taupin, M. Veyssié, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 65, 307–314; c) M. Bredimas, C. Sauterey, C. Taupin, M. Veyssié, *Colloid Polym. Sci.* **1978**, 256, 459–464; d) M. Bredimas, M. Veyssié, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1983**, 12, 165–174; e) K. Miyano, M. Veyssié, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 1318–1320; f) H. Rehage, E. Schnabel, M. Veyssié, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 2395–2408.
- [116] Übersicht: H. Rehage, M. Veyssié, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 497–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 439–448.
- [117] a) M. A. Markowitz, R. Bielski, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7545–7546; b) M. A. Markowitz, V. Janout, D. G. Castner, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8192–8200; c) M. Conner, V. Janout, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1178–1180; d) L. Zhang, R. A. Hendel, P. G. Cozzi, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1621–1622; e) X. Yan, J. T. Hsu, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11944–11947; f) X. Yan, V. Janout, J. T. Hsu, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10962–10963. Übersicht: Lit. [21a].
- [118] a) X. Yan, V. Janout, J. T. Hsu, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8094–8095; b) J. Li, V. Janout, S. L. Regen, *Langmuir* **2004**, 20, 2048–2049; c) J. W. Li, V. Janout, D. H. McCullough, J. T. Hsu, Q. Truong, E. Wilusz, S. L. Regen, *Langmuir* **2004**, 20, 8214–8219; d) J. W. Li, V. Janout, S. L. Regen, *Langmuir* **2005**, 21, 1676–1678; e) J. W. Li, V. Janout, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 682–683; f) J. W. Li, V. Janout, S. L. Regen, *Langmuir* **2006**, 22, 11224–11229; g) J. W. Li, V. Janout, S. L. Regen, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5065–5069. Übersicht: Lit. [21b]; h) Y. Wang, E. Stedronska, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16510–16511.
- [119] G. Sui, M. Micic, Q. Huo, R. M. Leblanc, *Colloids Surf. A* **2000**, 171, 185–197.
- [120] J. Michl, T. F. Magnera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4788–4792.
- [121] a) T. F. Magnera, L. M. Peslherbe, E. Körblová, J. Michl, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 83–89; b) T. F. Magnera, J. Pecka, J. Vacek, J. Michl in *Nanostructured Materials: Clusters, Composites, and Thin Films, ACS Symposium Series 697* (Hrsg.: M. Moskovits, V. Shalaev), American Chemical Society, Washington, **1997**, S. 213–220.
- [122] L. Pospisil, N. Varaksa, T. F. Magnera, T. Brotin, J. Michl, *Langmuir* **2007**, 23, 930–935.
- [123] B. Ma, A. M. Milton, Y.-P. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 854–860.
- [124] a) M. Kunitake et al., „*Two-dimensional polymer thin film of fullerenes and method for manufacturing the same*“, Kokai Tokkyo Koho, Japanische Patentschrift 321214, **2003**. Siehe auch: b) S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, M. Kunitake, C. Hirayama, *Langmuir* **2001**, 17, 5–7.
- [125] a) A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncon, I. J. Amster, *Science* **1993**, 259, 955–957; b) Y. Iwasa, R. M. Arima, T. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter, Jr., A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. L. Krajewski, G. A. Thomas, T. Yagi, *Science* **1994**, 264, 1570–1572.
- [126] A. Barraud, C. Rosilio, A. Ruaudel-Teixier, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.* **1978**, 179–182.
- [127] A. Laschewsky, H. Ringsdorf, *Macromolecules* **1988**, 21, 1936–1941.
- [128] G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1972**, 154, 34–48.
- [129] Monoschichten an der Luft-Wasser-Grenzfläche: a) D. Naegele, H. Ringsdorf, B. Tieke, G. Wegner, D. Day, J. B. Lando, *Chem. Ztg.* **1976**, 100, 426–427; b) D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, W. Siol, *Ber. Bunsen-Ges.* **1978**, 82, 878; c) D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. J. Chem.* **1979**, 18, 325–329.
- [130] Doppelschichten: a) H. H. Hub, B. Hupfer, H. Koch, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 962–964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 938–940; b) D. S. Johnston, S. Sanghera, M. Pons, D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* **1980**, 602, 57–69.
- [131] LB-Mehrfachschichten: a) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 805–806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 764–765; b) B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegele, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, J. B. Lando, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, 255, 521–531; c) B. Tieke, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1639–1642; d) B. Tieke, G. Lieser, G. Wegner, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1631–1644; e) B. Tieke, D. Bloor, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 2275–2278; f) J. P. Fouassier, B. Tieke, G. Wegner, G. Israel J. Chem. **1979**, 18, 227–232; g) G. Lieser, B. Tieke, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1980**, 68, 77–90; h) B. Tieke, V. Enkelmann, H. Kapp, G. Lieser, G. Wegner, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1981**, 15, 1045–1058.
- [132] Übersicht: B. Tieke, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 71, 79–151.
- [133] Andere entsprechende Versuche: a) B. Armitage, D. E. Bennett, H. G. Lamparski, D. F. O'Brien, *Adv. Polym. Sci.* **1996**, 126, 53–84; b) K. Morigaki, T. Baumgart, A. Offenhäuser, W. Knoll, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 184–186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 172–174.
- [134] T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3860–3861.
- [135] Übersicht: T. Kunitake, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 692–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 709–726.
- [136] a) S. Asakusa, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1989**, 2059–2062; b) S. Asakusa, H. Okada, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1749–1755; ein kürzlich beschriebenes Beispiel: c) L. T. Banner, D. C. Danila, K. Sharpe, M. Durkin, B. Clayton, B. Anderson, A. Richter, E. Pinkhassik, *Langmuir* **2008**, 24, 11464–11473.
- [137] a) K. Yao, Y. Imai, L. Y. Shi, E. Abe, Y. Adachi, K. Nishikubo, H. Taeyama, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1112–1113; b) F. T. Yu, K. Yao, L. Y. Shi, H. Z. Wang, Y. Fu, X. Q. You, *Chem. Mater.*

- 2007, 19, 335–337; c) K. Yao, X. You, L. Shi, W. Wan, F. Yu, J. Chen, *Langmuir* 2008, 24, 302–309.
- [138] Die vielen Amphiphile mit nur einer polymerisierbaren Einheit werden hier nicht diskutiert, da sie nur zu einer linearen Polymerisation führen können.
- [139] A. Kusumi, M. Singh, D. A. Tirrell, G. Oehme, A. Singh, N. K. P. Samuel, J. S. Hyde, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 2975–2980.
- [140] J. Stefely, M. A. Markowitz, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7463–7469.
- [141] H. Hub, B. Hupfer, H. Koch, H. Ringsdorf, *J. Macromol Sci. Part A* 1981, 15, 701–715.
- [142] A. Akimoto, K. Dorn, L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, *Angew. Chem.* 1981, 93, 108–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 90–91.
- [143] H. Ringsdorf, B. Schlarb, P. N. Tyminski, D. F. O'Brien, *Macromolecules* 1988, 21, 671–677.
- [144] S. Liu, T. M. Sisson, D. F. O'Brien, *Macromolecules* 2001, 34, 465–473.
- [145] L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, *Angew. Chem.* 1981, 93, 311–332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 305–325.
- [146] a) S. L. Regen, *Polym. News* 1984, 10, 68–73; b) S. L. Regen, *NATO ASI Ser. Ser. C* 1987, 215, 317–324.
- [147] a) J. H. Fendler, *Science* 1984, 223, 888–894; b) J. H. Fendler, P. Tundo, *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 3–8.
- [148] J. A. Hayward, D. Chapman, *Biomaterials* 1984, 5, 135–142.
- [149] M. Shimomura, *Prog. Polym. Sci.* 1993, 18, 295–339.
- [150] A. Mueller, D. F. O'Brien, *Chem. Rev.* 2002, 102, 727–757.
- [151] a) S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, L. S. Li, *Science* 1993, 259, 59–63; b) S. I. Stupp, S. Son, L. S. Li, H. C. Lin, M. Keser, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5212–5227.
- [152] a) F. Porteu, S. Palacin, A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, 46, 37–45; b) D. Lefevre, F. Porteu, P. Balog, M. Roulliat, G. Zalczer, S. Palacin, *Langmuir* 1993, 9, 150–161; c) S. Palacin, F. Porteu, A. Ruaudel-Teixier, *Thin Films* 1995, 20, 69–82.
- [153] a) D.-J. Qian, C. Nakamura, J. Miyake, *Langmuir* 2000, 16, 9615–9619; b) D.-J. Qian, C. Nakamura, J. Miyake, *Chem. Commun.* 2001, 2312–2313; c) H.-G. Liu, X.-S. Feng, L.-J. Zhang, J. Jiang, Y.-I. Lee, K.-W. Jang, D.-J. Qian, K.-Z. Yang, *Mater. Lett.* 2003, 57, 2156–2161; d) D. J. Qian, H.-T. Chen, B. Lin, X.-M. Xiang, T. Wakayama, C. Nakamura, J. Miyake, *Colloids Surf. A* 2006, 284, 180–186.
- [154] a) A. Küller, W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, A. Gölzhäuser, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 3776–3778; b) W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Völkel, A. Gölzhäuser, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2583–2587.
- [155] a) S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 2777–2780; b) S. W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 370, 431–436.
- [156] a) Y. Okawa, M. Aono, *Nature* 2001, 409, 683–684; b) M. A. Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 255501/1–4.
- [157] a) H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5596–5597; b) S. P. Sullivan, A. Schniederer, S. K. Mouguia, T. P. Beebe, *Langmuir* 2005, 21, 1322–1327.
- [158] a) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* 2000, 112, 860–880; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 864–883; b) A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 328–339; c) H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 325–384; d) A. D. Schlüter, *Top. Curr. Chem.* 2005, 245, 151–191.
- [159] a) J. Barner, F. Mallwitz, L. Shu, A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1976–1979; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1932–1935; b) R. Al-Hellani, J. Barner, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 6440–6446.
- [160] T. Takami, H. Ozaki, M. Kasuga, T. Tsuchiya, A. Ogawa, Y. Mazaki, D. Fukushima, M. Uda, M. Aono, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2909–2912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2755–2757.
- [161] A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gessquiere, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* 2003, 19, 6474–6482.
- [162] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 687–691.
- [163] M. I. Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* 2008, 1536–1538.
- [164] J. Sakamoto, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [165] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, 2004.
- [166] Siehe beispielsweise: T. Drobek, N. D. Spencer, M. Heuberger, *Macromolecules* 2005, 38, 5254–5259.
- [167] a) *Polymer Brushes: Syntheses, Characterization, Applications* (Hrsg.: R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. Caster, J. Rühe), Wiley-VCH, Weinheim, 2004; b) S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 14–22.
- [168] Hier sollten auch stark polare Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. So können aromatische Polyamide bei Raumtemperatur leicht in konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden.
- [169] a) Y. Kantor, M. Kardar, D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* 1986, 57, 791–794; b) D. R. Nelson, L. Peliti, *J. Phys.* 1987, 48, 1085–1092; c) Y. Kantor, D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 2774–2777; d) L. Radzhovskiy, P. Le Doussal, *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69, 1209–1212; e) D. R. Nelson, T. Piran, S. Weinberg, *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, World Scientific, Singapur, 2004.
- [170] Mechanische Eigenschaften von Flüssigmembranen: a) W. Helfrich, *Z. Naturforsch. C* 1973, 28, 693–703; b) W. Helfrich, *Z. Naturforsch. A* 1978, 33, 305–315; c) W. Helfrich, *J. Phys.* 1985, 46, 1263–1268.
- [171] Dieses Prinzip ist aus der linearen Polymerisation bekannt. Poly(tetrafluorethylen) und Polyethylen, die in sehr schnellen Prozessen erhalten werden, und unveränderte Formen haben eine Kristallinität von beinahe 100%.
- [172] Das Abheben eines Films von einem fluiden Medium, mit dem es in engem Kontakt steht (beispielsweise durch hydrophile Ketten), ist ein komplizierter Vorgang. Dabei ist nicht klar, ob die mechanische Stabilität eines kovalenten Films von einer Monomereinheit Dicke in allen Fällen ausreicht, um das Abheben von mikro- oder sogar millimetergroßen Stücken zuzulassen. Die entsprechenden Faktoren umfassen Biege- und Meniskuskräfte sowie Trocknungseffekte.
- [173] Selbstverständlich können auch Öl-Wasser- und Kohlenwasserstoff-Perfluorkohlenwasserstoff-Grenzflächen in Betracht gezogen werden.
- [174] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Løegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* 2008, 120, 4478–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4406–4410.
- [175] a) K. E. Plass, A. L. Grzesiak, A. J. Matzger, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 287–293; b) A. R. Tao, J. Huang, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1662–1673.
- [176] Es scheint unrealistisch, bei der Kompression an der Luft-Wasser-Grenzfläche eine Struktur mit so geringer Dichte zu erhalten. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung könnte durch Verwendung von Monomeren, die den nicht verwendeten Platz besetzen, oder durch Zugabe einer zweiten, inerten Komponente mit der richtigen Stöchiometrie zwecks Raumfüllung erhöht werden.
- [177] G. M. J. Schmidt in *Reactivity of the Photoexcited Molecule* (Hrsg.: D. Ginsburg), Wiley-Interscience, New York, 1967, S. 227–288.

- [178] a) H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, A. Castellan, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–56; b) H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, A. Castellan, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248–263.
- [179] Der zweite Ansatz wird vermutlich nicht funktionieren, da 9,10-disubstituiertes Anthracen üblicherweise keine Dimere bildet.
- [180] Die Diskussion feiner Strukturaspkte ist nur sinnvoll, wenn es tatsächlich möglich ist, die Monomere an einer Grenzfläche auf den VdW-Abstand zu bringen. Wenn beim Komprimieren eine weniger dichte Monoschicht entsteht, könnte die Bestrahlung zu einer starken Umordnung führen, wodurch die Strukturmerkmale des Monomers an Bedeutung verlieren.
- [181] Arbeiten zur Röntgenbeugung unter streifendem Einfall, die sich mit der Ordnung in Langmuir-Monoschichten befassen:  
a) R. M. Kenn, C. Böhm, A. M. Bibo, I. R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2092–2097; b) G. Brezesinski, E. Scalas, B. Struth, H. Möhwald, F. Bringezu, U. Gehlert, G. Weidemann, D. Vollhardt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8758–8762; c) G. Weidemann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, C. De Wolf, H. Möhwald, *Langmuir* **1999**, *15*, 2901–2910.
- [182] a) Y. Yonezawa, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **1987**, *62*, 2022–2027; b) J. Ackermann, D. Möbius, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [183] a) D. Pum, M. Weinhandl, C. Hödl, U. B. Sleytr, *J. Bacteriol.* **1993**, *175*, 2762–2766; b) U. B. Sleytr, P. Messner, D. Pum, M. Sára, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1098–1120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1034–1054.
- [184] Aktuelle Übersicht: U. B. Sleytr, E. M. Egelseer, N. Ilk, D. Pum, B. Schuster, *FEBS J.* **2007**, *274*, 323–334.
- [185] T. C. Edwards, S. Koppenol, W. Frey, W. R. Schief, Jr., V. Vogel, R. E. Stenkamp, P. S. Stayton, *Langmuir* **1998**, *14*, 4683–4687.
- [186] a) G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 105–116; b) S. Schwiegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, G. Wegner, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2513–2525.
- [187] I. R. Peterson, *J. Chim. Phys.* **1988**, *85*, 997–1001.
- [188] Die Oberflächenspannung in zwei Dimensionen wird Linienspannung genannt.
- [189] Ein aktuelles Beispiel, in dem Leerstellen zwischen den Schichten eines redoxaktiven Koordinationsnetzwerkes für eine lineare Polymerisation von Pyrrol genutzt wurden: N. Yanai, T. Uemura, M. Ohba, Y. Kadokawa, M. Maesato, M. Takenaka, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10031–10034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9883–9886.
- [190] a) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447–451; b) K. Tahara, S. Lei, W. Mamdouh, Y. Yamaguchi, T. Ichikawa, H. Uji-i, M. Sonoda, K. Hirose, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6666–6667; c) S. Lei, K. Tahara, X. Feng, S. Furukawa, F. C. De Schryver, K. Müllen, Y. Tobe, S. De Fyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7119–7129.
- [191] C. Münzenberg, A. Rossi, K. Feldman, R. Fiolka, A. Stemmer, K. Kita-Tokarczyk, W. Meier, J. Sakamoto, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10797–10807.
- [192] a) J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse; b) J. van Heijst, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [193] Andere Fälle, in denen Löcher mit ultradünnen, intrinsisch mehr oder weniger unregelmäßigen Filmen überspannt wurden: D. Day, J. B. Lando, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1478–1483; Lit. [10, 19, 152b,c].