

# Kooperative Molekülbewegungen innerhalb eines selbstorganisierten flüssigkristallinen molekularen Drahtes am Beispiel eines TEG-substituierten Perylendiimids\*\*

Michael Ryan Hansen, Tobias Schnitzler, Wojciech Pisula, Robert Graf, Klaus Müllen und Hans Wolfgang Spiess\*

Im aufstrebenden Gebiet der organischen Halbleiter bilden molekulare Drähte einen Forschungsschwerpunkt.<sup>[1,2]</sup> Diskotische Flüssigkristalle (LCs) aus einem starren aromatischen Kern und ungeordneten Alkyl- oder Alkoxy-substituenten in der Peripherie sind wegen ihrer Selbstorganisation zu kolumnaren supramolekularen Strukturen, die aus Nanophasentrennung und Wechselwirkungen der aromatischen Kerne resultiert, vielversprechende Materialien für die organische Elektronik.<sup>[3]</sup> Die flüssigkristalline Phase vereinfacht die Verarbeitung und ermöglicht die Selbstheilung der Strukturen.<sup>[4]</sup> Große polycyclische Kohlenwasserstoffe wie Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBCs) weisen wegen ihrer großen  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung hohe Ladungsträgermobilitäten auf.<sup>[5]</sup> In den vergangenen Jahren hat die Selbstorganisation flüssigkristalliner Perylendiimide (PDIs) große Aufmerksamkeit erregt, da diese wegen ihrer flüssigkristallinen, photophysikalischen und halbleitenden Eigenschaften ein breites Spektrum möglicher Anwendungen haben.<sup>[6–11]</sup> Durch Substitution geeigneter Seitengruppen, das direkte Anknüpfen an ein helicales Rückgrat oder durch Strukturänderungen des Kerns kann die supramolekulare Organisation bis hin zur Bildung helicaler Kolumnen verbessert werden.<sup>[12]</sup> Zur Variation ihrer elektronischen Eigenschaften können Rylene in verschiedenen Formen – vom bereits erwähnten PDI bis zum lang gestreckten Quaterrylen – synthetisiert werden.<sup>[4b]</sup> Die höheren Rylene können helicale Kolumnen mit unterschiedlichen Periodizitäten bilden, die aus verschiedenen Rotationswinkeln  $\alpha$  zwischen benachbarten Molekülen resultieren.<sup>[4b, 13]</sup> Besonders für  $\alpha = 90^\circ$  ist die Packung interessant, da hier, sofern die Wechselwirkung zwischen den benachbarten Einheiten stark genug ist, eine stabile Kolumne

vorstellbar ist. Es stellt sich die Frage, ob diese Korrelation in der flüssigkristallinen Phase fortbesteht, in der die Moleküle einer schnellen axialen Rotation auf der  $\mu$ s-Zeitskala unterworfen sind. Im Unterschied zu Diskoten mit höherer Symmetrie, bei denen die axiale Bewegung durch Symmetrie erhaltende Prozesse entsteht, kann die Rotation von PDIs in den helicalen Kolumnen nicht als einfacher lokaler Prozess stattfinden. Es bedarf vielmehr kooperativer Bewegung innerhalb der Kolumne, um die Korrelation zwischen benachbarten Molekülen aufrechtzuerhalten, wie dies für dipolfunktionalisierte HBCs mit helicaler Überstruktur gezeigt wurde.<sup>[14]</sup> Axiale Bewegungen mit geringen Winkelabweichungen können im Festkörper als lokale Prozesse angesehen werden. All diese Bewegungsarten beeinflussen die Prozessierbarkeit und die Fähigkeit zur Selbstheilung der supramolekularen Struktur.

Fortschritte in der Festkörper-NMR-Spektroskopie<sup>[15–17]</sup> ermöglichen es, Struktur und Dynamik solcher Systeme durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopiemethoden in natürlicher Häufigkeit zu untersuchen. Zur Analyse genutzt werden dabei sowohl  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipol-Dipol-Kopplungen (DDC), die das Bewegungsverhalten der C-H-Bindungsrichtung in der Molekülebene zeigen, als auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) der aromatischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale, deren Tensorhauptachse senkrecht auf der Molekülebene steht. Dies liefert einzigartige Informationen über die lokale Packung und die Geometrie von Rotationsbewegungen, da die Dynamik mithilfe zweier orthogonaler Tensororientierungen untersucht wird,<sup>[18]</sup> wodurch Zweideutigkeiten in der Datenauswertung vermieden werden (siehe Hintergrundinformationen).

Nach diesem Muster untersuchten wir nun die Struktur und Dynamik eines Triethylenglycol(TEG)-substituierten PDI. Im Unterschied zu seinem alkylsubstituierten Analogon,<sup>[13]</sup> das bis 403 K fest ist, zeigt das TEG-PDI neben der festen eine flüssigkristalline Phase in einem Temperaturbereich von 50–60 K. Demzufolge haben die Seitengruppen einen starken Einfluss auf das Phasenverhalten und die Dynamik des Systems. Mit Festkörper-NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Methoden gingen wir folgenden Fragen nach: 1) Welchen Wert hat der Winkel  $\alpha$  zwischen benachbarten PDI-Molekülen in einer Kolumne? 2) Finden eingeschränkte Rotationsfluktuationen um die Kolumnenachse statt, und wenn dem so ist, in welcher Phase und mit welcher Fluktuationsbreite? 3) Ist eine vollständig kooperative axiale Bewegung in der flüssigkristallinen Phase möglich?

[\*] Dr. M. R. Hansen, T. Schnitzler, Dr. W. Pisula,<sup>[†]</sup> Dr. R. Graf, Prof. K. Müllen, Prof. H. W. Spiess  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-379-100  
E-Mail: spiess@mpip-mainz.mpg.de

[†] Aktuelle Adresse: Degussa AG, Process Technology & Engineering, Process Technology – New Processes

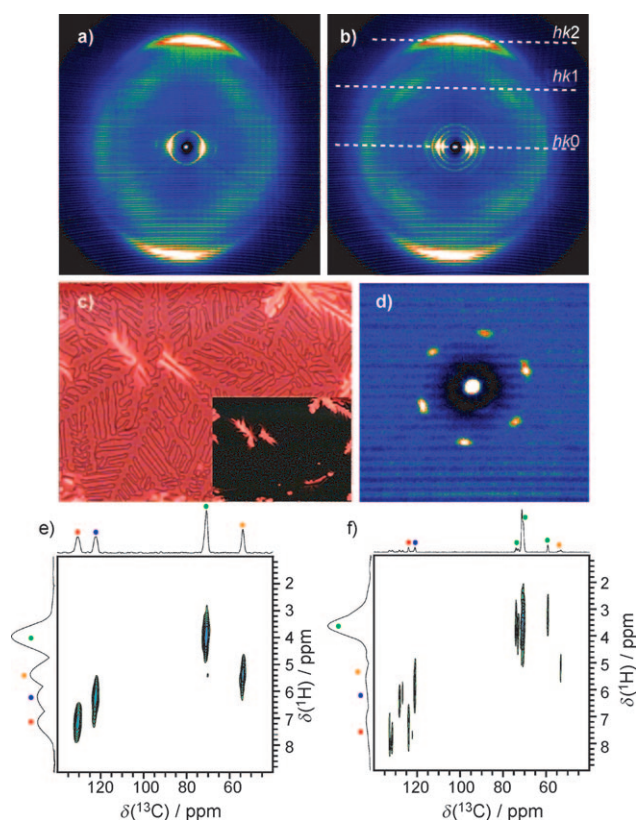
[\*\*] Veröffentlicht zum 25. Gründungsjubiläum des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung, Mainz.  
M.R.H. dankt der Carlsberg Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken Dr. Daniel Sebastiani für die quantenchemische Berechnung von  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen. TEG = Triethylenglycol.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900547> zu finden.

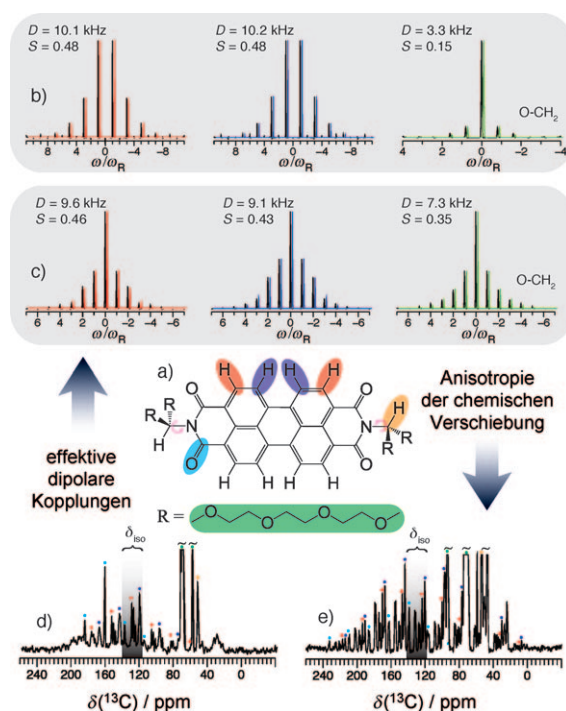
Die thermotropen Eigenschaften von TEG-PDI (Synthese und Charakterisierung siehe Hintergrundinformationen) wurden mit Differenzkalometrie (DSC), Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) und Polarisationsmikroskopie (POM) untersucht. Beim Abkühlen der flüssigkristallinen Phase kann mit DSC ein Glasübergang bei 214 K beobachtet werden. Wird die Probe aufgeheizt, kommt es bei 293 K zur Rekristallisation. Des Weiteren beobachtet man bei 338 und 393 K zwei endotherme Peaks, die die diskotisch flüssigkristalline Phase anzeigen (siehe Hintergrundinformationen). Das WAXS-Diffraktogramm einer extrudierten TEG-PDI-Faser zeigt bei 373 K in der flüssigkristallinen Phase (Abbildung 1) deutlich das charakteristische Streumuster einer diskotischen Anordnung. Die PDI-Bausteine ordnen sich in Kolonnen in einer hexagonalen Elementarzelle mit einem Gitterparameter von 2.23 nm an. Die meridionalen Reflexionen im Weitwinkelbereich zeigen einen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 0.34 nm. Die zusätzlichen schwachen off-meridionalen Reflexe entsprechen einem Ebenenabstand von 0.70 nm, was auf eine rechtwinklige Anordnung benachbarter PDIs schließen lässt, wie bereits für andere diskotische Systeme gezeigt werden konnte.<sup>[19]</sup> Kühlt man wieder auf 303 K ab, treten diese Reflexe deutlicher hervor (Abbildung 1 b), was auf eine Zunahme der Ordnung hinweist. Der diskotische Charakter von TEG-PDI wurde mit POM bestätigt, als die Probe mit

1 K min<sup>-1</sup> aus der isotropen Phase abgekühlt wurde. Abbildung 1 c zeigt die typischen, zwischen den Kreuzpolarisatoren schwarz erscheinenden, dendritischen Texturen, die sich beim Erstarren bilden und auf eine homöotrope Anordnung hindeuten.<sup>[20]</sup> Anders als in ähnlichen Systemen „stehen“ die Kolonnen, wie die hexagonalen Muster der WAXS-Diffraktogramme zeigen (Abbildung 1 d), auf der Oberfläche. Die 2D-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-heteronuclearen Korrelationsspektren (Abbildung 1 e, f), die bei gleichen Temperaturen erhalten wurden wie die WAXS-Aufnahmen, zeigen, dass in TEG-PDI im festen Zustand bei 303 K sechs unterschiedliche Signale von aromatischen CH-Gruppen beobachtet werden können, die im flüssigkristallinen Zustand bei 373 K zu zwei Signalen gemittelt werden.

Die unterschiedliche Packung im festen und im flüssigkristallinen Zustand von TEG-PDI einerseits sowie die für die verschiedenen Protonen beobachtete Linienverschmälerung und der Unterschied in den  $\delta_{\text{iso}}$ -Werten der Kohlenstoffsignale andererseits lassen darauf schließen, dass in beiden Zuständen stark unterschiedliche Moleküldynamiken auftreten. Zur Charakterisierung dieser Unterschiede wurden ortsspezifische Messungen von <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-heteronuclearen Dipolseitenbanden-NMR-Mustern beider Phasen unter Verwendung von REPT-HDOR- und REREDOR-Techniken<sup>[21]</sup> durchgeführt (Abbildung 2 b, c).



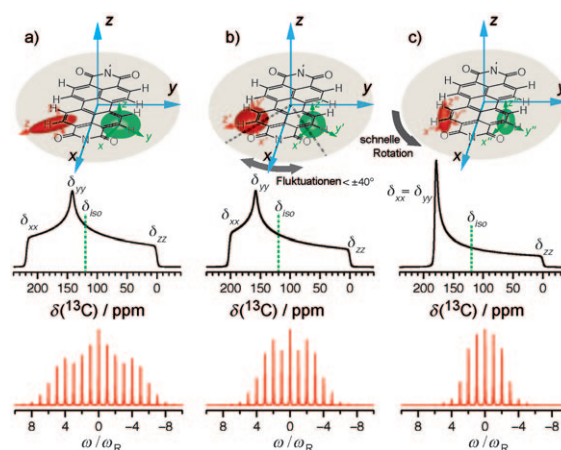
**Abbildung 1.** 2D-WAXS-Diffraktogramm von TEG-PDI bei a) 373 K und b) 303 K. c) Mikroskopische Aufnahme eines homöotrop angeordneten Films zwischen Kreuzpolarisatoren bei 313 K. d) 2D-WAXS-Diffraktogramm des homöotrop angeordneten TEG-PDI, aufgenommen im Transmissionsmodus bei 303 K. Die 2D-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-REPT-HSQC-NMR-Korrelationsspektren in (e) und (f) wurden ebenfalls bei 373 bzw. 303 K aufgenommen.



**Abbildung 2.** a) Struktur des untersuchten TEG-PDI. Die Farbmarkierungen werden durchgehend beibehalten. Seitenbandenmuster von ortsspezifischen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-heteronuclearen dipolaren Wiedereinkuppelungsexperimenten (REPT-HDOR- und REREDOR-Techniken<sup>[21]</sup>) für b) den flüssigkristallinen und c) den eingefrorenen Zustand von TEG-PDI; die Frequenzabhängigkeit der Seitenbandenmuster, angegeben in Vielfachen der Rotationsfrequenz  $\omega_R$ , dient zur Bestimmung der dipolaren Kopplungskonstante  $D$  und des dynamischen Ordnungsparameters  $S$ . (d) und (e) zeigen <sup>13</sup>C-CSA-Rotationsseitenbandenmuster für die unterschiedlichen <sup>13</sup>C-NMR-Signale von TEG-PDI in seinem flüssigkristallinen bzw. eingefrorenen Zustand.

Die erhaltenen Muster zeigen, dass die effektiven  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -dipolaren Kopplungen, und somit die dynamischen Ordnungsparameter für die Kohlenstoffatomsignale des Perylenkerns, um etwa den Faktor zwei auf  $S = 0.46\text{--}0.48$  in beiden Phasen reduziert werden (siehe Hintergrundinformationen). Folglich finden in beiden Phasen beträchtliche Bewegungen der Perylengrundkörper statt. Die TEG-Seitenketten sind in beiden Zuständen sehr flexibel, mit  $S = 0.35$  im festen Zustand und  $S = 0.15$  in der flüssigkristallinen Phase nahe dem Übergang zur isotropen Schmelze. Der scheinbar geringe Unterschied der lokalen Dynamik des Perylengrundkörpers in den beiden thermotropen Phasen, wie sie die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DDC-Seitenbandenmuster zeigen, ist außergewöhnlich und führt zur Annahme, dass die auf diesem Wege gewonnenen Informationen kein vollständiges Bild von der Dynamik des Systems ergeben. Weitere Informationen über die Dynamik des Perylenkerns können über eine Wechselwirkung erhalten werden, die empfindlich gegenüber der Packung ist und ihre Tensorhauptachse vorzugsweise senkrecht zur Molekülebene und nicht in der Ebene der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Bindungen hat. Diese Anforderungen erfüllt der  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensor des Perylenkerns.<sup>[18]</sup> Abbildung 2d,e zeigt MAS-NMR-Spektren (MAS: Probenrotation am magischen Winkel) von TEG-PDI bei niedrigen Probenrotationsgeschwindigkeiten, die signifikante Änderungen der Einhüllenden der  $^{13}\text{C}$ -CSA-MAS-Seitenbanden für die verschiedenen Kohlenstoffsignale beim Übergang von der festen (Abbildung 2e) zur flüssigkristallinen Phase (Abbildung 2d) aufweisen. Darüber hinaus belegen die geringe Zahl von Seitenbanden und der Intensitätszuwachs der isotropen Signale in der flüssigkristallinen Phase eine effektivere Mittelung aufgrund erhöhter Moleküldynamik.

Um die unterschiedliche Mittelung von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DDC-Seitenbanden und  $^{13}\text{C}$ -CSA-Mustern zu verstehen, muss der Einfluss der axialen Bewegung des Kerns auf die  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensoren und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -dipolaren Kopplungstensoren betrachtet werden. Abbildung 3a zeigt die beiden Spektrentypen für den starren Fall. Es ist davon auszugehen, dass die axiale Bewegung des Kerns im festen Zustand in ihrer Auslenkung beschränkt ist. Dies berücksichtigen wir mithilfe schneller Rotationsfluktuationen, die durch eine Gauß-Verteilung von Rotationswinkeln mit der Varianz  $\sigma$  beschrieben werden. Die zugehörigen bewegungsgemittelten CSA-Linienspektren und DDC-Seitenbandenspektren können leicht berechnet werden.<sup>[22]</sup> Mit  $\sigma < \pm 40^\circ$  ist die Asymmetrie des  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensors  $[\eta_{\text{CS}} = (\delta_{xx} - \delta_{yy})/(\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}})]$  nur wenig reduziert, während die Anisotropie der chemischen Verschiebung gleich bleibt ( $\delta_{\text{CS}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}$ ). Auf der anderen Seite ändert sich der dipolare Kopplungstensor von einem axial symmetrischen Tensor ( $\eta_{\text{D}} = 0$ ) zu einem nicht axialen Tensor ( $\eta_{\text{D}} = 0.46$ ), was mit einer Reduktion der Stärke der dipolaren Kopplung um einen Faktor von 1.47 einhergeht (siehe Abbildung 2 in den Hintergrundinformationen). Für eine schnelle axiale Rotation (Abbildung 3c) werden sowohl die  $^{13}\text{C}$ -CSA als auch der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -dipolare Kopplungstensor axialsymmetrisch. Die Änderung der beiden Wechselwirkungen ist jedoch sehr unterschiedlich: Zum Beispiel bleibt das Element  $\delta_{zz}$  der CSA unverändert, während der Absolutwert der dipolaren Kopplung um den Faktor zwei reduziert wird (dy-

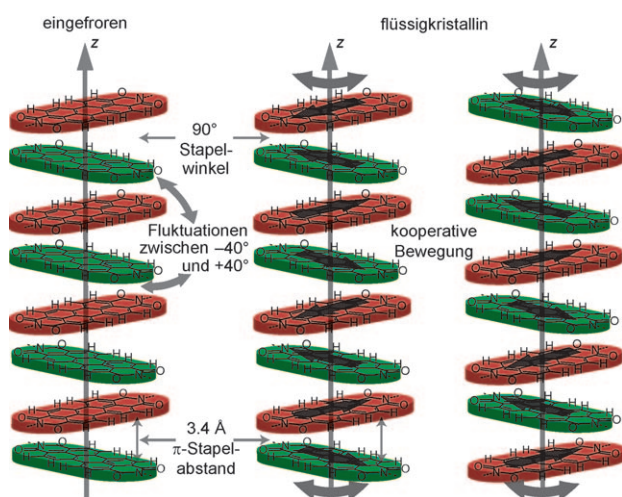


**Abbildung 3.** Bewegungsmittelung der anisotropen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -dipolaren Kopplungen und der  $^{13}\text{C}$ -Tensoren der anisotropen chemischen Verschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome im PDI-Kern. Im statischen Fall (a) ist die ausgezeichnete Hauptachse des  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensors senkrecht zur Molekülebene,<sup>[14]</sup> während jene des dipolaren Kopplungstensors entlang der C-H-Bindung in der Molekülebene liegt. (b) und (c) entstehen durch Winkelfluktuations bzw. schnelle Rotation um die z-Achse senkrecht zur Molekülebene.

namischer Ordnungsparameter  $S = 0.5$ ). So können die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Seitenbandenmuster nur schwer von denen unter eingeschränkter Bewegung unterschieden werden, während sich die Linienform der  $^{13}\text{C}$ -CSA wegen der sich entwickelnden Axialsymmetrie des Tensors deutlich ändert. Die Spektren in Abbildung 2 stimmen unter diesen Umständen mit einem Modell überein, in dem im festen Zustand eingeschränkte Rotationsfluktuationen der PDI-Moleküle dominieren. Diese Fluktuationen treten in der Molekülebene mit Winkeln bis zu  $40^\circ$  auf, enthalten aber auch kleinere „out-of-plane“-Auslenkungen, die die dynamischen Ordnungsparameter auf  $S = 0.43\text{--}0.46$  reduzieren. In der flüssigkristallinen Phase rotieren die TEG-PDI-Moleküle oder bewegen sich mit Sprüngen um  $90^\circ$ , was zur gleichen Mittelung der NMR-Wechselwirkung führt. Auch die Mittelung der Carbonyl- $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensoren bestätigt dieses Modell. Quantenchemische Rechnungen<sup>[13]</sup> zeigen, dass die CSA-Hauptachse der Carbonylgruppen in der Molekülebene liegt. Durch eine schnelle axiale Rotationsbewegung entsteht ein gemittelter, axialer symmetrischer Tensor mit deutlich reduziertem Betrag und einem Wechsel des Vorzeichens für  $\delta_{\text{CS}}$ . Genau dieses Verhalten kann bei den  $^{13}\text{C}$ -CSA-Seitenbandenmustern in Abbildung 2d,e (bei 80–240 ppm) beobachtet werden.

Durch die Kombination der Befunde von Röntgenstreuung und modernen NMR-Spektroskopietechniken erhalten wir ein detailliertes Bild von Struktur und Dynamik der PDI-Grundkörper in den Kolumnen dieser Verbindungen:

- 1) Während im alkylsubstituierten Analogon der Winkel zwischen zwei benachbarten Peryleneinheiten  $35^\circ$  beträgt,<sup>[13]</sup> zeigt die Röntgenstreuung, dass sich die TEG-substituierten Perylene im rechten Winkel zueinander anordnen (Abbildung 4). Kühlt man die diskotische Phase ab, wird ein eingefrorener Zustand erreicht, dessen intrakolumnare Packung sich den NMR-spektroskopischen Messungen zufolge signifikant von jener der flüssigkris-



**Abbildung 4.** Axiale Bewegungen von TEG-PDI in seinen beiden thermotropen Phasen. Im eingefrorenen Zustand finden Fluktuationen in der Molekülebene unabhängig voneinander statt. In der flüssigkristallinen Phase findet eine kooperative, spiralartige Bewegung von  $90^\circ$  um die Kolumnenachse statt. Die Persistenzlänge dieser kooperativen Bewegung ist nicht bekannt.

tallinen Phase unterscheidet, während sich die allgemeine Organisation gemäß den Röntgenstreuungsmustern nicht ändert. Wenigstens sechs verschiedene CH-Signale aromatischer Kohlenstoffatome werden aufgrund der Packung im eingefrorenen Zustand beobachtet, obwohl das Molekül in Lösung nur zwei Signale aufweist.

- Die Strukturänderung ist entscheidend für die Dynamik des Systems. Während der Kern eines vergleichbaren alkylsubstituierten PDI in der festen Phase starr ist,<sup>[13]</sup> zeigt das TEG-PDI beträchtliche axiale Rotationsfluktuationen mit einer Amplitude von  $\pm 40^\circ$ . Diese Bewegung führt zu einer deutlichen Änderung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DDCs, Details wie die Bewegungsamplitude können aber nicht allein durch die DDC-Seitenbandenmuster bestimmt werden. Die Tatsache, dass die axiale Bewegung in ihrer Amplitude beschränkt ist, wurde aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Seitenbandenmustern abgeleitet, die durch die großen  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensoren mit ihrer Orientierung entlang der Kolumnenachse zustande kommen.
- In der flüssigkristallinen Phase werden bemerkenswerterweise nur zwei Signale von aromatischen Kohlenstoffatomen beobachtet. Die volle axiale Rotation der verlängerten PDI-Einheiten um die Kolumnenachse wurde sowohl in den DDC- als auch in den CSA-Seitenbandenmustern gefunden. Diese Bewegung mittelt auch die Unterschiede der chemischen Verschiebung, die durch die Anordnung der Moleküle in der festen Phase entstehen. Die DCC-Seitenbandenmuster zeigen, dass die Molekülebenen der PDI-Moleküle in den Kolumnen parallel zueinander angeordnet bleiben ( $S_p = 2S_{\text{DDC}} \approx 0.95$ ). Dieses Verhalten erinnert an diskotische Phasen von Triphenylenderivaten, die in engen Temperaturbereichen flüssigkristalline Phasen mit hoch geordneten Kolumnen bilden.<sup>[3]</sup>

Der einfachste Bewegungsprozess, der mit allen Beobachtungen vereinbar ist, ist eine kooperative  $90^\circ$ -Rotation der PDI-Moleküle um die Kolumnenachse (Abbildung 4). Während die beschränkten Winkelfluktuationen in der festen Phase als lokale Prozesse anzusehen sind, entwickelt sich in der flüssigkristallinen Phase die hoch kooperative Dynamik, die die Korrelationen zwischen zwei benachbarten PDI-Molekülen während der axialen Rotation aufrechterhält. Zweifellos sind solche kooperativen, dynamischen Moden von besonderer Bedeutung beim Aufbringen kolumnarer diskotischer Systeme auf Oberflächen.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 29. Januar 2009

Online veröffentlicht am 19. Mai 2009

**Stichwörter:** Moleküldynamik · NMR-Spektroskopie · Flüssigkristalle · Molekulare Drähte · Selbstorganisation

- A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245–3258.
- J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- a) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2B*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- a) V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *417*, 384–387; b) F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715–3725.
- a) A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472; b) A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3224–3228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039–3042; c) P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
- A. M. van de Craats, J. M. Warman, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1550–1551.
- F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.
- F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- a) X. Zhang, Z. J. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886–4887; b) Z. J. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.
- V. Lemaire, D. A. Da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. Van de Craats, K. Senthil Kumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Bredas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271–3279.
- J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson, K. Kremer, D. Andrienko, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 227402.
- a) H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, *284*, 785–788; b) J. Hernando, P. A. J. de Witte, E. M. H. P. van Dijk, J. Kortenik, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, M. F. Garcia-Parajo, N. F. van Hulst, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4137–4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4045–4049.
- M. R. Hansen, R. Graf, S. Sekharan, D. Sebastiani, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5251–5256.
- M. M. Elmahdy, G. Floudas, M. Mondeshki, H. W. Spiess, X. Dou, K. Müllen, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107801.
- K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, New York, **1994**.
- A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley, L. J. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10987–10993.

- [17] a) S. P. Brown, H. W. Spiess, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4125–4155; b) S. P. Brown, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *50*, 199–251.
- [18] a) H. W. Spiess, U. Haeberlen, D. Schweitzer, *J. Magn. Reson.* **1973**, *9*, 444–460; b) D. Schweitzer, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **1974**, *15*, 529–539; c) R. Graf, B. Ewen, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 041104.
- [19] X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14116–14117; D. Wu, W. Pisula, V. Enkelmann, X. Feng, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] a) W. Pisula, Ž. Tomović, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893–904; b) W. Pisula, M. Kastler, B. El Hamaoui, M.-C. García-Gutiérrez, R. J. Davies, C. Riekel, K. Müllen, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1025–1028; c) E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi, I. Seguy, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 024107; d) V. De Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. R. Salaneck, Y. H. Geerts, *Langmuir* **2006**, *22*, 7798–7806.
- [21] K. Saalwächter, I. Schnell, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 154–187.
- [22] a) V. Macho, L. Brombacher, H. W. Spiess, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 405–432; <http://weblab.mpip-mainz.mpg.de/weblab/weblab.html>; b) M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.