

Bioinspirierte Phosphol-Lipide: von stark fluoreszierenden Organo-gelen zu mechanisch induziertem FRET**

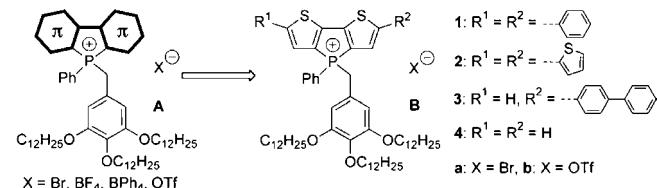
Yi Ren, Wang Hay Kan, Venkataraman Thangadurai und Thomas Baumgartner*

Heteroatom-Dotierung, das heißt die Inkorporierung von B, Si, P und S-Atomen, stellt ein Vielzahl von Möglichkeiten für das Design von π -konjugierten Systemen zur Verfügung, was zu großem Interesse an dem Gebiet der Organo-/Bioelektronik geführt hat.^[1] Insbesondere phosphordotierte Materialien sind vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung von funktionellen π -konjugierten Systemen. Die vielseitige Phosphorchemie ermöglicht eine effektive Feinabstimmung der π -konjugierten Systeme in Bezug auf ihre photophysikalischen Eigenschaften (HOMO-LUMO-Abstand, Fluoreszenz-Quantenausbeute, Ladungstransport) und ihre Redoxeigenschaften sowie ihre Elektronenaffinität.^[2]

Gleichermaßen sind hochorganisierte Mikro-/Nanostrukturen als höchst effizient im Hinblick auf Energie-, Ionen- und Ladungstransport für die organische Elektronik von Bedeutung.^[3] Unter den intermolekularen Wechselwirkungen, die oft für die Herstellung dieser geordneten Strukturen verwendet werden (π - π -Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken und/oder Van-der-Waals-Kräfte), stellen ionische Wechselwirkungen eine leistungsfähige Variante für weitreichende, hochorganisierte und großflächige Selbstanordnung dar. Beispiele von P-basierten konjugierten Systemen für diese hochorganisierte Selbstanordnung sind hingegen bislang in der Literatur sehr selten.^[4]

Vor kurzem berichteten wir über neue, auf äußere Reize reagierende Phosphol-Lipide (Schema 1A), die flüssigkristallines Verhalten aufweisen. Letzteres wurde durch die Kombination von amphiphilen Merkmalen von Lipiden und den elektronischen Eigenschaften von konjugierten Phospholen erreicht.^[4a]

Im Zuge dieser Forschung präsentieren wir nun neue stark fluoreszierende amphiphile Organogele, welche durch weitere Funktionalisierung des Phosphol-Lipid-Systems erhalten wurden. Da die einzigartigen Struktureigenschaften dieser Phosphol-Materialien sich sehr von den klassischen



Schema 1. A) Zuvor berichtete ionische Flüssigkristall-Systeme.

B) Neue Materialien für ionische Organogele.

konjugierten Systemen unterscheiden,^[5,6] haben wir uns hier auf die Beziehung von Molekülstruktur und den Systemeigenschaften in Hinsicht auf fundamentale Aspekte und mögliche Anwendungen fokussiert. Insbesondere wurde ein einzigartiger, auf mechanische Reize reagierender Energie-Transfer beobachtet, der die Eignung dieser bioinspirierten selbstangeordneten Systeme als Lichtsammelsysteme vorhebt.

Eine Serie von symmetrischen und unsymmetrischen π -konjugierten Phospholium-Salzen (**B**) wurde über bereits publizierte Methoden synthetisiert (Schema 1; für Details siehe die Hintergrundinformationen). Die Identität aller neuen Verbindungen wurde über ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, hochauflösende Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Die verschiedenen Phospholium-Grundstrukturen und Gegenionen (Br^- und OTf^-) wurden ausgewählt, um potenzielle strukturelle Effekte auf die Selbstanordnung und photophysikalischen Eigenschaften des Systems aufzuzeigen.

Die photophysikalischen Eigenschaften der neuen Phospholiumsalze sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Verbindungen **1–3** mit ausgedehntem Grundgerüst zeigen sehr starke Fluoreszenz in CHCl_3 aufgrund von intramolekularem Ladungstransfer (ICT) von der endständigen Gruppe auf das Phospholium-Zentrum.^[4a] Die ICT-Emissionsenergie sinkt mit steigender Fähigkeit des aromatischen Substituenten,

[*] Y. Ren, W. H. Kan, Prof. Dr. V. Thangadurai, Prof. Dr. T. Baumgartner

Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive NW, Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)

E-Mail: thomas.baumgartner@ucalgary.ca
Homepage: <http://www.ucalgary.ca/chem/pages/baumgartner>

[**] Finanzielle Unterstützung erfolgte dankenswerterweise durch NSERC of Canada und die Canada Foundation for Innovation (CFI). Weiterhin danken wir Alberta Ingenuity, nun Teil von Alberta Innovates-Technology Futures, sowie Talisman Energy für ein Stipendium (Y.R.). Unser Dank gilt auch Prof. Dr. T. Sutherland, Prof. Dr. C. Berlinguette, Prof. Dr. B. Heyne und Dr. Q. L. Ma für den Zugang zu ihren Instrumenten. FRET = resonanter Fluoreszenzenergietransfer.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109205> zu finden.

Tabelle 1: Photophysikalische Eigenschaften von **1a,b**, **2a,b** und **3a**.

	Lösung ^[a]		Gel ^[d]		Feststoff ^[e]
	λ_{abs} (ϵ) ^[b] [nm]	λ_{em} (φ) ^[c] [nm]			
1a	438 (18050)	535 (77%)	548 (81%)	533 (30%)	
1b	438 (10420)	535 (70%)	541 (70%)	534 (60%)	
2a	463 (46880)	577 (79%)	—	579 (14%)	
2b	464 (30310)	577 (53%)	578 (60%)	567 (20%)	
3a	417 (28920)	519 (57%)	—	535 (40%)	

[a] Gemessen in CHCl_3 (10^{-5} M). [b] ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): molarer Absorptionskoeffizient. [c] Die Fluoreszenz-Quantenausbeute wurde mithilfe einer kalibrierten Integrationskugel bestimmt. [d] 5.0×10^{-3} M in Hexan bei Raumtemperatur. [e] Dünner Film.

Elektronen zur Verfügung zu stellen: **4** (blau) > **3** (hellgrün) > **1** (grün) > **2** (orange). Multiexponentielle Zerfallsprofile und verbreiterte Emissionsspektren bei geringen Konzentrationen (10^{-5} M) stützen zudem die Annahme struktureller Flexibilität des Systems, in Analogie zu den bereits bekannten Phosphol-Lipiden **A** (siehe die Hintergrundinformationen).^[4a]

In starkem Kontrast zu den zuvor gebildeten Flüssigkristallen der nicht erweiterten Phospholium-Salze **4a,b**,^[4a] bilden **1a,b** und **2b** mit zwei aromatischen Substituenten stark fluoreszierende Gele in unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan, Hexan und Heptan; Abbildung 1) Bemerkenswerter-

ganogenen von **1a,b** und **2b** in unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan, Hexan und Heptan) konnte eindeutig durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie belegt werden (siehe Abbildung 1d,e und die Hintergrundinformationen). Interessanterweise neigen die Gele von **1a,b** und **2b** auf Glimmer auch zur Bildung größerer Aggregate, was durch Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen).

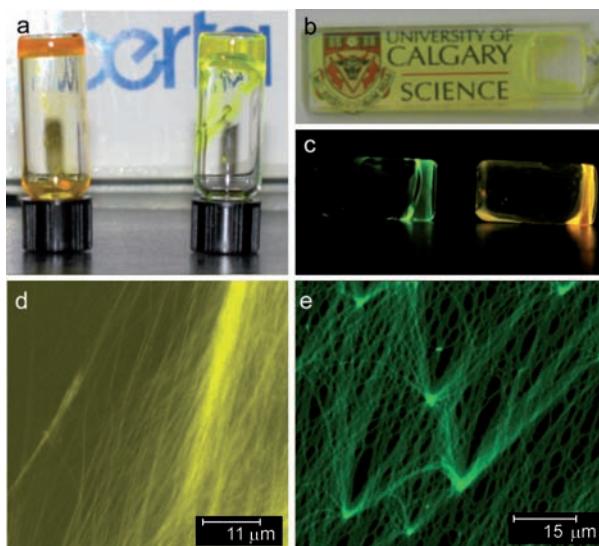


Abbildung 1. a) Organogele von **2b** (links) und **1b** (rechts). b) Transparenzes Gel von **1b**. c) Fluoreszenzbilder von **1b** (links) und **2b** (rechts). d,e) Konfokale Fluoreszenzmikroskopie der Gele von **2b** und **1a** (5.0×10^{-3} M in Hexan bei Raumtemperatur).

weise ist **1b** in der Lage, transparente Gele in Heptan sogar bei geringen kritischen Gel-Konzentrationen von 2.5 mM zu bilden (**1a**: 5.0 mM in Hexan, **1b**: 4.3 mM in Hexan, **2b**: 4.6 mM in Hexan; siehe die Hintergrundinformationen), was vergleichbar zu den Werten von klassischen π -konjuguierten Organogelen mit ausschließlich planarem Grundgerüst, wie Oligo-*p*-phenylenvinylen, ist.^[5,6] Die Gelierungstemperaturen (T_{Gel}) der Verbindungen **1a,b** und **2b** in Hexan (5.0 mM) betragen 40°C, 43°C und 41°C (bestimmt mit der „Inverse-flow“-Methode). In Bezug auf die Verbindung mit verkürzter Grundstruktur bildet lediglich **4b** teilweise ein Gel in Heptan bei Raumtemperatur. Außerdem ist für die unsymmetrisch mit Biphenyl substituierte Verbindung **3a** in keinem der unpolaren Lösungsmittel eine Gelbildung zu beobachten; die Verbindung **2a** ist nur partiell in diesen löslich. Diese Beobachtungen legen nahe, dass lediglich molekulare Strukturen mit der ‘korrekten’ Anordnung der peripheren aromatischen Substituenten und der Gegenionen eine Selbstorganisation dieser Phosphol-Lipide während der Gelbildung zulassen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass Ultraschallbehandlung die Gelbildung kollabierter Gele von **1a,b** und **2b** verbessert. Die Präsenz von 1D-Mikrofasern und Faserbündeln in den Or-

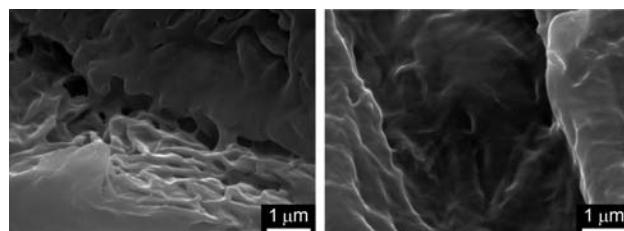


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM): a) getrocknetes Gel von **1a** aus Hexan, b) getrocknetes Gel von **2b** aus Hexan.

Die Heteroatom-spezifischen sterisch anspruchsvollen Phospholium-Zentren führen zu sehr hohen Fluoreszenz-Quantenausbeuten (**1a**: $\varphi = 81\%$, **1b**: $\varphi = 70\%$ und **2b**: $\varphi = 60\%$). Grundsätzlich weisen die Gele (5.0×10^{-3} M in Hexan) im Vergleich zu verdünnten Lösungen (ca. 10^{-5} M in Hexan; Abbildung 3) und dem Festkörper eine wesentlich schärfere

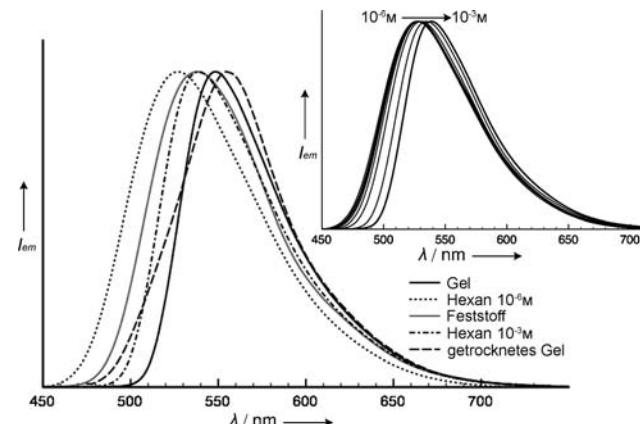


Abbildung 3. Emissions- und Absorptionspektren von **1a** unter verschiedenen Bedingungen. Einschub: Absorptionsspektren von **1a** für Konzentrationen zwischen 1.2×10^{-3} und 1.2×10^{-6} M in Hexan.

und rotverschobene Emission auf (Tabelle 1). Zudem konnte festgestellt werden, dass **1a,b**, **2b** und **3a** bei Erhöhung der Konzentration von 10^{-6} M auf 10^{-3} M in Hexan eine deutliche Rotverschiebung aufweisen (**1a**: $\Delta\lambda = 12$ nm, **1b**: $\Delta\lambda = 7$ nm, **2b**: $\Delta\lambda = 15$ nm, **3a**: $\Delta\lambda = 16$ nm; siehe den Einschub in Abbildung 3 und die Hintergrundinformationen). Optische Spektroskopie von **1a,b** und **2b** (5.0 mM in Hexan, siehe die Hintergrundinformationen) zeigte keine Rotverschiebung oder verbreiterte Emission bei Wechsel vom flüssigen (60°C) zum Gel-Zustand (30°C). Hinsichtlich dieser Eigenschaft unterscheiden sie sich maßgeblich von Organogelen mit planarer, konjugierter Grundstruktur (z.B. Oligo-*p*-phenylen-

vinylene und Acene), die im Allgemeinen eine stark rotverschobene Aggregat- und eine schwache Monomer-Absorptionsbande aufweisen.^[5,6] Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass keine starke π - π -Wechselwirkung in der Gelphase der neuen Phosphol-Lipide vorliegt. Daher sind die Unterschiede in den Emissionen dieser Verbindungen zwischen Gelphase und Lösung höchstwahrscheinlich das Ergebnis von Konformationsänderungen, die überwiegend den angeregten Zustand der Moleküle betreffen. Diese geschehen entweder über Ladungstransfer oder σ^* - π^* -Hyperkonjugation.^[7] Verglichen zum Gelzustand weisen die blauverschobenen Emissionen von **1a,b** und **2b** im Festkörper auf unterschiedliche Molekülkonformationen hin (Tabelle 1). Dynamische Fluoreszenzexperimente stützen die Annahme, dass die verschiedenen Emissionseigenschaften unter verschiedenen Zuständen (Lösung, Festkörper, Gel) tatsächlich von angeregten Zuständen mit unterschiedlichen Strukturen resultieren (siehe die Hintergrundinformationen).

Pulver-Röntgendiffraktogrammetrie (PXRD)-Experimente an den getrockneten Gelen weisen je einen starken Peak im Bereich kleiner Winkel auf (**1a**: $d = 28.3 \text{ \AA}$, **1b**: $d = 25.6 \text{ \AA}$, und **2b**: $d = 25.9 \text{ \AA}$; siehe die Hintergrundinformationen). Die eher schwachen und breiten Signale der getrockneten Gele konnten hingegen nicht eindeutig ausgewertet werden. Weiterhin weisen die getrockneten Gele von **1a,b** und **2b** andere Emissionsspektren auf als die entsprechenden Hexan-Gele (siehe Abbildung 3 und die Hintergrundinformationen), weswegen die PXRD-Ergebnisse keine weiteren Informationen zur Organisation der Moleküle liefern. Basierend auf der aktuellen Studie kann jedoch angenommen werden, dass nicht π - π -Wechselwirkung, sondern ionische Wechselwirkungen die treibende Kraft für die Bildung der stark fluoreszierenden Organogele sind. Diese Annahme wird durch NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Konzentrationen unterstützt.^[8a] Ein mögliches Organisationsmuster der Moleküle ist in Abbildung 4 gezeigt. In unpolaren Lösungsmitteln führt der solvophobe Effekt zur Anordnung der Phosphol-Lipide zu inversen stäbchenförmigen Strukturen durch Aggregation der Köpfe im Innern durch ionische Wechselwirkungen, während die hydrophoben Schwänze dem Solvens zugewandt sind (Abbildung 4). Dies ist komplementär zu der Aggregation von Amphiphilen in wässriger Lösung.^[9] Weiterhin könnten die Wechselwirkungen der zwei peripheren aromatischen Gruppen des Dithienengrüsts (Phenyl und Thietyl) die 1D-Faserstruktur zusätzlich stabilisieren (Abbildung 4).^[8b]

Um die Verwendbarkeit der neuen Systeme als Lichtsammelmaterialien zu testen, wurde der potenzielle Ener-

gi transfer zwischen den Phosphol-Lipiden **1a,b** als Donoren und Rhodamin B als Akzeptor in CHCl_3 getestet (siehe die Hintergrundinformationen). Beide Verbindungen zeigen resonante Fluoreszenzenergietransfer (FRET) mit moderaten Effizienzen von 43 bzw. 46 % bei einem Donor/Rhodamin-B-Verhältnis von 1:1 in CHCl_3 . Da Rhodamin B in den verwendeten Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, wurde der Energietransfer im Festkörper anstatt im Gelzustand untersucht. Abbildung 5 zeigt, dass die Donoremission von **1a**

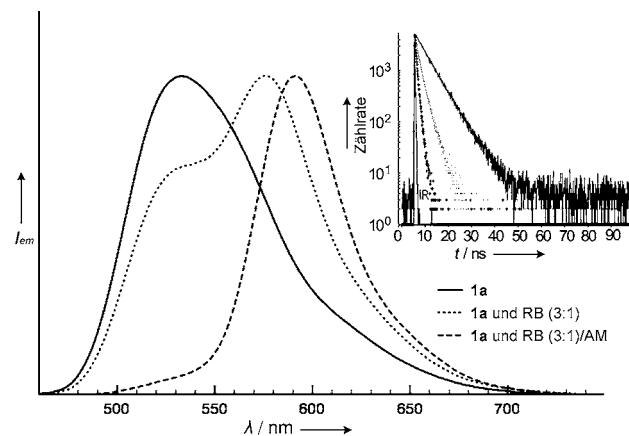


Abbildung 5. Festkörper-Emissionsspektren von **1a** (durchgehende Linie) sowie von **1a**/Rhodamin B (3:1) (gepunktete Linie) vor mechanischem Mahlen (BM) und nach mechanischer Behandlung (AM) (gestrichelte Linie). Eingeschub: Zugehörige Emissionszerfallsprofile im Festkörper (Anregung bei 446 nm und gemessen bei 533 nm). **1a**: durchgehende Linie; **1a** mit Rhodamin (3:1): Punkte (BM) und Kreuze (AM). IR: Instrumenten-Verfallsantwort.

durch Dotierung des Films mit 25 Mol-% Rhodamin B teilweise unterdrückt wird. Interessanterweise wird die Emission von **1a** zusätzlich durch mechanisches Mahlen des Films deutlich stärker unterdrückt. Außerdem deutet das zeitlich verkürzte Emissionszerfallsprofil des gemahlenen Films von **1a** auf einen strahlungsgenossenen Energietransfer hin (Abbildung 5, Eingeschub). Eine anschließende thermische Behandlung (90 °C, 5 min) resultierte in der Wiederherstellung des ursprünglichen Emissionsspektrums. Ein Film bestehend aus **1b** und Rhodamin B (3:1) zeigt ähnliche Reaktionen auf mechanische Beanspruchung, was darauf hinweist, dass der Prozess unabhängig vom Gegenion ist (siehe die Hintergrundinformationen).

Inspiriert von diesem auf mechanische Beanspruchung reagierenden FRET versuchten wir, diesen Effekt durch den Energietransfer von einem Donor auf einen ähnlichen Akzeptor weiter zu verstärken. Daher wurde **4b** als Donor (blaue Emission) und **2b** als Akzeptor (orange Emission) gewählt, um die Reaktion auf die äußeren Reize zu verstärken. Die spektrale Überlappung zwischen der Emission von **4b** und der Absorption von **2b** versprach dabei einen effizienten FRET im Festkörper. Der aus **4b** und **2b** (100:1) hergestellte Film zeigte die typische blaue Emission von **4b** ($\lambda = 460 \text{ nm}$) mit einem etwas breiteren, rotverschobenen Ende (Abbildung 6). Nach mechanischem Mahlen des dotierten Films konnte jedoch eine orangefarbene Fluoreszenz

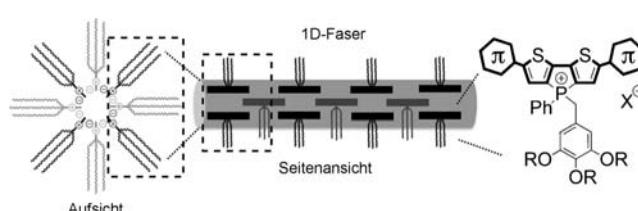


Abbildung 4. Mögliche Molekulanordnung in 1D-Fasern von **1a,b** und **2b**.

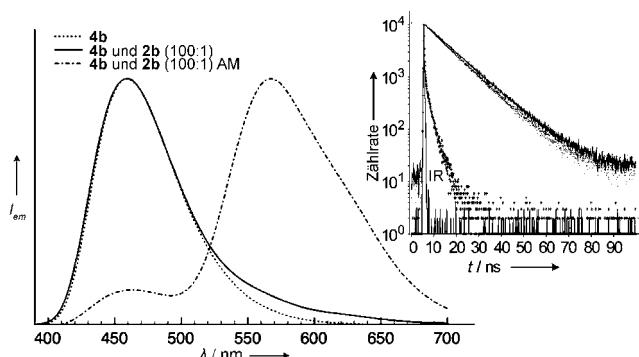


Abbildung 6. Emissionsspektren von Filmen von **4b** sowie **4b** dotiert mit **2b** (100:1; BM und AM). Einschub: Zugehörige Emissionszerfallsprofile (Anregung bei 374 nm, gemessen bei 460 nm) im Festkörper. **4b**: durchgehende Linie, gepunktete Linie; **4b** und **2b** (100:1): Punkte (BM) und Kreuze (AM). IR: Instrumenten-Verfallsantwort.

beobachtet werden. Abbildung 6 zeigt, dass die ursprüngliche Donoremission wesentlich unterdrückt wurde, während die Emission des Akzeptors **2b** ($\lambda = 567$ nm) das Emissionspektrum nach mechanischer Behandlung bestimmt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die blaue Emission durch thermische Behandlung des Films (90°C , 5 min) wiederhergestellt werden und dieser Prozess mehrere Male wiederholt werden kann.

Es ist bekannt, dass ein FRET bei Donor-Akzeptor-Abständen bis 100 Å zustande kommen kann.^[10] Wichtiger jedoch ist, dass die Effizienz des FRET stark von diesem Abstand abhängig ist, was diesen intermolekularen Effekt sehr nützlich für Sensoren auf äußere Reize, insbesondere mechanische Beanspruchungen, macht.^[11] Auf unseren Studien basierend, kann angenommen werden, dass dieser mechanisch induzierte FRET hauptsächlich vom Donor-Akzeptor-Abstand abhängt. In einem durch Verdunsten hergestellten Film hemmt die elektrostatische Abstoßung die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem sterisch anspruchsvollen Phospholium-Donor (**4b**) und dem Akzeptor (**2b**), was zu nur wenig effizientem Energietransfer führt. Daher wird im unbehandelten Film hauptsächlich die blaue Emission des Donors (**4b**) beobachtet. Durch mechanische Kräfte werden die intramolekulare Konformation und die Phasentrennung des Donor-Akzeptor-Systems geändert, was zu einem verminderten Donor-Akzeptor-Abstand und somit zu effizienterem Energietransfer führt. PXRD-Muster legen eine verzerrte lamellare Organisation des Donors durch das mechanische Mahlen des dotierten Films (**4b/2b** 100:1) nahe (siehe die Hintergrundinformationen). Außerdem wurde bereits gezeigt, dass effiziente Exziton-Migration in Organogenen, Nanopartikeln und sogar amorphen Festkörpern möglich ist.^[5,6,12] Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die verstärkte, orangefarbene Emission des Akzeptors bei mechanischer Beanspruchung durch das Zusammenspiel von effizienter Exziton-Migration (Donor-Donor) und gesteigertem Energietransfer (Donor-Akzeptor) durch Bildung von Fallstellen zustande kommt. Änderungen der Dipol-Ausrichtung von Donor und Akzeptor, die den Energietransfer ebenfalls beeinflussen können, können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.^[8] Durch die flexible Natur

der Phosphol-Lipide kann eine schonende thermische Behandlung genügend Energie für Konformationsänderungen liefern, was zur Vergrößerung des Abstands zwischen Donor und Akzeptor führt und somit den effizienten Energietransfer verhindert.

Zusammenfassend wurde durch die Kombination der elektronischen Natur ausgedehnter π -konjugierter Phosphole mit den amphiphilen Eigenschaften von Lipiden stark fluoreszierende Organogene synthetisiert. Systematische Studien zeigten, dass ionische Wechselwirkungen die treibende Kraft für den Gelierungsprozess darstellen. Dabei haben sowohl die Phospholium-Grundstruktur als auch das Gegenion einen entscheidenden Einfluss auf die Selbstorganisation des Systems. Durch Energietransferstudien konnte gezeigt werden, dass ein effizienter FRET zwischen dem Phospholium-System und Rhodamin B in Lösung und im Festkörper stattfindet. Als Erweiterung zu diesem Konzept konnte eine signifikante Verschiebung der Emission (blau zu orange) für ein Donor-Akzeptor-System (100:1) gefunden werden, dessen FRET stark von äußeren Reizen (mechanisches Mahlen und thermische Behandlung) abhängt.

Eingegangen am 29. Dezember 2011
Online veröffentlicht am 2. März 2012

Stichwörter: Energietransfer · Fluoreszenz · Mechanochromie · Organogene · Phosphorheterocyclen

- [1] a) F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022; b) T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250–4253; c) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144–16145; d) Y. Matano, A. Saito, T. Fukushima, Y. Tokudome, F. Suzuki, D. Sakamaki, H. Kaji, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8166–8170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016–8020; e) C. Romero-Nieto, S. Durben, I. M. Kormos, T. Baumgartner, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3625–3631; f) O. Fadhel, M. Gras, N. Lemaitre, V. Deborde, M. Hissler, B. Geffroy, R. Réau, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1261–1265; g) K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13281–13286.
- [2] a) Y. Ren, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1328–1340; b) Y. Ren, T. Baumgartner, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1918–1929; c) T. Baumgartner, T. Neumann, B. Wirges, *Angew. Chem. 2004*, *116*, 6323–6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6197–6201; d) S. Durben, Y. Dienes, T. Baumgartner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5893–5893; e) Y. Ren, Y. Dienes, S. Hettel, M. Parvez, B. Hoge, T. Baumgartner, *Organometallics* **2009**, *28*, 734–740; f) C. Romero-Nieto, K. Kamada, D. T. Cramb, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5225–5231; g) S. Durben, T. Baumgartner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8096–8100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7948–7952.
- [3] a) C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673–683; b) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148–4204; c) K. Ariga, J. P. Hill, Q. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2319–2340; d) Y. Haketa, S. Sasaki, N. Ohta, H. Masunaga, H. Ogawa, N. Mizuno, F. Araka, H. Takezoe, H. Maeda, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10277–10281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10079–10083; e) D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5513–5516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5513–5516.

- Ed.* **2007**, *46*, 5417–5420; f) D. Wu, R. Liu, W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2843–2846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2791–2794; g) T. Kato, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8019–8021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7847–7848; h) S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7702–7708.
- [4] a) Y. Ren, W. H. Kan, M. A. Henderson, P. G. Bomben, C. P. Berlinguette, V. Thangadurai, T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17014–17026; b) C. Romero-Nieto, M. Marcos, S. Merino, J. Barberá, T. Baumgartner, J. Rodríguez-López, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4088–4099; c) C. Romero-Nieto, S. Merino, J. Rodríguez-López, T. Baumgartner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4135–4145.
- [5] a) A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 109–122; b) A. Ajayaghosh, C. Vijayakumar, V. K. Praveen, S. S. Babu, P. Varghese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7174–7175; c) V. K. Praveen, S. J. George, R. Varghese, C. Vijayakumar, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7542–7550; d) A. Ajayaghosh, S. J. George, V. K. Praveen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 332–335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 481–484.
- [6] a) A. Del Guerzo, A. G. L. Olive, J. Reichwagen, H. Hopf, J.-P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17984–17985; b) J. Reichwagen, H. Hopf, A. D. Guerzo, C. Belin, H. Bouras-Laurent, J.-P. Desvergne, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 971–974; c) J.-P. Desvergne, A. D. Guerzo, H. Bouras-Laurent, C. Belin, J. Reichwagen, H. Hopf, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 707–719; d) J.-P. Desvergne, A. G. L. Olive, N. M. Sangeetha, J. Reichwagen, H. Hopf, A. D. Guerzo, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2333–2339; e) F. Placin, J.-P. Desvergne, C. Belin, T. Buffeteau, B. Desbat, L. Ducasse, J.-C. Lassègues, *Langmuir* **2003**, *19*, 4563–4572.
- [7] Y. Ren, T. Baumgartner, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2669–2678.
- [8] a) Eine deutliche konzentrationsabhängige Tieffeldverschiebung für das Dithieno-Proton in ¹H-NMR-Studien zeigt die Flexibilität der sperrigen Trialkoxybenzylgruppe an. b) Eine geringe Hochfeldverschiebung wurde für das Thieno-Proton in **2b** beobachtet (siehe die Hintergrundinformationen).
- [9] K. Hosomizu, M. Oodoi, T. Umeyama, Y. Matano, K. Yoshida, S. Isoda, M. Isosomppi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16517–16524.
- [10] a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, New York, **2006**; b) B. Valeur, *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [11] a) J. Hu, S. Liu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8315–8300; b) A. Y. Jee, M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *501*, 287–291; c) S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5175–5178; d) K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill, *Adv. Mater.* **2011**, DOI: 10.1002/adma.201102617.
- [12] a) Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9294–9298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9128–9132; b) G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2160–2162; c) Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520–1521; d) Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5253–5256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5175–5178; e) M. E. Köse, P. Graf, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, K. Kim, G. Rumbles, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 3285–3294; f) C. Wu, Y. Zhang, C. Szymanski, J. McNeill, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1772–1781; g) A. G. L. Olive, A. D. Guerzo, C. Schäfer, C. Belin, G. Raffy, C. Giansante, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10410–10416.