

DOI: 10.1002/ange.200601131

Ein konjugierter Polycarbazol-Makrocyclus mit Porphyrin-Kern***Sung-Hyun Jung, Wojciech Pisula, Ali Rouhanipour, Hans Joachim Räder, Josemon Jacob und Klaus Müllen**

Aus der Konstruktion eines π -konjugierten Makrocyclus mit einem zentralen π -System ergeben sich faszinierende Möglichkeiten für den Energie- und Ladungstransfer zwischen dem Kern und der Peripherie. Des Weiteren könnte sich durch Selbstorganisation dieser Moleküle eine kolumnare Überstruktur in Form eines Koaxialkabels bilden. Diese in der Materialwissenschaft begehrte Anordnung^[1] ermöglicht getrennte Energie- und Ladungstransportwege entlang der Kolumnen. In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Synthese von großen Makrocyclen kann der Kern auch als Templat für den effizienten Aufbau dieser Strukturen fungieren. Formstabile Makrocyclen mit porenähnlichen Kavitäten, die eine geordnete kolumnare Struktur bilden, wurden bereits mithilfe von Struktur- und Templat-basierten Ansätzen synthetisiert.^[2–10] Allerdings haben nur wenige ein ausgedehntes π -konjugiertes System.^[11,12]

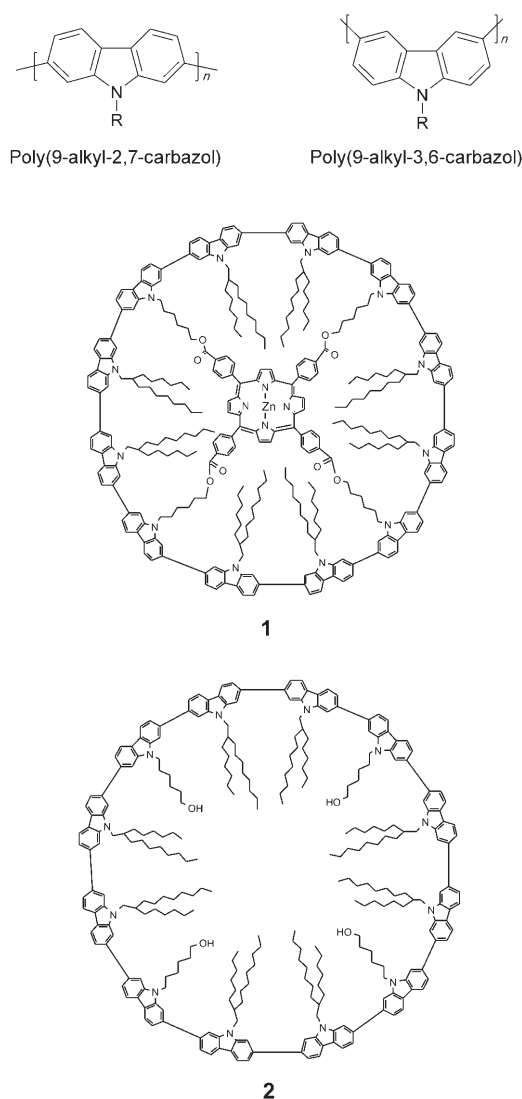
Poly(9-alkyl-2,7-carbazole) (Schema 1) sind stabile und prozessierbare konjugierte Polymere mit günstigen optischen Eigenschaften, z. B. einer farbstabilen Emission.^[13–15] Die gebogene Struktur des Monomers ermöglicht die Herstellung von Makrocyclen mit einer geringen Torsionsspannung und einer erweiterten π -Konjugation, was für eine Vielzahl an cyclischen Oligophenylenen und 3,6-Oligocarbazolen^[16,17] wegen des Vorliegens von Phenyl-Einheiten in den *meta*-Positionen nicht erreicht werden kann. Eine Voraussetzung für den Aufbau einer stabilen ringähnlichen, supramolekularen kolumnaren Überstruktur ist, dass das Kollabieren der cyclischen Form der Makrocyclen verhindert wird. Dies gelingt in flexiblen Ringsystemen z. B. mithilfe von Wirt-Gast-Komplexbildungen.^[18] Die aus einem starren Carbazol-Makrocyclus resultierende röhrenförmige Überstruktur ist besonders interessant, da sich ihre Innenseite z. B. durch Einführung von

[*] Dr. S.-H. Jung, Dr. W. Pisula, A. Rouhanipour, Dr. H. J. Räder, Dr. J. Jacob, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde finanziell vom „Post-doctoral Fellowship Program of Korea Science & Engineering Foundation“ unterstützt (04-09-06-1). Wir danken Dr. Martin Baumgarten für die rechnergestützten Molekülsimulationen und die hilfreichen Diskussionen, Dr. Rüdiger Berger für die Unterstützung bei den STM- und AFM-Messungen, Dr. Roland Bauer für die graphischen Beiträge und Dr. Daniel Wasserfallen für die deutsche Übersetzung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

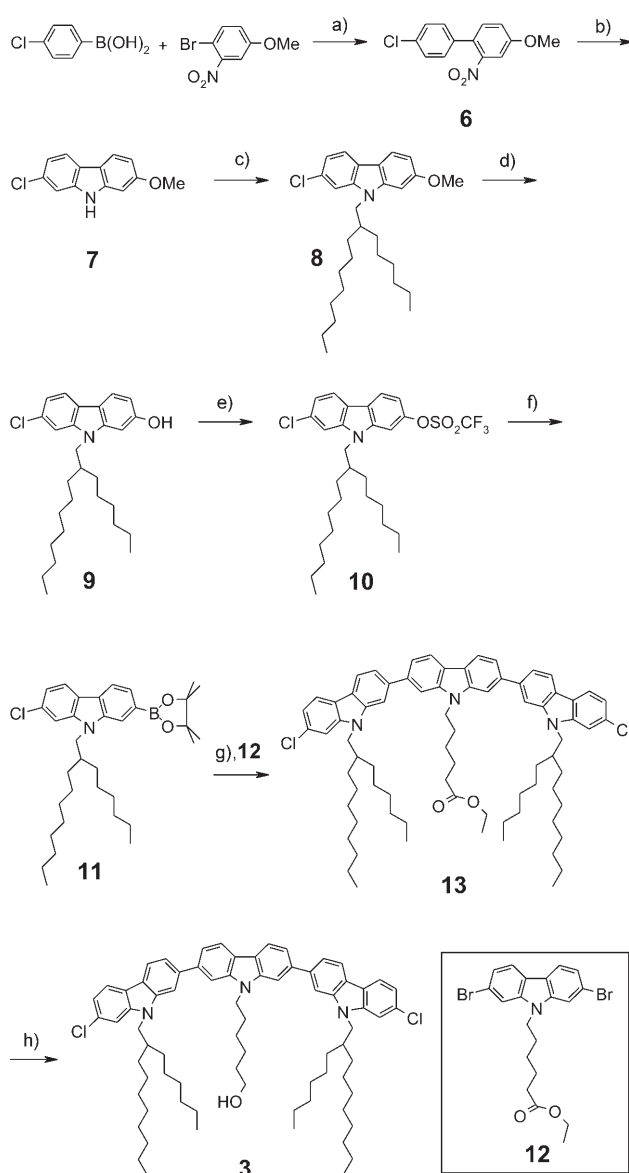


Schema 1. Poly(9-alkyl-carbazol), templatgestütztes Cyclododeca-2,7-Carbazol (**1**) und entsprechender makrocyclischer Carbazol-Ring (**2**).

funktionellen Gruppen an den Stickstoffatomen der Carbazol-Einheiten funktionalisieren lässt.^[8,10,19]

Hier präsentieren wir die Synthese eines konjugierten Cyclododeca-2,7-carbazols (**1**) unter Einsatz eines *meso*-Tetraphenylporphyrin-Templats. Nach der hydrolytischen Abspaltung des Templats an den Ester-Funktionen erhielten wir schließlich den freien Makrocyclus **2**. Zwar weisen dessen flexible Alkyl-Seitenketten ausschließlich nach innen, durch Extrusion einer Faser ließen sich aber kolumnare Überstrukturen erzeugen. Mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) konnten einzelne Moleküle und deren Ringstruktur eindrücklich visualisiert werden.^[20]

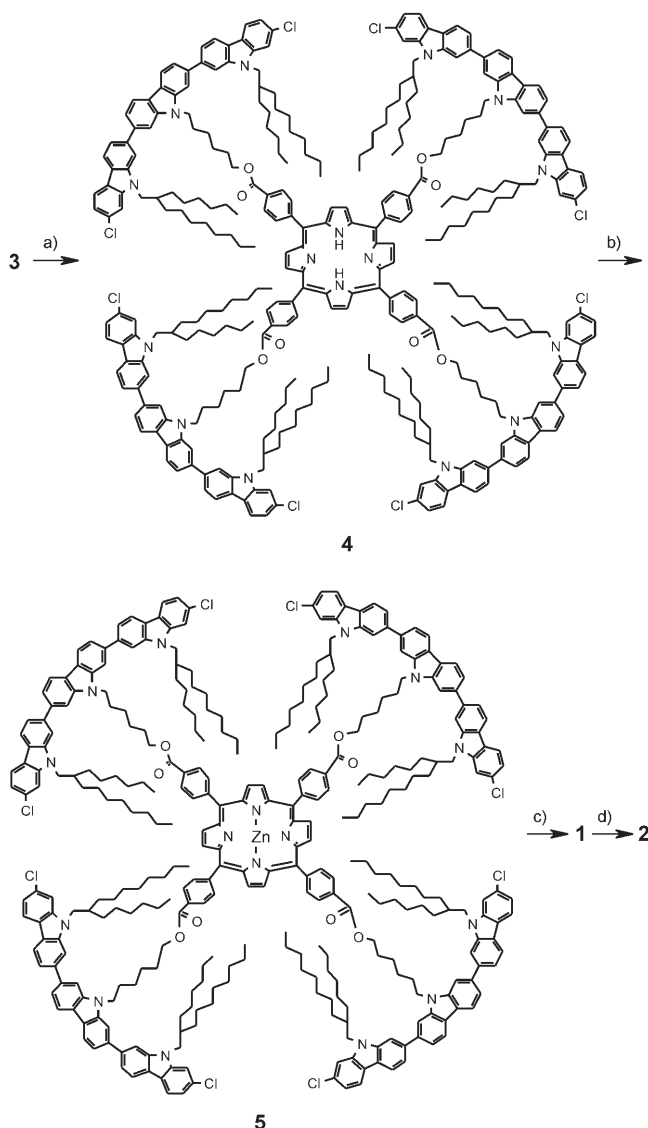
Die Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen in das 2,7-disubstituierte Carbazol-Derivat **8** (Schema 2) war der entscheidende Schritt zur Synthese der Tris(carbazol)-Einheit **3**. Ausgehend von kommerziell erhältlicher 4-Chlorphenylboronsäure und 2-Brom-5-methoxynitrobenzol wurde mittels einer Suzuki-Kupplung das Biphenyl-Derivat **6** in 87% Ausbeute erhalten, wie in Schema 2 dargestellt. Die



Schema 2. a) $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}^0]$, 2 M K_2CO_3 , Toluol, 12 h Rückfluss, 87%; b) Triethylphosphit, 15 h Rückfluss, 58%; c) 1-Brom-2-hexyldecan, NaH, DMF, 97%; d) BBr_3 , Dichlormethan, -78°C für 3 h, RT für 12 h, 74%; e) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, Dimethylaminopyridin, Pyridin, 0°C für 2 h, RT für 24 h, 86%; f) Bis(pinacolat)diboron, $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$, Kaliumacetat, DMF, 80°C für 12 h, 86%; g) $[(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}^0]$, 2 M K_2CO_3 , Toluol, 12 h Rückfluss, 67%; h) LiAlH_4 , THF, RT für 1 h, 94%. $\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

Aminierung nach Cadogan ergab das 2-Chlor-7-methoxycarbazol **7** in 58% Ausbeute an isoliertem Produkt.^[8] Durch Alkylierung am Stickstoffatom (97%) und anschließende Entschützung der Hydroxy-Gruppe mit Bortribromid (74%) und eine Veresterung entstand das 2-Chlor-7-trifluormethansulfonyl-*N*-(2-hexyldecan)carbazol **10** (86%).^[21] Die Triflat-Gruppe wurde Palladium-katalysiert selektiv zum Boronsäureester-Derivat **11** umgesetzt (86%). Das funktionalisierte Tris(carbazol) **13** wurde mit einer Suzuki-Kupplung von **11** und **12** hergestellt (67%). Die Reduktion von **13** mit LiAlH_4 ergab das hydroxysubstituierte Carbazol-Trimer **3** (94%). Vier Äquivalente von **3** wurden mit *meso*-Tetra(4-

carboxyphenyl)porphyrin in Gegenwart von Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphin zum Porphyrin-Derivat **4** umgesetzt (73 %; Schema 3), das anschließend mit Zink durch Erhitzen unter Rückfluss mit Zinkacetat komplexiert wurde



Schema 3. a) *meso*-Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin, Diethylazodicarboxylat, PPh_3 , THF, über Nacht bei RT, 73 %; b) $\text{ZnOAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , Dichlormethan, 2 h Rückfluss, 94 %; c) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 2,2'-Bipyridin, Cyclooctadien, Toluol, DMF, 70 °C für 3 h, 80 °C für 3 h, 100 °C für 8 h, 9 %; d) KOH, H_2O , CH_3OH , THF, 24 h Rückfluss, 18 %.

(**5**; 94 %). Der Ringschluss von **5** erfolgte mit einer Nickel-vermittelten Yamamoto-Kupplung, wobei zwei Reaktionsbedingungen entscheidend waren: 1) tiefe Konzentration der Reaktionslösung (8×10^{-5}), um eine intermolekulare Kupplung zu verhindern, und 2) Einsatz eines Mikrowellenreaktors, um die Effizienz der Yamamoto-Reaktion zu erhöhen. Das Produkt **1** konnte mit präparativer Dünnschichtchromatographie isoliert werden (9%). Im MALDI-TOF-Massenspektrum entsprach das Signal von **1** der berechneten

Molekülmasse (siehe Hintergrundinformationen). Das Templat wurde anschließend durch Hydrolyse mit KOH aus dem Ring entfernt. Der resultierende Makrocyclus **2** ist löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln und konnte so mittels präparativer Dünnschichtchromatographie und HPLC gereinigt werden (18%).

1 und **2** wurden charakterisiert mit UV/Vis-, Fluoreszenz-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Spektrometrie, Rasterkraftmikroskopie (AFM), STM sowie 2D-WAXS (zweidimensionale Röntgenweitwinkelstreuung). In Abbildung 1a ist das MALDI-TOF-Massenspektrum von **2** zusammen mit einer vergrößerten Ansicht der Signalregion dargestellt. Man findet eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen (Abbildung 1b) und der theoretischen Isotopenverteilung (Abbildung 1c).^[22]

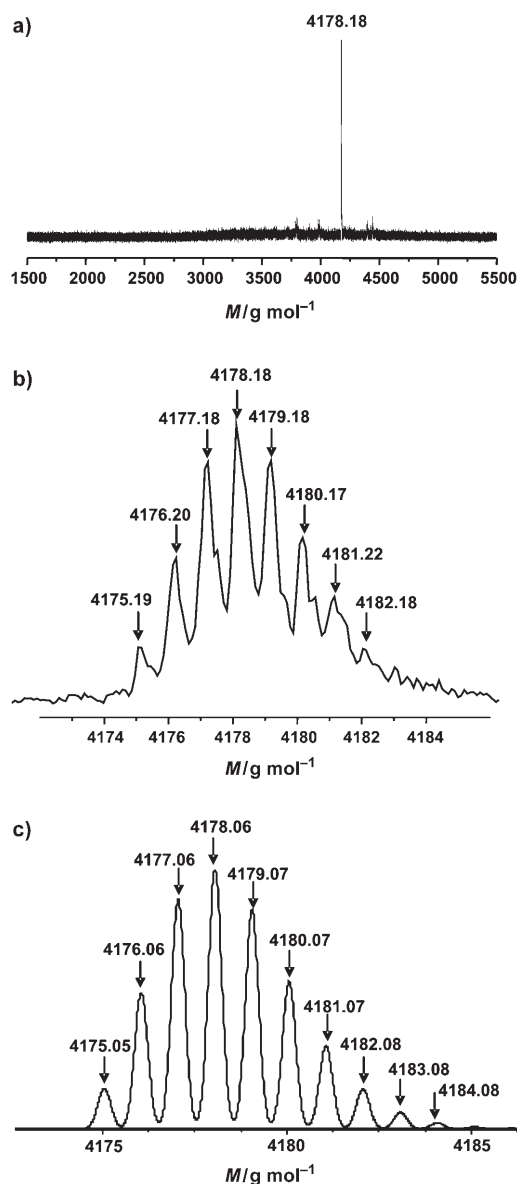


Abbildung 1. a) MALDI-TOF-Massenspektrum von Cyclododeca-2,7-carbazol (**2**). Ausschnitt aus dem Spektrum: b) experimentell, c) simuliert.

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **1** und **2** sowie von Poly[9-(2-decyltetradecyl)-2,7-carbazol] ($M_n = 1.9 \times 10^4$, Polyparaphenylen(PPP)-Standard) als linearer Vergleichssubstanz sind in Abbildung 2 dargestellt. **2** zeigt ein

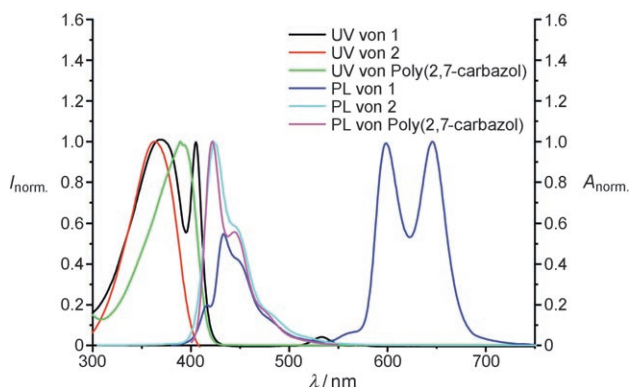


Abbildung 2. Vergleich der normierten Absorptions- ($A_{\text{norm.}}$) und Emissionsspektren ($I_{\text{norm.}}$) von templatgestütztem Cyclododeca-2,7-carbazol (**1**), Cyclododeca-2,7-carbazol (**2**) und Poly[9-(2-decyltetradecyl)-2,7-carbazol] in Dichlormethan. PL=Photolumineszenz.

Maximum bei 363 nm, was relativ zum linearen Polymer einer hypsochromen Verschiebung von 27 nm entspricht. Dieser Unterschied wird einer stärkeren Verdrillung von benachbarten Carbazol-Einheiten wegen deren *cis*-Anordnung zugeordnet. Dennoch sind die Emissionsspektren beider Spezies beinahe identisch, was auf eine ähnliche Struktur der angeregten Zustände hindeutet. **1** zeigt entsprechend dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Makrocyclus eine Absorptionsbande bei 369 nm; zusätzlich ergeben sich aus der mit Zink komplexierten Porphyrin-Einheit eine Bande bei 405 nm (Soret) und Q-Absorptionsbanden bei 533 und 571 nm. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangsbande von **1** ist gegenüber jener von **2** leicht bathochrom verschoben (6 nm). Dies kann mit einer eingeschränkten Torsion und einer resultierenden leichten Planarisierung des mit dem Porphyrin kovalent „verankerten“ Carbazol-Makrocyclus erklärt werden. Nach einer Anregung bei 370 nm wurden Emissionsbanden sowohl vom Carbazol-Ring bei 433 nm als auch vom Porphyrin-Templat bei 600 und 647 nm beobachtet. Die Überlappung zwischen der Emission des Carbazol-Rings und der Absorption des Porphyrin-Kerns ist ein eindrücklicher Beleg,^[23] dass ein resonanter Fluoreszenzenergietransfer vom peripheren Carbazol- π -System auf den zentralen Porphyrin-Kern stattfindet (berechnete Transfer-Effizienz von 83 %).

Nach der Schleuderbeschichtung einer frisch gespaltenen Oberfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) mit einer niedrig konzentrierten Lösung von **2** in THF lieferte AFM weitere Informationen zu Größe und Form des Makrocyclus.^[24] In Abbildung 3 sind zwei- und dreidimensionale Aufnahmen von selbstorganisierten Molekülen des Makrocyclus **2** dargestellt, die ausgedehnte Domänen mit einer mittleren Erhebung von 0.3 nm zeigen (Unterschied zwischen den Domänen einerseits und den glatten, flachen Regionen der unbedeckten HOPG-Oberfläche andererseits). Sowohl der kon-

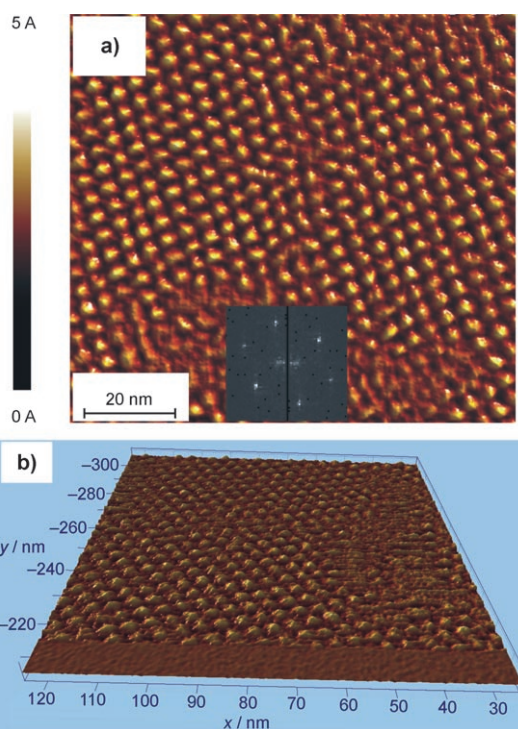


Abbildung 3. a) Zweidimensionale und b) dreidimensionale Abbildungen von Monolagen aus **2** auf einer HOPG-Oberfläche.

stante Höhenunterschied von 0.3 nm bezüglich der Substratoberfläche als auch die hexagonale Anordnung der beobachteten Punkte, die zudem alle gleich groß sind, weisen auf Domänen hin, die aus Monolagen von Molekülen bestehen. Der durchschnittliche Abstand von 4.1 nm zwischen den Zentren und die runde Form der Moleküle bestätigen die Ringstruktur und deuten an, dass die Alkyl-Ketten ins Zentrum des Makrocyclus gerichtet sind. Die sperrigen Alkyl-Ketten scheinen den Innenraum zu füllen (Abbildung 4c in den Hintergrundinformationen), weshalb die Struktur des Makrocyclus unter den AFM-Bedingungen nicht flach und mit leerem Zentrum erscheint (Abbildung 3). Mit semiempirischen Berechnungen auf AM1-Niveau ergab sich für **2** ein Durchmesser von 3.6 nm, was den gefundenen Abmessungen entspricht (Abbildung 4a,b in den Hintergrundinformationen).

Eine submolekulare Auflösung wurde mit STM-Untersuchungen erreicht, wobei die Proben wie bei den AFM-Messungen durch Schleuderbeschichtung von HOPG mit niedrig konzentrierten Lösungen von **2** vorbereitet wurden. In Abbildung 4b,c sind dreidimensionale Ansichten einzelner Moleküle von **2** auf einer teilweise bedeckten HOPG-Oberfläche abgebildet. Bemerkenswerterweise ist die thermische Beweglichkeit einiger Moleküle auf der Oberfläche relativ zur Abtastgeschwindigkeit gering genug, dass selbst bei Raumtemperatur einzelne Moleküle vermessen werden können. In Abbildung 4b sind allerdings einige unaufgelöste Objekte zu finden, die von sich bewegenden Makrocyclen herrühren. In der gleichen Probe erkennt man bei kleinen Domänen der Makromoleküle eine hexagonale Selbstorganisation auf der Substratoberfläche (Abbildung 4a). Der

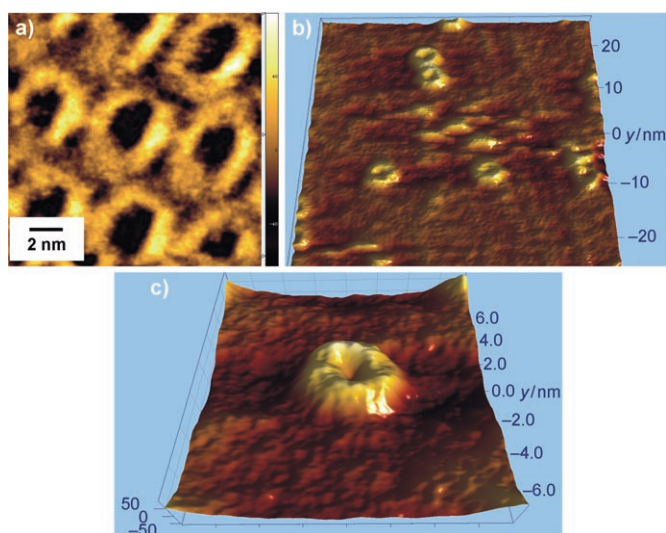


Abbildung 4. STM-Aufnahmen von **2** auf HOPG an der Luft/Substrat-Grenzfläche (Tunnelstrom: 1.3 pA, Vorspannung: 800 mV). a) Zweidimensionale Ansicht einer Monolage von **2** mit hexagonaler Packung. b) Dreidimensionale Ansicht von einzelnen Makrocyclen. Die unaufgelösten Bestandteile stammen von sich bewegenden Molekülen. c) Dreidimensionale Abbildung eines einzelnen Makrocyclus mit dem „elektronischen Loch“ im Zentrum.

durchschnittliche Durchmesser der ringförmigen Objekte beträgt 4.0 nm. Der Kontrast in den STM-Aufnahmen von **2** stammt vom konjugierten aromatischen π -System, da aromatische Einheiten bekanntlich eine höhere Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen als aliphatische Anteile.^[25] Die STM-Aufnahmen belegen auf diese Weise die perfekte cyclische Struktur mit dem „elektronischen Loch“ in der Mitte und zeigen das π -System, das aus den Carbazol-Einheiten aufgebaut ist.

Die dreidimensionale supramolekulare Selbstorganisation von **2** wurde mit 2D-WAXS an extrudierten Fasern des Materials untersucht.^[26] Die äquatorialen Reflexe bei Raumtemperatur (Abbildung 5a) lassen auf eine übergeordnete hexagonale Anordnung der Makrocyclen mit einer Länge der Elementarzelle von 4.7 nm schließen (Abbildung 5c). In diesen Strukturen positioniert sich die Molekülebene orthogonal zur Stapelachse. Das Erscheinen von mehreren meridionalen Reflexen deutet auf eine komplexe intrakolumnare Organisation hin.^[27] Der erste meridionale Reflex und die Stapeldistanz von 0.4 nm zwischen benachbarten Cyclen weisen auf eine Korrelation zwischen jedem vierten Molekül entlang der Spalten hin. Demzufolge organisiert sich jeder Makrocyclen relativ zu seinem unmittelbaren Nachbarn um 22.5° gedreht, und nach vier Makrocyclen (Gesamtdrehung von 90°) führt dies wieder zu einer identischen Positionierung. Die molekulare Struktur entspricht ebenfalls diesem Resultat, da jede dritte Carbazol-Einheit in dem aus zwölf Einheiten bestehenden Ring eine Hydroxyalkyl-Kette trägt. Diese helicale Selbstorganisation wird einer Optimierung der intrakolumnaren Packung wegen des nichtplanaren Kerns zugeordnet. Anders als bei diskotischen und anderen makrocyclischen Systemen^[9,26] kann der Raum zwischen den Spalten bei **2** nicht von Alkylketten

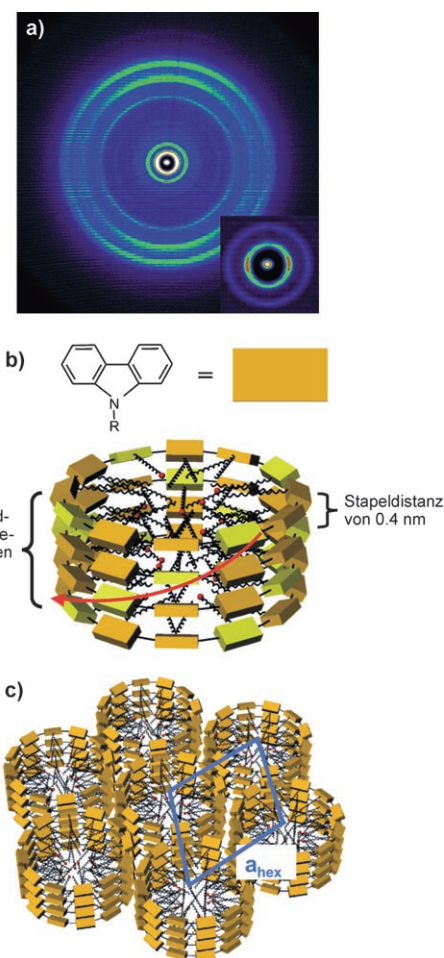


Abbildung 5. a) 2D-WAXS von **2** bei Raumtemperatur (Einschub: geänderter Kontrast der Region bei kleinen Winkeln). b) Schematische Darstellung der helical organisierten Makrocyclen (die Einheiten mit Hydroxyalkyl-Substituenten sind gelb markiert). c) Hexagonale Anordnung der kolumnaren Strukturen mit einer Länge der Elementarzelle von 4.7 nm.

gefüllt werden, da diese nur hin zum Molekülzentrum gerichtet sind. Demzufolge sollte die optimale Anordnung der Spalten hexagonal sein, was auch beobachtet wurde. Diese bemerkenswerte Selbstorganisation der Makrocyclen zu übergeordneten Strukturen findet trotz der Nichtplanarität der Molekülringe statt. Dies eröffnet die Möglichkeit eines Ladungsträgertransportes entlang der kolumnaren Stapelachse, was bereits bei einer Vielzahl an thermotropen diskotischen Systemen beobachtet wurde. In diesem Fall jedoch ist die kolumnare Peripherie nicht mit isolierenden Alkylketten versehen. Die Ladungsträger müssen aus diesem Grund nicht notwendigerweise nur entlang einer Spalte transportiert werden, sondern können auch spontan die Spalten wechseln und somit die Effekte von Punkdefekten minimieren.

Hier wurde die templatgestützte Synthese eines voll konjugierten, monodispersen 2,7-carbazolbasierten Makrocyclen bestehend aus 12 Einheiten vorgestellt. AFM-Messungen einer Monolage von **2** auf HOPG zeigten ein hexagonales Gitter von Punkten gleicher Größe auf. Zusätzliche Beweise für eine konjugierte ringähnliche Struktur von **2**

konnten mit STM-Messungen erbracht werden, wobei es bemerkenswerterweise möglich war, sowohl einzelne Moleküle als auch kleine geordnete Domänen bei Raumtemperatur abzubilden. **2** hat eine perfekt runde Struktur mit einem konjugierten, cyclischen π -System. 2D-WAXS-Experimente an extrudierten Fasern zeigten eine kolumnare Selbstorganisation der Makrocyclen. Die Molekülgeometrie gibt eine Anordnung vor, bei der die Moleküle seitlich hin zu ihren nächsten Nachbarn innerhalb der Kolumne gedreht sind. Der von uns gezeigte templatgestützte Ansatz zur Synthese von konjugierten makrocyclischen Oligocarbazolen ist vielversprechend für die Synthese von weiteren nanoskaligen π -Systemen 1) wegen der funktionellen Gruppen in den Kavitäten von **2**, die eine Einführung von Gastmolekülen wie Elektronacceptoren mittels nichtkovalenter Bindungen oder über chemische Reaktionen ermöglichen, 2) wegen der niedrigen Beweglichkeit von **2** auf Oberflächen, die auch eine STM-Charakterisierung von ähnlichen Systemen möglich macht, und 3) wegen des möglichen Einsatzes von größeren Templaten, die den Zugang zu größeren Makrocyclen eröffnen.

Eingegangen am 22. März 2006

Online veröffentlicht am 21. Juni 2006

Stichwörter: Makrocyclen · Oligocarbazole · Rastersondenverfahren · Röntgenbeugung · Templatthesen

- [1] J. S. Wu, M. Baumgarten, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5445–5449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331–5335.
- [2] S. Höger, A. D. Meckenstock, S. Müller, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2423–2434.
- [3] S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320–1329.
- [4] D. H. Zhao, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 807–818.
- [5] W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796–12796.
- [6] S. Höger, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 2685–2698.
- [7] S. Höger, K. Bonrad, A. Mourran, U. Beginn, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5651–5659.
- [8] M. Fischer, S. Höger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 441–446.
- [9] M. Fischer, G. Lieser, A. Rapp, I. Schnell, W. Mamdouh, S. De Feyter, F. C. De Schryver, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 214–222.
- [10] S. Höger, A. D. Meckenstock, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1686–1691.
- [11] G. Fuhrmann, J. Krömer, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 125–126.
- [12] J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3623–3628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486.
- [13] J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680–4682.
- [14] J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413–8417.
- [15] J. F. Morin, P. L. Boudreault, M. Leclerc, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1032–1036.
- [16] J. Ostrauskaite, P. Strohiegl, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1713–1718.
- [17] S. Maruyama, H. Hokari, T. Wada, H. Sasabe, *Synthesis* **2001**, 1794–1799.
- [18] A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivý, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358–1361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375–1377.
- [19] M. Fischer, S. Höger, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9441–9446.
- [20] O. Shoji, H. Tanaka, T. Kawai, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8598–8599.
- [21] F. Dierschke, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Synthesis* **2003**, 2470–2472.
- [22] Die kleinen Signale unter 4000 g mol⁻¹ lassen sich durch Fragmentierung von einer oder zwei verzweigten Alkyl-Ketten (–C₁₆H₃₃, 225 g mol⁻¹) erklären. Solche Fragmentierungen in MALDI-TOF-Experimenten entstehen durch eine starke UV-Absorption des Makrocyclen bei der Wellenlänge des Stickstoff-Desorptionslasers (337 nm), die eine hohe innere Energie der Analyt-Moleküle in der Gasphase und damit eine höhere Fragmentierungstendenz verursacht. L. Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4591–4597.
- [23] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55–75.
- [24] M. Namba, M. Sugawara, P. Buhlmann, Y. Umezawa, *Langmuir* **1995**, *11*, 635–638.
- [25] S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520–531.
- [26] W. Pisula, Ž. Tomovic, C. D. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296–4303.
- [27] J. S. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. H. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177–186.