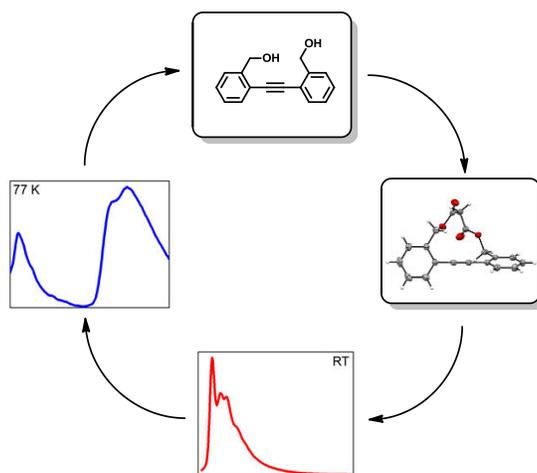


**Synthetische Konformationskontrolle  
von  
Phenylacetylen-Derivaten  
und  
deren Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften**



von  
**Sebastian Menning**

**Inaugural-Dissertation**

Heidelberg

2014

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Sebastian Menning

aus Karlsruhe

Juni 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2014

**Synthetische Konformationskontrolle**  
**von**  
**Phenylacetylen-Derivaten**  
**und**  
**deren Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz  
Prof. Dr. Andreas Dreuw

*Meinen Eltern in Liebe gewidmet.*

## Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

*Twisted Tethered Tolanes: Unanticipated Long-Lived Phosphorescence at 77 K.*

Sebastian Menning, Maximilian Krämer, Benjamin A. Coombs, Frank Rominger, Andrew Beeby, Andreas Dreuw, Uwe H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2160–2163.

*Bridged Tolanes: A Twisted Tale.*

Sebastian Menning, Maximilian Krämer, Frank Rominger, Andrew Beeby, Andreas Dreuw, Uwe H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2014** – *angenommen*.

## Weitere Publikationen, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurden:

*para-Connected Cyclophenylenes and Hemispherical Polyarenes: Building Blocks for Single-Walled Carbon Nanotubes?*

Uwe H. F. Bunz, Sebastian Menning, Nazario Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 2–10.

*Photocopy: Spectroscopic Information from Camera Snapshots?*

Thimon Schwaebel, Sebastian Menning, Uwe H. F. Bunz, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1422–1428.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1 Diphenylacetylen - ein essentieller Baustein	3
2.2 Synthesewege	4
2.3 Rotationsisomerie	6
2.4 Konformationskontrolle	8
2.4.1 Wasserstoffbrücken-Bindungen	8
2.4.2 Sterische Effekte	8
2.4.3 Linker	11
2.5 Synthesewege zu Tolanophanen	14
2.5.1 Variante A	14
2.5.2 Variante B	15
2.6 Spektroskopische Eigenschaften	18
2.6.1 Photolumineszenz	18
2.6.2 Jablonski-Diagramm	18
2.6.3 Die niederen angeregten Zustände von DPA	19
2.6.4 Die Rotation und ihre photophysikalischen Folgen	21
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>25</b>
3.1 Zielsetzung	25
3.2 Synthese und Konformation von Tolanophanen	26
3.2.1 Dioxyphenylen-Linker	26
3.2.2 Dioxymethylenbenzol-Linker	29
3.2.3 Dimethylen-Dicarbonsäure-Linker	31
3.3 Erweiterte Tolanophane	42
3.3.1 Dibrom-Diphenylacetylene	42

3.3.2	Dipropinyl-Diphenylacetylene	46
3.3.3	Verbesserung der Löslichkeit	49
<b>3.4</b>	<b>Bis(phenylethynyl)benzole</b>	<b>50</b>
3.4.1	Zweifache Verbrückung	50
3.4.2	Synthese	50
3.4.3	Photophysik	52
<b>3.5</b>	<b>Diphenylacetylen als Sensoreinheit</b>	<b>55</b>
3.5.1	Notwendigkeit von Amin-Sensoren	55
3.5.2	Funktionalisiertes Diphenylacetylen als Detektor für Amine	55
3.5.3	Diamino-Diphenylacetylene zur Detektion von Protonen und Metallionen	58
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>61</b>
4.1	Darstellung und photophysikalische Untersuchung von Tolanophanen	62
4.2	Dibrom- und Dipropinyl-Diphenylacetylene	64
4.3	Zweifach überbrückte 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole	67
4.4	Diphenylacetylen als Sensoreinheit	69
4.5	Ausblick	71
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil / Experimental Part</b>	<b>74</b>
5.1	General Remarks	74
5.2	Analysis and Equipment	74
5.3	General Procedures (GP)	77
5.4	Synthesis and Analytics	79
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>106</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>113</b>
7.1	Relevante NMR-Spektren	113

<b>7.2</b>	<b>Kristallstrukturdaten</b>	<b>143</b>
7.2.1	Überblick	Fehler! Textmarke nicht definiert.
<b>7.3</b>	<b>Photophysikalische Messdaten</b>	<b>151</b>
7.3.1	Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur	151
7.3.2	Fluoreszenzlebenszeiten	154
7.3.3	Fluoreszenzquantenausbeuten	157
7.3.4	Tieftemperaturspektren	158
7.3.5	Phosphoreszenzlebenszeiten	160
<b>7.4</b>	<b>Übersichtstabelle Erforschung angeregter DPA-Zustände</b>	<b>163</b>
<b>7.5</b>	<b>Daten quantenchemischer Rechnungen</b>	<b>165</b>
7.5.1	Molekülorbitale Diphenylacetylen	165
7.5.2	Potentialkurven Tolanophane	166

## Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorption	exp.	experimentell
abs.	absolut	FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
Ac	Acetyl	g	Gramm
Allg.	allgemein	GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
aq.	<i>aqueous</i> (wässrig)		
Äquiv.	Äquivalente	GP	<i>general procedure</i> (allgemeine Arbeitsvorschrift)
ar	aromatisch		
ber.	berechnet	h	<i>hour</i> (Stunde)
BPEB	1,4-Bis(phenylethynyl)benzol	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
bs	breites Singulett		
Bu	Butyl	HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
bzw.	beziehungsweise		
ca.	circa	HRMS	<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>
calc.	<i>calculated</i>		
cm	Zentimeter	HV	Hochvakuum
d	Dublett	Hz	Hertz
d. h.	das heißt	IR	Infrarot
DC	Dünnschichtchromatographie	J	Kopplungskonstante
DCM	Dichlormethan	Konz.	Konzentration
dd	Dublett vom Dublett	Lsg.	Lösung
dest.	destilliert	Lsm.	Lösungsmittel
DFT	<i>Denisty Functional Theory</i>	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
DMF	Dimethylformamid		
DPA	Diphenylacetylen	M	Molar
dt	Dublett vom Triplett	m	Multiplett
EA	Ethylacetat	<i>m</i>	meta
EI	<i>Electron Ionization</i>	mp.	<i>melting point</i> (Schmelzpunkt)
Elem. Anal.	Elementaranalyse	Me	Methyl
Em	Emission	MeOH	Methanol
EPA	Et <sub>2</sub> O/ <i>iso</i> -Pentan/EtOH 5:5:2	mg	Milligramm
eq	<i>equivalents</i>	MHz	Megahertz
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>	min	Minute
Et	Ethyl	mind.	mindestens
etc.	<i>et cetera</i>	mL	Milliliter
ex	<i>excited</i> (angeregt)	MM	<i>Molecular Mechanics</i>

## Abkürzungsverzeichnis

---

mmol	Millimol	Std.	Stunde
MS	Massenspektrometrie	t	Triplet
nm	Nanometer	techn.	technisch
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>	TFA	Trifluoressigsäure
norm.	normiert	THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i>	<i>ortho</i>	TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
org.	organisch(e)	TMS	Trimethylsilyl
<i>p</i>	<i>para</i>	Tos	Tosyl
PE	Petrolether	u. a.	unter anderem
Ph	Phenyl	UPLC-MS	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>
PPE	Poly- <i>para</i> -phenylethylen		
ppm	<i>parts per million</i>		
q	Quartett	usw.	und so weiter
quint	Quintett	UV	Ultraviolett
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor	vgl.	vergleich(e)
RT	Raumtemperatur	Vis	<i>visible</i> (sichtbar)
s	Singulett	z. B.	zum Beispiel
sat.	<i>saturated</i> (gesättigt)	δ	chemische Verschiebung
sept	Septett	λ	Wellenlänge
sext	Sextett	ν	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]
sog.	sogenannt(e,er)	τ	Lebenszeit
SOMO	<i>single occupied molecular orbital</i>	Φ <sub>fl</sub>	Fluoreszenzquantenausbeute
sp/sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup>	sp/sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup> Hybridisierung		

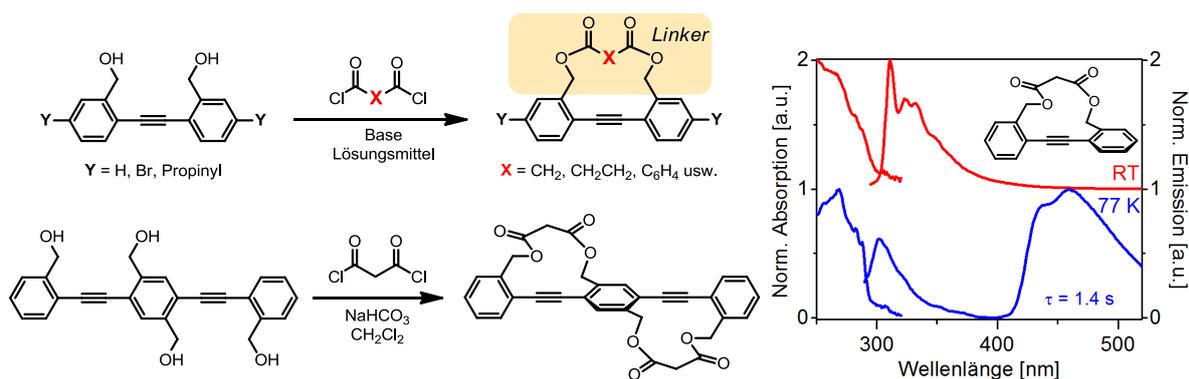
---

Mit arabischen Ziffern sind Verbindungen bezeichnet, die vom Autor hergestellt wurden. Im Experimentellen Teil wird die Seite des Laborjournals angegeben, auf welcher der Versuch beschrieben ist (**SM**). Im Rahmen eines Forschungspraktikums und einer Bachelorarbeit arbeiteten Conrad Wagner (**SMCW**), Maximilian Krämer (**SMMK**), Benjamin Günther (**SMBG**) und Friedrich Kreyenschmidt (**SMFK**) an Teilen der Dissertation mit.

Diese Arbeit wurde mit Microsoft Word 2010 geschrieben. Sämtliche Formeln und Schemata wurden mit CamebridgeSoft ChemDraw gezeichnet. Die NMR-Spektren wurden mit Topspin 3.2 bearbeitet. Graphen wurden mit Origin 9.0G dargestellt. Kristallstrukturen (cif-files) wurden mit Mercury 2.3 ausgewertet.

# Kurzzusammenfassung

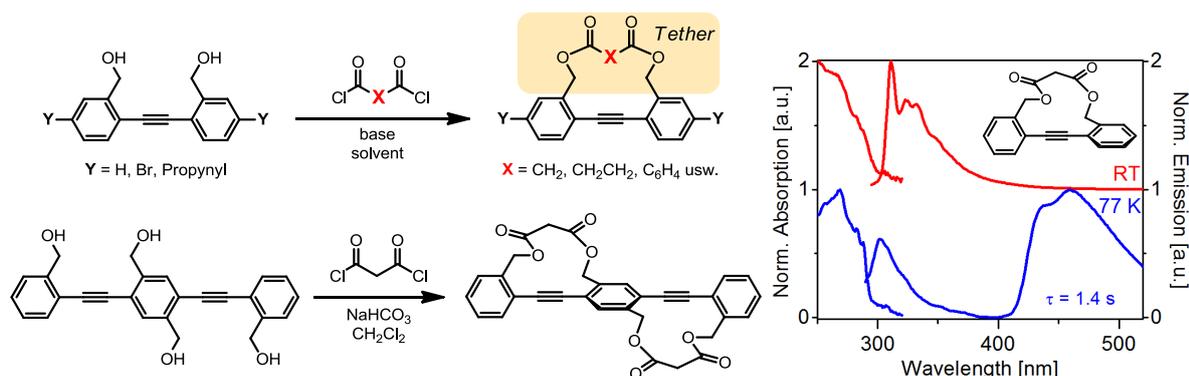
Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige, überbrückte Phenylacetylen-Derivate hergestellt, bei denen sich durch die Wahl des Linkers gezielt bestimmte Torsionswinkel der Phenylringe zueinander einstellen lassen. Eine effektive Syntheseroute erlaubte den Einbau verschiedener Linker über Disäurechloride. Die Kristallstrukturen der erhaltenen Tolanophane wiesen sowohl planare als auch verdrillte Konformationen auf. Durch den Einbau eines Malonyl-Linkers wurden erstmals nahezu orthogonale Grundzustandsgeometrien erreicht, wodurch der Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften maximiert wurde. Dies ist in der daraus resultierenden vergrößerten HOMO-LUMO Bandlücke begründet und spiegelt sich in einer starken hypsochromen Verschiebung im Absorptionsspektrum wieder. Die Fluoreszenzbanden planarer und verdrillter Tolanophane sind jedoch fast identisch, da in Lösung eine Planarisierung des angeregten Zustands stattfindet und die Emission aus den gleichen angeregten Zuständen erfolgt. Durch das Einbetten in eine kryogene Matrix bei 77 K wurden die Grundkonformationen „eingefroren“ und die erwartete Blauverschiebung der Fluoreszenz konnte beobachtet werden. Während die planaren Spezies ausschließlich fluoreszierten, wurde für die verdrillten Tolane außergewöhnlich starke Phosphoreszenz detektiert. Die gemessene lange Lebenszeit für diese Substanzklasse von ca. einer Sekunde war für diese Triplett-Emission bisher unbekannt.



Das Konzept wurde auf die erweiterten  $\pi$ -Systeme Dibrom- und Dipropynyl-Diphenylacetylene sowie 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole übertragen, wobei auch für diese dieselben luminophoren Eigenschaften nachgewiesen wurden. Durch diese Erkenntnisse ist es möglich, die Konformationen von Phenylacetylen-Derivaten gezielt zu verändern und somit weitere, bisher unbekannte Materialeigenschaften zu erforschen.

## Short Summary

In this work novel bridged phenylacetylene-derivatives were synthesized, where defined torsion angles of the phenyl rings can be adjusted by the choice of the tether. An effective synthetic route using diacid chlorides made insertion of different tethers possible. The crystal structures of the received tolanophanes showed both planar and twisted conformations. By using a malonyl tether almost perpendicular geometry was achieved for the first time, which maximized the influence on photophysical properties. Due to resulting higher HOMO-LUMO gap of twisted tolanes, the absorption bands were blueshifted. Although tolanophanes had planar and twisted conformations, the shape of the fluorescence spectra was nearly identical because of planarization of the excited state in solution that makes emission occur from the same excited states. In cryogenic matrix at 77 K ground state conformations were tightened and the expected hypsochromic shift of the fluorescence was observed. While planar species only fluoresce, twisted tolanes showed an extraordinary strong phosphorescence. Measuring the lifetime of this triplet emission provided magnitudes of ca. one second, which was unknown to date for this class of molecules.



This concept was applied for the exploded  $\pi$ -systems as dibromo- and dipropynyl-diphenylacetylenes as well as 1,4-bis(phenylethynyl)benzenes confirming the same luminescent properties. These results give access to conformational control of phenylacetylene derivatives which makes the investigation of further unknown material properties accessible.

# 1. Einleitung

Die organische Elektronik findet ihren Ursprung zu Beginn der 1970er Jahre. Bei der Polymerisation von Acetylen wurde die Halbleitereigenschaft des entstandenen Polyacetylens beobachtet (Abbildung 1). Für ihre Entdeckung des Ladungstransports in Polyacetylen erhielten *Heeger, MacDiarmid* und *Shirakawa* im Jahre 2000 den Nobelpreis für Chemie.<sup>[1]</sup>



Abbildung 1. Die erforschten Strukturisomere von Polyacetylen.

Organische Halbleiter haben große Bedeutung erlangt und werden in organischen Leuchtdioden,<sup>[2]</sup> Feldeffekttransistoren<sup>[3]</sup> und Solarzellen<sup>[4]</sup> eingesetzt. Sie ermöglichen eine preiswertere Produktion und bieten mehr Anwendungsmöglichkeiten durch originelle Eigenschaften wie Flexibilität und Transparenz als ihre anorganischen Konkurrenten.

Die Entwicklung der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiet zeigt beeindruckende Neuheiten – z. B. gebogene Fernsehgeräte –, dennoch ist die weitere Erforschung alter und neuer Systeme notwendig. Zusätzliche, wichtige Fortschritte sind v. a. in Bezug auf Energieeffizienz und Produktion zu erzielen.

Die Leitfähigkeit konjugierter Kunststoffe rührt aus der Delokalisierung der Elektronen, wodurch ein Ladungstransport möglich ist. Phenylacetylen-Derivate, wie z. B. die Poly-*para*-phenylethynylene (PPEs, **3**),<sup>[5]</sup> besitzen ein konjugiertes Grundgerüst und sind bedeutende Kandidaten für Halbleiterbauelemente und Sensormaterialien (Abbildung 2).<sup>[6]</sup>

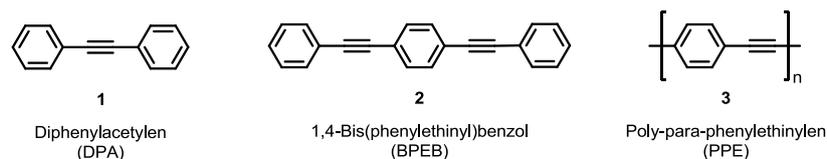


Abbildung 2. Phenylacetylen-Derivate.

Das Rückgrat dieser Molekülklasse ist steif und eine Änderung der Konformation kann nur durch eine Drehung um die Acetylenachse erfolgen. Dies macht sich in einer einhergehenden Änderung der optischen und elektronischen Eigenschaften bemerkbar. Um die Rotationsisomerie besser zu verstehen, wurde in dieser Arbeit zunächst Diphenylacetylen (**1**) als ein kleinster Baustein betrachtet. Darauf aufbauend wurden die erweiterten Systeme (Oligomere und PPEs) auf ihre Konformation und Eigenschaften untersucht.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Diphenylacetylen - ein essentieller Baustein

Diphenylacetylen (DPA, Tolan, **1**) dient als hervorragender Modellbaustein, um sowohl experimentelle als auch theoretische Studien an konjugierten organischen Verbindungen durchzuführen.<sup>[7]</sup> Mit der enthaltenen  $C\equiv C$ -Bindung liegt ein konjugiertes  $\pi$ -System vor, welches als Baustein zahlreicher Strukturen, wie u. a. in Dendrimern und Polymeren, wiederzufinden ist.<sup>[5, 8]</sup> Abbildung 3 zeigt eine neue planare Form des Kohlenstoffs, Graphin (*engl. Graphyne*), welche unzählige DPA-Einheiten enthält.<sup>[9]</sup> Außerdem kann durch formale Zyklisierung ein Makrozyklus als Prototyp einer Kohlenstoff-Nanoröhre erhalten werden.<sup>[10]</sup>

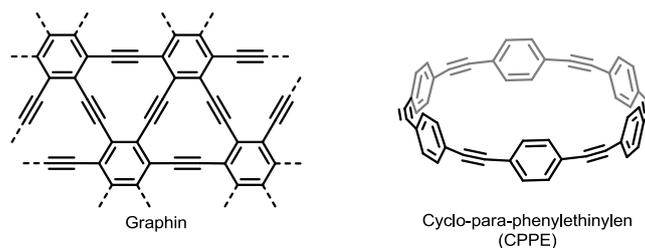


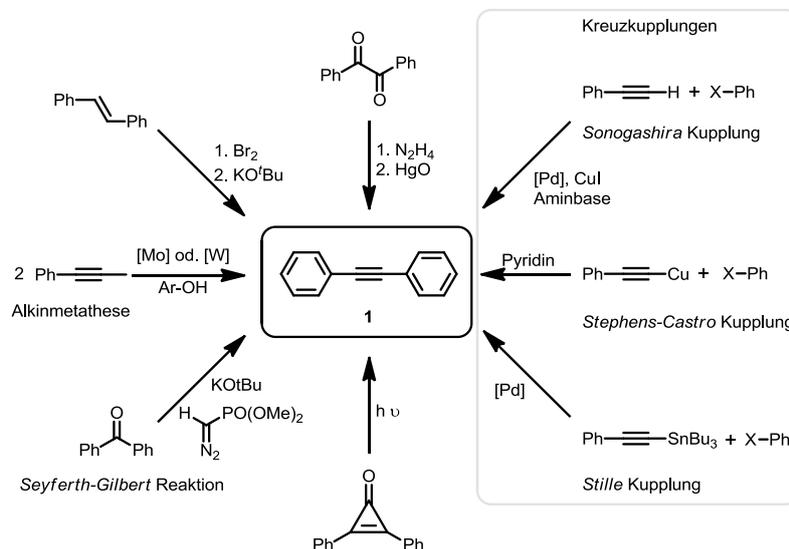
Abbildung 3. DPA als Baustein von Graphin und eines Makrozyklus.

Durch die Absorption von Licht gelangt DPA in einen höher angeregten Zustand. Diese überschüssige Energie kann u. a. als Lumineszenz an die Umgebung abgegeben werden. DPA besitzt eine starke Absorptionsbande bei 200-300 nm und auch die Fluoreszenz liegt im UV-Bereich (300-400 nm). Die photophysikalischen Eigenschaften von Tolan und seiner Derivate ermöglichen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. als Molekulare Drähte und Bauteile (*engl. molecular wires and devices*)<sup>[11]</sup> oder als Material für Zwei-Photonen Absorption.<sup>[12]</sup> Ebenfalls sind Beispiele aus der Krebsforschung bekannt.<sup>[13]</sup>

## 2.2 Synthesewege

DPA kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden (Schema 1). Als Startreagenz eignet sich *trans*-Stilben, welches nach Bromierung anschließend mit Kalium-*tert*-butanolat zweifach dehydrohalogeniert werden kann.<sup>[14]</sup> Weiter ist Tolan aus Diphenylethandion über das Dihydrazon mit anschließender Oxidation zugänglich.<sup>[15]</sup> Auch Diazo-Phosphonate (*Bestmann-Ohira*-Reagenz) können in einer *Seyferth-Gilbert*-Reaktion eingesetzt werden.<sup>[16]</sup> Außerdem führen auch modernere Varianten wie Alkinmetathesen und Photodecarbonylierung zu DPA-Derivaten.<sup>[17]</sup>

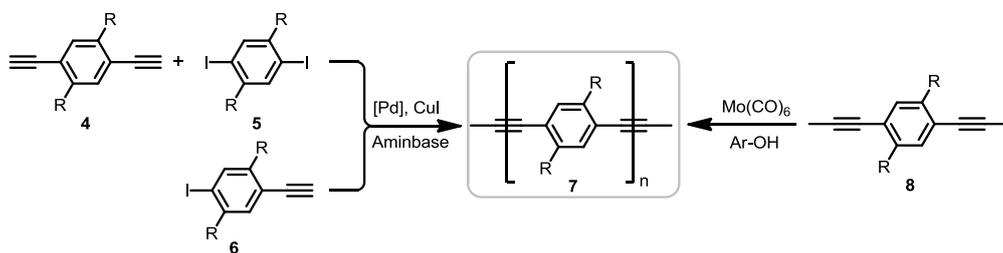
Am häufigsten werden Kreuzkupplungen, wie die *Sonogashira*-Reaktion,<sup>[18]</sup> genutzt. Tolan kann palladiumkatalysiert unter Verwendung von Phenylacetylen, Kupfer(I)iodid und eines Halogenbenzols hergestellt werden.<sup>[19]</sup> Als Alkin-Komponente kann auch direkt Acetylen gas verwendet werden, wodurch die Synthese in einem Schritt möglich ist.<sup>[20]</sup> Sehr ähnlich verläuft die *Stephens-Castro* Kupplung mit Kupferacetylen.<sup>[21]</sup> Auch eine *Stille*-Reaktion<sup>[22]</sup> kann durchgeführt werden, wobei beim Arbeiten mit Zinnorganyle deren Toxizität beachtet werden muss.



Schema 1. Verschiedene Syntheserouten zu Tolan.

Die Darstellung oligomerer und polymerer Phenylacetylene beschränkt sich meist auf die *Sonogashira*-Reaktion und die Alkinmetathese (Schema 2). Bei der Polymerisation unter *Sonogashira*-Bedingungen besteht die Option, durch die Kreuzkupplung zwei Monomere

regelmäßig miteinander zu verknüpfen, jedoch ist die Möglichkeit des Einbaus von Fehlstellen nicht ausgeschlossen – z. B. durch Homokupplung (*Glaser-Reaktion*<sup>[23]</sup>). Die Alkinmetathese liefert homogenere Polymere, jedoch lässt sich hier nur regelmäßig eine Monomereinheit einbauen. Im Vergleich zu DPA und kleinen Oligomeren ist hier ein wichtiger Faktor die Löslichkeit, welche durch Einführung von Seitengruppen gewährleistet wird. Durch diese kann auch ein beträchtlicher Einfluss auf die Materialeigenschaften genommen werden – z. B. Schmelzpunkt, Viskosität, Leitfähigkeit und v. a. auch Absorptions- und Emissionswellenlänge.<sup>[5b-d]</sup>



Schema 2. Synthese von Poly-*para*-phenylethylenen (PPEs).<sup>[5b-d]</sup>  
R = Seitengruppen, z. B. Alkyl, Alkoxy etc.

## 2.3 Rotationsisomerie

Die Drehung um eine Achse eines linearen, molekularen Systems kann verschiedene Veränderungen hervorrufen. Je geringer die Energiedifferenz zweier Konformationen, desto leichter erfolgt eine Umwandlung in das andere Rotationsisomer. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Schwingungs- und Rotationszustände ist die Bestimmung der Rotationsbarriere jedoch eine große Herausforderung.<sup>[24]</sup>

Betrachtet werden die vier Systeme Ethan, Biphenyl, Tolan und 2-Butin. Ethan benötigt die höchste Energie für eine Torsion um die lineare CC-Achse (Abbildung 4).<sup>[25]</sup> Dies wird bedingt durch die Abstoßung der Wasserstoffatome, die auch bei Biphenyl zu beobachten ist. Aufgrund des geringen Abstands der beiden 2,2'-ständigen H-Atome von 2.1 Å und der damit einhergehenden repulsiven Wechselwirkung, sind die Ringe des Biphenyls im Grundzustand verdrillt (Torsionswinkel<sup>i</sup>  $\alpha = 44^\circ$ ).<sup>[26]</sup>

Im „erweiterten“ Biphenyl, DPA, ist die Entfernung der entsprechenden H-Atome verdoppelt (4.4 Å), weshalb die Rotationsbarriere nur 2.4 kJ/mol beträgt.<sup>[27]</sup> Wie stark die Erweiterung über eine Acetylen-Bindung solche Systeme beeinflusst, zeigt die Rotation der Methyl-Gruppen von 2-Butin. Sie war experimentell schwierig zu bestimmen und beträgt ungefähr 0.07 kJ/mol.<sup>[28]</sup>

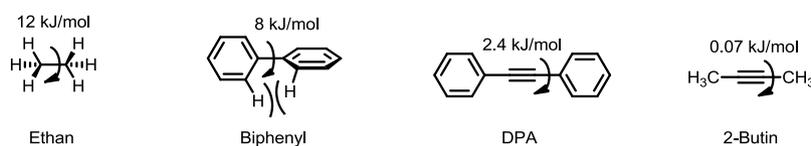
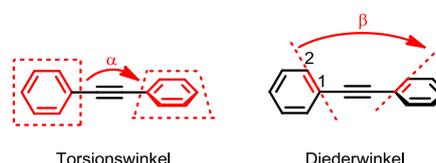


Abbildung 4. Rotationsbarrieren linearer Systeme.<sup>[29]</sup>

<sup>i</sup> Um die Verdrillung innerhalb des Tolan-Systems zu beschreiben, wird der Torsionswinkel  $\alpha$  betrachtet (siehe Abbildung unten). Bei einer orthogonalen Verdrehung der beiden Phenylringe zueinander beträgt der Winkel  $90^\circ$ . Der Diederwinkel  $\beta$  wird durch die Geraden, welche je durch die beiden aromatischen C-Atome 1 und 2 verlaufen, definiert. Im Falle von unsubstituiertem Tolan befinden sich die Phenylringe in einer Ebene, sodass der Diederwinkel dem Torsionswinkel entspricht. Bei unebenen Ringen aufgrund von Effekten der Substituenten wird eine Ebene durch die jeweils sechs C-Atome angenähert – der Winkel der beiden Flächen zueinander ist der Torsionswinkel.



Die planare Konformation von Tolan ist stabiler als die verdrillte Struktur. Die Energie der Rotationsbarriere entspricht der des 15ten Schwingungszustandes (Abbildung 5).<sup>[27a]</sup>

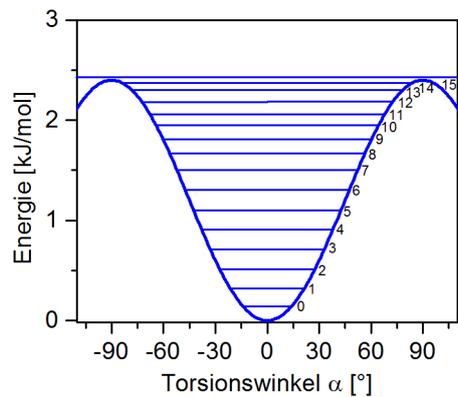


Abbildung 5. Rotationsprofil von Tolan.<sup>[27a, 29]</sup>

Eine noch größere Herausforderung war die Bestimmung der energetischen Barriere von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (BPEB, **2**, Abbildung 6). Aufgrund der zahlreichen Schwingungsmoden und Lösungsmittelleffekte wurde versucht, diese durch Ultraschall-Kühlung einer gasförmigen Probe drastisch zu reduzieren. Der erhaltene Wertebereich von 2.6–2.8 kJ/mol ähnelt der des DPA.<sup>[30]</sup> Wie stark der Einfluss der Stellung der Phenylringe zueinander ist, haben theoretische Studien gezeigt: Die planare Spezies besaß eine 500-fach höhere Leitfähigkeit als der orthogonal verdrillten Substanz.<sup>[31]</sup>

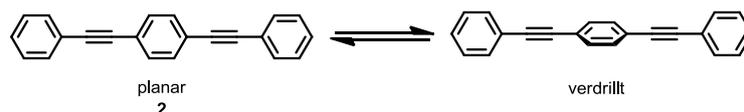


Abbildung 6. Planare und verdrehte Struktur von BPEB.<sup>[30]</sup>

Die Rotation der Phenylringe wird durch sterische und elektronische Effekte stark beeinflusst. Da aufgrund der Konjugation die aromatischen Ringe elektronisch miteinander gekoppelt sind, hat die Rotation Auswirkungen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls (siehe Abschnitt 2.6). Dies macht das Phenylacetylen-System attraktiv für neue  $\pi$ -konjugierte Verbindungen der organischen Elektronik.<sup>[29]</sup>

## 2.4 Konformationskontrolle

Es gibt mehrere Ansätze den Torsionswinkel zu steuern um eine gewünschte Konformation zu erzwingen – hier werden die wichtigsten erläutert. Durch die DPA-Derivatisierung kann mit inter- und intramolekularen Wechselwirkungen stark Einfluss auf die Verdrillung genommen werden.

### 2.4.1 Wasserstoffbrücken-Bindungen

Vor ca. 20 Jahren wurde ein 2,2'-funktionalisiertes DPA vorgestellt, welches später weiter untersucht wurde (Abbildung 7). Mittels NMR-Spektroskopie wurde eine intramolekulare H-Brücke nachgewiesen, durch welche das Tolan-Grundgerüst planarisiert und gefestigt wurde. Die Rotationsbarriere wurde dadurch auf 30 kJ/mol erhöht, was der 12-fachen Energieschwelle von DPA entspricht.<sup>[32]</sup>

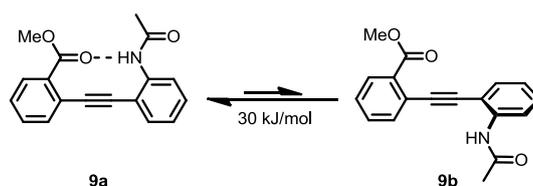


Abbildung 7. Wasserstoffbrückenbindung zur Stabilisierung des Tolan-Gerüsts.<sup>[32]</sup>

### 2.4.2 Sterische Effekte

Ein häufig verwendeter Ansatz ist die Einführung von Gruppen, welche durch repulsive Wechselwirkungen eine Verdrillung hervorrufen. In MM-Rechnungen<sup>ii</sup> zeigen perhalogenierte Tolane unterschiedliche Torsionsbarrieren, abhängig vom jeweiligen Halogen-Atom (Abbildung 8). Für Brom wurde eine Rotationsbarriere von 20 kJ/mol und ein Torsionwinkel von  $\alpha = 55^\circ$  für die stabilste Konformation berechnet. Bei Verkleinerung des Substituenten wurde die Energiebarriere geringer. Für das perchlorierte Derivat wurde nur noch eine kleine Torsion festgestellt ( $\alpha = 25^\circ$ ), beim perfluorierten befinden sich die aromatischen Ringe in einer Ebene.<sup>[33]</sup> Die planare Form wurde mit der Röntgenstruktur bestätigt.<sup>[34]</sup>

<sup>ii</sup> *Molecular Mechanics*

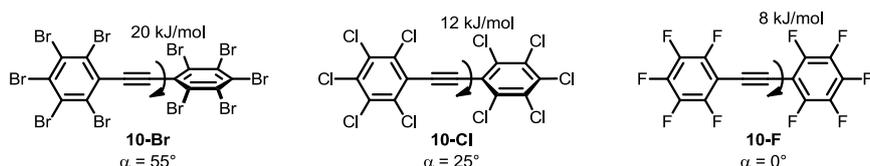


Abbildung 8. Durch MM-Rechnungen erhaltene Grundkonformationen.<sup>[33]</sup>

Im Jahre 2003 wurde von *Toyota* ein vierfach-substituiertes DPA vorgestellt (**11a**, Abbildung 9). Durch vier *para*-Tolyl-Gruppen in allen *ortho*-Positionen wurde ein hoher sterischer Druck aufgebaut, welcher das Tolan in eine verdrehte Konformation zwang. Aus der Kristallstruktur wurde ein Drehwinkel von  $\alpha = 63^\circ$  entnommen.<sup>[35]</sup> Durch die Einführung von Mesityl-Substituenten sollte die sterische Belastung weiter erhöht werden (siehe **11b**).<sup>[36]</sup>

Eine weitere wichtige Arbeit folgte von *Vollhardt* durch die Einführung von Silyl-Acetylenen an das „erweiterte“ Biphenyl (siehe **12**).<sup>[37]</sup>

Die von *Toyota* und *Vollhardt* vorgestellten Systeme wurden mittels NMR-Spektroskopie auf ihre Rotationsbarriere hin untersucht. Die erhaltenen Werte zeigten den Erfolg dieses Ansatzes – mit 35 kJ/mol (**11a**) bzw. 51 kJ/mol (**11b**) und 78 kJ/mol (**12**) lagen die Barrieren um 15–30 mal höher als von DPA.

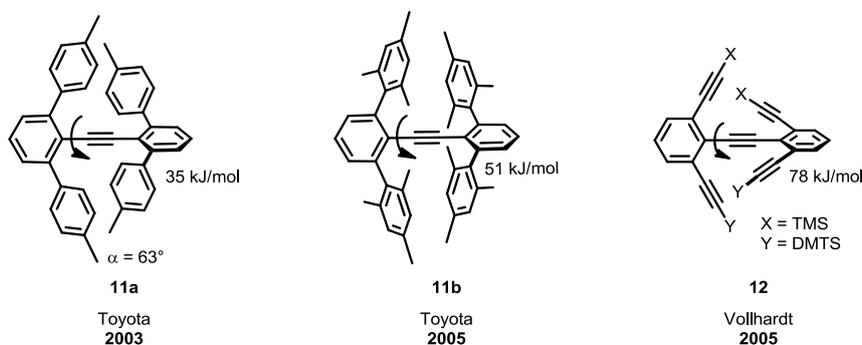


Abbildung 9. Verdrehte DPA durch sterisch anspruchsvolle Gruppen.<sup>[35-38]</sup>  
Torsionswinkel  $\alpha$  aus Kristallstruktur erhalten. DMTS = Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)silyl.

Ein beeindruckendes System zeigte *Yang* durch die entwickelten Di(pentiptycenyl)ethin-Oligomere (**13a-f**, Abbildung 10). Die planare Konformation schien hier nicht mehr möglich zu sein, sodass die verdrehte Stellung der Phenylringe energetisch günstiger war. Für das entsprechende DPA ( $n = 0$ ) wurde ein Torsionswinkel von  $\alpha = 35^\circ$  im Festkörper gefunden. Mittels Tieftemperatur-Spektroskopie wurden diese Materialien untersucht und zeigten dabei Veränderungen im Absorptions- und Emissionsspektrum, was auf eine nicht-planare Konformation schließen ließ (siehe Abschnitt 2.6.4).<sup>[38]</sup>

Der sterische Anspruch von *tert*-Butylgruppen erzielte im Bis(phenylethynyl)anthracen **14** eine orthogonale Geometrie in der Kristallstruktur (Abbildung 10). Jedoch war bei Raumtemperatur eine partielle Planarisierung festzustellen. Durch Einbetten in eine kryogene Matrix (Methyl-THF, 80 K) wurde die Konformation des Grundzustands fixiert, was in einer Blauverschiebung manifestiert wurde.<sup>[39]</sup>

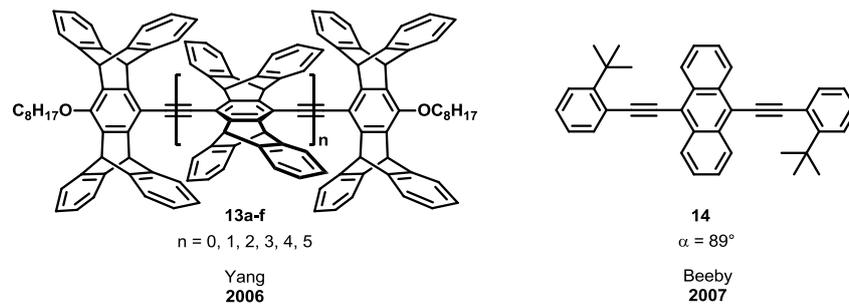


Abbildung 10. Konformationskontrolle durch Pentiptycenyloxy- und *tert*-Butyleinheiten.<sup>[38-39]</sup>

Größere Rotationsbarrieren wurden in PPEs, z. B. durch Tetraphenylbenzol-Seitenketten, erreicht (Abbildung 11). Je größer der Abstand der sterisch anspruchsvollen Gruppen zum Polymerstrang, desto schwächer war der Effekt auf die optischen Eigenschaften. Das analoge BPEB wurde als Vergleichssubstanz synthetisiert und konnte mit Hexafluorbenzol kristallisiert werden. Durch dessen Kristallstruktur wurde verifiziert, dass die Grundkonformation des Polymers nicht planar war.<sup>[40]</sup>

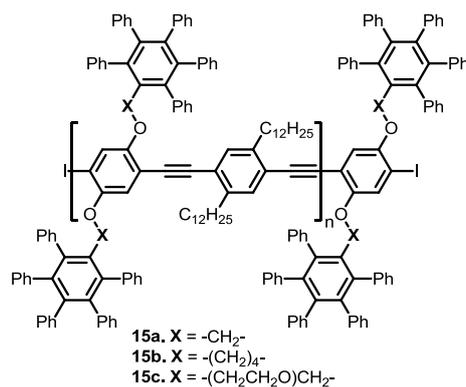


Abbildung 11. PPEs mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen.<sup>[40]</sup>

### 2.4.3 Linker

Die Idee der Konformationskontrolle durch Verankerung eines beliebigen Systems über einen Linker bzw. eine molekulare Brücke stammt ursprünglich von *Breslow*.<sup>[41]</sup> Über eine „chemische Leine“ (*engl. Tether*) wird eine gewünschte Konformation erzwungen.

Um die Torsion in Tolanen zu steuern, wurden – wie in Abbildung 12 gezeigt – die beiden Enden eines Linkers über die 2,2'-Position zu einem Tolanophan verknüpft.

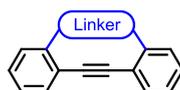


Abbildung 12. Skizze eines überbrückten DPAs = Tolanophan.

Die ersten Linker für DPA wurden von *Crisp* vor ca. 20 Jahren erstmals publiziert. Über Dioxyalkylen-Gruppen wurde das Tolan an den *ortho*-Positionen über eine *Stille* Kupplung verankert (**16** und **17**, Abbildung 13). Dadurch war eine planare Konformation nicht mehr möglich, wie die Kristallstruktur von **16** mit  $\alpha = 28^\circ$  zeigte – der Drehwinkel für **17** betrug laut Rechnungen  $\alpha = 14^\circ$ . Bei dem ebenfalls vorgestellten Dimethylsilylen-DPA **18** lagen die Phenylringe in einer Ebene.<sup>[42]</sup>

Weitere Tolanophane mit längeren Dioxyalkylen-Linkern folgten von *Rathore*, *Darabi* und der *Bunz*-Gruppe (hier nicht gezeigt).<sup>[43]</sup>

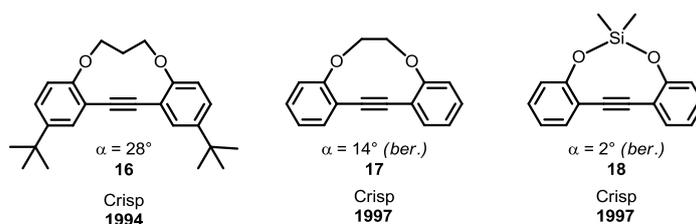


Abbildung 13. Tolanophane von *Crisp*.<sup>[42]</sup>

Ferner wurde eine Carbonat-Brücke von *Finney* über eine Reaktion mit Phosgen eingeführt (**19**, Abbildung 14). Kraftfeldrechnungen ergaben für dieses System einen Torsionswinkel von  $\alpha = 18^\circ$ . Gleichzeitig wurde DPA über Kronenether-Einheiten überbrückt, wodurch Chemosensor-Eigenschaften erhalten wurden. Durch die Komplexierung verschiedener Metallkationen wurde die Rotation des DPA-Gerüsts stärker eingeschränkt, wodurch eine höhere Fluoreszenzintensität gemessen wurde.<sup>[44]</sup>

Im Arbeitskreis *Bunz* wurden im Jahre 2003 die Dioxyphenylen-verlinkten Tolane **20a,b** synthetisiert. Die Rotationsprofile wurden mittels DFT-Rechnungen veranschaulicht und aus den Kristallstrukturen wurden die Torsionswinkel ermittelt. **20a** besitzt zwei unabhängige verdrillte Moleküle im Festkörper, deren Torsionswinkel  $\alpha_1 = 22^\circ$  und  $\alpha_2 = 27^\circ$  betragen. Die Tetramethylierung des aromatischen Linkers veränderte die Grundkonformation nur geringfügig ( $\alpha = 30^\circ$ , Verbindung hier nicht abgebildet). Auf die spektroskopischen Eigenschaften wurde ebenfalls eingegangen – sie werden in dieser Arbeit später diskutiert (Abschnitt 2.6.4).<sup>[45]</sup>

Der starke Einfluss von Substituenten war bei den Dioxybutylen-Tolanophanen **21a,b,c** von *Rathore* zu beobachten. Aufgrund elektronischer Effekte wurden je nach Muster völlig verschiedene Konformationen in der Kristallstruktur gefunden (Abbildung 14). So wiesen **21a,b** planare Strukturen auf, während **21c** mit einem Torsionswinkel von  $\alpha = 34^\circ$  verdrillt vorlag.<sup>[43b, 46]</sup>

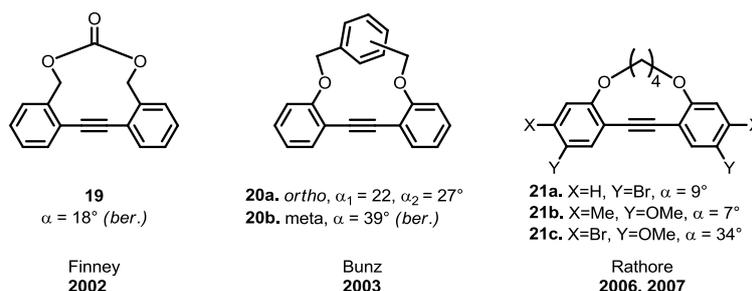


Abbildung 14. Tolanophane von *Finney*, *Bunz* und *Rathore*.<sup>[43b, 44-45]</sup>

Der Dioxypropyl-Linker wurde auch für Oligomere von *Crisp* im Jahre 1997 verwendet (Abbildung 15). Wie zu erwarten ist der synthetische Aufwand in diesem Fall etwas größer. Die gemessenen photophysikalischen Daten lassen auf eine Einschränkung der Rotationen schließen (siehe Abschnitt 2.6.4).<sup>[47]</sup>

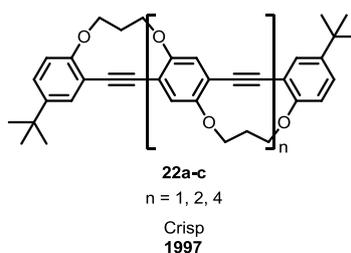


Abbildung 15. Dioxypropyl-überbrückte Oligomere.<sup>[47]</sup>

In den vorgestellten Systemen herrscht eine hohe Ringspannung vor, welche bei den entsprechenden DPAs eine oder mehrere Konformationen energetisch begünstigt. Der Ausgleich dieser Ringspannung ist zum einen über die Veränderung des Torsionswinkels möglich, zum anderen wird häufig eine Krümmung des eigentlich linearen Tolan-Rückgrates beobachtet (bis zu  $10^\circ$ ).

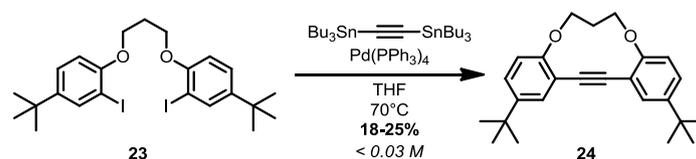
Angesichts der hohen Ringspannung ist es naheliegend, dass die Synthese solcher Verbindungen eine große Herausforderung darstellt. Im Folgenden werden die wichtigsten bekannten Beispiele aufgeführt.

## 2.5 Synthesewege zu Tolanophanen

Die Darstellung überbrückter Phenylacetylen-Derivate kann über verschiedene Routen realisiert werden, jedoch ist immer eine intramolekulare Reaktion notwendig, um das Ringsystem aufzubauen. Aufgrund der intermolekularen Konkurrenzreaktion wurde dieser Schritt stets unter hohen Verdünnungen durchgeführt, litt dennoch häufig unter geringen Ausbeuten. Die Routen lassen sich im Wesentlichen auf zwei Ansätze reduzieren: Einerseits wurde zuerst der Linker angeknüpft und darauf die  $C\equiv C$ -Bindung des Tolans über eine Ringschlussreaktion vollzogen (Variante A). Andererseits kann zunächst ein funktionalisiertes DPA gebildet werden, welches später verankert wird (Variante B).

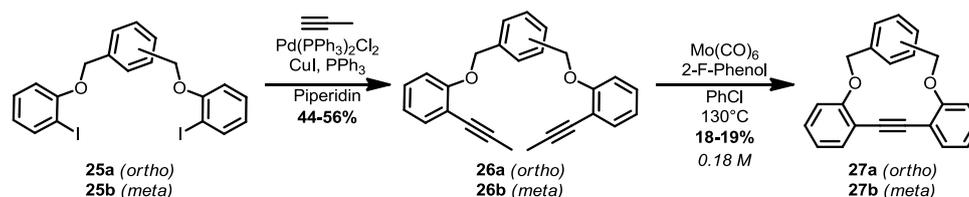
### 2.5.1 Variante A

Die ersten Syntheserouten präsentierte *Crisp* im Jahre 1997 (Schema 3). Dabei wurde 1,3-Dibrompropan mit dem 4-(*tert*-Butyl)-2-iodphenol verethert. Die *Stille*-Kupplung mit dem erhaltenen Diiodid **23** und Bis(tributylstannyl)-Acetylen unter hoher Verdünnung (0.03 M) verlief mit einer Ausbeute von 18-25%. Aufgrund der Difunktionalität der beiden reaktiven Spezies wurden während der Syntheseoptimierung auch Oligomere und Polymere erzeugt.<sup>[42b]</sup>



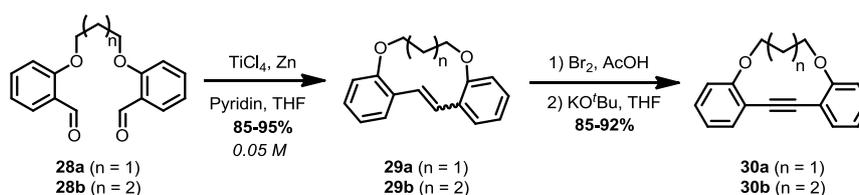
Schema 3. *Stille*-Kupplung zur Synthese eines Tolanophans.<sup>[42b]</sup>

Die *Bunz*-Gruppe stellte eine Route, ebenfalls ausgehend von einem Diiodid **25a,b**, vor. Nach *Sonogashira*-Reaktion mit Propingas wurden **26a,b** mittels Alkinmetathese mit Molybdänhexacarbonyl als Katalysator in die Tolanophane **27a,b** umgewandelt (Schema 4). Die Ausbeuten der Ringschlussreaktion lagen im gleichen Bereich wie die der zuvor gezeigten *Stille*-Kupplung. Als Hauptprodukte wurden auch hier schlecht lösliche Oligomere und Polymere gefunden.<sup>[43d, 45]</sup>



Schema 4. Alkinmetathese als Ringschlussreaktion nach *Bunz*.<sup>[43d, 45]</sup>

Die *McMurry*-Reaktion<sup>[48]</sup> als Schlüsselschritt stellte sich als die effizienteste Synthese für Tolanophane heraus. Nach Veretherung des Salicylaldehyds mit dem jeweiligen Dibromalkan wurden mit Titan(IV)chlorid in Kombination mit Zinkstaub die überbrückten Stilbene **29a,b** erhalten (Schema 5). Dieser Schritt erforderte eine große Menge Lösungsmittel (Verdünnung 0.05 M), die Ausbeuten lagen aber bei beeindruckenden 85-95%. Die Stilbene **29a,b** konnten über diese Route im Multigramm-Maßstab produziert werden. Nach Bromierung und Dehydrohalogenierung wurden die Tolane **30a,b** ebenfalls in hervorragenden Ausbeuten isoliert.<sup>[43b, 43c]</sup>



Schema 5. *McMurry* Ringschlussreaktion nach *Rathore* und *Darabi*.<sup>[43b, 43c]</sup>

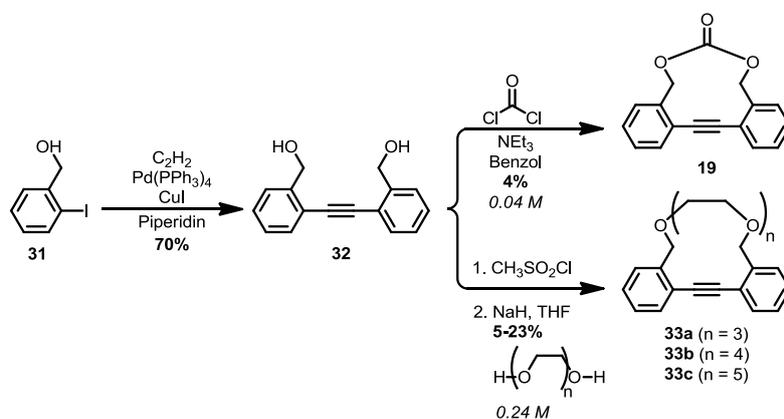
Die bisher vorgestellten Synthesewege haben den Nachteil, dass der Linker gleich zu Beginn der Synthese eingeführt werden muss. Wird der DPA-Baustein zuerst aufgebaut und im letzten Schritt funktionalisiert, lassen sich schneller und einfacher neue Tolanophane produzieren (siehe Variante B).

## 2.5.2 Variante B

Eine häufig praktizierte Möglichkeit DPA darzustellen, bietet die *Sonogashira*-Reaktion. Dabei werden häufig drei Stufen durchgeführt: Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen gefolgt, von Entschützung des terminalen Alkins und einer weiteren CC-Knüpfung. Einige Beispiele zeigen, dass auch eine einstufige Synthese über eine *in situ* TMS-Entschützung realisierbar ist.<sup>[19, 49]</sup>

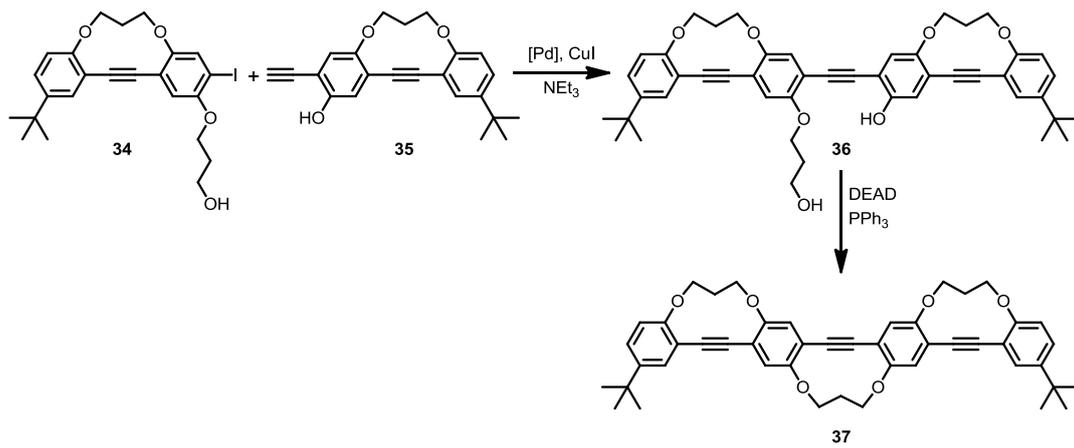
In manchen Fällen kann die palladiumkatalysierte Reaktion auch direkt mit Acetylgas durchgeführt werden, wobei ausschließlich symmetrische Tolane gebildet werden.<sup>[20]</sup> Diese Methode wurde von *Finney* verwendet, um ein Dihydroxymethylen-funktionalisiertes DPA **32** zu erhalten, welches mit einer Phosgen-Lösung in das überbrückte System **19** überführt wurde (Schema 6). Zusätzlich wurden nach Mesylierung von **32** verschiedene Kronenether angebracht.<sup>[44]</sup>

Leider waren die Ausbeuten dieser Reaktionen gering, da während dieser Reaktion die räumliche Nähe *zweier* difunktionalisierter Substanzen entscheidend ist. Aufgrund der späten Wählbarkeit des Linkers lieferte diese Route die Möglichkeit auf schnellem Wege viele verschiedene überbrückte DPAs herzustellen.



Schema 6. Synthesesequenz über ein Dihydroxymethylen-Tolan als Grundbaustein.<sup>[44]</sup>

Wesentlich aufwendiger gestaltete sich die Synthese oligomerer, überbrückter Systeme. Als repräsentatives Beispiel wird hier die mehrstufige Route des Oligomers **37** mit vier Phenyl-Einheiten vorgestellt (Schema 7). Die komplette Sequenz umfasste insgesamt 16 Stufen und verlief dabei über mehrere *Sonogashira*- und *Mitsunobu*-Reaktionen,<sup>[50]</sup> wobei THP (Tetrahydropropanyl) als Schutzgruppe für die Alkohole verwendet wurde.<sup>[47]</sup>



Schema 7. Auszug aus 16-stufiger Synthese eines überbrückten Oligomers.<sup>[47]</sup>  
DEAD = Diethylazodicarboxylat.

## 2.6 Spektroskopische Eigenschaften

### 2.6.1 Photolumineszenz

Ein besonderes Merkmal aller Phenylacetylen-Derivate ist deren Lumineszenz, welche durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe sichtbar werden kann. Nach Absorption eines Photons kann die Energie in Form von Licht wieder abgegeben werden.

Bei DPA finden diese Prozesse im UV-Bereich statt – so zeigt das Absorptionsspektrum eine starke Bande bei 200–300 nm und das Fluoreszenzsignal ist zwischen 300 und 400 nm messbar (Abbildung 16).

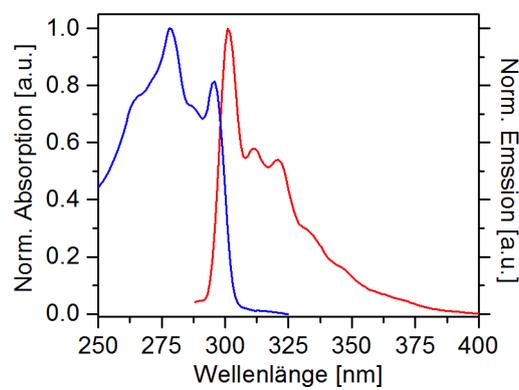


Abbildung 16. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von DPA in *n*-Hexan.

### 2.6.2 Jablonski-Diagramm

Die verschiedenen Prozesse, die nach Absorption eines Photons stattfinden können, werden zumeist in einem *Jablonski*-Diagramm<sup>[51]</sup> veranschaulicht (Abbildung 17). Bei der optischen Anregung eines Moleküls wird dieses in einen energetisch höheren Zustand angehoben ( $S_0 \rightarrow S_{1,2,\dots,n}$ ). Dieser Prozess ist sehr schnell (ca.  $10^{-15}$  s), verläuft vertikal und somit ohne Änderung der Geometrie der Atomkerne (*Frank-Condon-Prinzip*<sup>[52]</sup>). Die Energie kann darauf durch Rotation, Schwingung und Wechselwirkungen mit anderen Molekülen strahlungslos abgegeben werden (*Internal Conversion*, IC). Diese Relaxation endet im  $S_1$ -Zustand und findet ohne Änderung der Multiplizität statt ( $< 10^{-12}$  s). Aus dem niedrigsten angeregten Zustand erfolgt die Desaktivierung in Form von Strahlung durch Emission (*Kashas Regel*).<sup>[53]</sup> Der Energieverlust, welcher aus der *Internal Conversion* hervorgeht, zeigt sich in der rot-verschobenen Fluoreszenz und wird durch den *Stokes Shift*, der Differenz aus Absorptions- und Emissionsmaximum, beschrieben.<sup>[54]</sup> Ein weiterer strahlungsloser Prozess

ist der spinverbotene  $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang, welcher nur bei ausreichend großer Spin-Bahn-Kopplung möglich ist (*Intersystem Crossing*, ISC). Aus dem  $T_1$ -Zustand erfolgt die Emission ebenfalls unter verbotener Spinumkehr zurück in den Grundzustand  $S_0$  (Phosphoreszenz). Die Lebenszeiten der Triplett-Zustände liegen in der Regel im Bereich von Millisekunden bis Sekunden, wohingegen die Fluoreszenzlebenszeiten typischerweise einige 0.1-20 Nanosekunden betragen.<sup>[55]</sup>

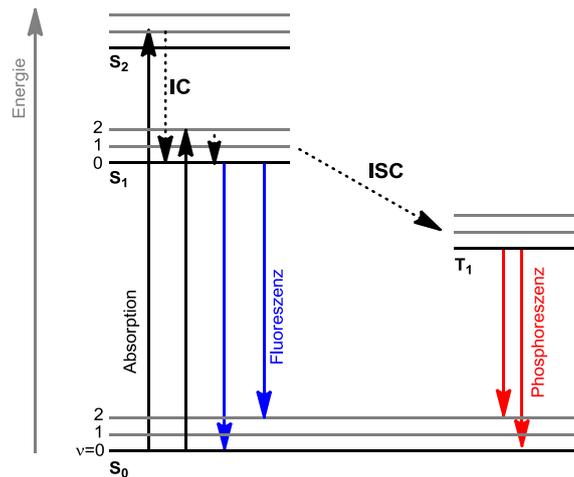


Abbildung 17. Typisches *Jablonski*-Diagramm.<sup>[55]</sup> IC = *Internal Conversion*. ISC = *Intersystem Crossing*.  
--- = Strahlungslose Prozesse.

### 2.6.3 Die niederen angeregten Zustände von DPA

Das photophysikalische Verhalten von Tolan ist außergewöhnlich und erfordert eine genauere Betrachtung. Über mehrere Jahre gab es zahlreiche Studien zu den niedrigsten angeregten Zuständen, welche die Komplexität dieses Systems verdeutlichen. Der folgende Abschnitt befasst sich mit den wichtigsten Arbeiten, zudem findet sich im Anhang eine Tabelle mit detaillierterem Überblick (Anhang 7.4).

Abbildung 18 fasst die entscheidenden Erkenntnisse der angeregten Zustände von DPA der vergangenen 40 Jahre zusammen. Ausgangspunkt für die Photophysik ist der Grundzustand ( $S_0$ ) mit  $D_{2h}$ -Symmetrie ( $1^1A_g$ ). Nach Anregung  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$  erfolgt die Fluoreszenz aus diesem linearen  $1^1B_{1u}$ -Zustand (= *formal*  $S_2$ ).<sup>[27a, 56]</sup> Im Vergleich zum Grundzustand verliert die Acetylenbindung dieses angeregten Zustands etwas an Bindungsstärke.<sup>[57]</sup> Der  $S_2$ -Zustand hat eine kurze Lebenszeit und das System kann nach dessen Population schnell in den ca. 4 kJ/mol tieferen  $S_1$ -Zustand ( $1^1A_u$ ) relaxieren. Die *Internal Conversion* verläuft über einen Übergangszustand mit kumulendem/chinoidalem Charakter und einer energetischen Barriere

von ca. 11 kJ/mol.<sup>[58]</sup> Lange Zeit wurde der langlebige Zustand  $S_1$  als nicht-fluoreszent postuliert und wird deshalb als *Dark State* bezeichnet. Die Struktur des *Dark States* ist *trans*-abgewinkelt (Stilben-artig), in Analogie zum  $S_1$ -Zustand von Acetylen,<sup>[59]</sup> und hat  $C_{2h}$ -Symmetrie.<sup>[7, 60]</sup> Vor zwei Jahren wurde eine zusätzliche, sehr schwache Fluoreszenzbande diesem  $S_1$ -Zustand zugeordnet (380-580 nm).<sup>[61]</sup>

Der *Dark State* ist der Vorläufer des *Intersystem Crossings* zum wieder linearen  $1^3B_{1u}$ -Zustand ( $T_1$ ). Die zentrale CC-Bindung dieses Triplett-Zustands weist wieder den Charakter einer Dreifachbindung auf und besitzt  $D_{2h}$ -Symmetrie.<sup>[58a, 62]</sup> Seine Lebenszeit beträgt eine Mikrosekunde. Angesichts der beiden  $\pi$ -Orbitale der  $C\equiv C$ -Bindung ist der Übergang in den Triplett-Zustand begünstigt. Während eines der  $\pi$ -Orbitale in das konjugierte System eingebunden ist, lokalisiert sich das andere an der zentralen CC-Bindung. Dadurch wird die Spin-Bahn-Kopplung begünstigt und es werden relativ hohe Phosphoreszenz-Quantenausbeuten erreicht.<sup>[56b, 63]</sup>

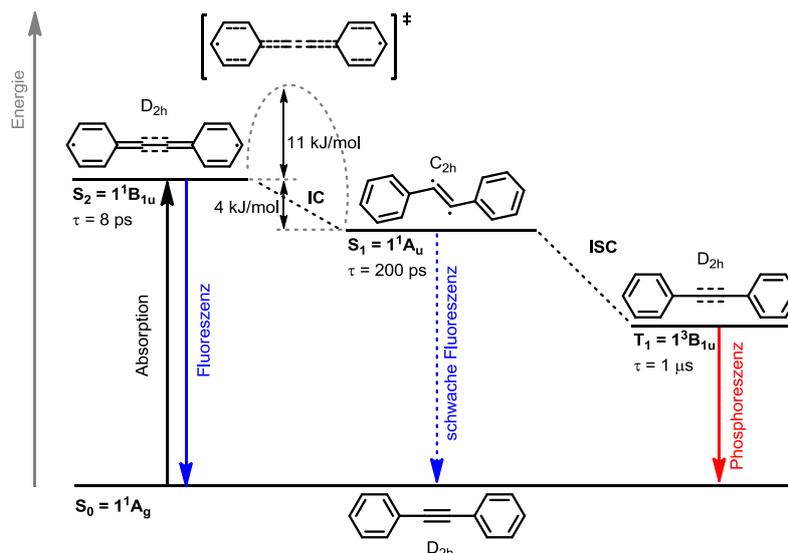
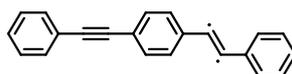


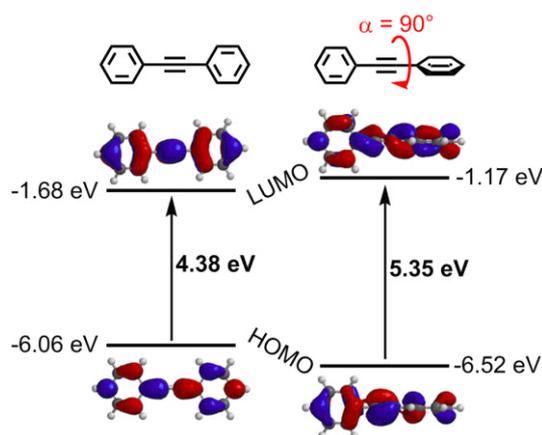
Abbildung 18. Vereinfachte Darstellung der verschiedenen Übergänge von Tolan.

Die Fluoreszenzquantenausbeute ( $\phi_{fl}$ ) von DPA ist gering und beträgt ungefähr 1%. Die Ursache hierfür liegt in der konischen Durchschneidung  $1^1B_{1u} \rightarrow 1^1A_u$ , wodurch der *Dark State* populiert und durch strahlungslose Prozesse deaktiviert werden kann. Dadurch wird die Fluoreszenz gelöscht. Bei dem größeren System BPEB wird aufgrund der längeren  $\pi$ -Konjugation der  $1^1B_{1u}$ -Zustand stabilisiert, wodurch die Zustandskreuzung zum *Dark State* weniger effizient ist (Abbildung 19). Die aufzubringende Energie dafür ist wesentlich größer, wodurch sich die Quantenausbeute um ein Vielfaches erhöht ( $\phi_{fl} = 58\%$ ).<sup>[64]</sup>

Abbildung 19. Skizze des *Dark State* von BPEB.<sup>[64]</sup>

### 2.6.4 Die Rotation und ihre photophysikalischen Folgen

Durch die Rotation innerhalb des DPA ändern sich die photophysikalischen Eigenschaften. Stehen die beiden Phenylringe orthogonal zueinander (Torsionswinkel  $\alpha = 90^\circ$ ), wird die Konjugation des Systems verringert. Durch Absenkung des HOMOs und Anhebung des LUMOs entsteht eine größere Bandlücke, was sich im Absorptionsspektrum durch eine hypsochrome Verschiebung bemerkbar macht (Abbildung 20).

Abbildung 20. Grenzorbitalverteilung und deren energetische Lage des planaren (links,  $\alpha = 0^\circ$ ) und verdrehten (rechts,  $\alpha = 90^\circ$ ) DPA (B3LYP 6-311+G\*\*).

Die Tolanophane, vorgestellt von der *Bunz*-Gruppe im Jahre 2003, zeigen genau diese Blauverschiebung der Absorptionsbanden (Abbildung 21). Während das unverbrückte 2,2'-Dimethoxy-DPA ein Maximum bei 330 nm aufweist, zeigen die beiden verdrehten Systeme<sup>iii</sup> mit Linker um 17 bzw. 21 nm hypsochrom verschobene Banden.<sup>[45]</sup>

Es ist zu beachten, dass die jeweiligen Torsionswinkel aus dem Festkörper (bzw. Gasphase bei Rechnungen) hervorgehen und damit den Grundzustand repräsentieren. Tolanophane

<sup>iii</sup> Das *ortho*-Derivat hat im Festkörper zwei unabhängige Moleküle mit  $\alpha_1 = 22^\circ$  und  $\alpha_2 = 27^\circ$ . Die Kristallstruktur mit dem entsprechenden *meta*-Linker war nicht bekannt, jedoch war aufgrund von RHF-Rechnungen davon auszugehen, dass dieses System ebenfalls verdreht vorlag ( $\alpha = 39^\circ$ )

können je nach Beschaffenheit des Linkers unterschiedlich viele Isomere verschiedenster Torsionswinkel einnehmen. In Lösung herrscht wesentlich mehr Flexibilität als im Festkörper, sodass die entsprechenden Spektren nicht aus exakt einer Spezies hervorgehen. Dennoch wird die Rotation mithilfe des Linkers erheblich eingeschränkt, was am abgebildeten UV/Vis-Spektrum deutlich zu sehen ist. Das Absorptionsmaximum der Tolanophane ist im Vergleich zu dem unverbrückten DPA um ca. 20 nm blauverschoben.

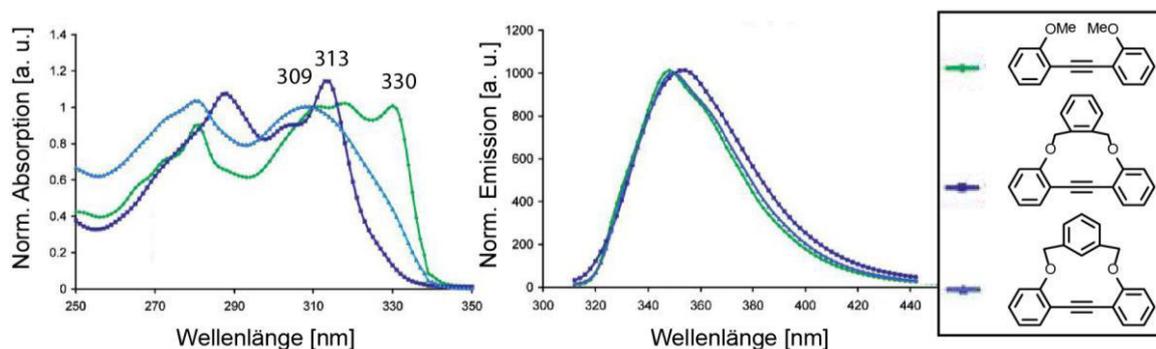


Abbildung 21. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Tolane von *Bunz*.  
Mit freundlicher Genehmigung nachgedruckt aus [45]. Copyright (2003) American Chemical Society.

Überraschenderweise blieb die Form der Fluoreszenzbanden weitgehend gleich. Ursächlich dafür ist eine schnelle Planarisierung des angeregten Zustands in Lösung, sodass die Emission *nicht* aus der verdrillten Spezies erfolgt. Nach Anregung  $S_0 \rightarrow S_n$  relaxiert das verdrehte Tolan in niedere Zustände und die Fluoreszenz findet schließlich aus dem planaren  $1^1B_{1u}$ -Zustand statt. Entsprechende Studien beschrieben einen kumulen-/chinoid-artigen Charakter dieser angeregten Spezies (Abbildung 22). Die Rotationsbarrieren von DPA und BPEB sind im Grundzustand sehr klein, wohingegen im angeregten Zustand die Rotation stark eingeschränkt ist (DPA: 19 kJ/mol, BPEB: 24 kJ/mol).<sup>[64-65]</sup>

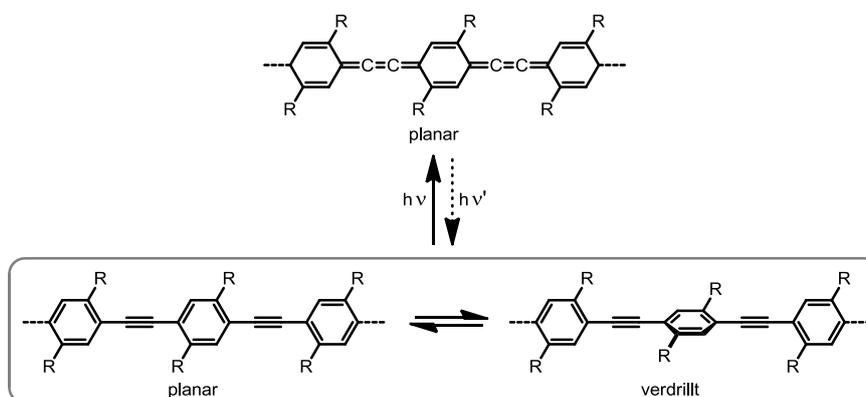


Abbildung 22. Planare und verdrillte Grundzustände haben den gleichen planaren angeregten Zustand.<sup>[65a]</sup>

Eine Möglichkeit, die Emission aus dem verdrillten Tolan zu erhalten, ist die Messung bei tiefen Temperaturen, wodurch die Grundkonformation „eingefroren“ wird. Dies zeigte *Yang* anhand des synthetisierten Di(pentiptycenyl)ethins **13a**, welches aufgrund von sterischer Abstoßung eine Verdrillung ( $\alpha = 35^\circ$ ) besitzt und nicht planarisiert werden kann. Von 320 K nach 80 K war eine Blauverschiebung von ca. 5 nm zu beobachten, einhergehend durch die bei tiefen Temperaturen vorliegende Verdrillung (Abbildung 23). Da die *Internal Conversion* ( $S_2-S_1$ ) eine Aktivierungsbarriere besitzt, war es verständlich, dass die Fluoreszenz mit sinkender Temperatur stärker detektiert wurde und die Quantenausbeute stieg.

Zudem wurde ein erstes Indiz für das Auftreten der Phosphoreszenz von BPEBs gefunden. Eine Emissionsbande bei 450-550 nm wurde Triplett-Emission zugeordnet, jedoch wurde die Lebenszeit dieses Signals zur Verifizierung nicht gemessen.<sup>[38]</sup>

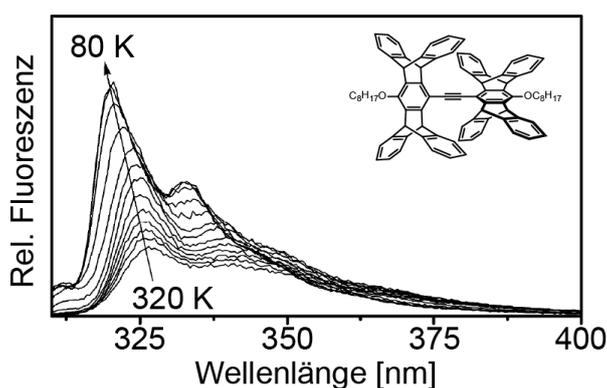


Abbildung 23. Fluoreszenzspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 306 \text{ nm}$ ) von **13a** in Methyl-THF in 20 K-Intervallen von RT nach 80 K. Mit freundlicher Genehmigung nachgedruckt aus [38a]. Copyright (2006) American Chemical Society.

Im Vergleich zu DPA weisen BPEB und weitere Oligo- und Polymere eine Rotverschiebung im Spektrum auf. Durch die Verlängerung des  $\pi$ -Systems ist die stärkere Konjugation des Systems ausgeprägter, was auch deutlich anhand der Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\phi_{\text{fl}}$ ) nachzuverfolgen ist (DPA  $\phi_{\text{fl}} = 1\%$ , BPEB  $\phi_{\text{fl}} = 58\%$ , Dialkyl-/Dialkoxy-PPEs  $\phi_{\text{fl}} \leq 100\%$  bei hohen Molekulargewichten).<sup>[5b, 5c, 64]</sup>

Die doppelt-überbrückten Oligomere von *Crisp* zeigten ebenfalls diesen Trend. Durch die Verlängerung der Kette über eine Phenylacetylen-Einheit wurde eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz von 18 nm gemessen. Der Konformationszwang der

Dioxypropyl-Linker verstärkte die Absorptionseigenschaften und spiegelte sich zudem in einer Blauverschiebung wieder.<sup>[47]</sup>

Bei der Interpretation der Absorptions- und Emissionsspektren von Phenylacetylen-Derivaten ist zusätzlich die Möglichkeit der Aggregatbildung zu beachten. Diese rührt aus der anziehenden Wechselwirkung der  $\pi$ -Orbitale ( $\pi$ -stacking) mehrerer Moleküle und ist ebenfalls an einer Rotverschiebung erkennbar. Für die Aggregation mehrerer BPEB-Einheiten ist eine Fluoreszenzbande bei 440 nm typisch. Die planare Konformation weist ein Fluoreszenzmaximum von 362 nm auf, wobei die verdrillte Spezies um 20 nm blauverschoben fluoresziert.<sup>[65a, 66]</sup>

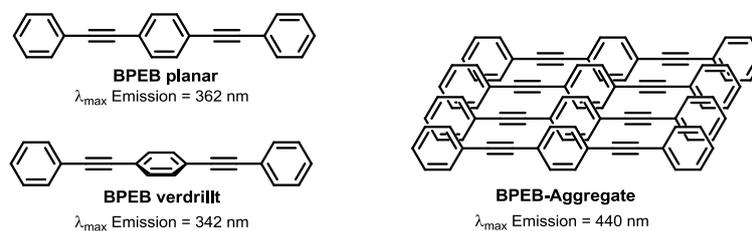


Abbildung 24. Typische Fluoreszenzbanden von BPEB.<sup>[65a, 66]</sup>

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Zielsetzung

Die Bedeutung von konjugierten Kunststoffen für die organische Elektronik steigt stetig, sodass weitere Forschung an diesen Materialien unerlässlich ist. In diesem Zusammenhang sind Phenylacetylen-Derivate wie Diphenylacetylen, 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole, weitere Oligomere und Polymere aufgrund ihrer Halbleiter- und Sensoreigenschaften eine wichtige Verbindungsklasse. Durch das steife, lineare Grundgerüst entsteht die einzige mögliche Änderung der Konformation in der Rotation der Phenylringe um die Acetylenachse. Die daraus resultierende neue Geometrie und die damit einhergehenden Zustandsänderungen weisen, aufgrund des Einflusses auf die Kommunikation der beiden Aromaten andere optische und elektronische Eigenschaften des Systems auf.<sup>[6]</sup>

Das Ziel dieser Arbeit war, die Rotation ausgewählter Phenylacetylen-Derivate gezielt einzuschränken. Dazu sollte zunächst das Diphenylacetylen als Modellbaustein fokussiert werden um ein genaueres Verständnis dieses Systems und seiner Konformationen zu entwickeln. Die Steuerung der Rotation sollte über den gezielten Einbau verschiedener Linker erreicht werden. Dazu sollte ein synthetischer Zugang zu überbrückten DPAs entwickelt werden, wodurch sowohl planare als auch verdrillte Konformationen anhand der unterschiedlichen Ankergruppen gezielt eingestellt werden können.

Mittels Röntgenstrukturanalyse wurden für Tolanophane bisher Torsionswinkel von maximal  $\alpha = 34^\circ$  gemessen.<sup>[42b, 43a, 43b, 44-45]</sup> Der Fokus dieser Arbeit lag auf dem Erreichen einer möglichst orthogonalen Geometrie, wodurch der Einfluss auf die Konjugation als maximal zu erwarten war. Nach der erfolgten Synthese der Tolanophane sollte das System z. B. um eine weitere Phenylacetylen-Einheit erweitert werden, um auch hier eine verdrillte Struktur zu erzwingen.

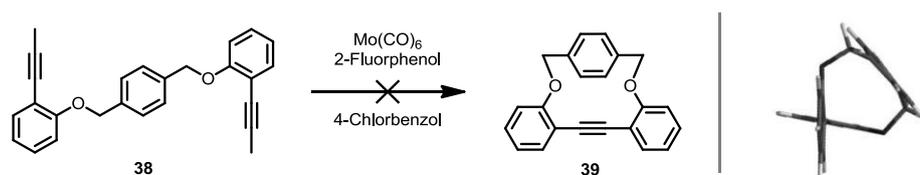
Das Hauptaugenmerk nach der erfolgten Darstellung sollte auf die photophysikalische Charakterisierung der überbrückten Phenylacetylen-Derivate gelegt werden. Von besonderem Interesse war die Untersuchung des Absorptions- und Emissionsverhaltens. Beispiele aus der Literatur weisen für verdrillte Tolanophan-Derivate eine hypsochrome

Verschiebung im UV/Vis-Spektrum auf, die Form der Fluoreszenzbanden blieb jedoch unverändert.<sup>[44-45]</sup> Absorptions- und Emissionsbanden konnten für orthogonale Systeme bisher noch nicht untersucht werden.

## 3.2 Synthese und Konformation von Tolanophanen

### 3.2.1 Dioxyphenylen-Linker

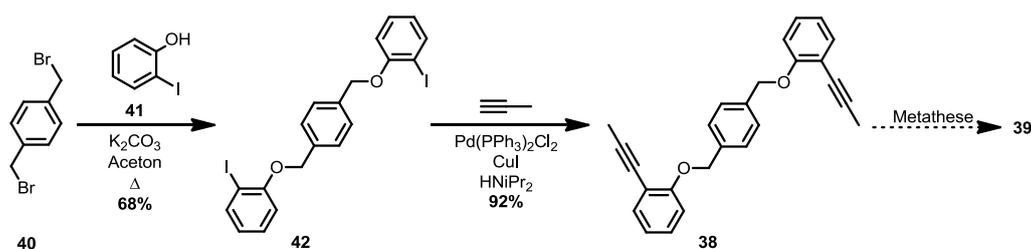
Eine orthogonale Geometrie der beiden Phenylringe zueinander war für das Tolanophan **39** zu erwarten, RHF-Rechnungen<sup>iv</sup> ergaben einen Torsionswinkel von  $\alpha = 88^\circ$ . Der Ringschluss über Alkinmetathese, welcher analog zu den entsprechenden *ortho*- und *meta*-Derivaten durchgeführt wurde, scheiterte (Schema 8).<sup>[45]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, einen Weg zu finden um DPA **39** darzustellen.



Schema 8. Syntheseversuch Alkinmetathese (links) und berechnete orthogonale Geometrie von DPA **39** (rechts, mit seitlicher Sicht auf Tolanachse).<sup>[45]</sup>

Zunächst wurde der gleiche Ansatz verfolgt. Durch neue Reaktionsbedingungen in Bezug auf Katalysator und Lösungsmittel wurde versucht, die Alkinmetathese zu ermöglichen. Hierzu wurde in Analogie zur Literatur **40** mit 2-Iodphenol (**41**) umgesetzt um zur Diiodkomponente **42** zu gelangen (Schema 9). Nach *Sonogashira*-Reaktion mit Propingas wurde das für die Metathese geeignete Edukt **38** in einer nahezu quantitativen Ausbeute isoliert.<sup>[67]</sup>

<sup>iv</sup> RHF = *Restricted Hartee-Fock*

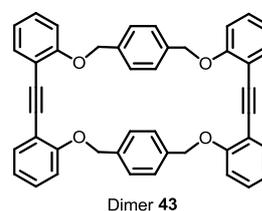


Schema 9. Darstellung der Ausgangsverbindung **38** für die Alkinmetathese.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Bedingungen, welche für den Ringschluss getestet wurden. Als Katalysator wurde Molybdenhexacarbonyl eingesetzt. Mittels Zugabe von Hexin kann ein Präkatalysator gebildet werden, welcher eine höhere Aktivität gegen über der Alkin Komponente aufweist.<sup>[43d]</sup> Trotz Prüfung verschiedener Phenoladditive und Addition von Hexin wurde DPA **39** nicht gebildet. Zumeist war kein Umsatz per DC oder UPLC-MS erkennbar. In einem Fall (Eintrag 3) wurde das Edukt mit sich selbst zum Dimer **43**<sup>v</sup> gekuppelt.

Tabelle 1. Überblick über gewählte Bedingungen für Alkinmetathese und Dimerstruktur (rechts).

Eintrag	Katalysator	Phenoladditiv	Hexin
1	Mo(CO) <sub>6</sub>	4-Cl-Phenol (1.0 Äquiv.)	–
2	Mo(CO) <sub>6</sub>	4-Cl-Phenol (1.0 Äquiv.)	1.3 Äquiv.
3	Mo(CO) <sub>6</sub>	4-Cl-Phenol (2.0 Äquiv.)	1.3 Äquiv.
4	Mo(CO) <sub>6</sub>	2-F-Phenol	–
5	Mo(CO) <sub>6</sub>	2-F-Phenol	1.3 Äquiv.
6	Mo(CO) <sub>6</sub>	4-CF <sub>3</sub> -Phenol	–



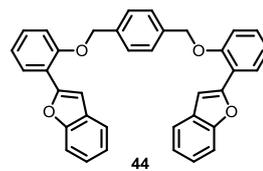
In 1,2-Dichlorbenzol, Konzentration: 10-20 mM.

Die Diiodkomponente **42** steht in Analogie zu dem Ansatz von *Crisp*, wobei die Zyklisierung über eine *Stille*-Kupplung realisiert wurde.<sup>[42b]</sup> Auf dieselbe Weise wurde versucht, einen Ringschluss zu erzielen (Tabelle 2). Außerdem wurde eine *Sonogashira*-Reaktion mit 1.2 Äquivalenten Acetylen gas durchgeführt. Das gewünschte **39** konnte in beiden Fällen nicht erhalten werden. Interessanterweise wurde aufgrund von Iodphenol-Verunreinigungen hier nach Aufreinigung das Benzophenon-Derivat **44** mittels Kristallstrukturanalyse verifiziert.

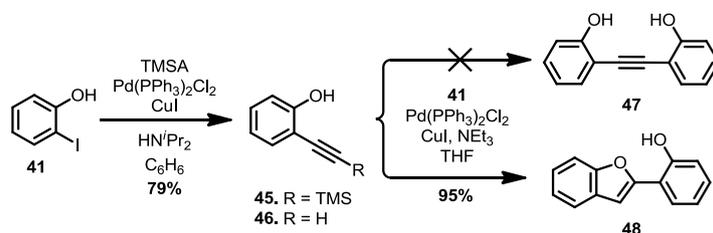
<sup>v</sup> Nachweis über UPLC-MS: m/z = 642 [M+NH<sub>4</sub>]<sup>++</sup>

Tabelle 2. Kreuzkupplungsversuche des Diiodids **42**.

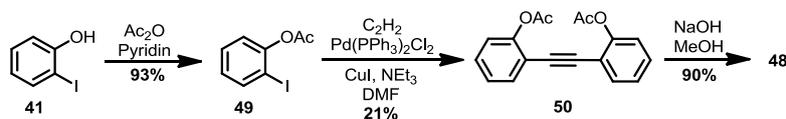
Eintrag	C≡C Komponente	Katalysator	Base/Lsm.	Ergebnis
1	Bu <sub>3</sub> SnC≡CSnBu <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	THF	–
2	HC≡CH	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI	NEt <sub>3</sub>	<b>44</b>
3	HC≡CH	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI	Piperidin, THF	<b>42</b> reisoliert



Wie in Abschnitt 2.5.2 erwähnt, können Tolanophane über eine *Sonogashira*-Kupplung aufgebaut werden. Bei der Reaktion von 2-Iodphenol (**41**) mit Acetylen wurde jedoch stets das Benzofuranylphenol **48**<sup>vi</sup> isoliert (Schema 10). Auch die stufenweise Kupplung mit TMS-Acetylen führte zur Bildung von **48**. Zusätzlich wurde das Diin,<sup>vii</sup> gebildet aus Homokupplung, in Spuren gefunden. Diese Nebenreaktion kann bei einer geringen Anwesenheit von Sauerstoff auftreten.

Schema 10. *Sonogashira*-Reaktion mit 2-Iodphenol.

Um die Zyklisierung zu vermeiden, wurde das Phenol mit einer Acetyl-Gruppe geschützt (Schema 11). Dadurch konnte die Kreuzkupplung mit Acetylen zu Diacetat **50** in 21% Ausbeute realisiert werden.<sup>[68]</sup> Die anschließende Entschützung lieferte jedoch erneut **48**.



Schema 11. Acetat-Schützung des Phenolderivats.

Die Darstellung des Tolanophans **39** wurde über viele weitere Synthesewege versucht wie z. B. die Überbrückung von 2,2'-Dihydroxybenzophenon, auf welche an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll. Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

<sup>vi</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 6.99-7.04 (m, 2H), 7.10 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz), 7.25-7.35 (m, 3H), 7.54 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz), 7.61-7.63 (m, 1H), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz). GC-MS: m/z = 210 [M]<sup>++</sup>

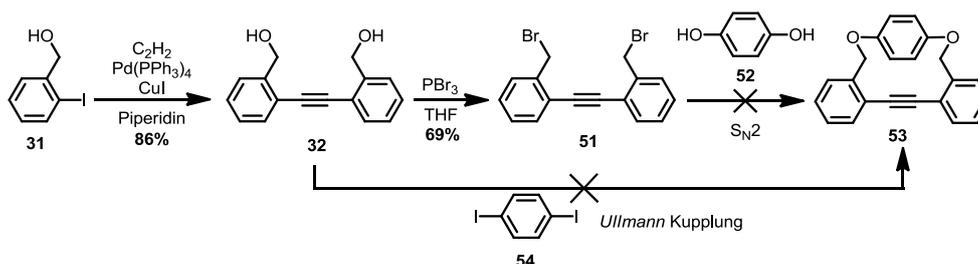
<sup>vii</sup> Nachweis über GC-MS: m/z = 234 [M]<sup>++</sup>

Um der ungewollten Bildung der erwähnten Benzofuran-Derivate aus dem Weg zu gehen, wurde versucht, eine isomere Verbindung von **39**, Tolanophan **53**, zu synthetisieren. In diesem Fall sollten die Methyleneinheiten in direkter Nachbarschaft zur DPA-Einheit die unerwünschte Zyklisierung zum entsprechenden Benzofuran-Derivat verhindern.

### 3.2.2 Dioxymethylenbenzol-Linker

Durch die formale Vertauschung der Methylene- gegen die Oxy-Gruppen, wird das entsprechende Isomer DPA **53** erhalten. Das dafür benötigte Grundgerüst **32** war in einer effektiven, einstufigen Kupplung von 2-Iodbenzylalkohol (**31**) mit Acetylen gas nahezu quantitativ zugänglich (Schema 12).<sup>[20e, 44]</sup> Mit dem erhaltenen Benzylalkohol-Derivat **32** wurde versucht in einem Schritt über eine *Ullmann*-Kupplung zu DPA **53** zu gelangen.<sup>[69]</sup> Die finale Analytik (DC, GC-MS, NMR) ließ keine Identifikation möglicher Produkte zu.

Als weiterer Ansatz war eine nukleophile Substitution geplant. Die Hydroxygruppen des Diols **32** ließen sich mit Phosphor(III)bromid in eine Abgangsgruppe umwandeln.<sup>[70]</sup> Nach Umsatz mit Hydroquinon (**52**) als Dinukleophil und Kaliumcarbonat als Base konnte das gewünschte DPA **53** nicht erhalten werden. Auch mit Cäsiumcarbonat, welches generell Ringschlüsse begünstigt,<sup>[71]</sup> wurde das Produkt nicht gebildet. Lediglich das monosubstituierte Produkt wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



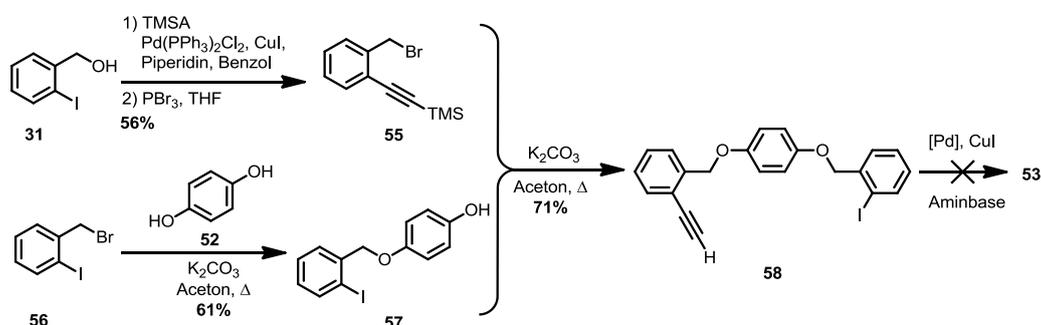
Schema 12. Durchgeführte Reaktion zur Synthese von DPA **53**.  $S_N2$ :  $K_2CO_3$ , Aceton,  $\Delta$  (0.01 M);  $CS_2CO_3$ , DMF,  $100^\circ C$ , (0.02). *Ullmann*-Kupplung: CuI, Phenanthrolin,  $K_3PO_4$ , DMF (0.03 M),  $\Delta$ .<sup>[69]</sup>

Da sich die Verknüpfung zweier Bausteine in diesem Fall als äußerst herausfordernd herausstellte, wurde eine Route verfolgt, welche DPA **53** schrittweise aufbauen sollte. Im letzten Schritt sollte dann eine intramolekulare Reaktion das System zyklisieren.

Schema 13 zeigt die durchgeführte Sequenz, in welcher zunächst 2-Iodobenzylalkohol (**31**) zu **55** umfunktionalisiert wurde.<sup>[70, 72]</sup> Die Ausbeute über beide Stufen betrug 56%. Daneben

wurde Hydrochinon (**52**) mit 2-Iodbenzylbromid (**56**) mono-verethert.<sup>[73]</sup> Die Verknüpfung dieser beiden Bausteine **55** und **57** und die Entschützung des Alkins verliefen in einem Schritt zu **58** mit 71% Ausbeute.

Für die finale Kupplung wurden verschiedenen Bedingungen für eine *Sonogashira-Reaktion* untersucht. Getestet wurden verschiedene Palladium-Katalysatoren in Kombination mit Aminen. Das System schien relativ tolerant zu sein, sodass eine Kreuzkupplung mit jedem eingesetzten Katalysator realisierbar war, jedoch wurde immer das Dimer **59**<sup>viii</sup> dargestellt. Trotz hoher Verdünnung und langsamem Zutropfens von **58** resultierte der Versuch stets in der intermolekularen Reaktion.

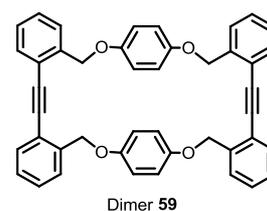


Schema 13. Stufenweise Darstellung des Bausteins **58**.

Tabelle 3. Getestete Reaktionsbedingungen für die intramolekulare *Sonogashira*-Kupplung zur Darstellung von **53**.

Eintrag	Pd-Katalysator	Base/Lsm.	Konzentration	Produkt
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Piperidin	0.002 M	– <sup>a</sup>
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Piperidin, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.02 M	<b>59</b> (2%)
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , THF	0.004 M	– <sup>a</sup>
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	NEt <sub>3</sub> , THF	0.003 M	<b>59</b> (4%)
5	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	NEt <sub>3</sub> , THF	0.002 M	– <sup>a</sup>

a. Keine Identifikation möglicher Produkte möglich.



Schlussendlich ist festzustellen, dass die Synthese der beiden Isomere **39** und **53** unter den gewählten Bedingungen nicht möglich war. Dies ist sehr wahrscheinlich in der hohen Ringspannung des Systems begründet, welche die Bildung dieser überbrückten DPA

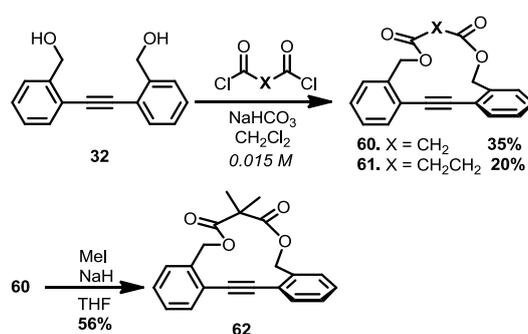
<sup>viii</sup> Nachweis über EI-MS: m/z = 624 [M]<sup>++</sup>

unterband. Aus diesem Grund wurde ein neues Linker-System gesucht, welches eine geringere Ringspannung aufweist.

### 3.2.3 Dimethylen-Dicarbonsäure-Linker

Der eben vorgestellte Baustein **32** (Abschnitt 3.2.2) war aufgrund von einstufiger Synthese, hoher Ausbeute, einfacher Aufreinigung und vor allem wegen seiner Dihydroxyfunktionalität attraktiv, um die Einführung neuer Ankergruppen zu testen. Dieser Ansatz wurde im Jahre 2002 von *Finney* vorgestellt, wobei Phosgen verwendet wurde.<sup>[44]</sup>

Unter ähnlichen Bedingungen wurden Malonyl- und Succinylchlorid jeweils gleichzeitig mit **32** zu einer vorgelegten Base im Lösungsmittel getropft (Schema 14).<sup>[74]</sup> Durch hohe Verdünnung (0.015 M) konnten die beiden Tolanophane **60** und **61** in guten Ausbeuten erhalten werden. Wie in Schema 14 angedeutet, wiesen beide Substanzen in den gemessenen Kristallstrukturen – wie gewünscht – erstmals eine fast orthogonale Geometrie der beiden Phenylringe auf (siehe unten). Um zu testen, inwieweit sich der Torsionswinkel weiter beeinflussen ließe, wurde das Malonyl-Derivat **60** in  $\alpha$ -Position zu **62** dimethyliert, um den sterischen Einfluss zu erhöhen.



Schema 14. Synthese der Malonyl- und Succinyl-verbrückten DPA (oben) und Dimethylierung der Malonyl-Einheit (unten).

Ferner konnten aufgrund der schnellen, effektiven Synthese mit der beschriebenen Methode weitere Dicarbonylchloride verestert werden. Eine Versteifung des Linkers wurde durch die Verwendung von Doppelbindungen bzw. aromatischen Systemen erzielt, um die Rotation der Phenylringe maximal einzuschränken. In diesem Zusammenhang wurden sechs weitere überbrückte DPA **63-68** erhalten, wobei in dieser Ringschlussreaktion die Ausbeuten von

6-33% variierten (Tabelle 4). Für die Darstellung mussten teilweise die Bedingungen (Base, Lösungsmittel) angepasst werden. Da einige Säurechloride nicht käuflich zu erwerben waren, wurden die entsprechenden Dicarbonsäuren mit Phosphorpentachlorid umgesetzt. Auf diese Art wurde der Cyclohexandicarbonyl-Linker verankert, welcher durch seine *trans*-Stellung der beiden Carbonyl-Einheiten die Ringspannung von **63** erhöhen sollte. Derselbe Effekt wurde für das Fumarylderivat **64** erwartet, dessen Synthese in 20 min verlief – bei längerem Reaktionsverlauf (2 Std.) entstand zudem das *cis*-Produkt. Aus der Mischung konnten Teile von **64** durch Umkristallisation rein isoliert werden. Für den Erhalt eines reinen *cis*-Produkts (ohne Verunreinigungen durch das *trans*-Isomers) wurde ein Norbornadien-Linker entwickelt. Ferner konnten die drei Phthalsäure-Isomere **66-68** mit Triethylamin und Tetrahydrofuran hergestellt werden.

Tabelle 4. Verschiedene Reaktionen zur Darstellung neuer überbrückter DPAs.

Eintrag	DPA	X	Säurechlorid, Base, Lsm., Konzentration	Ausbeute, %
1	<b>63</b>		<i>trans</i> -1,2-Cyclohexandicarbonylchlorid* NaHCO <sub>3</sub> , DCM, 0.018 M	32
2	<b>64</b>		Fumarylchlorid 4-DMAP, NEt <sub>3</sub> , DCM, 0.011 M	10
3	<b>65</b>		Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2,3-dicarbonylchlorid* 4-DMAP, NEt <sub>3</sub> , DCM, 0.011 M	7
4	<b>66</b>		Phthaloylchlorid NEt <sub>3</sub> , THF, 0.013 M	18
5	<b>67</b>		Isophthaloylchlorid NEt <sub>3</sub> , THF, 0.013 M	33
6	<b>68</b>		Terephthaloylchlorid NEt <sub>3</sub> , THF, 0.013 M	6

\*Dicarbonsäure + PCl<sub>5</sub> → Säurechlorid (siehe Experimenteller Teil Abschnitt 5.4).

**Konformation der Grundzustände.** Es wurden für **60-67** farblose Kristalle erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden konnten. Die Kristallisation von **68** war aufgrund der geringen Löslichkeit trotz zahlreicher Versuche nicht möglich. Abhängig von der

gewählten Ankergruppe zeigten die überbrückten DPA unterschiedliche Torsionswinkel (Abbildung 25).

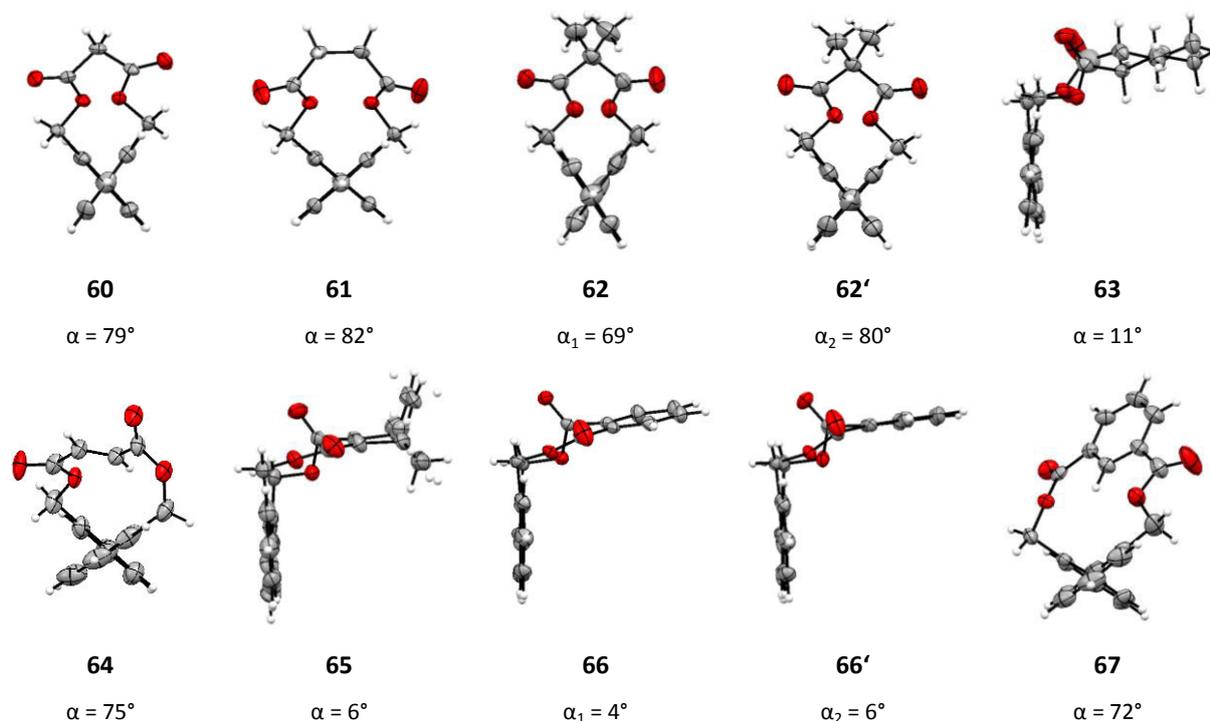


Abbildung 25. Kristallstrukturen von **60-67** mit Torsionswinkel  $\alpha$ . Seitliche Ansicht auf die DPA-Achse.

Für die DPAs **60**, **61**, **64** und **67** wurden stark verdrehte Geometrien erhalten. Die Einheitszelle der methylierten Spezies **62** wies zwei unabhängige Moleküle mit unterschiedlichen Torsionen ( $\alpha_1 = 69^\circ$  and  $\alpha_2 = 80^\circ$ ) auf. Trotz des flexibleren Succinyl-Linkers wurde für **61** der größte Torsionswinkel  $\alpha$  gemessen. Die steiferen Systeme **64** und **67** zeigten eine Verdrehung von  $\alpha = 75^\circ$  und  $\alpha = 72^\circ$ , wobei die Tolanophane **63**, **65** und **66** fast planar vorlagen. Für **66** wurden ebenfalls zwei Strukturen im Kristall gefunden, deren Torsionswinkel sich kaum unterschieden ( $\alpha_1 = 4^\circ$  and  $\alpha_2 = 6^\circ$ ).

Zum besseren Verständnis wurden die jeweiligen Grundzustände berechnet (Tabelle 5).<sup>ix</sup> Die Rechnungen zeigten für die untersuchten Tolanophane verschiedene Konformere, sowohl planare als auch verdrillte. Abhängig vom eingesetzten Linker änderten sich die relativen Energien der Isomere, wodurch auch die Besetzung der Energieniveaus beeinflusst wurde

<sup>ix</sup> Die quantenchemischen Rechnungen und deren Analyse wurden durchgeführt von: Maximilian Krämer und Prof. Andreas Dreuw, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Universität Heidelberg.

(*Boltzmann*-Verteilung). In Analogie zu der gefundenen Konformation der Kristallstruktur bevorzugten **60**, **62**, **64** und **68** verdrillte und **63**, **65** und **66** planare Grundstrukturen. Das Succinyl-Derivat **61** kann bei Raumtemperatur aufgrund seines relativ flexiblen Linkers sowohl planare als auch verdrehte Geometrien einnehmen.

Tabelle 5. Übersicht der experimentellen (Kristall) und berechneten Torsionswinkel der DPA **60-68** und ihrer *Boltzmann*-Verteilung nach DFT-D3/B3LYP/cc-pVTZ.<sup>[75]</sup>

DPA	$\alpha$ , exp. [°]	$\alpha$ , ber. [°]	Boltzm. V. [%]	Rel. E. [kJ/mol]	DPA	$\alpha$ , exp. [°]	$\alpha$ , ber. [°]	Boltzm. V. [%]	Rel. E. [kJ/mol]
<b>60</b>	79	72	94.4	0	<b>64</b>	75	80	99.5	0.0
		18	4.1	7.8			83	0.4	13.7
		86	1.5	10.2			66	0.1	18.6
<b>62</b>	69, 80	72	97.1	0.0	<b>65</b>	6	11	60.1	0.0
		20	2.1	9.5			80	19.3	2.8
		85	0.8	11.9			87	17.8	3.0
<b>61</b>	82	79	48.5	0.0			12	2.8	7.6
		6	22.9	1.9	<b>66</b>	4, 6	9	95.4	0.0
		77	17.2	2.6			80	4.6	7.5
		73	5.8	5.3	<b>67</b>	72	67	99.9	0.0
29	5.6	5.4	<b>68</b>	-			50	76.6	0.0
<b>63</b>	11	6			80.7	0.0	56	20.8	3.2
		88			18.0	3.7	60	2.7	8.3
		4	1.0	11.0					
		77	0.2	15.6					
		83	0.1	18.3					

$\alpha$  = Torsionswinkel. Boltzm. V. = *Boltzmann* Verteilung. Rel. E = Relative Energie.

**Konformation der angeregten Zustände.** Aufgrund der Beeinflussung der HOMO-LUMO Lücke bei Variation der Geometrie war eine Änderung der photophysikalischen Eigenschaften zu erwarten (siehe Abschnitt 2.6.4).

Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren wurden in Hexan gemessen (Abbildung 26). Aufgrund der großen Ähnlichkeit werden nur die Spektren der fünf repräsentativen DPA **32**, **60**, **61**, **64**, **66** gezeigt – alle weiteren sind im Anhang aufgeführt (7.3.1). Die planaren Spezies (hier **66**) weisen ein Absorptionsmaximum bei 310 nm auf, wohingegen bei den verdrillten (hier **60**, **64**) eine deutliche Blauverschiebung festzustellen ist. Dies ist auf die verringerte Konjugation

zurückzuführen, wodurch die HOMO-LUMO Lücke vergrößert wird. Eine Ausnahme bildet das DPA **61** (und **68**), welches eine starke Ähnlichkeit zu den planaren Derivaten besitzt – trotz orthogonaler Geometrie im Festkörper. Bei Betrachtung der Linker (**61**: sehr flexibel, s. a. Grundzustandsrechnungen – **68**: relativ lang) kann leicht Planarisierung in Lösung stattfinden. Das Profil der Anregungsspektren, welches die wellenlängenabhängige Fluoreszenzintensität misst (bei  $\lambda_{em} = 360$  nm), spiegelte das der Absorptionsspektren wieder (Anhang 7.3.1). Die Torsionen der DPAs sind in den UV/Vis-Spektren deutlich zu erkennen, wohingegen die Form der Fluoreszenzbanden fast identisch ist. Ursächlich hierfür ist der planare angeregte Zustand, sodass keine Emission aus der verdrehten Spezies erfolgt (s. a. Abschnitt 2.6.4).<sup>[65]</sup> Die Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Emissionsspektren (siehe **66**) sind ein zusätzliches Indiz für die planare Geometrie im Grund- und angeregten Zustand.<sup>[55]</sup>

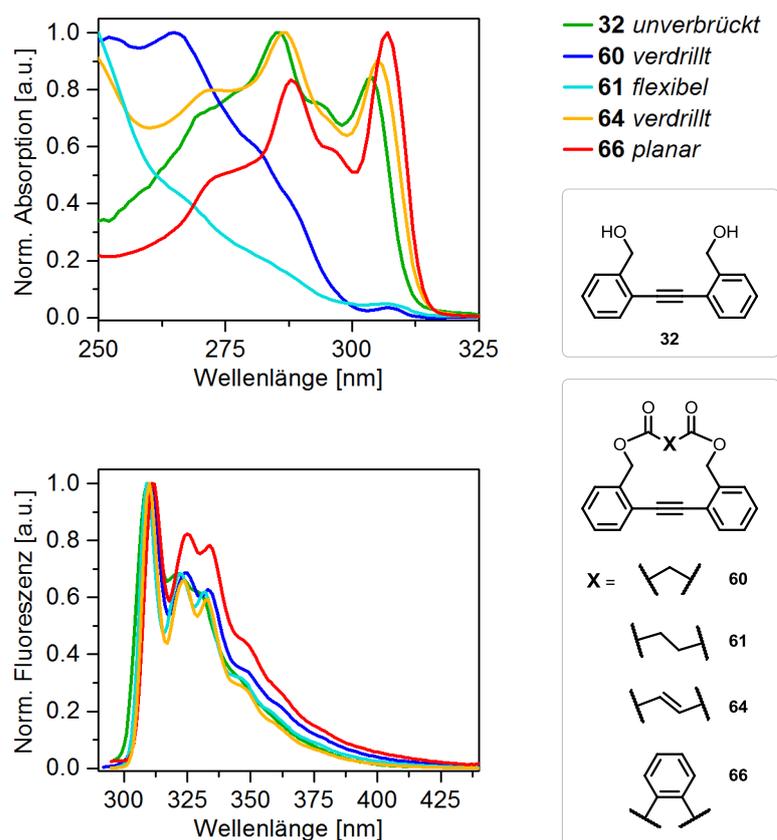


Abbildung 26. UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in *n*-Hexan von **60**, **61**, **64**, **66** mit dem unverbrückten DPA **32** als Vergleich.

Die gemessenen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) und Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\phi_{fl}$ ) in Dichlormethan zeigten keinerlei Abhängigkeit vom Torsionswinkel (Tabelle 6). Während für das Benzylalkohol-DPA **32** ein Absorptionskoeffizient von  $\epsilon = 2.0 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bestimmt

wurde, wurde für das planare **66**  $\epsilon = 3.0 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  erhalten. Die Koeffizienten der verdrillten Tolanophane lagen im Wertebereich von  $\epsilon = 1.0\text{--}1.5 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Die Quantenausbeuten waren, wie erwartet, in Hexan höher als in Dichlormethan. Für alle Tolanophane wurden sehr kurze Fluoreszenzlebenszeiten ( $\tau$ ) gemessen (ca. 400 ps).<sup>x</sup>

Tabelle 6. Photophysikalische Eigenschaften von **32-68**.

DPA	$\alpha$ [°]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{b}}$	$\epsilon^{\text{c}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{b}}$	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{b}}$	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{c}}$	$\tau^1_{298\text{K}}^{\text{b}}$	$\tau^2_{298\text{K}}^{\text{b}}$
		Abs [nm]	[ $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	Em [nm]	[%]	[%]	[ps]	[ps]
<b>32</b>	71	285	2.0	310	5.1	1.0	420	115
<b>60</b>	79	265	1.3	311	22.9	7.1	424	108
<b>61</b>	82	286	1.3	309	21.9	10.8	437	54
<b>62</b>	69, 80	265	1.3	311	15.5	4.7	430	175
<b>63</b>	11	306	1.9	309	27.8	33.9	460	3
<b>64</b>	75	285 <sup>a</sup>	6.2	311	4.1	0.2	– <sup>d</sup>	– <sup>d</sup>
<b>65</b>	6	308	1.3	311	2.2	0.2	446	31
<b>66</b>	4, 6	307	3.0	310	25.5	4.8	424	78
<b>67</b>	72	269	1.6	311	0.4	0.2	– <sup>d</sup>	– <sup>d</sup>
<b>68</b>	–	286	1.5	310	4.5	0.1	438	67

a = Schulter. b = *n*-Hexan. c = DCM. d = Fluoreszenzintensität nicht ausreichend für Messung.

**Tieftemperaturspektroskopie.** Bei Raumtemperatur zeigten alle Tolanophane das gleiche Fluoreszenzspektrum aufgrund ihrer planaren angeregten Zustände (Abbildung 26).<sup>[65]</sup> Um die Photophysik der Grundzustandsgeometrie zu ermitteln, wurden die DPAs in EPA (ein Gemisch aus Diethylether/*iso*-Pentan/Ethanol 5:5:2) gelöst und auf 77 K gekühlt. Das Lösungsmittelgemisch EPA ist bei diesen Temperaturen fest und transparent. Durch dieses organische Glas wurden die unterschiedlichen Geometrien „eingefroren“, wodurch anzunehmen war, dass die Substanzen in ihren Grundzuständen vorlagen.<sup>[38-39]</sup> Abbildung 27 zeigt die normierten Spektren bei Raumtemperatur (rot, oben) und 77 K (blau, unten) des unverbrückten DPA **32**, der beiden verdrillten **60** und **61** und eines planaren Tolanophans (**66**). Alle weiteren Spektren sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit und zur besseren Übersicht im Anhang aufgeführt (7.3.4).

<sup>x</sup> Die Fluoreszenzlebenszeiten wurden gemessen von: Andrew Duckworth, Arbeitsgruppe von Prof. Andrew Beeby, Department of Chemistry, Durham University, Vereinigtes Königreich.

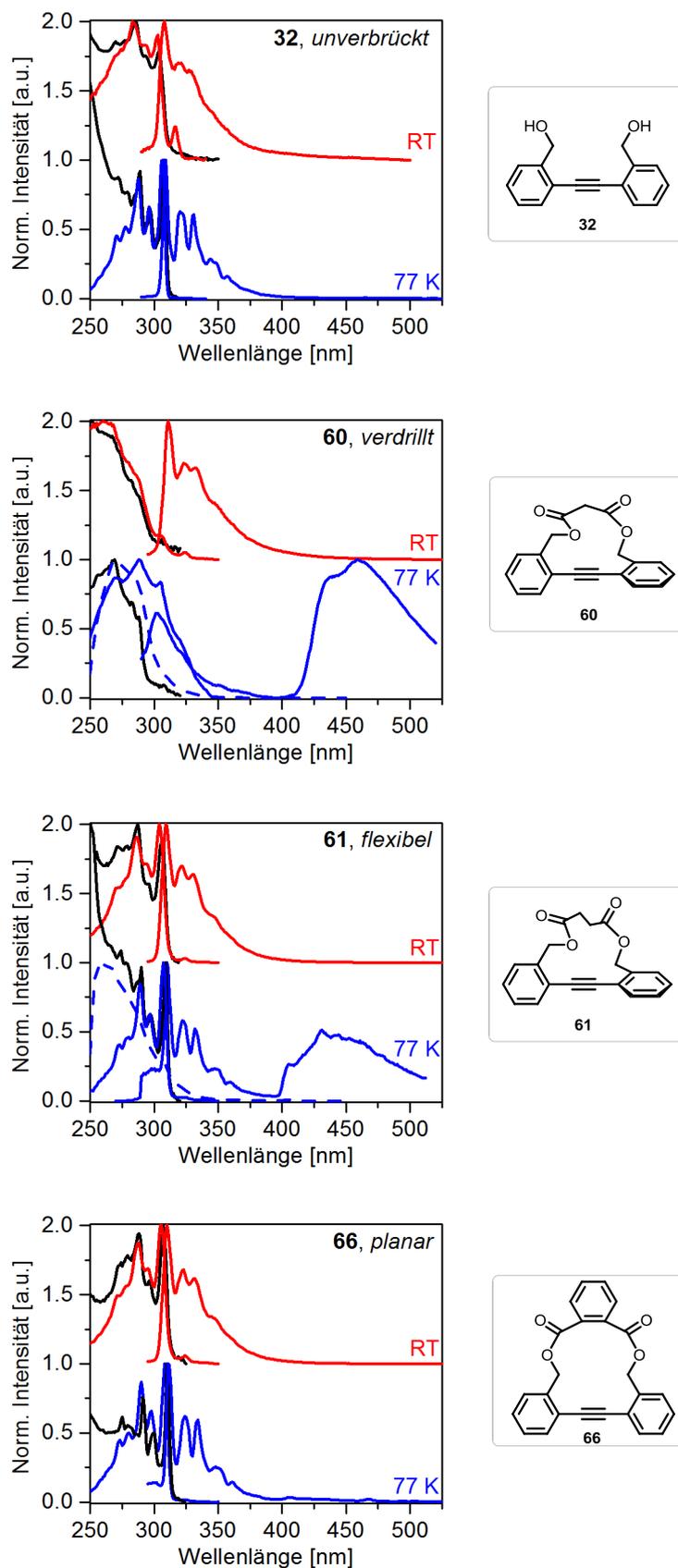


Abbildung 27. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA bei RT und 77 K von **32**, **60**, **61** und **66**. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 77 K; Rot: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei RT; Blau: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei 77 K. Blau gestrichelt: Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 460$  nm, 77 K).

Sowohl Absorption als auch Emission von **32** und **66** (**63**, **65**) zeigten eine gute Auflösung der vibronischen Feinstruktur. Beim Vergleich der Fluoreszenz bei Raumtemperatur und 77 K war eine Blauverschiebung bis zu 10 nm der verdrehten DPA (**60**, **62**, **67**, **68**) zu beobachten, was auf die größere Bandlücke zurückzuführen war. Im Falle von **61**, **64** und der planaren DPAs (und **32**) wurden keine hypsochromen Verschiebungen aufgezeichnet.

Zusätzlich wurde für alle verdrehten DPA eine starke Phosphoreszenz bei 450 nm detektiert, welche durch Messungen der Lebenszeit verifiziert wurde. Das Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz kann durch geeignete Wahl der Anregungswellenlängen gesteuert werden (Abbildung 28). Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlich vorliegenden Konformeren.<sup>[66a]</sup> Bei hochenergetischen Anregungen ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  nm) wurde bevorzugt die verdrehte Struktur angeregt, aus welcher dann bevorzugt die Phosphoreszenz erfolgte. Die planare Spezies wurde mit einer Wellenlänge von 300 nm angeregt und fluoreszierte fast ausschließlich. Am Anregungsspektrum der Phosphoreszenz ( $\lambda_{\text{em}} = 460$  nm, Abbildung 27, gestrichelte Linie) wurde dies anhand des Signalmaximums bei 260-270 nm bestätigt, denn die Triplett-Emission wurde durch die verdrehte Spezies begünstigt.

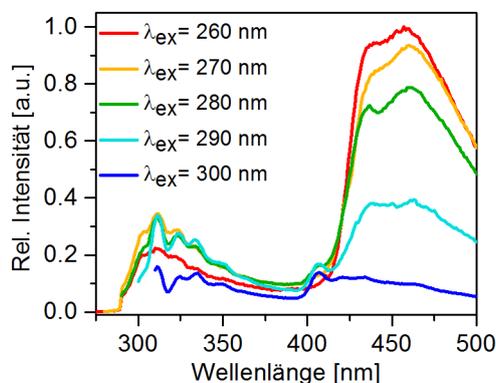


Abbildung 28. Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 260\text{-}300$  nm) von **60** bei 77 K in EPA als repräsentatives Beispiel.

Das Auftreten von Phosphoreszenz ist im starren Medium begünstigt, da weniger strahlungslose Desaktivierung stattfindet, wodurch der Triplettzustand stärker besetzt werden kann. Die Lebenszeit ( $\tau_{77\text{K}}$ ) des  $T_1$ -Zustands von DPA beträgt eine Mikrosekunde.<sup>[62]</sup> Bei der Messung der Phosphoreszenzlebenszeiten der verdrehten Tolanophane wurden jedoch Werte im Bereich von 1 s erhalten (Abbildung 29). Bis zu diesem Zeitpunkt war diese lange Lebenszeit eine völlig neuartige Eigenschaft für DPA-Derivate. Anhand des Diagramms

in Abbildung 29 wird der schnelle Abfall des Fluoreszenzsignals (280-380 nm) und das länger emittierende Signal des Triplett-Zustands (400-700 nm) von **60** veranschaulicht.

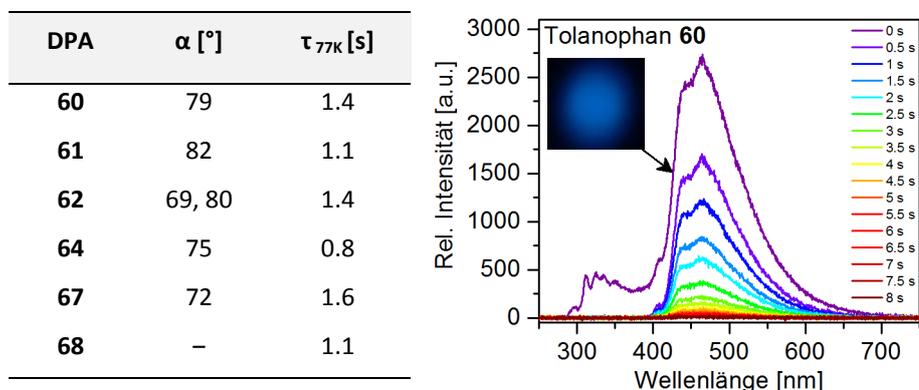


Abbildung 29. Links: Phosphoreszenzlebenszeiten ( $\tau_{77K}$ ) der verdrillten Tolanophane (in EPA). Rechts: Zeitlicher Abfall der Lumineszenz von **60**. Inlet: Photographie der Phosphoreszenz von **60**.

**Quantenchemische Rechnungen.**<sup>xi</sup> Um die auftretende Phosphoreszenz bei Tieftemperatur genauer zu verstehen, wurden TDDFT-Rechnungen durchgeführt. Aufgrund der Komplexität der Tolanophane wurde zunächst das unsubstituierte DPA betrachtet. Dazu wurden die Singulett- und Triplettzustände entlang der Torsionskoordinate errechnet. Abbildung 30 zeigt, dass bei planarer Anordnung der Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  eine Anregungsenergie von 4.7 eV benötigt. Bei orthogonaler Geometrie verschwindet dessen Oszillatorstärke, stattdessen besitzt der  $S_6$ -Zustand die größte Übergangswahrscheinlichkeit mit einer Energie von 5.9 eV. Dies ist an der hypsochromen Verschiebung im UV/Vis-Spektrum erkennbar.

<sup>xi</sup> Die quantenchemischen Rechnungen und deren Analyse wurden durchgeführt von: Maximilian Krämer und Prof. Andreas Dreuw, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Universität Heidelberg.

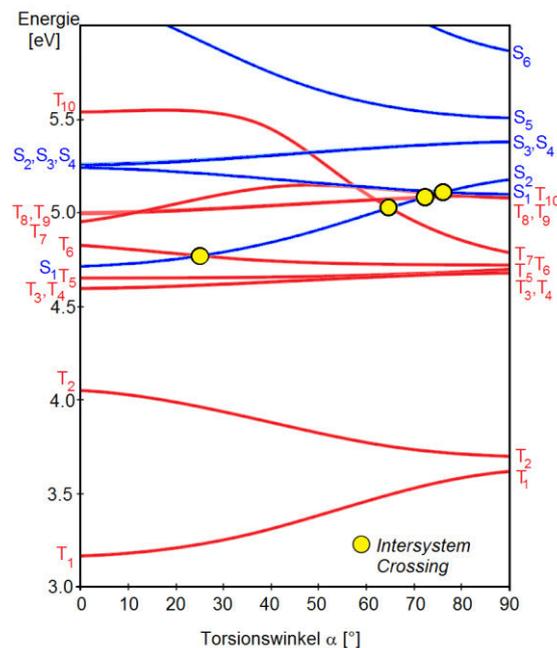


Abbildung 30. Potentielle Energien der angeregten Singulett- ( $S_n$ ) und Tripletzustände ( $T_n$ ) entlang der Torsionskoordinate (TDDFT/CAM B3LYP/6-31G<sup>\*[76]</sup>).<sup>xi</sup>

Für das Auftreten von Phosphoreszenz muss ein *Intersystem Crossing* stattfinden. Dieses wird durch zwei Faktoren beeinflusst: Hohe Spin-Bahn-Kopplung und Entartung der beteiligten angeregten Singulett- und Triplet-Zustände. Betrachtet wird die  $S_1$ -Kurve entlang der Torsionskoordinate in Abbildung 30, bei der sich vier mögliche S-T-Zustandskreuzungen ergeben:  $S_1/T_6$  bei  $\alpha \approx 25^\circ$ ,  $S_1/T_7$  bei  $\alpha \approx 65^\circ$ ,  $S_1/T_{8/9}$  bei  $\alpha \approx 70^\circ$  und  $S_1/T_{10}$  bei  $\alpha \approx 75^\circ$ . Laut den Regeln von *El Sayed* ist die Spin-Bahn-Kopplung besonders hoch, wenn die Molekülorbitale orthogonal zueinander stehen.<sup>[77]</sup> Dies ist für das *Intersystem Crossing*  $S_1/T_7$  der Fall, mit dem Torsionswinkel  $\alpha \approx 65^\circ$  (Graphik Molekülorbitale siehe Anhang 7.5.1).

Auf diese Weise ist die Phosphoreszenz erklärbar: Befindet sich das planare DPA nach Anregung im  $S_1$ -Zustand, so ist die Wahrscheinlichkeit für ein *Intersystem Crossing* sehr gering, da das System in der planaren Struktur bleibt. Bei einer verdrillten Anordnung der Phenylringe kann das *Intersystem Crossing* stattfinden, da der  $T_7$ -energetisch tiefer liegt als  $S_1$ -Zustand. Durch die konische Durchschneidung der Zustände  $S_1/T_7$  ist eine strahlungslose Desaktivierung des  $S_1$ -Zustandes in  $T_7$  und anschließend in  $T_1$  möglich. Anschließend erfolgt die Phosphoreszenz aus diesem Zustand.

Die theoretischen Vorhersagen waren in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Planare DPA emittieren ausschließlich aus dem Singulett-Zustand und zeigen

keinerlei Phosphoreszenz, während die verdrillten Tolanophane hauptsächlich Triplet-Emission aufweisen.

**Fazit.** Durch eine effektive Syntheseroute wurden neue Tolanophane hergestellt, deren Ausbeuten mit 6-33% ähnlich zu denen von *Crisp*, *Bunz* und *Finney* waren.<sup>[42b, 44-45]</sup> Die Kristallisation der erhaltenen DPAs zeigte sowohl planare als auch verdrillte Konformationen der Phenylringe zeigten. Bisher waren nur Strukturen mit Torsionswinkeln von  $\alpha \leq 34^\circ$  dargestellt worden (siehe 2.4.3). In dieser Arbeit wurde erstmal eine nahezu orthogonale Geometrie des Grundgerüsts erzielt.

Die photophysikalische Untersuchung ergab die literaturbekannte Blauverschiebung der Absorptionsbanden für verdrillte DPAs. Nahezu identisch war die Form der Fluoreszenzspektren ebenfalls in Analogie zu bekannten Arbeiten.<sup>[45]</sup>

Durch Spektroskopie bei 77 K wurde eine Blauverschiebung von ca. 9 nm der Fluoreszenzbande beobachtet. Diese Größenordnung stimmt mit dem von *Yang* publizierten Di(pentiptycenyl)ethins überein (ca. 5 nm), bei welchem die Verdrillung durch sterischen Anspruch erreicht wurde.<sup>[38a]</sup>

Unbekannt war bis *dato* war die starke Phosphoreszenz der verdrillten Tolanophane. Während die Lebenszeit von DPA eine Mikrosekunde beträgt, wurde für die hier entwickelten Systeme ungewöhnlich lange Lebenszeiten von ca. einer Sekunde gemessen.

Die intensive, langlebige Triplet-Emission war unbekannt und stellte neue Möglichkeiten dar. Aus diesem Grund, war es von großem Interesse durch den Einbau der verdrillten DPA-Einheit in größere Moleküle oder durch Derivatisierung den Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Aufgrund der Einfachheit der Synthese und der höchsterzielten Ausbeute der Zyklisierung wurde der Ansatz mit dem Malonyl-Linker (siehe **60**) weiter verfolgt.

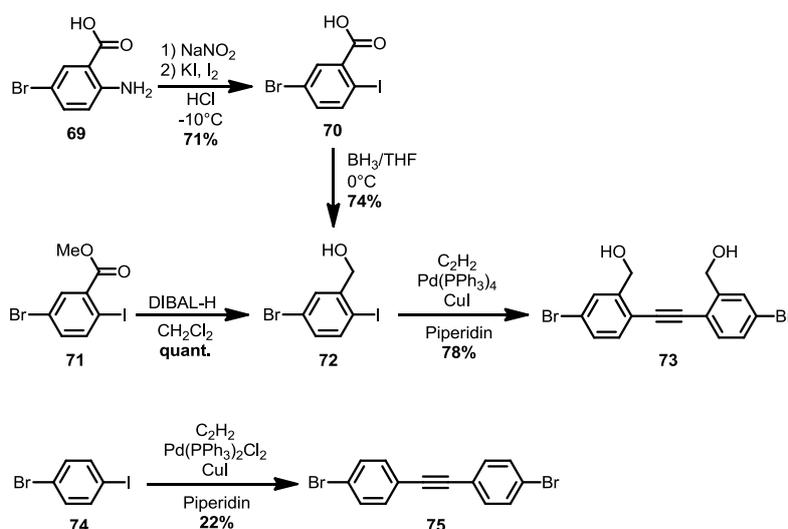
### 3.3 Erweiterte Tolanophane

#### 3.3.1 Dibrom-Diphenylacetylene

Zur Funktionalisierung wurden bromfunktionalisierte DPA synthetisiert. Diese eignen sich zur weiteren Derivatisierung aufgrund der Funktion von Bromid als funktionelle Gruppe zur oxidativen Addition dienen zu können. Zusätzlich war ein starker Einfluss auf den Fluorophor wegen der Substitutionseffekte zu erwarten.

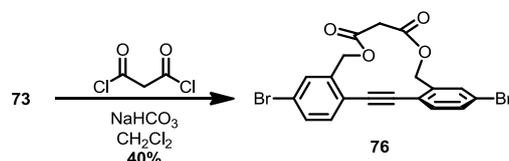
**Synthese.** Die Darstellung dieser Dibrom-DPA verlief analog zur Synthese des Bausteins **32** (aus Abschnitt 3.2.2). Hinsichtlich der Selektivität der *Sonogashira-Reaktion* mit Acetylen gas gegenüber Iodiden war die Herstellung des Bausteins **73** unproblematisch in einer Ausbeute von ca. 80% realisierbar (Schema 15). Die Synthese des dafür benötigten (5-Brom-2-iodbenzylalkohols (**72**) wurde mit der Bromierung von Anthranilsäure begonnen.<sup>[78]</sup> Nach Substitution der Amino-Gruppe durch Iodid wurde die 5-Brom-2-iodbenzoesäure (**70**) mit einer Boran-Lösung zu Alkohol **72** reduziert.<sup>[79]</sup> Als schnellere Alternative wurde später die Reduktion des käuflich erworbenen Methylesters **71** durchgeführt, welche quantitativ verlief.<sup>[78]</sup>

Für die Kupplung des Referenzmoleküls **75** mit Acetylen wurden die bekannten Bedingungen übernommen, jedoch hier unter Verwendung eines Pd(II)-Katalysators.<sup>[80]</sup>



Schema 15. Darstellung zweier Dibrom-DPA.

Die Einführung der Ankergruppe verlief ebenfalls in Analogie zur bereits beschriebenen Veresterung. Mit Malonylchlorid und Natriumhydrogencarbonat wurde **73** in das Dibrom-Tolanophan **76** überführt (Schema 16).



Schema 16. Synthese des bromierten Tolanothians.

**Kristallstrukturen.** Die erhaltenen Dibrom-DPA **73** und **76** wurden kristallisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht (Abbildung 31). Für das unsubstituierte Dibrom-DPA **75** war eine planare Struktur bereits bekannt.<sup>[81]</sup> Dieselbe Geometrie wurde auch für **73** erhalten, das Tolanothian **76** wies, wie erwartet, eine verdrillte Struktur auf.<sup>xii</sup> Im Vergleich zur nicht-bromierten Spezies **60** war die Torsion um  $10^\circ$  geringer, was vermutlich auf den elektronischen Einfluss der Bromatome zurückzuführen war. So begünstigt eine höhere  $\pi$ -Elektronendichte die Planarisierung des Systems. Analog dazu wurde für das Diol **32** eine verdrillte Kristallstruktur gefunden, während das bromierte Derivat **73** völlig planar war.

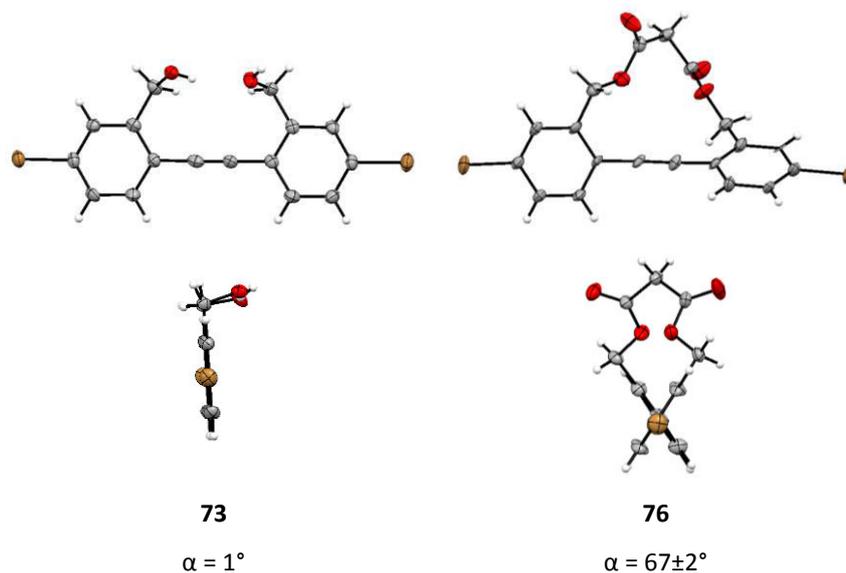


Abbildung 31. Kristallstrukturen von **73** und **76** mit Torsionswinkel  $\alpha$ . Frontale (oben) und seitliche Ansicht (unten).

<sup>xii</sup> Leider war das Beugungsbild in diesem Fall sehr schlecht, sodass kein quantitatives Ergebnis erhalten wurde. Eine grobe Aussage über den Torsionswinkel ist aber möglich, mit einem realistisch geschätzten Fehler von  $1\text{-}2^\circ$ .

**Photophysik.** Die Messung der Absorptions- und Emissionsspektren erfolgte in Hexan. Wie aufgrund der starken Torsion erwartet, zeigte das Tolanophan **76** eine deutliche hypsochrome Verschiebung von ca. 30 nm im UV/Vis-Spektrum (Abbildung 32). Eine leichte Rotverschiebung von ca. 6 nm von **73** war im Vergleich zu **75** aufgrund der beiden Hydroxymethylengruppen erkennbar. Aus demselben Grund waren auch die Fluoreszenzmaxima von **73** und **76** zu **75** bathochrom verschoben. Ebenfalls in diesem Fall wiesen diese beiden DPA die gleiche Form der Fluoreszenz durch identische, planare angeregte Zustände auf.<sup>[65]</sup> Im Anhang sind die Anregungsspektren ( $\lambda_{em} = 360$  nm) dargestellt, deren Form denen der Absorptionsbanden entsprachen (7.3.1).

Bei der Messung der Extinktionskoeffizienten war ein klarer Trend erkennbar: Die formale Funktionalisierung von **75**, weiter gefolgt von einer Verankerung des Systems durch den Linker, führte zu schwächeren Absorptionsverhalten (Tabelle 7). Die Quantenausbeuten ( $\Phi_f$ ) waren durch die Funktionalisierung der 2,2'-Position höher als bei **75**.

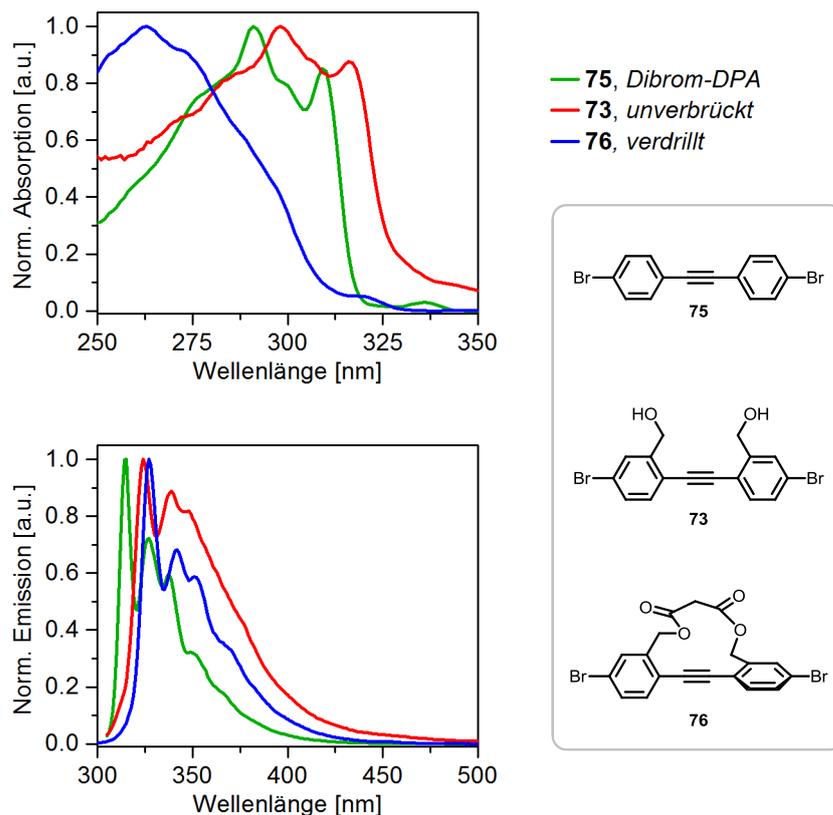


Abbildung 32. UV/Vis- und Fluoreszenzspektren in *n*-Hexan von **75**, **73** und **76**.

Tabelle 7. Photophysikalische Eigenschaften der Dibrom-DPA.

Br <sub>2</sub> -DPA	$\alpha$ [°]	$\lambda_{\max}^a$	$\epsilon^b$	$\lambda_{\max}^a$	$\phi_{fl}^b$
		Abs [nm]	[10 <sup>4</sup> Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Em [nm]	[%]
<b>75</b>	0	294	4.7	318	3
<b>73</b>	1	300	3.1	327	8
<b>76</b>	67±2	264	1.5	330	10

$\alpha$  = Torsionswinkel. a = *n*-Hexan. b = DCM.

**Tiefemperaturspektroskopie.** Die Dibrom-DPAs wurden in der kryogenen Matrix EPA spektroskopiert (Abbildung 33). Analog zu den bereits beschriebenen Tolanophanen, zeigte **76** eine Blauverschiebung von ca. 12 nm des Fluoreszenzsignals – die von **75** und **73** blieben unverändert. Alle drei Dibrom-DPAs hatten ein Phosphorezenzsignal bei ca. 475 nm. Erklärbar war dieses Auftreten durch den Schweratomeffekt, welcher aus den Bromiden hervorgeht. Dadurch ist die Spin-Bahn-Kopplung höher und das *Intersystem Crossing* wird begünstigt. Bei Betrachtung der Intensitäten der Triplett-Emission fiel auf, dass das Tolanophan die ausgeprägteste Phosphoreszenz besaß – die Verdrillung verstärkte in diesem Fall zusätzlich das *Intersystem Crossing*.

Durch die Anwesenheit der Schweratome waren die Lebenszeiten der Phosphoreszenz wesentlich kürzer<sup>[82]</sup> und wurden deshalb mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) gemessen. Die Auswertung der erhaltenen Werte ist in Arbeit.<sup>xiii</sup> Die Lebenszeiten liegen im Bereich von Millisekunden.

<sup>xiii</sup> Die Lebenszeiten wurden gemessen von: Prof. Andrew Beeby, Department of Chemistry, Durham University, Vereinigtes Königreich. Auswertung in Arbeit.

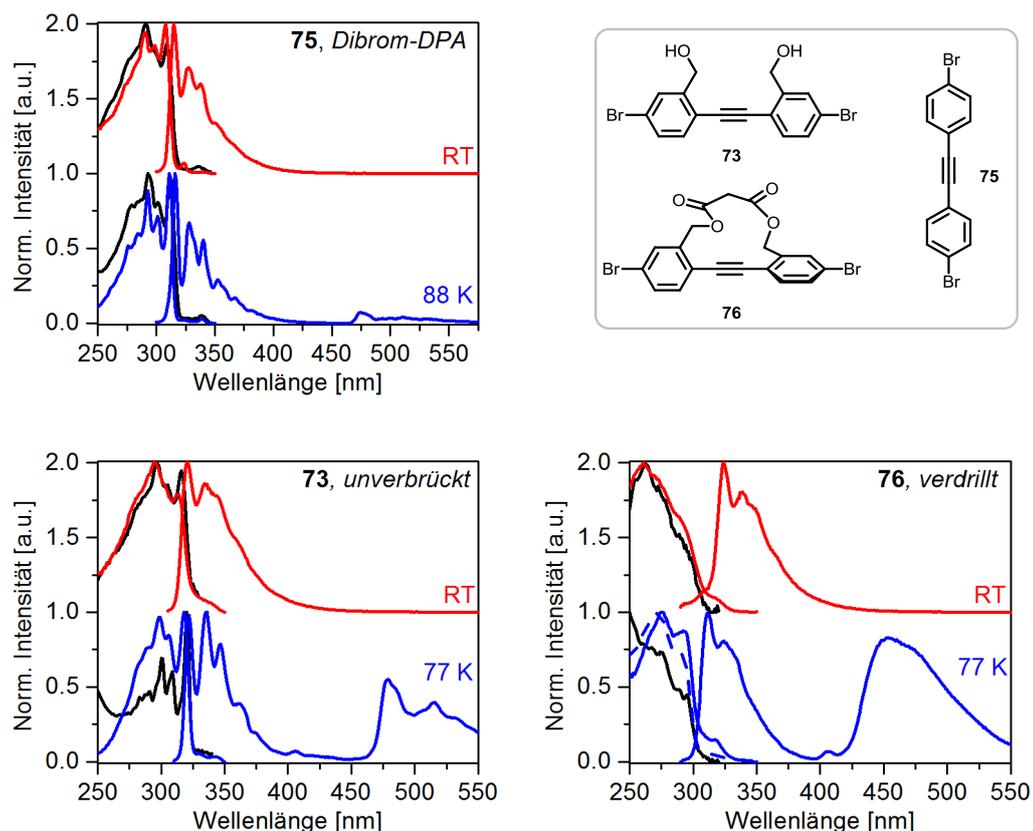


Abbildung 33. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA von **75**, **73** und **76** bei RT und 77 K bzw. 88 K. **Schwarz**: Absorptionsspektren bei RT und 77 K/88 K; **Rot**: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei RT; **Blau**: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei 77 K/88 K. **Blau gestrichelt**: Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 460$  nm, 77 K).

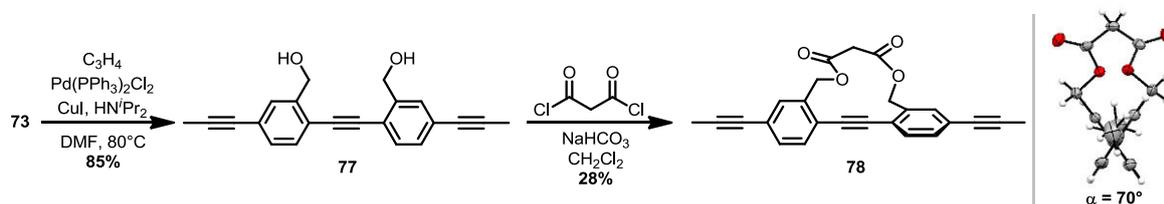
Die eben vorgestellten DPA eigneten sich, aufgrund der beiden Brom-Funktionalitäten, hervorragend um größere konjugierte Phenylacetylen-Derivate herzustellen. Über Kreuzkupplungen mit Acetylen-Derivaten konnten erweiterte Systeme synthetisiert und getestet werden.

### 3.3.2 Dipropinyl-Diphenylacetylene

Eine Vergrößerung des konjugierten Systems ließ sich über die Anknüpfung weiterer Acetyleneinheiten an DPA verwirklichen. Die Darstellung der erhaltenen Dipropinyl-DPAs wird im Folgenden kurz erläutert.

**Synthese.** Ausgehend von Dibrom-DPA **73** lieferte die palladiumkatalysierte Kupplung mit Propingas bei 80°C das unverbrückte Dipropinyl-Tolan **77** (Schema 17). Die Ringschlussreaktion wurde mit Malonylchlorid in einer Ausbeute von 28% realisiert. Die

erhaltenen, farblosen Kristalle von **78** wiesen im Vergleich zu dem unsubstituierten Tolanophan **60** eine um  $10^\circ$  planarere Struktur auf, was durch die stärkere Konjugation erklärbar war. **77** konnte bisher noch nicht kristallisiert werden.



Schema 17. Synthese der Diethinyl-DPA und seitliche Ansicht der Kristallstruktur des Dipropinyl-Tolanophans.

**Spektroskopie bei Raumtemperatur.** Die spektroskopische Untersuchung bei Raumtemperatur ergab eine starke Blauverschiebung der Absorption von  $>30$  nm für **78** im Vergleich zu der unverbrückten Spezies (Abbildung 34). Auch im vorliegenden Fall schienen die angeregten Zustände beider Systeme eine Planarität aufzuweisen, welche an der fast identischen Form der Fluoreszenzbanden erkennbar war. Die Quantenausbeute und die molare Absorption für das Dipropinyl-Tolanophan **78** lagen einer geringfügig größeren Ordnung als bei **77** (Tabelle 8).

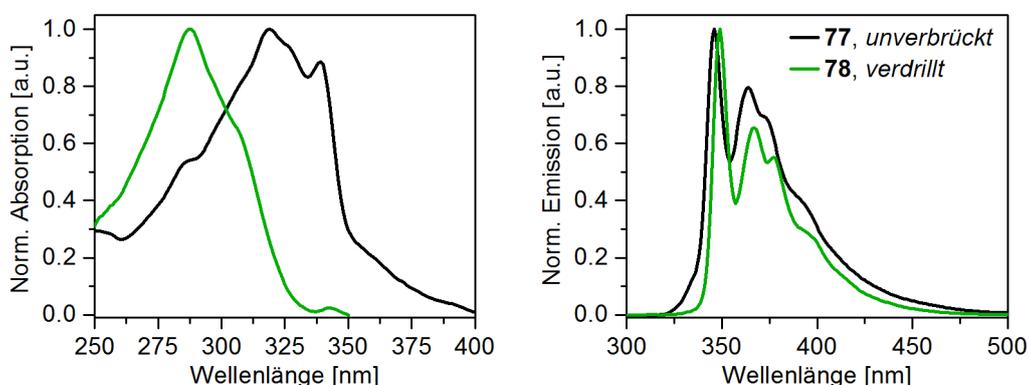


Abbildung 34. UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von **77** und **78**.

Tabelle 8. Photophysikalische Eigenschaften der Dipropinyl-DPAs.

DPA	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\lambda_{\max}^a$	$\epsilon^b$	$\lambda_{\max}^a$	$\phi_{fl}^b$
		Abs [nm]	[ $10^4$ Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]	Em [nm]	[%]
<b>77</b>	–	321	1.3	351	54
<b>78</b>	70	289	1.8	353	66

a = *n*-Hexan. b = DCM.

**Tiefemperaturspektroskopie.** Mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie in EPA bei 88 K wurden die Proben weiter untersucht. Die größere HOMO-LUMO Bandlücke durch die Verdrillung des Luminophors konnte anhand der Blauverschiebung des Fluoreszenzsignals bei 88 K bestätigt werden (Abbildung 35). Das Auftreten einer Triplett-Emission bei 550-650 nm war für das Dipropinyl-Tolanophan **78** ebenfalls zu beobachten. Die unverbrückte Spezies **77** zeigte bei Anregung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums ( $\lambda = 320$  nm) keine Phosphoreszenz. Bei Betrachtung des UV/Vis-Spektrums von **77** war ein Maximum mit geringer Intensität bei 270 nm zu erkennen. Die Probe zeigte bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht dieser Wellenlänge ebenfalls eine unerwartete, starke Triplett-Emission. Eine plausible Erklärung für dieses Auftreten war die Anwesenheit der beiden zusätzlichen Acetyleneinheiten, welche die Spin-Bahn-Kopplung begünstigen. Die Intensität der Phosphoreszenz war wesentlich stärker als bei dem überbrückten **78**. Durch die deutliche Verlängerung des  $\pi$ -Systems scheinen in diesem Fall die Singulett- und Triplett-Zustände eine dramatische Veränderung ihrer potentiellen Energien zu erfahren, sodass neue konische Durchschneidungen möglich sind. Eventuell ist die Wahrscheinlichkeit des *Intersystem Crossings* für diesen Luminophor bei weniger verdrillten Geometrien größer.

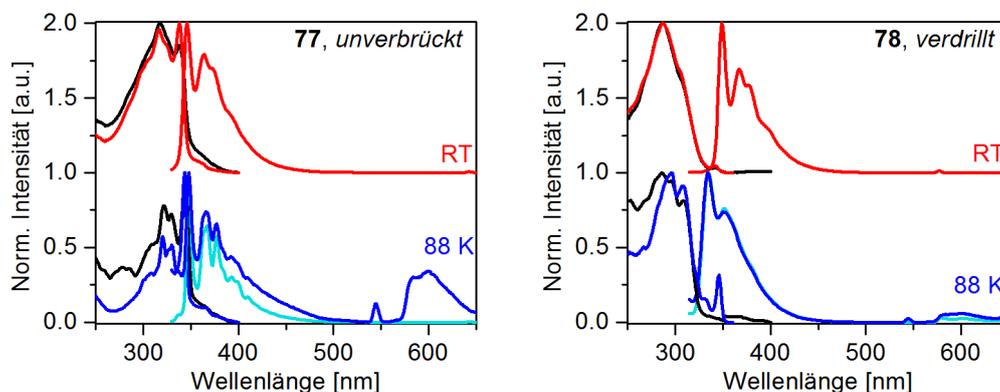
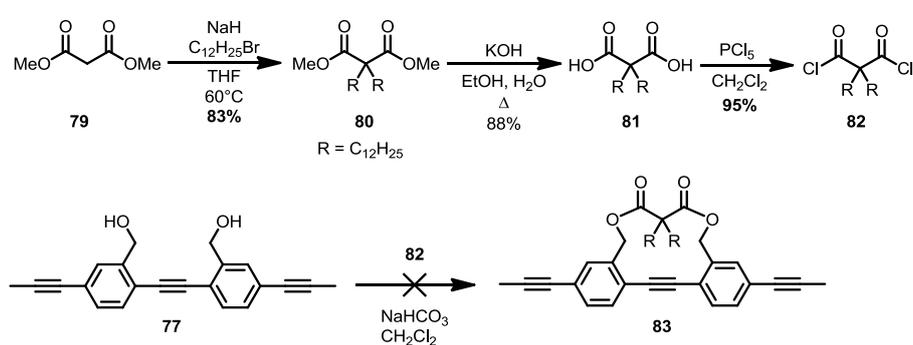


Abbildung 35. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA der Diethinyl-DPA **77** und **78**, bei RT und 88 K. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 88 K; Rot: Anregungs- und Emissionsspektrum bei RT; Türkis: Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}}$  = Absorptionsmaximum) bei 88 K. Blau: Anregungs- und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 270 nm) bei 88 K.

### 3.3.3 Verbesserung der Löslichkeit

Um die Löslichkeit für größere Systeme zu gewährleisten, wurde versucht lange Alkylketten an die Ankergruppe anzuknüpfen. Die direkte Alkylierung der  $\alpha$ -Position von Malonylchlorid wurde aufgrund der mangelnden Stabilität des Säurechlorids ausgeschlossen. Als weitere Möglichkeit war die Dialkylierung von Malonsäure denkbar. Wegen der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der Möglichkeit der Decarboxylierung wurde dieser Ansatz nicht getestet. Stattdessen wurde die Route über den Malonsäureester **79** verfolgt, welcher in  $\alpha$ -Position mit Natriumhydrid und Laurylbromid dialkyliert wurde (Schema 18). Gefolgt wurde diese Reaktion von der Verseifung und anschließender Chlorierung zum Säurechlorid **82** in sehr guten Ausbeuten von 88 und 95%.

Die Überbrückung des Dihydroxymethylen-DPAs **77** konnte jedoch nicht realisiert werden. Eine mögliche Ursache sind die langen Alkylschwänze, welche womöglich die Funktionalität des Säurechlorids abschirmen.



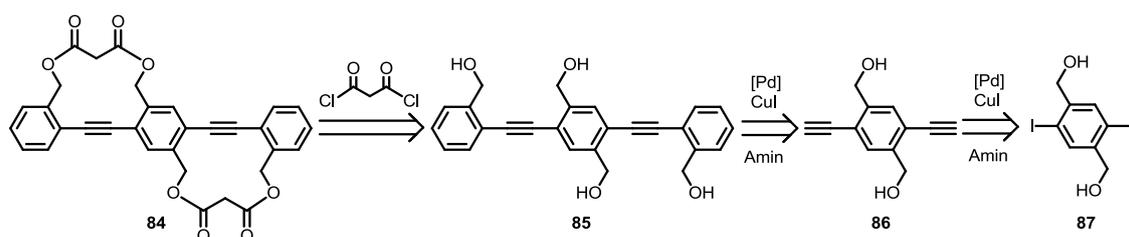
Schema 18. Synthese des Didodecyl-Malonylchlorids und Versuche zur entsprechenden Überbrückung.

## 3.4 Bis(phenylethynyl)benzole

### 3.4.1 Zweifache Verbrückung

Eine stärkere Emission als die DPAs zeigen die 1,4- Bis(phenylethynyl)benzole (BPEB). Wie zuvor beschrieben, ist bei diesem Fluorophor die energetische Barriere zum Vorläufer ( $S_1$ , *Dark State*) des *Intersystem Crossings* bedeutend höher, sodass die meiste Energie durch Fluoreszenz abgegeben wird. Zusätzlich stehen diesem System wesentlich mehr Elektronen zur Verfügung, welche in den angeregten Zustand versetzt werden können.

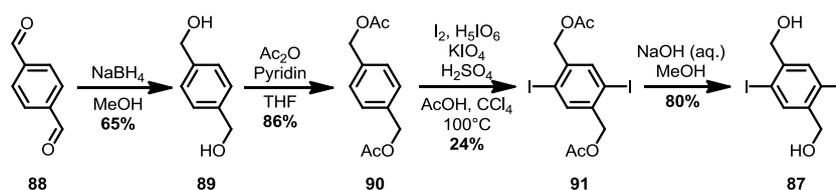
Die Beeinflussung der Geometrie des Grundgerüsts sollte dennoch eine Triplet Emission begünstigen. Verfolgt man den erfolgreichen Ansatz der Überbrückung, so kann die Rotation unter Verwendung zweier Linker eingeschränkt werden. In der Literatur ist ein Beispiel zu finden, bei welchem Dioxypropylen-Linker eingesetzt wurden.<sup>[47]</sup> Leider wurde diese Substanz nur bei Raumtemperatur spektroskopisch untersucht. Entwickelt wurde ein analoges Molekül unter Verwendung des in dieser Arbeit vorgestellten Malonyl-Linkers um BPEB **84** zu erhalten (Schema 19). Retrosynthetisch betrachtet sollten sich die beiden Linker, wie bekannt, mit Malonylchlorid anknüpfen lassen. Davor ist die Darstellung des Tetrahydroxymethylen-BPEB nötig, welche über zwei *Sonogashira*-Reaktionen aus dem Diodid **87** denkbar war. Diese Route wäre gegenüber der von *Crisp* vorgestellten Synthese<sup>[47]</sup> einfacher und in wenigen Stufen durchführbar. Zu dem ist die Möglichkeit verschiedene Ankergruppen im letzten Schritt einzusetzen gegeben.



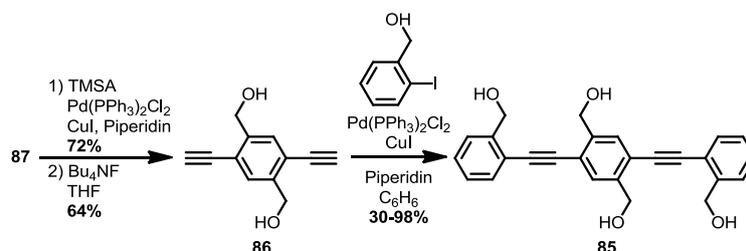
Schema 19. Retrosynthetische Überlegungen zur BPEB **84**.

### 3.4.2 Synthese

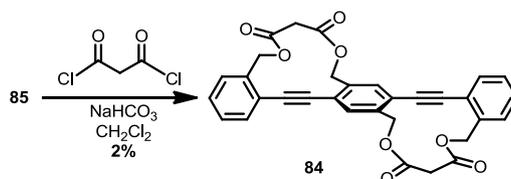
Für die Synthese des Diiodid-Bausteins **87** in Analogie zur Literatur wurde zunächst Terephthalaldehyd reduziert. Nach Acetat-Schützung der Hydroxyfunktionalitäten wurde die Iodierung des Kerns unter sauren Bedingungen durchgeführt. Die finale Entschützung mit Natronlauge führte zum gewünschten **87** (Schema 20).<sup>[83]</sup>

Schema 20. Synthese des Diiodid-Bausteins.<sup>[83]</sup>

Die Kreuzkupplung an **87** mit TMS-Acetylen verlief in 84% Ausbeute. Nach Entschützung mit Tetrabutylammoniumfluorid wurde das terminale Dialkin **86** isoliert, welches unter Palladium-Katalyse mit 2-Iodbenzylalkohol zum BPEB **85** überführt werden konnte (Schema 21). Die geringe Stabilität gegenüber Luft und Wärme erforderte eine direkte Weiterumsetzung.

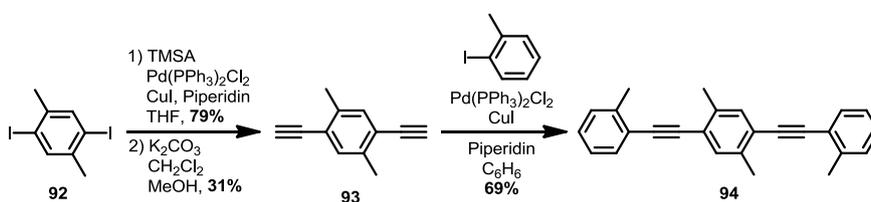
Schema 21. *Sonogashira*-Reaktionen zum Erhalt des BPEB **85**.

Die Anknüpfung der Linker an den Tetrabenzylalkohol **85** erwies sich als herausfordernd (Schema 22, Tabelle 9). Aufgrund der vier Funktionalitäten wurde unter hohen Verdünnungen gearbeitet. Nach Testung der Standardbedingungen Dichlormethan / Natriumhydrogencarbonat konnte **84** in einer äußerst geringe Menge erhalten werden, welche mittels Massenspektrometrie verifiziert wurde. Bei der Testung weiterer Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran und Dimethylformamid konnte kein Produkt gewonnen werden. Geringe Variationen der Konzentrationen zeigten keine deutliche Verbesserung. Ein entscheidendes Problem war die mangelnde Stabilität und die schwache Löslichkeit des äußerst polaren Edukts in Dichlormethan. Schlussendlich konnte eine geringe Menge **84** erhalten werden, welche für eine <sup>1</sup>H-NMR-Charakterisierung ausreichend war.

Schema 22. Synthese des BPEB **84**.Tabelle 9. Getestete Reaktionsbedingungen zur Überbrückung des Bausteins **85**.

Eintrag	Base	Lösungsmittel	Verdünnung	Ergebnis
1	NaHCO <sub>3</sub>	DCM	18 mM	1.5%
2	NEt <sub>3</sub>	THF	18 mM	–
3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	13 mM	–
4	NaHCO <sub>3</sub>	DCM	13 mM	2.6%

Als Vergleichssubstanz für die photophysikalische Charakterisierung war ein BPEB-System ohne Linker notwendig. Das polare Edukt **85** kam wegen der geringen Stabilität nicht in Betracht. Als Alternative wurde ein Tetramethyl-BPEB hergestellt, welches über die analoge Route aus 1,4-Diodxylol erhalten wurde (Schema 23). Die Röntgenstrukturanalyse ergab die erwartete, planare Struktur im Festkörper (siehe Anhang 7.2).

Schema 23. Darstellung des Trimers **94**.

### 3.4.3 Photophysik

Die UV/Vis-Spektren der beiden BPEB **94** und **84** zeigten die gleichen Eigenschaften wie die zuvor beschriebenen Systeme (Abbildung 36). Aufgrund der verdrehten Geometrie von **84** war eine höhere Energie zur Absorption nötig. Eine leichte Rotverschiebung der Fluoreszenz, hervorgerufen durch die Anwesenheit der Sauerstoffatome in der Seitenkette, war ebenfalls zu beobachten (Tabelle 10). Die Quantenausbeuten der Fluoreszenz lagen für das planare BPEB bei 88% und 58% für das verdrehte. Die Lebenszeiten der Fluoreszenzzustände waren vergleichbar und lagen bei 700-800 ps.

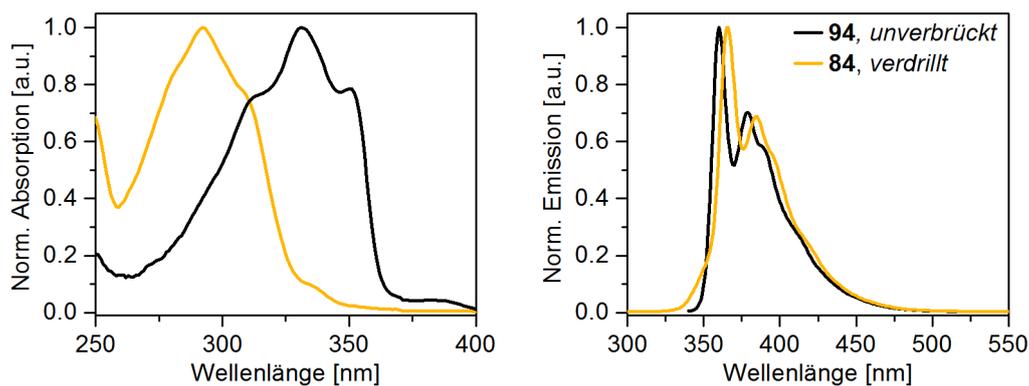


Abbildung 36. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum BPEB in DCM.

Tabelle 10. Photophysikalische Eigenschaften der BPEB.<sup>xiv</sup>

BPEB	$\lambda_{\max}^a$	$\lambda_{\max}^a$	$\Phi_{\text{fl}}^a$	$\tau_{298\text{K}}^a$
	Abs [nm]	Em [nm]	[%]	[ps]
<b>94</b>	331	360	88	814
<b>84</b>	292	365	58	718

**Tiefemperaturspektroskopie.** Das kryogene Einbetten der beiden BPEB in EPA zeigte auch für das verdrillte **84** eine Blauverschiebung der Fluoreszenz. Sie betrug fast 30 nm und lag damit im gleichen Bereich wie bei dem von *Yang* veröffentlichten Pentiptycen-BPEB. Besonders hervorzuheben war die Phosphoreszenz, welche bei 400-500 nm detektiert wurde (Abbildung 37). Auch *Yang* hatte eine Triplett Emission der Pentiptycen-Oligomere beobachtet, jedoch wurden keine Lebenszeitmessungen durchgeführt.<sup>[38]</sup> Für das in dieser Arbeit synthetisierte BPEB, wurde die Lebenszeit der Phosphoreszenz bestimmt. In diesem Zusammenhang wurde ein langlebiger  $T_1$ -Zustand, mit einer Lebenszeit von 100 ms verifiziert. Grundsätzlich ist das Auftreten dieser Phosphoreszenz für BPEB äußerst erstaunlich, da die Besetzung des *Dark State* ( $S_1$ ), dem Vorläufer des *Intersystem Crossing*, über eine wesentlich höhere Energiebarriere verlaufen muss, als bei Tolan.<sup>[64]</sup> Im vorliegenden Fall schien die verdrillte Geometrie die Energiebarriere herabzusetzen und den

<sup>xiv</sup> Die Fluoreszenzlebenszeiten wurden gemessen von: Dominik Brox, Arbeitsgruppe von Prof. Dirk-Peter Herten, Bioquant, Universität Heidelberg.

Übergang zu begünstigen, woraus die langlebige Triplet Emission resultierte. Dennoch war die Fluoreszenz der wesentlich dominanteren Emissionsprozess.

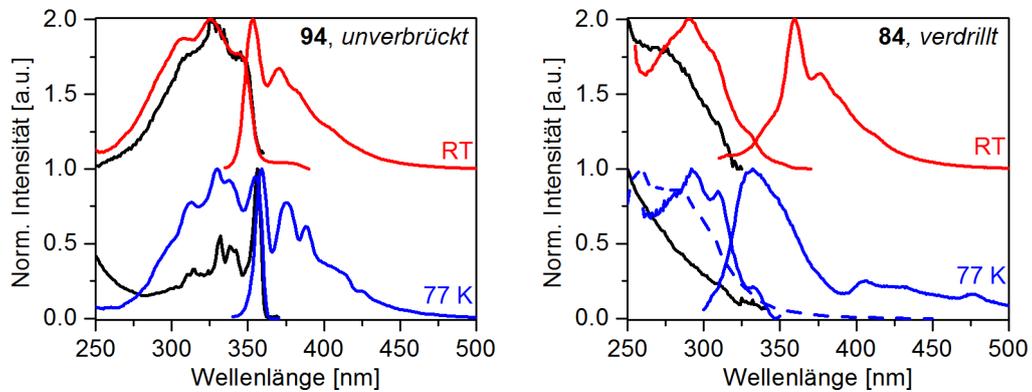


Abbildung 37. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA von **94** und **84** bei RT und 77 K. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 77 K; Rot: Anregungs- und Emissionsspektrum bei RT; Blau: Anregungs- und Emissionsspektrum bei 77 K. Blau gestrichelt: Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 460$  nm, 77 K). Die Phosphoreszenzlebenszeit betrug  $\tau_1 = 100$ ms,  $\tau_2 = 630$  ms.

## 3.5 Diphenylacetylen als Sensoreinheit

### 3.5.1 Notwendigkeit von Amin-Sensoren

Der einfache Nachweis von Aminen ist aufgrund für Naturwissenschaften wie Biologie, Medizin und Chemie von großer Bedeutung.<sup>[84]</sup> Amine gelangen durch Düngemittel und folglich durch Abwässer in die Umwelt.<sup>[85]</sup> Als Indiz für verdorbene Lebensmittel gelten biogene Amine, welche als Stoffwechselprodukte von Aminosäuren auftreten. Die ungewollte Aufnahme im menschlichen Körper kann zu schweren Krankheiten führen.<sup>[86]</sup> Aus diesem Grund ist ein schneller und kostengünstiger Nachweis solcher Substanzen von großer Bedeutung.<sup>[87]</sup>

### 3.5.2 Funktionalisiertes Diphenylacetylen als Detektor für Amine

In der Arbeitsgruppe *Bunz* wurden Fluorophore als Amin-Sensoren entwickelt, deren Funktion auf der Änderung ihrer Emissionseigenschaften beruht. In diesem Zusammenhang wurden Aldehyd-Einheiten an den Fluoreszenzfarbstoff angeknüpft, welche bei der Reaktion mit Aminen ihr Emissionsspektrum verändern. Der Grund hierfür liegt in der Bildung der entsprechenden Imine und (Halb)Aminale, wodurch die elektronische Struktur des Fluorophors, also die HOMO-LUMO Lücke, modifiziert wird.<sup>[88]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Konzept übernommen und ein Amin-Sensor auf DPA-Basis entwickelt. Auf synthetischem Wege war dieser in einer einstufigen Reaktion zugänglich (Abbildung 38). Das bereits vorgestellte Dihydroxymethylen-DPA **32** wurde über eine *Dess-Martin* Oxidation<sup>[89]</sup> in den entsprechenden Dialdehyd **95** umgewandelt.

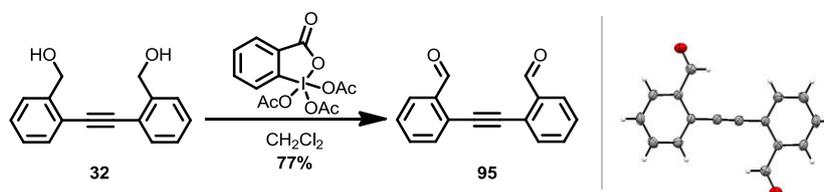


Abbildung 38. *Dess-Martin* Oxidation und erhaltene Kristallstruktur von **95**.

Um dieses System auf die Detektionsfähigkeit von Aminen zu testen, wurde eine Stammlösung von **95** in Dichlormethan angesetzt. Zu dieser wurden insgesamt 14 verschiedenen Aminen gegeben und darauf die Reaktion beobachtet. Abbildung 39 illustriert die Veränderungen der Fluoreszenz nach ca. drei Stunden. Ein sehr deutlicher Wechsel der

Fluoreszenzfarbe zeigte Diaminoethan, aber auch für primäre Amine Ethanolamin, Benzylamin, Cyclohexylamin, Butylamin, Cadaverin waren Unterschiede zu erkennen.

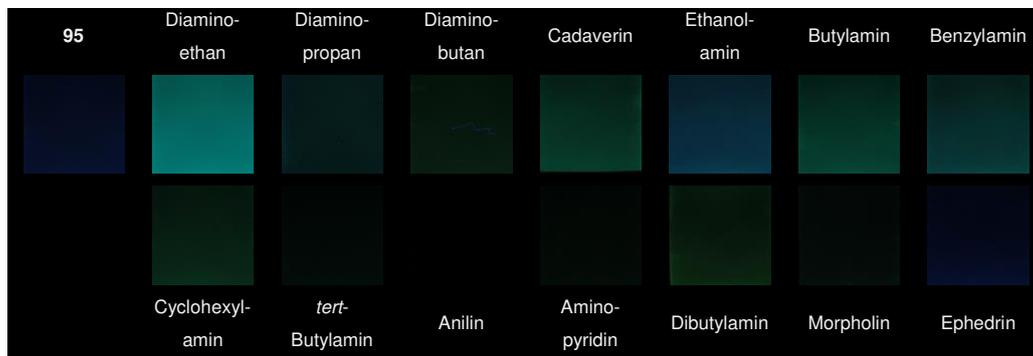


Abbildung 39. Photographien von **95** in Dichlormethan (0.05 M) in Anwesenheit verschiedener Amine (ca. 10  $\mu$ L) nach ca. 3 h unter UV-Licht ( $\lambda_{em} = 365$  nm).

Das menschliche Auge vermag auf diese Weise als Detektor fungieren. Mittels Emissionsspektroskopie konnten diese Beobachtungen verifiziert werden (Abbildung 40). In Analogie zur visuellen Kontrolle war bei Diaminoethan eine massive Signalverstärkung einhergehend einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz detektierbar. Die zuvor erwähnten fünf Amine zeigten ebenfalls einen „Turn On“ mit einer Veränderung des Fluoreszenzspektrums. Alle anderen Amine wiesen nur kleine bis keine Änderungen der Emission auf.

Ferner konnten nach zwei Tagen Reaktionszeit bei weiteren Aminen Diaminopropan, Diaminobutan, Anilin und Morpholin höhere Emissionsintensitäten detektiert werden. Das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylamin, sowie von Aminopyridin und die sekundären Amine, zeigten keine Veränderungen.

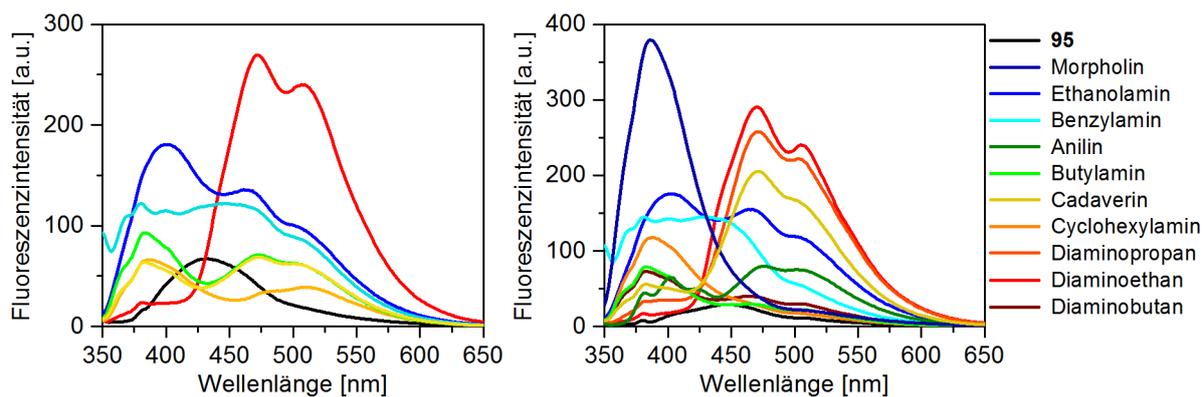


Abbildung 40. Fluoreszenzspektren von Dialdehyd **95** in Anwesenheit verschiedener Amine nach 3 h (links) und nach 2 Tagen (rechts).

Die Fluoreszenzänderung von **95** durch die Zugabe von Diaminoethan wurde mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt (Abbildung 41). Auch hier wurde, analog zur Literatur, der Aldehyd vollständig umgesetzt und ein Imin gebildet.<sup>[88]</sup> Im Spektrum ist deutlich zu sehen, dass das CHO-Signal bei 10.7 ppm verschwindet und ein Iminpeak bei 8.9 ppm erschienen ist.

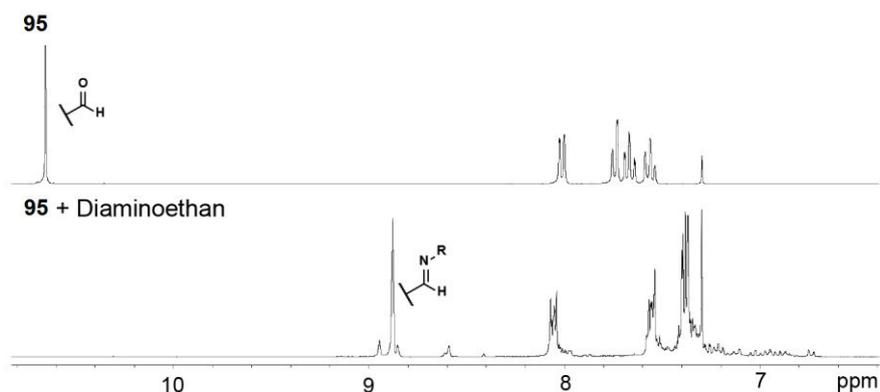
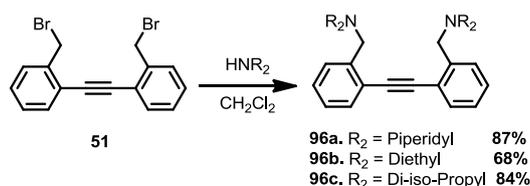


Abbildung 41.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **95** (10 mg in 0.5 mL  $\text{CDCl}_3$ ) nach Zugabe von 20  $\mu\text{L}$  Diaminoethan (unten) mit Referenzspektrum (oben).

### 3.5.3 Diamino-Diphenylacetylene zur Detektion von Protonen und Metallionen

Die Entwicklung von Sensoren für Amine ist aufgrund deren Giftigkeit, wie zuvor erklärt, sehr wichtig. Dennoch hat die Aminogruppe nicht nur negative Eigenschaften – die Fähigkeit der Komplexbildung eignet sich hervorragend um Lewis-Säuren wie Protonen oder Metallionen komplexiert werden. Werden formal Aminoeinheiten an einen Fluorophor addiert, so verändern sich auch hier bei Komplexbildung die Emissionseigenschaften.<sup>[90]</sup>

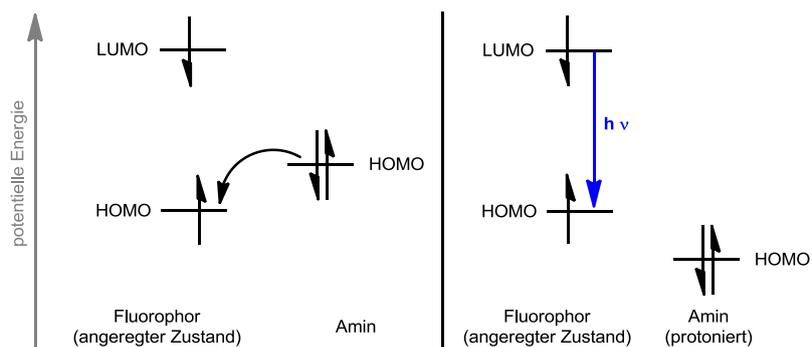
Die Bromfunktionalität des zuvor vorgestellten DPA-Derivats **51** ließ sich durch nukleophile Substitution Amine ersetzen. Durch Umsatz mit den sekundären Aminen Piperidin, Diethylamin und Di-*iso*-propylamin konnten nach säulenchromatographischer Aufreinigung die tertiären Diamino-DPA **96a-c** in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 24).



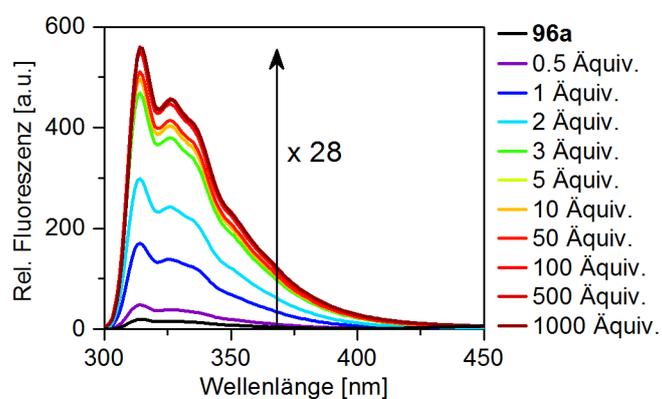
Schema 24. Darstellung der tertiären Diamino-DPA.

Das Emissionsverhalten der DPA-Einheit wurde nun durch die NR<sub>2</sub>-Gruppen beeinträchtigt. Bei Betrachtung der Lösungen von **96a-c** in Dichlormethan unter UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ) war nur eine sehr schwache Fluoreszenz zu erkennen. Wurde jedoch Trifluoressigsäure hinzugegeben, war eine Fluoreszenzverstärkung zu beobachten.

In der Literatur ist dieses Phänomen für solche Systeme als lichtinduzierter Elektronenübergang (*photoinduced electron transfer*, PET) bekannt (Abbildung 42). Durch die direkte Nachbarschaft des unprotonierten Amins kann nach optischer Anregung das SOMO des Fluorophors durch die Elektronen aus dem HOMO des Amins wieder besetzt werden. Dadurch ist die Emission nicht mehr möglich. Ist das Amin jedoch protoniert, liegt das HOMO des Amins energetisch niedriger, sodass der Übergang  $\text{HOMO}_{\text{Amin}} \rightarrow \text{HOMO}_{\text{Fluorophor}}$  nicht stattfindet. Dadurch besteht wieder die Möglichkeit der Fluoreszenz als Desaktivierung des angeregten Zustands.<sup>[91]</sup>

Abbildung 42. PET-Mechanismus.<sup>[91a]</sup>

Zur Veranschaulichung dieser Fluoreszenzverstärkung zeigt Abbildung 43 die Emissionsspektren der Titration von **96a** mit Trifluoressigsäure (TFA). Als Lösungsmittel wurde eine 1.5%ige Lösung von Methanol in Dichlormethan verwendet, da in dieser Mischung davon auszugehen war, dass die Trifluoressigsäure vollständig dissoziiert vorliegt.<sup>[92]</sup> Die Intensitätssteigerung der Fluoreszenz war deutlich zu sehen – bereits ab Zugabe von einem halben Äquivalent der Säure hatte sich das Signal verdoppelt (Abbildung 43). Bis zum Ende der Titration war eine 28-fache Verstärkung zu sehen.

Abbildung 43. Fluoreszenzspektren der Titration **96a** mit TFA (1.5% MeOH in Dichloromethane).

Auch andere Lewis-Säuren wie Metallkationen verstärken die Fluoreszenz (Abbildung 44). Hierzu wurde eine Lösung von **96a** in Dichlormethan mit einem Überschuss verschiedener Metall-Triflate versetzt. Dabei zeigten die Metallkationen der Gruppe 10-12 ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) den stärksten Effekt. Die Ionen der Erdalkalimetalle ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) zeigten zusätzlich eine hypsochrome Verschiebung.

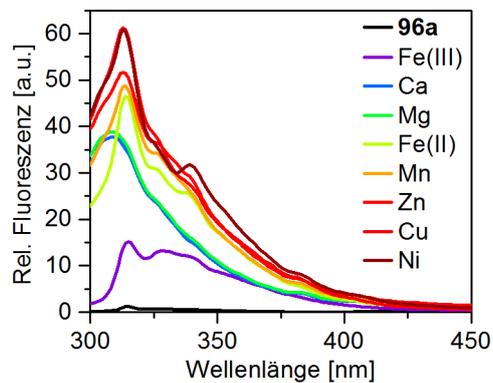


Abbildung 44. Fluoreszenzverstärkung von **96A** durch Metallionen (in Dichlormethan).

Zusammenfassend war festzustellen, dass DPA als Sensormolekül geeignet ist, die Anwesenheit gewisser Analyte zu detektieren. Durch formale Anknüpfung von Aldehyden sind primäre Amine nachweisbar. Zudem zeigten die hier dargestellten Diamino-DPA die Fähigkeit, sowohl Protonen als auch Metallkationen mittels Fluoreszenzverstärkung zu detektieren.

## 4. Zusammenfassung

Konjugierte Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer Fähigkeiten des Ladungstransports und der Lichtemission für die organische Elektronik von großem Interesse. Eine wichtige Stoffklasse diesbezüglich sind Phenylacetylen-Derivate, welche aufgrund ihrer linearen, sehr elektronenreichen Acetylen-Bindung einen hohen Konjugationsgrad. Diphenylacetylene (DPAs), 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole (BPEBs), weitere Oligomere und Polymere (PPEs), besitzen Halbleitereigenschaften und können als Sensormaterialien fungieren (Abbildung 45).

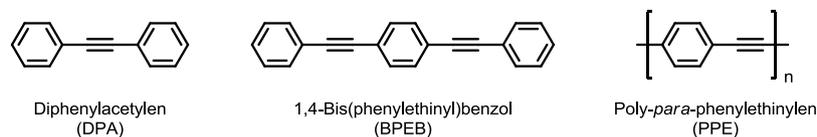


Abbildung 45. Wichtige Phenylacetylen-Derivate.

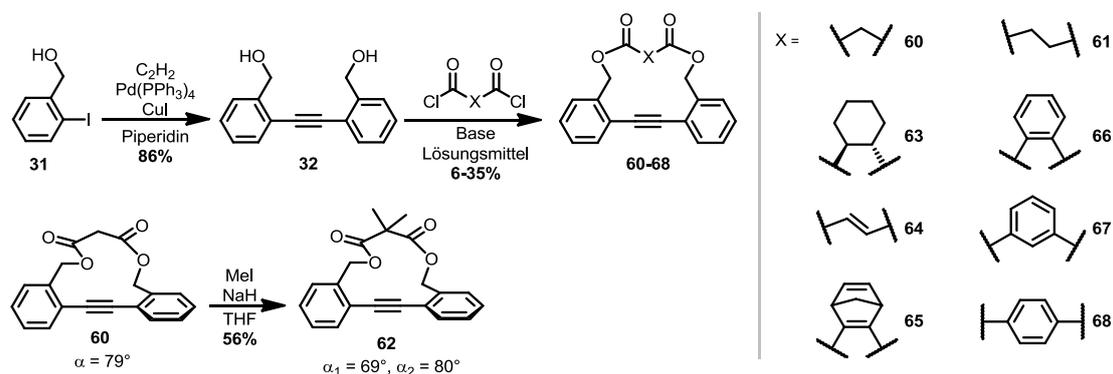
Aufgrund des linearen, steifen Gerüsts besteht die einzig mögliche Änderung der Konformation, in der Torsion um die Acetylenachse mit einer kleinen Rotationsbarriere von ca. 2.4 kJ/mol. Durch die Steuerung dieser Bewegung kann Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften genommen werden. Bei der Torsion der Phenylringe von einer planaren in eine orthogonale Anordnung wird die Konjugation innerhalb des Systems verringert. Dieser Effekt spiegelt sich in der Vergrößerung der HOMO-LUMO Energielücke wieder, wodurch eine hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum resultiert.

Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Aspekt der synthetischen Konformationskontrolle solcher Systeme und deren spektroskopischen Untersuchung. Für die gezielte Einstellung der Torsionswinkel gibt es zwei Hauptansätze: Einerseits kann die Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen eine verdrillte Konformation erzwingen, andererseits kann die Rotation durch Linker (*engl. Tether*) erheblich eingeschränkt werden. In dieser Arbeit wurde der zuletzt genannte Ansatz verfolgt; die Anknüpfung einer Ankergruppe zu sog. Tolanophanen. Aus der Literatur sind entsprechende Beispiele bekannt, welche für Diphenylacetylen-Derivate einen maximalen Torsionswinkel von  $\alpha = 34^\circ$  aufweisen. Um den Effekt auf die Materialeigenschaften zu maximieren, wurde der Fokus auf die synthetische Einstellung einer möglichst orthogonalen Anordnung der Phenylringe zueinander gesetzt.

Zunächst wurde Diphenylacetylen (DPA) als Modellbaustein untersucht um einen geeigneten Linker auszuwählen. Daraufhin sollte das Konzept auf größere Derivate ausgeweitet werden.

## 4.1 Darstellung und photophysikalische Untersuchung von Tolanophanen

Es wurde eine Syntheseroute entwickelt, welche den Zugang zu verschiedenen überbrückten Systemen in zwei Stufen ermöglichte (Schema 25). Nach palladiumkatalysierter Reaktion von 2-Iodbenzylalkohol mit Acetylen gas wurde ein DPA-Baustein **32** hergestellt, welcher die einfache Anknüpfung verschiedenster Linker möglich machte. Durch die Verwendung von Disäurechloriden und einer hochverdünnten Reaktionslösung wurde der intramolekulare Ringschluss in Ausbeuten von 6-35% realisiert. Das DPA **60**, verankert über eine Malonyleinheit, wurde in  $\alpha$ -Position dimethyliert um einen zusätzlichen sterischen Einfluss auf den Zyklus zu nehmen.



Schema 25. Synthese verschiedener Tolanophane.

Die Kristallisationen der dargestellten Verbindungen ergaben farblose Nadeln, welche durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden. Wie in Schema 25 angedeutet, wiesen die Tolanophane **60** und **62** eine verdrehte Anordnung der Phenylringe auf. Ebenso wurden für **61**, **64** und **67** Torsionswinkel zwischen  $\alpha = 75-82^\circ$  gemessen, während die Strukturen von **63**, **66** und **65** weitgehend planar waren ( $\alpha \leq 11^\circ$ ). Von **68** konnte wegen der geringen Löslichkeit keine Kristallstruktur erhalten werden.

Mit der Wahl der Linker ließen sich nach Abhängigkeit des gewählten Linkers bestimmte Torsionswinkel gezielt einstellen. Die durch die Verdrehung einhergehende Vergrößerung der

Bandlücke war an der Blauverschiebung der Absorptionsspektren zu sehen, während die Form der Fluoreszenzbanden identisch blieb. Dieses Ergebnis beruht auf der Tatsache, dass der angeregte Zustand solcher Systeme in Lösung schnell planarisiert und die Emission aus dem gleichen angeregten Zustand erfolgt.

Um die Konformation des Grundzustands auch im angeregten Zustand beizubehalten, wurden die Tolanophane in eine kryogene Matrix eingebunden. Die UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektren wurden in EPA (Diethylether/*iso*-Pentan/Ethanol 5:5:2) bei 77 K gemessen (Abbildung 46). Für die planaren Spezies war eine sehr gute Auflösung der vibronischen Feinstruktur festzustellen und die Spektren zeigten kaum Temperaturabhängigkeit. Die stark verdrillten Systeme zeigten die größere HOMO-LUMO Lücke anhand der erwarteten Blauverschiebung der Fluoreszenzbande. Zusätzlich wurde eine deutliche Phosphoreszenz bei 400-600 nm detektiert, wobei eine ungewöhnlich lange Lebenszeit des Triplett-Zustandes gemessen wurde. Für unsubstituiertes DPA ist eine  $T_1$ -Lebenszeit von einer Mikrosekunde bekannt, während im vorliegenden Fall die Lebenszeit ca. einer Sekunde betrug.

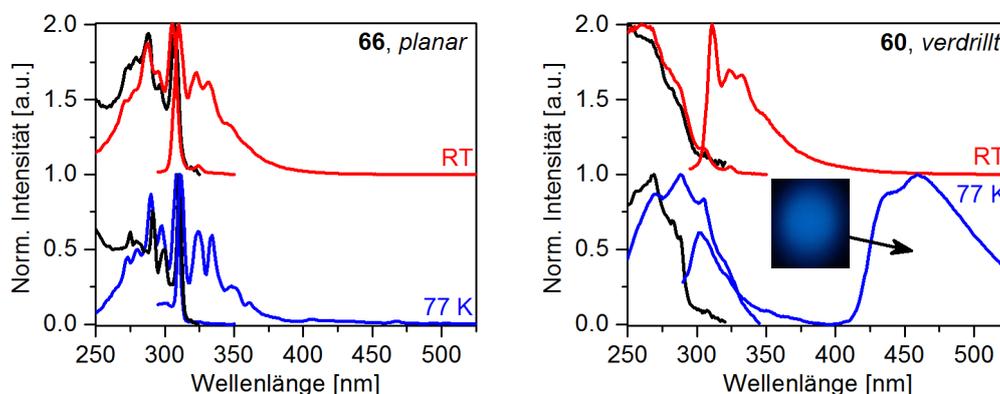
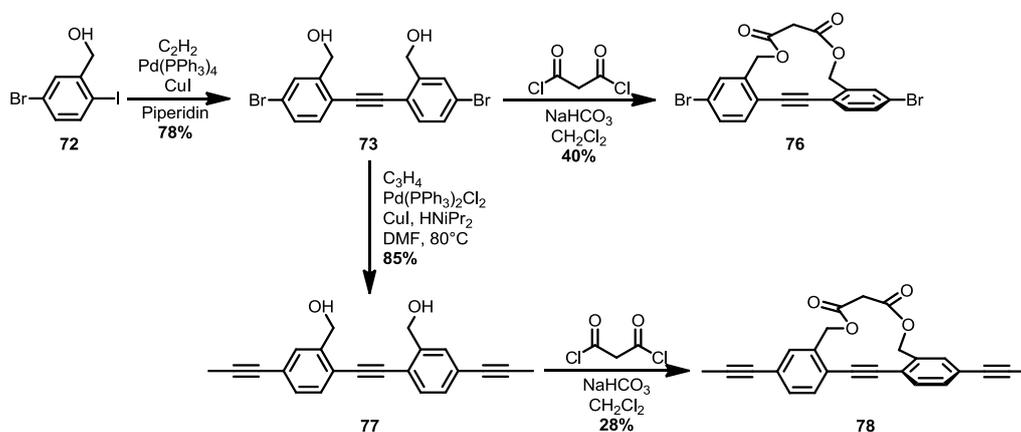


Abbildung 46. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA von **60** und **66**. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 77 K; Rot: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei RT; Blau: Anregungs- ( $\lambda_{em} = 360$  nm) und Emissionsspektrum bei 77 K. *Inlet*: Fotografie der beobachteten Phosphoreszenz.

Damit überraschte der lang bekannte DPA-Fluorophor mit völlig neuen und unerwarteten Eigenschaften. Durch den Einsatz gewisser Linker konnten im Grundzustand nahezu orthogonale Stellungen der Phenylringe zueinander eingestellt werden. Bei der Emissionsspektroskopie dieser Tolanophane in einer kryogenen Matrix wurde ein deutliches Phosphoreszenzsignal mit einer extrem langen Lebenszeit beobachtet.

## 4.2 Dibrom- und Dipropinyl-Diphenylacetylene

Der Malonyl-Linker schien aufgrund der besten Ausbeute und einfachsten Praktikabilität am geeignetsten um Substituenten-Einflüsse zu untersuchen. Die beiden Dibrom-DPAs **73** und **76** wurden in Analogie zur vorgestellten Route synthetisiert (Schema 26). Durch die Anwesenheit der beiden Halogenatome war ein entscheidender Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften zu erwarten. Zudem boten diese Bausteine die Möglichkeit weitere Funktionalitäten an das Grundgerüst anzuführen, sodass über eine *Sonogashira*-Reaktion mit Propingas die Dipropinyl-DPAs **77** und **78** erhalten werden konnten.



Schema 26. Darstellung der Dibrom- und Dipropinyl-DPAs.

Die Röntgenstrukturanalysen der synthetisierten DPAs **73**, **76** und **78** wiesen die erwarteten Torsionswinkel auf. Eine völlig planare Anordnung nahmen die Phenylringe im Festkörper von **73** ein, während für die Tolanophane **76** und **78** die Torsionswinkel von  $\alpha \approx 67^\circ$  und  $\alpha = 70^\circ$  ermittelt wurde. Von **77** konnten bisher keine Kristalle erhalten werden, jedoch war in Analogie zu **73** von einer planaren Struktur auszugehen.

Die photophysikalischen Spektren, welche bei Raumtemperatur gemessen wurden, spiegelten die zuvor gemachten Beobachtungen wieder: Beide Tolanophane zeigten, im Gegensatz zu den Derivaten ohne Linker, eine deutliche Blauverschiebung im UV/Vis-Spektrum. Wie für länger konjugierte Systeme üblich waren die Propinyl-DPAs zu den Dibrom-DPAs bathochrom verschoben. Die schnelle Planarisierung der angeregten Zustände in Lösung war in der fast identischen Form der Fluoreszenzspektren wiederzufinden.

Bei der Tieftemperaturspektroskopie der Substanzen war bei den Emissionsspektren der Tolanophane eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur auszumachen (12 nm für **76**; 15 nm für **78**, Abbildung 47). Die unverbrückten DPAs wiesen diesbezüglich keine Veränderungen auf. Durch den Schweratomeffekt der Bromsubstituenten, welcher in einer höheren Spin-Bahn-Kopplung resultiert, wurde ein starkes Phosphoreszenzsignal bei **73** und **76** detektiert. Bei der Messung der Emission von Dipropinyl-DPA **77** wurde in Abhängigkeit von der Energie der Lichtquelle eine Phosphoreszenz beobachtet. So konnte bei optischer Anregung höherer Energie ( $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ) eine Triplett-Emission bei 600 nm gemessen werden, wohingegen bei  $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$  **77** nur fluoreszierte. In diesem Fall schien das *Intersystem Crossing* durch die zum DPA-Grundgerüst benachbarten Acetyleneinheiten ebenfalls begünstigt worden sein. Ebenso phosphoreszierte das verdrillte Dipropinyl-DPA **78** bei 600 nm.

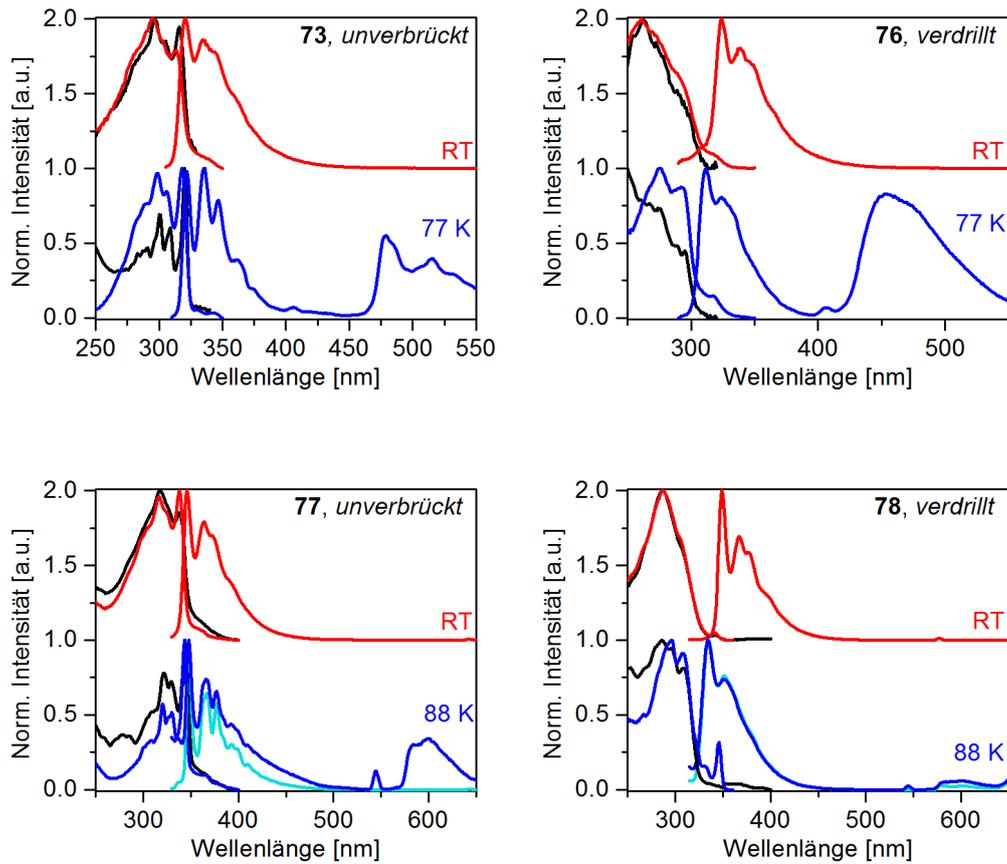
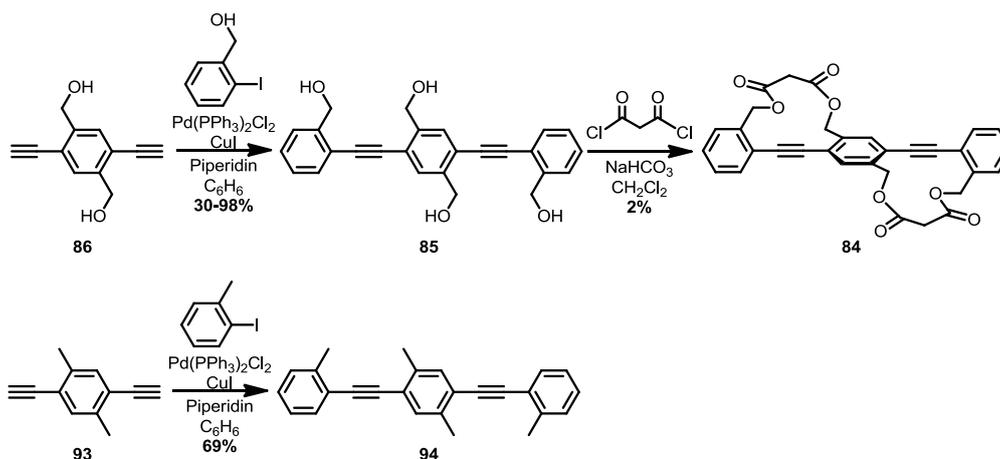


Abbildung 47. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA der Dibrom- und Dipropinyl-DPA bei RT und 77 K / 88 K. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 77 K / 88 K; Rot: Anregungs- und Emissionsspektrum bei RT; Hellblau: Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) bei 88 K. Blau: Anregungs- und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ) bei 77 K / 88 K.

### 4.3 Zweifach überbrückte 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole

Die Emission der 1,4-Bis(phenylethynyl)benzole (BPEB) ist im Vergleich zu DPA wesentlich effizienter. Umso interessanter sind somit die Auswirkungen, welche durch Rotation der Phenylringe einhergehen. In dieser Arbeit wurde eine Synthese entwickelt, die es ermöglichte, zwei Linkergruppen gleichzeitig an das BPEB anzuknüpfen. Die bewährte Malonyl-Ankergruppe wurde in diesem Zusammenhang nach Darstellung eines Tetrahydroxymethylen-BPEBs **85** eingeführt (Schema 27). Der dafür benötigte zentrale Baustein **86** wurde in einer 6-stufigen Synthese erhalten, welcher darauf palladiumkatalysiert mit 2-Iodbenzylalkohol zu BPEB **85** umgesetzt wurde. Das gewünschte zweifach überbrückte BPEB **84** konnte nach Veresterung von **85** mit Malonylchlorid erhalten werden. Diese Route hatte den großen Vorteil, die Wahl des Linkers erst im letzten Schritt zu treffen. Als Vergleichssubstanz wurde das analoge Tetramethyl-BPEB **94** unter gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt.



Schema 27. Darstellung der drei BPEB **85**, **84** und **85**.

Die erwartete verdrillte Geometrie des überbrückten BPEB **84** war an der Blauverschiebung der Absorptionsbande von ca. 40 nm deutlich auszumachen. Eine minimale bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums wurde durch die Oxymethylen-Einheiten von **84** hervorgerufen. Die Quantenausbeute wurde von ca. 90% (bei **94**) auf ca. 60% (**84**) stark verringert.

Um die Grundzustandsgeometrie beizubehalten und das Emissionsverhalten zu beobachten, wurden die beiden BPEBs **94** und **84** in EPA gelöst und mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt. Die hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz für das verdrillte Derivat **84** war

sehr groß und betrug nahezu 30 nm (Abbildung 48). Für das unverbrückte BPEB **94** wurden neben der besseren Auflösung der vibronischen Feinstruktur keine signifikanten Änderungen detektiert. Beeindruckend war die auftretende Phosphoreszenz bei 400-600 nm. Nach Lebenszeit-Messungen wurde erstmals für verdrehte Oligomere die Lebenszeit der Triplett-Emission von 100 Millisekunden gemessen. Das Auftreten der Phosphoreszenz kleiner Di(pentipyrenyl)ethin-Oligomere wurde von *Yang* erwähnt, dessen Verifizierung durch die Bestimmung der Lebenszeit wurden bis *dato* nicht durchgeführt.

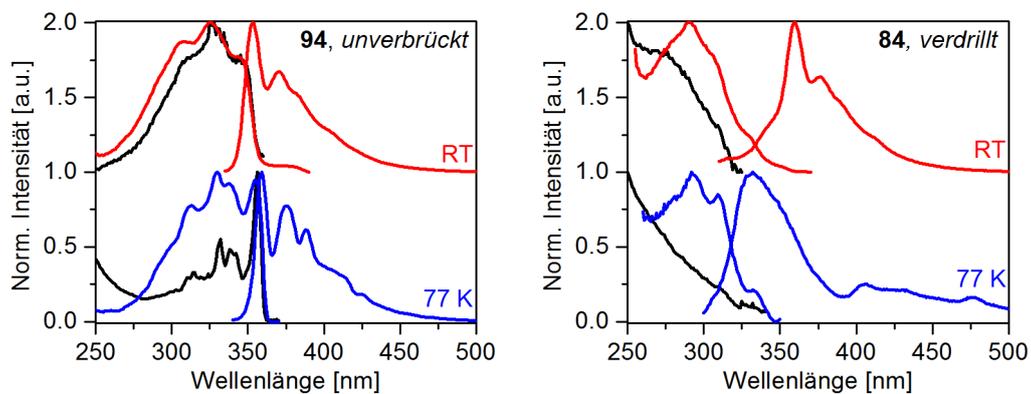
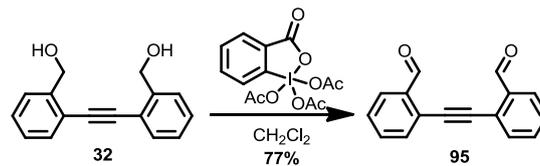


Abbildung 48. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum in EPA von **94** und **84** bei RT und 77 K. Schwarz: Absorptionsspektren bei RT und 77 K; Rot: Anregungs- und Emissionsspektrum bei RT; Blau: Anregungs- und Emissionsspektrum bei 77 K.

## 4.4 Diphenylacetylen als Sensoreinheit

Das schnelle Erkennen der Anwesenheit von Aminen ist aufgrund ihrer Toxizität sehr wichtig für Mensch und Umwelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein DPA-Fluorophor entwickelt um als Amin-Sensor fungieren zu können. Durch Oxidation von Hydroxymethylen-DPA **32** wurde das konjugierte System durch zwei Aldehydeinheiten erweitert (Schema 28).



Schema 28. Dess-Martin Oxidation von **32**.

Eine Stammlösung des fluoreszenten Dialdehyds **95** wurde mit 14 Aminen versetzt um darauf eine Veränderung der Emission zu beobachten. Deutliche Änderungen wurden für die primären Amine Diaminoethan, Ethanolamin, Benzylamin, Cyclohexylamin, Butylamin, Cadaverin detektiert (Abbildung 49). Die Ursache dieser Signalveränderung wurde auf die Bildung der entsprechenden Imine zurückgeführt, welche eine Fluoreszenzänderung hervorriefen.

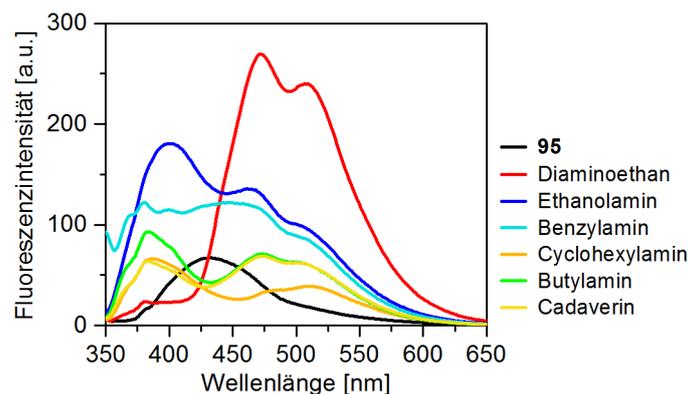
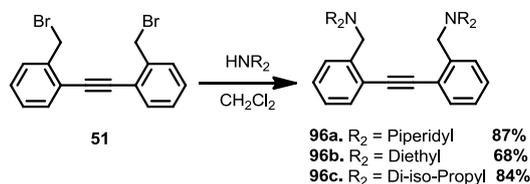


Abbildung 49. Fluoreszenzspektrum von Dialdehyd **95** nach Zugabe unterschiedlicher Amine.

Ferner wurden Diamino-Diphenylacetylene durch eine nukleophile Substitution dargestellt (Schema 29). 1,2-Bis(2-(brommethyl)phenyl)ethin (**51**) konnte mit sekundären Aminen zu den entsprechenden tertiären Diamino-DPAs **96a-c** in guten Ausbeuten synthetisiert werden.



Schema 29. Darstellung von Diamino-DPAs.

Die Fluoreszenz dieser Diamino-DPAs in Lösung wurde durch den PET-Mechanismus nahezu gelöscht. Durch Addition von Lewis-Säuren wie Trifluoressigsäure und Metallkationen konnte das Emissionssignal deutlich verstärkt werden (Abbildung 50).

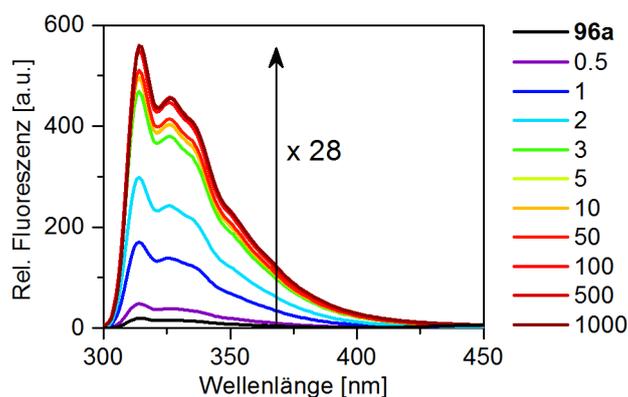


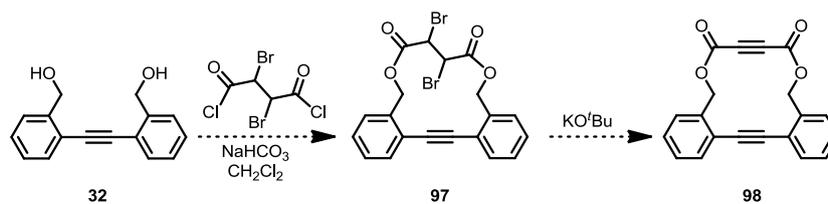
Abbildung 50. Titration von **96a** mit TFA (1.5% MeOH in Dichloromethane).

Damit wurde gezeigt, dass der DPA-Fluorophor durch geeignete Modifizierung die Fähigkeit besitzt, verschiedene Analyten wie einerseits Amine und andererseits Lewis-Säuren nachzuweisen.

## 4.5 Ausblick

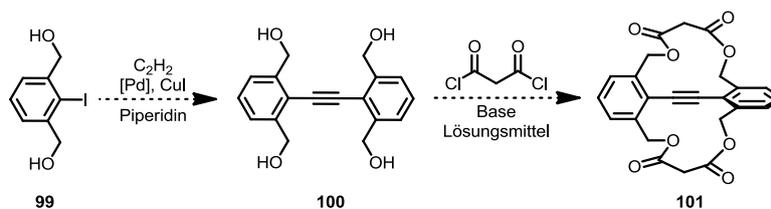
Mit den erhaltenen Ergebnissen bieten sich zahlreiche Möglichkeiten weitere Strukturen zu entwickeln bzw. die Eigenschaften bekannter Materialien zu modifizieren. Aufgrund der effektiven Syntheseroute lassen sich schnell neue Linkersysteme testen, welche die Torsionswinkel weiter beeinflussen.

Unter den vorgestellten Systemen waren Tolanophane mit Torsionswinkeln von fast 90° im Grundzustand, was durch Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurde. Im angeregten Zustand fand dennoch eine Planarisierung statt, was an den nahezu identischen Fluoreszenzspektren erkennbar war. Diese Möglichkeit ergibt sich aufgrund der Flexibilität der Linker, wodurch die Planarisierung möglich war. Durch die stärkere Versteifung der Ankergruppe ist es wahrscheinlich, dass der angeregte Zustand in eine verdrillte Konformation gezwungen wird. Herausfordernd ist dabei die damit einhergehende hohe Ringspannung, welche die Synthese erheblich beeinträchtigt. Eine Möglichkeit ist die Einführung eines flexiblen Linkers, welcher im Nachhinein versteift wird. Analog zur Anknüpfung der Succinyl-Einheit kann der 2,3-Dibromosuccinyl-Linker eingeführt werden (Schema 30). Darauf wird die Versteifung durch zweifache Eliminierung z. B. mit Kalium-*tert*-butanolat zur entsprechenden Acetylen-Einheit erreicht.



Schema 30. Synthese eines DPAs mit Acetylendicarbonsäure-Linker.

Eine weitere Perspektive bietet die zweifache Überbrückung mithilfe des bewährten Malonyl-Linkers (Schema 31). Das dafür benötigte Tetrahydroxymethylen-DPA **100** kann über eine Sonogashira-Reaktion mit (2-Iod-1,3-phenylen)dimethanol (**99**) und Acetylen gas dargestellt werden.



Schema 31. Zweifache Überbrückung von DPA.

Donor- und Akzeptorsubstituenten haben entscheidenden Einfluss auf Luminophore. In diesem Zusammenhang ist die resultierende Änderung der Torsion der DPAs interessant. Durch Donor- und Akzeptorgruppen in *para*- (oder *meta*-) Position kann durch induktive und mesomere Effekte das Rotationsprofil beeinflusst werden. Zudem können auch Dipyridin-DPAs **103** die Materialeigenschaften variieren (Abbildung 51).

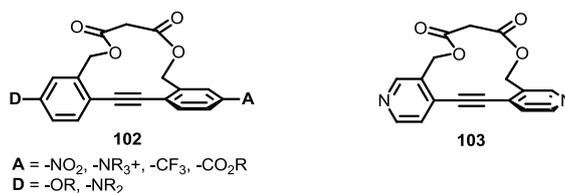
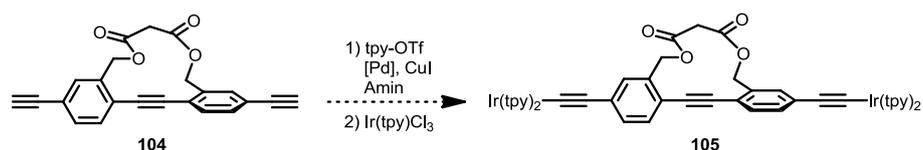


Abbildung 51. Donor-(D)/Akzeptor-(A) und Dipyridin-Tolanophane.

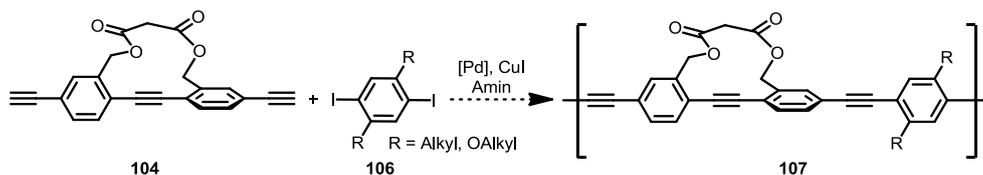
Die Tieftemperaturspektroskopie der verdrehten Tolanophane zeigte eine deutliche Phosphoreszenz auf. Diese Triplet-Emission konkurrierte mit der Fluoreszenz, welche zumeist wesentlich intensiver war. Wichtig für das Auftreten von Phosphoreszenz ist der zuvor stattfindende Singulett-Triplet Übergang. Durch den Einbau von Schweratomen lässt sich aufgrund der höheren Spin-Bahn-Kopplung, das *Intersystem Crossing* und der Übergang  $T_1 \rightarrow S_0$  begünstigen, sodass auch bei Raumtemperatur eine Phosphoreszenz möglich ist. Das geeignetste Schwermetall in diesem Zusammenhang ist Iridium.

Das synthetisierte Dibrom-DPA **76** lässt sich, in einer *Sonogashira*-Reaktion mit TMS-Acetylen gefolgt von der Entschützung des Alkins, zu Diethinyl-DPA **104** umwandeln. An dieses können über eine weitere Kreuzkupplung und Umsatz mit Iridium-(III)-terpyridintrichlorid zwei Iridium-(III)-bisterpyridin(tpy)-Komplexe angeknüpft werden (Schema 32).



Schema 32. Anknüpfung von Schweratomen an Tolanophan-Gerüst.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die verdrillte Tolanophan-Einheit auch erweiterte  $\pi$ -Systeme stark beeinflusst. Daher ist es von Interesse diese erzwungene Konformation in noch größere Ketten, z. B. in PPEs einzufügen. Das eben erwähnte Diethynyl-DPA **104** kann dafür mit verschiedenen Dialkyl- oder Dialkoxy-Diiodbenzolen **106** unter *Sonogashira* Bedingungen polymerisiert werden (Schema 33). Weitere zusätzlich relevante Bausteine wie z. B. Thiophene, Benzothiadiazole, Pyridine oder Fluoren können über diesen Syntheseweg einfach implementiert und daraufhin untersucht werden. Dadurch öffnet sich ein breites Feld der Herstellung neuer innovativer Materialien mit bisher unbekanntem Eigenschaften.



Schema 33. Polymerisation von Diethynyl-Tolanophanen mit verschiedenen Diiod-Bausteinen.

## 5. Experimenteller Teil / Experimental Part

### 5.1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in heat-gun dried glassware under nitrogen atmosphere using the common Schlenk-technique. Degassed solutions were obtained by at least two freeze-pump thaw cycles.

Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, abcr GmbH, Acros Organics or kindly donated by Prof. G. Helmchen and were used as received.

If no temperature is given reactions were performed at room temperature. For simultaneous addition of two solutions either dropping funnels or syringe pumps were used.

### 5.2 Analysis and Equipment

**NMR Spectroscopy:** All NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) were recorded at room temperature on a Bruker Avance 300 (300 MHz) or Bruker Avance 500 (500 MHz) spectrometer. Deuterated solvents ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-}D_6$ ,  $\text{THF-}D_8$ ,  $\text{MeOD}$ ) were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. The chemical shifts ( $\delta$ ) were reported in ppm and are referenced internally to the solvent signals.<sup>[93]</sup> The following abbreviations were used in the listings of the  $^1\text{H}$ -NMR resonances to describe multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), quin (quintet), sept (septet), m (multiplet). Coupling constants (J) were given in Hertz (Hz).

For  $^{13}\text{C}$ -NMR signals multiplicity was determined by DEPT-technique (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) and reported as followed: primary or tertiary (+, positive signal), secondary (-, negative signal) and quaternary C-atoms (q, no signal).

**Infrared (IR) Spectroscopy:** IR spectra were recorded neat on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer.

**X-Ray Crystal Structure Analysis:** Crystal structure analysis were accomplished on a Bruker APEX-II CCD with molybdenum  $K_\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical absorption correction was applied using

SADABS<sup>[94]</sup> based on the Laue symmetry of the reciprocal space. The structures were solved by direct methods and refined against  $F^2$  with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXTL<sup>[95]</sup> software package.

**UV-VIS and Emission Spectroscopy:** Absorption spectra were recorded on a Jasco V-660 or V-670, emission spectra were recorded on a Jasco FP-6500 at room temperature.

For measurements at low temperature the samples were dissolved in EPA (a mixture of diethylether/iso-pentane/ethanol 5:5:2) which is an organic glass and transparent at low temperature. The solutions were filled in a low temperature quartz cuvette and cooled down by a cryostat with liquid nitrogen cooling.

Two cryostats were used:

- a) Oxford Instruments OptistatDN2 cryostat with liquid nitrogen cooling and helium as the exchange gas (up to 77 K) from Prof. Andrew Beeby, Durham University. Absorption spectra were recorded on a Varian Cary 300, emission spectra were recorded on a Jobin Yvon Fluorolog.
- b) Specac cryostat (up to 88 K) from Prof. Hans-Jörg Himmel, Heidelberg University. Absorption spectra and emission spectra were measured on the machines mentioned above.

**Luminescence Lifetimes Measurements:** Fluorescence lifetimes were recorded using the Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) method. Excitation was achieved by Coherent Verdi-pumped MIRA-900 Titanium-Sapphire laser (296 nm) with a Pulse Switch cavity dumper. Emission was collected at 90° to the excitation source, and emission wavelength was selected by a Jobin Yvon Triax 190 monochromator. Fluorescence was recorded with a minimum of 10 000 counts in the peak channel of the pulse height analyser and the data fitted by the method as iterative reconvolution of a sum of exponential functions with the instrument response. The quality of fit was judged by the value of the reduced chi-squared and the randomness of residuals and auto-correlation function.<sup>[96]</sup>

For phosphorescence lifetimes samples were dissolved in EPA and cooled to 77 Kelvin (see above). The sample was excited at 290 nm in a spectrofluorometer (Jobin Yvon Fluorolog, Durham University). A shutter in the illumination path was closed after a few seconds and the intensity of the luminescence was acquired by a CCD spectrograph (charge-doupled

device, Ocean Optics Maya) allowing a spectrum to be recorded every 100 ms. The time-resolved spectra were processed to provide a time-intensity plot from which the lifetime was determined by exponential fit.

**Fluorescence Quantum Yield Determination:** Quantum yields ( $\Phi_{fl}$ ) were obtained by comparative method using a reference: L-Tryptophane in distilled water ( $\Phi_{ref} = 0.14$ ) for DPA, 2-aminopyridine in 0.1 M  $H_2SO_4$  ( $\Phi_{ref} = 0.60$ ) for BPEB.<sup>[97][98]</sup>

For reference and compound absorption and emission were measured at four different concentrations using the same excitation wavelength. The absorptions at the maximum wavelengths and the areas under the emission curves were used to get a linear fit. The gradients of the reference and the sample were compared using the following equation:

$$\phi_{fl} = \phi_{ref} \left( \frac{grad_x}{grad_{ref}} \right) \frac{\eta_x^2}{\eta_{ref}^2}$$

where  $grad_x$  = gradient of the sample;  $\eta_x$  = refractive index of sample solvent;  $grad_{ref}$  = gradient of the reference;  $\eta_{ref}$  = refractive index of reference solvent.

**Mass spectrometry:** Mass spectra (MS) and high resolution mass spectra (HRMS) were recorded in the University of Heidelberg mass spectrometry facility of the organic chemical institute. Following machines were used: EI-MS (electron ionization mass spectrometry) on a JEOL JMS-700 and ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry) on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap or a Waters UPLC-SQD2 (APCI, atmospheric-pressure chemical ionization).

Molecule fragments were given as a mass-to-charge proportion ( $m/z$ ), signal intensity relatively to the basis signal (100%) in present.

GC-MS spectra/chromatograms (gas chromatography mass spectrometry) were recorded using an Agilent Technologies 7890A GC-system coupled with a 5975C VL mass selective detector. As capillary column, an Agilent 19091S-433 (HP-5ms, 5% phenyl methyl silox, 30 m x 250  $\mu m$  x 0.25  $\mu m$ ) was employed with helium as carrier gas.

**Elemental analysis:** Elemental analysis was performed by the microanalytical laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL (before June 2012) and an

Elementar Vario MICRO cube instrument. Values were given in mass percent. The abbreviations calc. (calculated) and exp. (experimental) were used.

**Melting points** (mp.) were measured in open glass capillary tubes on a Mel Temp instrument from Electrothermal and are not corrected to normal conditions.

**Column chromatography** was performed using silica gel from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany) (particle size: 0.04-0.063 mm). For thin layer chromatography Polygram Sil G/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany) were used and examined under UV-light irradiation (254 nm and 365 nm). If no exact solvent mixture is given, chromatography was processed by chromatography automat from Biotage.

## 5.3 General Procedures (GP)

### GP1: *Sonogashira* Reactions using acetylene gas

According to references [20e, 44]: To degassed piperidine were added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mol%), CuI (2 mol%) and the 2-iodobenzyl-derivative (1.0 eq). The resulting solution was frozen with liquid nitrogen and evacuated. After warming to room temperature a balloon filled with acetylene gas was attached to the Schlenk flask and the solution was allowed to stir under 1 atm pressure of acetylene for 2 h. The reaction mixture was treated as explained below to obtain the pure tolane-derivative.

### GP2: Synthesis of diacid chlorides

The dicarboxylic acid (1.0 eq) was suspended in dry DCM and PCl<sub>5</sub> (2.0 eq) was added. The suspension was allowed to stir till the mixture became clear. After removing phosphorus oxychloride *in vacuo*, the residue was diluted with PE, washed with ice-water and dried over MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent led to the corresponding diacid chloride, which was used directly in the next step or stored in the refrigerator.

### GP3: Tethering with diacid chlorides - Method A

To a mixture of base in solvent were simultaneously added dropwise a solution of diol **32** and a second solution of the corresponding dichloride. The mixture was stirred for additional

10 h. After concentration *in vacuo* DCM was added and the organic phase was washed with water, brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated under reduced pressure. After chromatographic purification (PE/EA 4:1) the desired tolanophane was obtained.

#### **GP4: Tethering with Diacid chlorides - Method B**

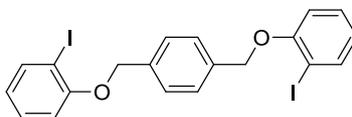
According to reference <sup>[99]</sup>: To a solution of **32** (1.0 eq) in dry DCM were given  $\text{NEt}_3$  (2.7 eq) and 4-DMAP (0.5 eq). The dichloride (1.1 eq) was added slowly to the mixture and the whole solution was stirred for additional 10 h. After washing with water and brine the organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated *in vacuo*. After chromatographic purification (PE/EA 4:1) the tethered DPA was isolated.

#### **GP5: Diamine-DPA**

To a stirred solution of 0.500 g (1.37 mmol, 1.0 eq) 1,2-bis(2-(bromomethyl)phenyl)ethyne (**51**) in DCM (5 mL) was added the corresponding amine (27.5 mmol, 20.0 eq). After stirring solvent and excess of amine were removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/EA with 0.5%  $\text{NEt}_3$ ) to provide the desired product.

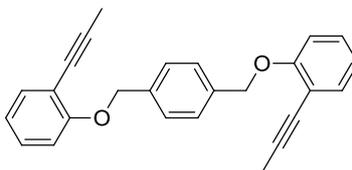
## 5.4 Synthesis and Analytics

### 1,4-bis((2-iodophenoxy)methyl)benzene (**42**)<sup>[45]</sup>



A suspension of 2-Iodophenol (5.21 g, 23.7 mmol, 3.1 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13.1 g, 94.7 mmol, 12.5 eq) and 1,2-bis(bromomethyl)benzene (2.00 g, 7.58 mmol, 1.0 eq) in acetone (400 mL) was refluxed for 16 h. After cooling to room temperature the mixture was filtered and solvent removed under reduced pressure. After resolving in DCM (150 mL), NEt<sub>3</sub> (5 mL) was added (to remove 1,2-bis(bromomethyl)benzene) and the organic phase was washed with water and dried over MgSO<sub>4</sub>. After removing the solvent *in vacuo* the crude product was recrystallized three times from PE to afford **42** (2.05 g, 3.78 mmol, 50%) as a colorless solid. – R<sub>f</sub> = 0.52 (PE/EA 8:1) – mp. 134.6°C – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 5.16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.73 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 6.87 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.28 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.54 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.80 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 70.7 (–, CH<sub>2</sub>), 87.0 (q, C<sub>ar</sub>-I), 112.9 (+, C<sub>ar</sub>), 123.0 (+, C<sub>ar</sub>), 127.3 (+, C<sub>ar</sub>), 129.6 (+, C<sub>ar</sub>), 136.3 (q, C<sub>ar</sub>), 139.7 (+, C<sub>ar</sub>), 157.3 (q, C<sub>ar</sub>). – IR: ν[cm<sup>-1</sup>]: 2910, 2861, 1579, 1566, 1520, 1473, 1447, 1417, 1371, 1271, 1052, 1012, 797, 739, 645, 482. – MS (EI<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 542 (17) [M]<sup>+</sup>, 323 (100), 196 (50), 104 (55). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 541.9240, exp. 541.9238. – Elem. Anal. (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>I<sub>2</sub>): calc. C 44.31, H 2.97; exp. C 44.21, H 3.03. [SM025]

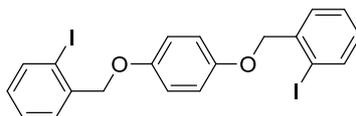
### 1,4-bis((2-(prop-1-yn-1-yl)phenoxy)methyl)benzene (**38**)



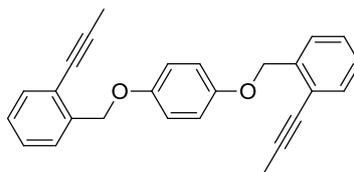
According to reference [45]: **42** (4.10 g, 7.56 mmol, 1.0 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.378 g, 378 μmol, 5 mol%) and CuI (0.144 g, 756 μmol, 10 mol%) were added to a degassed solution of diisopropylamine (40 mL) and THF (20 mL). The mixture was frozen by liquid nitrogen and evacuated. After warming to room temperature a balloon filled with propyne gas was attached to the Schlenk flask and the solution was allowed to stir under 1 atm pressure of

propyne for 2 h. The reaction was quenched with aq. NH<sub>4</sub>Cl solution was added and the aq. phase was extracted with DCM. After washing with water, brine and drying over MgSO<sub>4</sub>, the crude product was further purified by column chromatography (PE/EA 20:1) to afford of **38** (2.55 g, 6.95mmol, 92%) as a colorless solid. – R<sub>f</sub> = 0.14 (PE/EA 20:1). – mp. 84°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.18 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.19 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.9 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.48 (s, 4H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 4.8 (+, CH<sub>3</sub>), 69.1 (–, CH<sub>2</sub>O), 76.0 (q, C<sub>sp</sub>), 90.3 (q, C<sub>sp</sub>), 113.2 (+, C<sub>ar</sub>), 114.2 (q, C<sub>ar</sub>), 121.0 (+, C<sub>ar</sub>), 127.2 (+, C<sub>ar</sub>), 128.9 (+, C<sub>ar</sub>), 133.7 (+, C<sub>ar</sub>), 136.8 (q, C<sub>ar</sub>), 159.2 (q, C<sub>ar</sub>-O). [SMBG21]

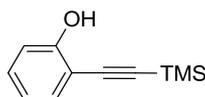
#### 1,4-bis((2-iodobenzyl)oxy)benzene (**42-Isomer**)



According to reference <sup>[100]</sup>: To a solution of 2-iodobenzyl bromide (5.00 g, 16.9 mmol, 2.5 eq) in acetone (100 mL) were added K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.34 g, 67.6mmol, 10.0 eq) and hydroquinone (0.744 g, 6.76mmol, 1.0 eq). The suspension was refluxed with stirring for 16 h. After cooling to room temperature it was filtered and the solvent removed under reduced pressure. The precipitate was dissolved in DCM and the organic phase was washed with water and brine. After drying over MgSO<sub>4</sub> and removing the solvent *in vacuo* the crude product was recrystallized from PE providing **42-Isomer** as a colorless solid (2.35 g, 4.24mmol, 62%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 5.00 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.94 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.02 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.37 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.51 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.86 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 74.8 (–, CH<sub>2</sub>), 97.3 (q, C<sub>ar</sub>-I), 116.1 (+, C<sub>ar</sub>), 128.5 (+, C<sub>ar</sub>), 128.8 (+, C<sub>ar</sub>), 129.6 (+, C<sub>ar</sub>), 139.4 (+, C<sub>ar</sub>), 139.5 (q, C<sub>ar</sub>), 153.1 (q, C<sub>ar</sub>). [SMBG08]

1,4-bis((2-(prop-1-yn-1-yl)benzyl)oxy)benzene (**38-Isomer**)

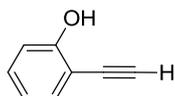
To a degassed 0.63 M solution of propyne in piperidine (11.0 mL, 6.92 mmol, 2.5 eq) were added **SMBG08** (1.50 g, 2.77 mmol, 1.0 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (97.1 mg, 138 μmol, 5 mol%) and CuI (52.7 mg, 277 μmol, 10 mol%). After stirring for 2 h the reaction was quenched with aq. NH<sub>4</sub>Cl-solution. The aq. phase was extracted with DCM and the combined organic layers were washed with water, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. Concentration *in vacuo* and purification by column chromatography (PE/EA 20:1) afforded **38-Isomer** (557 mg, 1.52 mmol, 55%) as a colorless solid. – R<sub>f</sub> = 0.28 (PE/EA 20:1). – mp. 125°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.19 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.93 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.19-7.32 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.43 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.51 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 4.6 (+, CH<sub>3</sub>), 69.1 (–, CH<sub>2</sub>), 91.3 (q, C<sub>sp</sub>), 116.0 (+, C<sub>ar</sub>), 122.4 (q, C<sub>ar</sub>), 127.2 (+, C<sub>ar</sub>), 127.5 (+, C<sub>ar</sub>), 128.0 (+, C<sub>ar</sub>), 132.2 (+, C<sub>ar</sub>), 139.1 (q, C<sub>ar</sub>), 153.4 (q, C<sub>ar</sub>-O). – IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3059, 2912, 1501, 1458, 1365, 1303, 1243, 1201, 1033, 813, 755, 734, 704. – MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 366 (83) [M]<sup>+</sup>, 129 (100). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 366.1620, exp. 366.1628.

2-(trimethylsilyl)ethynylphenol (**45**)

According to reference [27b]: A mixture of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (319 mg, 455 μmol, 1 mol%) and CuI (260 mg, 1.36 mmol, 0.03 eq) in benzene (40 mL) was degassed three times. To the resulting solution was added 2-iodophenol (10.0 g, 45.5 mmol, 1.0 eq), TMS-acetylene (9.70 mL, 68.2 mmol, 1.5 eq) and HNiPr (16 mL, 0.114 mol, 2.5 eq) and the mixture was stirred for 2 h. After passing through a short pad of celite the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in EA and the solution was washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography (PE/EA 16:1) to provide **45** (6.81 g, 35.8 mmol, 79%) as a brown oil. – R<sub>f</sub> = 0.53 (PE/EA 16:1) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 0.28 (s, 9H, TMS), 5.83 (s, 1H, OH), 6.85 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 6.94 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.25 (td, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz,

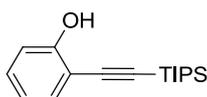
$H_{ar}$ ), 7.34 (dd, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz,  $H_{ar}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 0.11 (+,  $CH_3$ ), 99.0 (q,  $C_{sp}$ ), 102.5 (q,  $C_{sp}$ ), 109.7 (q,  $C_{ar}$ ), 114.7 (+,  $C_{ar}$ ), 120.4 (+,  $C_{ar}$ ), 130.8 (+,  $C_{ar}$ ), 131.7 (+,  $C_{ar}$ ), 157.2 (q,  $C_{ar}$ ). [SM096]

### 2-ethynylphenol (46)



According to reference <sup>[101]</sup>: A solution of **45** (2.08 g, 10.9 mmol, 1.0 eq) in THF (8 mL) was cooled to 0°C. Addition of a 1M THF-solution of TBAF (12 mL, 12.0 mmol, 1.1 eq) was followed by stirring at this temperature for 30 min. The reaction was quenched with water (20 mL) and after phase separation the aq. phase was extracted with DCM. Drying over  $MgSO_4$ , solvent evaporation and final chromatographic purification (PE/EA 9:1) gave **46** (0.505 g, 4.27 mmol, 39%) as a brown oil. –  $R_f = 0.33$  (PE/EA 9:1). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 3.47 (s, 1H,  $C_{sp}$ -H), 5.79 (s, 1H, OH), 6.88 (td, 1H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $H_{ar}$ ), 6.96 (dd, 1H,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 0.8$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.28 (td, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.38 (dd, 1H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz,  $H_{ar}$ ). – GC-MS:  $m/z$  (%) = 118 (100)  $[M]^+$ . [SM099]

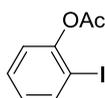
### 2-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenol (SM015)<sup>[66a]</sup>



A mixture of  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (95.6 mg, 136  $\mu$ mol, 0.03 eq) and CuI (77.9 mg, 409  $\mu$ mol, 0.09 eq) in benzene (25 mL) was degassed three times. To the resulting solution were added 2-iodophenol (1.00 g, 4.55 mmol, 1.0 eq), TIPS-acetylene (1.53 mL, 6.81 mmol, 1.5 eq) and  $HNiPr$  (0.63 mL, 4.55 mmol, 1.0 eq) and the mixture was stirred for 2 h. After passing through a short pad of celite the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in EA and the solution was washed with water, dried over  $MgSO_4$ , and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography (hexane/EA 16:1) to provide **SM015** (1.19 g, 4.34 mmol, 95%) as a brown oil. –  $R_f = 0.29$  (hexane/EA 16:1) –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.25 (s, 21H, TIPS), 6.01 (s, 1H, OH), 6.93 (td, 1H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.04 (dd, 1H,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 0.9$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.32 (td, 1H,  $^3J = 7.3$  Hz,

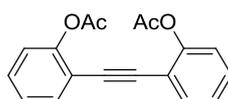
$^4J = 1.6$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.45 (dd, 1H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz,  $H_{ar}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 11.3 (+,  $CH_3$ ), 18.8 (+, CH), 98.7 (q,  $C_{sp}$ ), 101.1 (q,  $C_{sp}$ ), 109.9 (q,  $C_{ar}$ ), 114.6 (+,  $C_{ar}$ ), 120.3 (+,  $C_{ar}$ ), 130.6 (+,  $C_{ar}$ ), 131.7 (+,  $C_{ar}$ ), 157.4 (q,  $C_{ar}$ ). [SM015]

### 2-iodophenyl acetate (49)

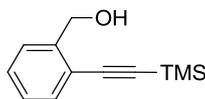


According to reference <sup>[68]</sup>: Acetic anhydride (1.9 mL, 20.0 mmol, 1.0 eq) was added to a solution of 2-iodophenol (4.40 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) in pyridine (100 mL) at 0 °C. After the solution had been stirred for 1 h, pyridine was evaporated off and 3M HCl (100 mL) was added to the residue. The aq. solution was extracted with chloroform and the organic solution was washed with water, dried over  $MgSO_4$  and evaporated. As a yellow oil **49** (4.89 g, 18.7 mmol, 93%) was isolated. –  $R_f = 0.12$  (PE/EA 7:1). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.37 (s, 3H,  $CH_3$ ), 6.98 (td, 1H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.10 (dd, 1H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.37 (td, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.83 (dd, 1H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $H_{ar}$ ). MS ( $GC^+$ )  $m/z$  (%): 262 (21) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 220 (100) [ $M-Ac$ ]<sup>+</sup>. [SM057]

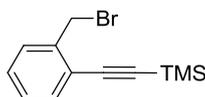
### Ethyne-1,2-diylbis(2,1-phenylene) diacetate (50)



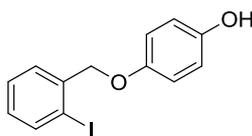
According to reference <sup>[68]</sup>: A degassed mixture of **SM057** (4.00 g, 15.3 mmol, 1.0 eq),  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (536 mg, 763  $\mu$ mol, 5 mol%), CuI (291 mg, 1.53 mmol, 10 mol%) and  $NEt_3$  (20 mL) in DMF (150 mL) was stirred under acetylene gas for 4 days. The mixture was filtered through a Celite pad and the filtrate was extracted with  $Et_2O$ . The combined organic solution was washed successively with water and brine, dried over  $MgSO_4$  and evaporated. The residue was chromatographed (PE/EA 7:1) to give **50** (479 mg, 1.63 mmol, 21%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.24$  (PE/EA 7:1). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.35 (s, 6H,  $CH_3$ ), 7.12 (dd, 1H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.24 (td, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.39 (td, 1H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.55 (dd, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz,  $H_{ar}$ ). [SM084]

(2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)methanol (SM042)

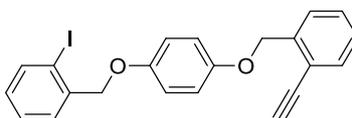
According to references <sup>[70, 72]</sup>: To a degassed mixture of 2-iodobenzyl alcohol (5.00 g, 21.4 mmol, 1.0 eq) and TMS-acetylene (3.3 mL 23.5 mmol, 1.1 eq) in benzene (50 mL) and piperidine (50 mL) were added Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.150 g, 0.214 mmol, 0.1 eq) and CuI (81.4 mg, 0.427 mmol, 0.2 eq). The mixture was stirred for 20 h. Cold water was added and the resulting aq. mixture was extracted with DCM. The combined organic extract was washed with water, 5% sulfuric acid, NaHSO<sub>3</sub>-solution, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed *in vacuo*. The red residual oil was purified by column chromatography (PE/DCM 1:1) to provide **SM042** (3.19 g, 15.6 mmol, 73%) as a brown oil. – R<sub>f</sub> = 0.25 (PE/DCM 1:1) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 0.27 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, OH), 4.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.23 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.33 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.41 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.46 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sub>ar</sub>). [**SM042**]

((2-(bromomethyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilane (55)<sup>[102]</sup>

To a stirred solution of (2-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)methanol (**SM042**, 2.50 g, 12.2 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) at 0 °C was slowly added PBr<sub>3</sub> (1.26 mL, 13.5 mmol, 1.1 eq). The mixture was stirred for 3 h, and poured into ice–water (20 mL). The resulting aq. mixture was extracted with DCM, and the combined organic extracts were washed with brine, and dried over MgSO<sub>4</sub>. After removal of the organic solvent *in vacuo*, the residual oil was purified by column chromatography (PE/EA 9:1) to provide **55** (2.50 g, 9.35 mmol, 77%) as a colorless oil. – R<sub>f</sub> = 0.80 (PE/EA 9:1) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 0.28 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.20-7.32 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.39-7.47 (m, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 0.0 (+, CH<sub>3</sub>), 31.9 (–, CH<sub>2</sub>), 100.9 (q, C<sub>sp</sub>), 102.0 (q, C<sub>sp</sub>), 132.2 (q, C<sub>ar</sub>), 128.5 (–, C<sub>ar</sub>), 129.1 (–, C<sub>ar</sub>), 129.8 (–, C<sub>ar</sub>), 132.8 (–, C<sub>ar</sub>), 139.8 (q, C<sub>ar</sub>). [**SM061**]

4-((2-iodobenzyl)oxy)phenol (**57**)<sup>[42a, 46, 103]</sup>

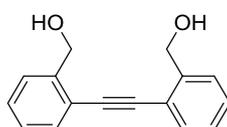
A mixture of hydroquinone (9.30 g, 84.5 mmol, 5.0 eq), 2-iodobenzyl bromide (5.00 g, 16.9 mmol, 1.0 eq),  $K_2CO_3$  (23.4 g, 0.169 mol, 10.0 eq) and acetone (400 mL) was heated to reflux for 72 h. After cooling to room temperature the mixture was filtered and solvent was removed under reduced pressure. After resolving in DCM the organic phase was washed with cold water and dried over  $MgSO_4$ . The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (PE/EA 9:1) to afford **57** (3.39 g, 10.4 mmol, 61%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.20$  (PE/EA 9:1) –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 4.55 (s, 1H, OH), 4.99 (s, 2H,  $CH_2$ ), 6.76-6.80 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 6.85-6.90 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 7.02 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H,  $H_{ar}$ ), 7.36 (td,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1H,  $H_{ar}$ ), 7.51 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H,  $H_{ar}$ ), 7.86 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz, 1H,  $H_{ar}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 74.9 (–,  $CH_2$ ), 97.3 (q,  $C_{ar-I}$ ), 116.2 (+,  $C_{ar}$ ), 116.3 (+,  $C_{ar}$ ), 128.5 (+,  $C_{ar}$ ), 128.8 (+,  $C_{ar}$ ), 129.6 (+,  $C_{ar}$ ), 139.4 (+,  $C_{ar}$ ), 139.5 (q,  $C_{ar}$ ), 150.0 (q,  $C_{ar}$ ), 152.8 (q,  $C_{ar}$ ). [**SM064**]

1-Ethynyl-2-((4-((2-iodobenzyl)oxy)phenoxy)methyl)benzene (**58**)

A mixture of **57** (1.50 g, 4.60 mmol, 1.0 eq) and **55** (1.60 g, 5.98 mmol, 1.3 eq),  $K_2CO_3$  (6.36 g, 46.0 mmol, 10.0 eq) and acetone (150 mL) was heated to reflux for 16 h. After cooling to room temperature the mixture was filtered and solvent removed under reduced pressure. After solving in DCM (200 mL)  $NEt_3$  (0.8 mL) was added and the organic phase was washed with water, brine and dried over  $MgSO_4$ . Removing the solvent *in vacuo* led to the crude product which was purified by column chromatography (PE/EA 20:1) to afford **58** (1.44 g, 3.27 mmol, 71%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.48$  (PE/EA 20:1). – mp. 107°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 3.34 (s, 1H,  $C_{sp-H}$ ), 5.00 (s, 2H,  $CH_2$ ), 5.22 (s, 2H,  $CH_2$ ), 6.93 (d, 4H,  $^3J = 0.8$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.02 (td, 1H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz,  $H_{ar}$ ), 7.25-7.30 (m, 1H,  $H_{ar}$ ), 7.34-7.41 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 7.50-7.57 (m, 3H,  $H_{ar}$ ), 7.86 (dd, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 0.9$  Hz,  $H_{ar}$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 76 MHz):  $\delta$ [ppm] = 68.8 (–,  $CH_2$ ), 74.7 (–,  $CH_2$ ), 81.1 (+,  $C_{sp-H}$ ), 82.5 (q,  $C_{sp}$ ), 97.3 (q,  $C_{ar-I}$ ), 116.0

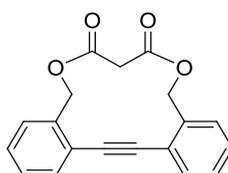
(+, C<sub>ar</sub>), 116.1 (+, C<sub>ar</sub>), 120.4 (q, C<sub>ar</sub>), 127.4 (+, C<sub>ar</sub>), 127.6 (+, C<sub>ar</sub>), 128.5 (+, C<sub>ar</sub>), 128.8 (+, C<sub>ar</sub>), 129.3 (+, C<sub>ar</sub>), 129.6 (+, C<sub>ar</sub>), 132.9 (+, C<sub>ar</sub>), 139.4 (+, C<sub>ar</sub>), 139.5 (q, C<sub>ar</sub>), 139.8 (q, C<sub>ar</sub>), 153.0 (q, C<sub>ar</sub>-O), 153.4 (q, C<sub>ar</sub>-O). – IR:  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3279, 2838, 1504, 1445, 1376, 1226, 1108, 1046, 1012, 814, 750. – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 440 (100) [M]<sup>+</sup>, 217 (78), 115 (74), 90 (33). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 440.0273, exp. 440.0294. – Elem. Anal. (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>): calc. C 60.02, H 3.89; exp. C 59.95, H 3.89. [SM071]

2,2'-(1,2-Ethynediyl)bis-benzenemethanol (32)<sup>[20e, 44]</sup>



According to **GP1** a mixture of 30 mL of piperidine, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (444 mg, 358 μmol, 1 mol%), CuI (146 mg, 769 μmol, 2 mol%) and 2-iodobenzyl alcohol (9.00 g, 38.5 mmol, 2.0 eq) was treated with acetylene. The reaction mixture was filtered through Celite (elution with DCM) and concentrated *in vacuo*. The precipitate was washed with PE and finally purified by column chromatography (PE/EA 7:3-6:4-5:5) to provide **32**, (3.96 g, 16.6 mmol, 86%) as a beige solid. – R<sub>f</sub> = 0.26 (PE/EA 6:4). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.71 (s, 2H, OH), 4.87 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.29-7.38 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.43 (d, 3J = 7.3 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.58 (d, 3J = 7.0 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz):  $\delta$ [ppm] = 64.7 (+, CH<sub>2</sub>), 91.8 (q, C<sub>sp</sub>), 122.2 (q, C<sub>ar</sub>), 128.0 (–, C<sub>ar</sub>), 128.3 (–, C<sub>ar</sub>), 129.0 (–, C<sub>ar</sub>), 132.6 (–, C<sub>ar</sub>), 142.5 (q, C<sub>ar</sub>). [SM173]

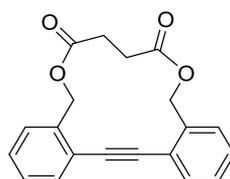
Tolanophane 60



In analogy to reference <sup>[74]</sup>: **GP3**: The DCM-solutions (75 mL each) of **32** (600 mg, 2.52 mmol, 1.0 eq) and malonyl chloride (0.3 mL, 2.77 mmol, 1.1 eq) were added to a suspension of NaHCO<sub>3</sub> (635 mg, 7.55 mmol, 3.0 eq) in DCM (200 mL) over a period of 4 h. After the described work-up the crude product was subjected to chromatographic purification (PE/EA 4:1) to provide tolane **60** (273 mg, 891 μmol, 35%) as a colorless solid. Crystals were

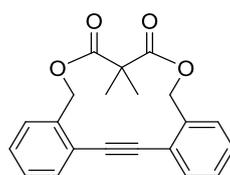
obtained from PE/DCM. –  $R_f = 0.43$  (PE/EA 4:1). – mp: 232°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.40$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.16 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.35-7.43 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.56-7.59 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 42.0$  (+,  $\text{CH}_2$ ), 67.7 (+,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 90.8 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 124.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.9 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.3 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.7 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.8 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 166.3 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2954, 1751, 1724, 1495, 1462, 1405, 1377, 1297, 1276, 1210, 1151, 990, 760, 739$ . – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 306 (100)  $[\text{M}]^+$ , 219 (65). – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 306.0892, exp. 306.0884. – Elem. Anal. ( $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ): calc. C 74.50, H 4.61; exp. C 74.31, H 4.63. [SM081]

### Tolanophane 61



**GP3:** To  $\text{NaHCO}_3$  (1.06 g, 12.6 mmol, 5.0 eq) in DCM (200 mL) were added **32** (600 mg, 2.52 mmol, 1.0 eq) in DCM (75 mL) and succinyl chloride (0.3 mL, 2.77 mmol, 1.1 eq) in DCM (75 mL) using two dropping funnels. Purification gave **61** (162 mg, 0.506  $\mu\text{mol}$ , 20%) as a colorless solid. Crystals were obtained from PE/EA/DCM –  $R_f = 0.39$  (PE/EA 4:1). – mp: 195°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.63$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.22 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.33-7.41 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44-7.47 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59-7.62 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 30.1$  (+,  $\text{CH}_2$ ), 66.4 (+,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 91.2 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 124.4 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.1 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.2 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.0 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.9 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 171.7 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2956, 1722, 1495, 1462, 1417, 1377, 1336, 1229, 1165, 990, 976, 956, 879, 769$ . – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 320 (100)  $[\text{M}]^+$ . – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 320.1049, exp. 320.1050. – Elem. Anal. ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ): calc. C 74.99, H 5.03; exp. C 74.82, H 5.00. [SM174]

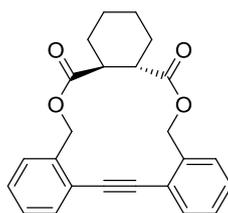
### Tolanophane 62



To a solution of **60** (250 mg, 816  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) in THF (10 mL) at 0°C was added sodium hydride (58.8 mg, 2.45 mmol, 3.0 eq). After stirring for 30 min methyl iodide (0.15 mL,

2.45 mmol, 3.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 48 h. The reaction mixture was quenched with ice-water (50 mL) and extracted with DCM. The organic extract was washed with water and brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated *in vacuo*. After chromatographic purification (PE/EA 4:1) tolane **62** (154 mg, 461  $\mu\text{mol}$ , 56%) was obtained as a colorless solid. Crystals were obtained from PE/DCM. –  $R_f = 0.64$  (PE/EA 4:1). – mp.  $182^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 1.43$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.09 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.34-7.42 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.54-7.57 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 22.8$  (–,  $\text{CH}_3$ ), 48.9 (q, C), 67.7 (+,  $\text{CH}_2$ ), 90.7 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 124.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.2 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.8 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.5 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 173.1 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2987, 1749, 1723, 1496, 1455, 1390, 1376, 1271, 1246, 1170, 1126, 929, 762, 751$ . – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 334 (100)  $[\text{M}]^+$ , 264 (70), 219 (75). – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 334.1205, exp. 334.1227. **[SM114]**

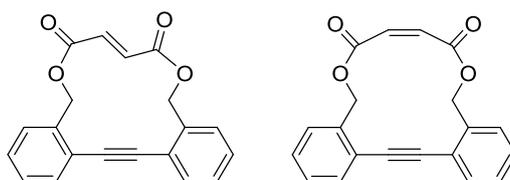
### Tolanophane 63



Following **GP2** *trans*-1,2-cyclohexanedicarbonyl chloride<sup>[104]</sup> (0.884 g, 4.23 mmol, 97%) was prepared from *trans*-1,2-cyclohexanedicarboxylic acid (0.750 g, 4.36 mmol, 1.0 eq) and  $\text{PCl}_5$  (1.81 g, 8.71 mmol, 2.0 eq) in dry DCM (15 mL). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 1.34$ -1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88-1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.34-2.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.02-3.05 (m, 2H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 24.8$  (+,  $\text{CH}_2$ ), 28.4 (+,  $\text{CH}_2$ ), 56.4 (–, CH), 175.9 (q, CO). Concerning **GP3** to  $\text{NaHCO}_3$  (1.06 g, 12.6 mmol, 5.0 eq) in DCM (150 mL) were added **1** (600 mg, 2.52 mmol, 1.0 eq) in DCM (75 mL) and *trans*-1,2-cyclohexanedicarbonyl chloride (579 mg, 2.77 mmol, 1.1 eq) in DCM (75 mL) using two dropping funnels. After purification **63** (305 mg, 815  $\mu\text{mol}$ , 32%) was isolated as a colorless solid. Crystals were obtained from PE/EA/DCM. –  $R_f = 0.60$  (PE/EA 4:1). – mp.  $255^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 1.17$ -1.39 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 (d, 2H,  $^3J = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (d, 2H,  $^3J = 9.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.55-2.65 (m, 2H, CH), 5.03 (d, 2H,  $^3J = 11.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.35 (d, 2H,  $^3J = 11.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.24-7.34 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44-7.47 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60-7.63 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 25.2$  (+,  $\text{CH}_2$ ), 29.1 (+,  $\text{CH}_2$ ), 45.2 (–, CH), 66.4 (+,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 91.5 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 124.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

128.8 (–, C<sub>ar</sub>), 129.1 (–, C<sub>ar</sub>), 131.3 (–, C<sub>ar</sub>), 133.1 (–, C<sub>ar</sub>), 136.9 (q, C<sub>ar</sub>), 174.7 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2937, 2861, 1722, 1495, 1446, 1389, 1372, 1316, 1256, 1220, 1170, 1112, 1002, 982, 757$ . – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 374 (53) [M]<sup>+</sup>, 264 (84), 220 (100), 202 (60). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 374.1518, exp. 374.1514. – Elem. Anal. (C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): calc. C 76.99, H 5.92; exp. C 76.85, H 5.89. [SM190]

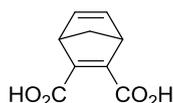
#### Tolanophane 64



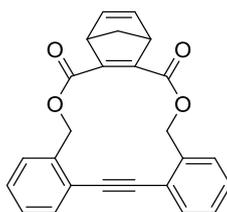
Both *cis/trans*-isomers were obtained with variation of the reaction time. The obtained *trans*-isomer could be separated by crystallization with EtOH to give the pure main product.

**GP4:** To a solution of **32** (500 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq) in dry DCM (400 mL) were added NEt<sub>3</sub> (0.8 mL, 5.67 mmol, 2.7 eq), 4-DMAP (0.128 g, 1.05 mmol, 0.5 eq) and fumaryl chloride (0.3 mL, 2.31 mmol, 1.1 eq). After 20 min stirring the reaction was worked up and subjected to chromatography to obtain the *cis/trans* product in a ratio of 0.2 : 1. From EtOH **64** (67.7 mg, 0.213 mmol, 10%) was crystallized to obtain a colorless solid. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.39$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.17 (s, 2H, CH), 3.35-7.44 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.49-7.51 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.57-7.59 (m, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 67.7$  (+, CH<sub>2</sub>), 91.2 (q, C<sub>sp</sub>), 122.2 (q, C<sub>ar</sub>), 129.1 (–, C<sub>ar</sub>), 129.5 (–, C<sub>ar</sub>), 130.3 (–, C<sub>ar</sub>), 133.4 (–, C<sub>sp2</sub>), 133.5 (–, C<sub>ar</sub>), 137.0 (q, C<sub>ar</sub>), 165.2 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2916, 1713, 1636, 1496, 1478, 1446, 1324, 1261, 1159, 1023, 987, 761$ . – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 318 (100) [M]<sup>+</sup>. – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 318.0892, exp. 318.0877. [SM252]

**64-cis:** Reaction time of 20 h gave *cis/trans* isomer mixture of 1 : 0.5. **64-cis** (33.8 mg, 0.107 mmol, 5%) could be obtained by obtained by crystallization from PE/DCM. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.29$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.22 (s, 2H, CH), 7.34-7.42 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.47-7.50 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.63-7.66 (m, 2H, H<sub>ar</sub>). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2921, 1716, 1622, 1495, 1435, 1381, 1271, 1214, 1156, 1014$ . – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 318 (100) [M]<sup>+</sup>. – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 318.0892, exp. 318.0882. [SM228]

Norborna-2,5-diene-2,3-dicarboxylic acid (SMMK10)

According to reference <sup>[105]</sup>: Freshly cracked cyclopentadiene (1.45 g, 21.9 mmol, 1.0 eq) was added dropwise with stirring to a solution of acetylene dicarboxylic acid (2.50 g, 21.9 mmol, 1 eq) in 1,4-dioxane (20 mL). The solution was stirred for 2 h, a water bath was used to maintain room temperature. The solution was dried *in vacuo* to obtain SMMK10 (4.00 g, 21.9 mmol, 100%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.52$  (MeOH/EA 1:3). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.17$  (td,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29 (td,  $^3J = 7.2$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.21 (m, 2H, CH), 6.94 (t,  $^3J = 1.9$  Hz, 2H,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ). [SMMK10]

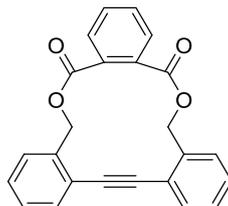
Tolanophane 65

According to **GP2** norborna-2,5-diene-2,3-dicarboxylic acid (**SMMK10**, 1.00 g, 8.62 mmol, 1.0 eq) was suspended in dry DCM (30 mL) and  $\text{PCl}_5$  (3.59 g, 17.2 mmol, 2.0 eq) was added. Norborna-2,5-diene-2,3-dicarbonyl chloride (**SMMK14**, 1.87 g, 8.62 mmol, 100%) was isolated as a yellowish oil. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.23$  (td,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.39 (td,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (m, 2H, CH), 7.03 (t,  $^3J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ).

Considering **GP4** the obtained dichloride **SMMK14** (401 mg, 1.85 mmol, 1.1 eq) was added to a solution of **32** (400 mg, 1.68 mmol, 1.0 eq), triethylamine (0.63 mL, 4.53 mmol, 2.7 eq) and 4-DMAP (103 mg, 839  $\mu\text{mol}$ , 0.5 eq) in DCM (320 mL). After work-up and purification **65** (45.7 mg, 120  $\mu\text{mol}$ , 7.1%) was isolated as a colorless solid. Crystals were obtained from DCM. –  $R_f = 0.50$  (PE/EA 4:1). – mp. 183°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.01$  (dt, 1H,  $^3J = 6.8$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.22 (dt, 1H,  $^3J = 6.8$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (dt, 2H,  $^3J = 3.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, CH), 5.28 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.89 (t, 2H,  $^3J = 1.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ), 7.33-7.42 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.45-7.48 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.58-7.61 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 53.8$  (+, CH), 67.2 (–,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72.4 (–,  $\text{CH}_2$ ). 91.8 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 124.6 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.2 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),

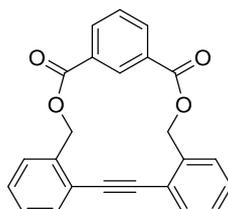
131.4 (+, C<sub>ar</sub>), 132.7 (+, C<sub>ar</sub>), 136.7 (q, C<sub>ar</sub>), 142.5 (–, C<sub>sp2</sub>), 151.0 (q, C<sub>sp2</sub>), 166.1 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2981, 2942, 1718, 1704, 1557, 1489, 1380, 1258, 1084, 1049, 932, 753, 727$ . – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 382 (66) [M]<sup>+</sup>, 236 (73), 220 (63), 202 (37), 91 (100) – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 382.1205, exp. 382.1191. [SM244]

### Tolanophane 66



According to **GP3** the THF-solutions (25 mL each) of **32** (500 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq) and phthaloyl chloride (0.3 mL, 2.31 mmol, 1.1 eq) were dropped into a mixture of NEt<sub>3</sub> (2.9 mL, 8.39 mmol, 10.0 eq) and THF (300 mL). Following the work-up as described above and chromatographic purification (PE/EA 4:1) **66** (136 mg, 369  $\mu\text{mol}$ , 18%) was obtained as a colorless solid. – R<sub>f</sub>=0.43 (PE/EA 4:1). – mp. 243°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.43$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.37-7.40 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.45-7.48 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.55-7.58 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.62-7.68 (m, 4H, H<sub>ar</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 67.9$  (+, CH<sub>2</sub>), 92.2 (q, C<sub>sp</sub>), 124.6 (q, C<sub>ar</sub>), 128.7 (–, C<sub>ar</sub>), 128.7 (–, C<sub>ar</sub>), 129.2 (–, C<sub>ar</sub>), 131.0 (–, C<sub>ar</sub>), 131.5 (–, C<sub>ar</sub>), 131.9 (q, C<sub>ar</sub>), 133.4 (–, C<sub>ar</sub>), 136.2 (q, C<sub>ar</sub>), 167.8 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3061, 2952, 1716, 1602, 1496, 1450, 1373, 1276, 1249, 1119, 938, 757, 703, 693$ . – MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 368 (100) [M]<sup>+</sup>, 323 (20), 220 (73). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 368.1049, exp. 368.1029. – Elem. Anal. (C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>): calc. C 78.25, H 4.38; exp. C 77.87, H 4.56. [SM106]

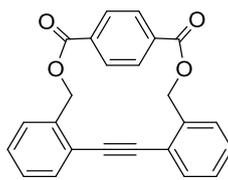
### Tolanophane 67



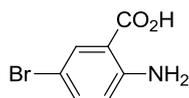
Following **GP3** the THF-solutions (25 mL each) of **32** (500 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq) and isophthaloyl chloride (469 mg, 2.31 mmol, 1.1 eq) were given to NEt<sub>3</sub> (2.9 mL, 8.39 mmol,

10.0 eq) in THF (300 mL). Purification as described and column chromatography (PE/EA 4:1) led to **67** (255 mg, 692  $\mu\text{mol}$ , 33%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.46$  (PE/EA 4:1). – mp. 208°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.53$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30-7.37 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39-7.45 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67-7.70 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.01 (dd, 2H,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 9.77 (t, 1H,  $^4J = 1.7$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 66.2$  (+,  $\text{CH}_2$ ), 92.2 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 123.8 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.7 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.5 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.5 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.4 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.2 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.7 (–,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.0 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 165.3 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3137, 2952, 1719, 1491, 1448, 1428, 1368, 1287, 1126, 1060, 756, 719, 708$ . – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 368 (100)  $[\text{M}]^+$ , 219 (54). – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 368.1049, exp. 368.1078. – Elem. Anal. ( $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ): calc. C 78.25, H 4.38; exp. C 77.95, H 4.45. [SM120]

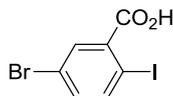
### Tolanophane 68



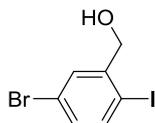
Considering **GP3** a THF-solution of **32** (500 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq) in THF (25 mL) and a THF-solution (25 mL) of terephthaloyl chloride (469 mg, 2.31 mmol, 1.1 eq) were added to  $\text{NEt}_3$  (2.9 mL, 8.39 mmol, 10.0 eq) in THF (300 mL). After usual work-up and chromatographic purification (PE/EA 4:1) tolane **68** (44.9 mg, 122  $\mu\text{mol}$ , 6%) was obtained as a colorless solid (very low solubility). –  $R_f = 0.40$  (PE/EA 4:1). – mp. 250°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.45$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35-7.42 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.62-7.65 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.80 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 65.9$  (–,  $\text{CH}_2$ ), 91.5 (q,  $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 123.1 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.7 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.0 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.3 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.6 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.7 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.6 (+,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.2 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 165.3 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3055, 2920, 1703, 1495, 1453, 1408, 1376, 1363, 1246, 1083, 1015, 927, 880, 748, 729$ . – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 368 (80)  $[\text{M}]^+$ . – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 368.1049, exp. 368.1027. [SM133]

2-amino-5-bromobenzoic acid (69)

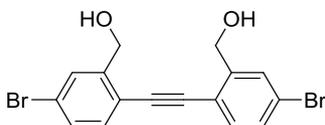
According to reference <sup>[78]</sup>: Anthranilic acid (45.0 g, 328 mmol, 1.0 eq) was dissolved in glacial acetic acid (750 mL) and cooled below 16°C. Bromine (66.3 g, 415 mmol, 1.3 eq) was added dropwise. The precipitate was filtered off through a Büchner funnel and washed with benzene (200 mL). The insoluble residue was extracted with boiling water (750 mL) with conc. HCl (75 mL). The solution was filtrated under vacuum while hot. After cooling, the resulting colorless solid was filtered off, washed with benzene (200 mL) and dissolved in methanol, which was removed *in vacuo* to obtain 41.2 g (190 mmol, 58%) of **69** as colorless needles. – <sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.17 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.71 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.19 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, H<sub>ar</sub>). [SMCW04]

5-bromo-2-iodobenzoic acid (70)

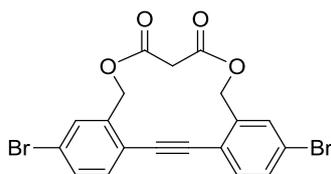
According to reference <sup>[78]</sup>: To a 10° cooled solution of **69** (200 mg, 0.930 mmol, 1.0 eq) in conc. HCl/water (0.3:1.6 mL) was added dropwise a solution of NaNO<sub>2</sub> (60.0 mg, 0.870 mmol, 0.9 eq) in water (0.7 mL) and stirred for 30 min at 0-5°C. Then a solution of KI (144 mg, 0.870 mmol, 0.9 eq) and I<sub>2</sub> (12.0 mg, 50.0 μmol, 0.05 eq) in cooled water (1.0 mL) was added at 0°C. The mixture was stirred at room temperature for 90 min and finally refluxed for 1 h. Free iodine was removed by addition of sat. NaHSO<sub>3</sub>-solution (3.0 mL). After cooling to room temperature, the crude product was filtered off, washed with water (3.0 mL) and dissolved in acetone to provide **70** (217 mg, 66.4 mmol, 71%) as a colorless solid. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.13 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.91 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.33 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, H<sub>ar</sub>). [SMCW05]

(5-Bromo-2-iodophenyl) methanol (72)

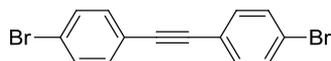
According to reference <sup>[78]</sup>: To a solution of methyl 5-bromo-2-iodobenzoate (20.8 g, 61.0 mmol, 1.0 eq) in dry DCM (100 mL) was slowly added a 1M DCM-solution of DIBAL-H (122 mL, 12 mmol, 2.0 eq) at 0°C. The reaction was gradually warmed up to room temperature and kept stirring overnight. The mixture was cooled to 0°C, carefully treated with 15% aq. citric acid (100 mL), and extracted with DCM. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent *in vacuo* yielded **72** (18.9 g, 60.4 mmol, 99%) as a colorless solid. – R<sub>f</sub> = 0.11 (PE/DCM 1:1). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.10 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, OH), 4.62 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.13 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.61-7.66 (m, 2H, H<sub>ar</sub>). [SM304]

(ethyne-1,2-diylbis(3-bromo-6,1-phenylene))dimethanol (73)

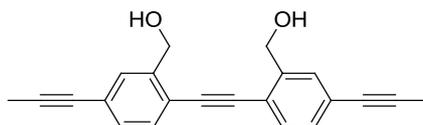
Following **GP1** degassed piperidine (40 mL), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (295 mg, 256 μmol, 1 mol%), CuI (97.4 mg, 511 μmol, 2 mol%) and 5-bromo-2-iodophenyl)methanol (**72**, 8.00 g, 25.6 mmol, 1.0 eq) were combined in a Schlenk flask. After reaction with acetylene the mixture was concentrated *in vacuo* and purified by column chromatography (PE/THF 7:3). **73** (3.96 g, 10.0 mmol, 78%) was obtained as a brown solid. – R<sub>f</sub> = 0.33 (PE/THF 7:3). – mp: 179°C. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 500 MHz): δ[ppm] = 4.71 (d, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.54 (s, 2H, OH), 7.47-7.53 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.70 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 126 MHz): δ[ppm] = 60.8 (+, CH<sub>2</sub>), 91.6 (q, C<sub>sp</sub>), 118.5 (q, C<sub>ar</sub>), 122.6 (q, C<sub>ar</sub>), 129.0 (–, C<sub>ar</sub>), 129.8 (–, C<sub>ar</sub>), 133.5 (–, C<sub>ar</sub>), 146.6 (q, C<sub>ar</sub>). – IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3282, 2924, 1892, 1588, 1482, 1405, 1361, 1187, 1078, 1016, 996, 815, 738. – MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 306 (100) [M]<sup>+</sup>, 219 (65). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 393.9204, exp. 393.9177. [SMCW06]

Tolanophane 76

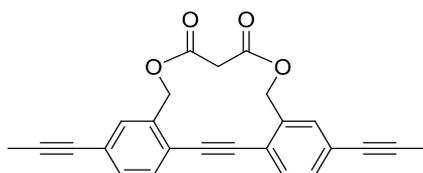
Following **GP3** to a suspension of  $\text{NaHCO}_3$  (1.06 g, 12.6 mmol, 5.0 eq) in DCM (200 mL) were added **73** (1.00 g, 2.52 mmol, 1.0 eq) in DCM (50 mL) and malonyl dichloride (0.27 mL, 2.78 mmol, 1.10 eq) in DCM (50 mL) over a period of 6 h. The mixture was stirred for additional 14 h. After aq. work up and chromatographic purification (PE/EA 8:2) **76** was isolated as a yellow solid (0.471 g, 1.01 mmol, 40%). –  $R_f = 0.75$  (PE/EA 8:2). – mp. 229°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$ [ppm] = 3.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.08 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.41-7.43 (d, 4H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_{ar}$ ), 7.52-7.54 (d, 2H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $\text{H}_{ar}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$ [ppm] = 41.8 (+,  $\text{CH}_2$ ), 66.9 (+,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 90.8 (q,  $\text{C}_{sp}$ ), 123.0 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 123.0 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 132.5 (–,  $\text{C}_{ar}$ ), 133.8 (–,  $\text{C}_{ar}$ ), 134.1 (–,  $\text{C}_{ar}$ ), 138.2 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 166.0 (q,  $\text{C}_{ar}\text{-O}$ ). – IR:  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3056, 2925, 1892, 1732, 1708, 1587, 1488, 1370, 1306, 1197, 1081, 1005, 889, 821, 699. – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 464 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ . – HRMS ( $[\text{M}]^+$ ): calc. 463.9076, exp. 463.9112. [**SM166**]

1,2-Bis(4-bromophenyl)ethyne (75)

According to reference <sup>[80]</sup>: Following **GP1**  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (248 mg, 0.353 mmol, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (135 mg, 0.708 mmol, 4 mol%) and 1-Bromo-4-iodobenzene (5.00 g, 17.7 mmol, 1.0 eq) were placed in a Schlenk flask. After reaction with acetylene gas chromatographic purification (PE/EA) gave **75** (1.32 g, 3.93 mmol, 22%) as a colorless solid. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.38 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{ar}$ ), 7.49 (d, 4H,  $^3J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{ar}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz):  $\delta$ [ppm] = 89.6 (q,  $\text{C}_{sp}$ ), 122.0 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 122.9 (q,  $\text{C}_{ar}$ ), 131.8 (+,  $\text{C}_{ar}$ ), 133.1 (+,  $\text{C}_{ar}$ ). [**SM342**]

(ethyne-1,2-diylbis(3-(prop-1-yn-1-yl)-6,1-phenylene))dimethanol (**77**)

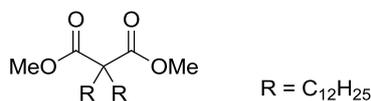
To degassed DMF/HNiPr<sub>2</sub> (3 + 2 mL) was added **73** (0.500 g, 1.26 mmol, 1.0 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (44.3 mg, 63.1 μmol, 5 mol%) and CuI (24.0 mg, 126 μmol, 10 mol%). The mixture was frozen and evacuated. After warming to room temperature a balloon filled with propyne gas was added to the flask for 30 min. The reaction mixture was stirred for 20 h at 80°C. Evaporation of solvent provided the crude product which was purified by column chromatography (PE/THF). Final traces of DMF were removed *via* HV to give the yellow solid **77** (337 mg, 1.07 mmol, 85%). – R<sub>f</sub> = 0.27 (PE/EA 3:2). – mp. 171°C. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ[ppm] = 2.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.69 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.42 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, OH), 7.30 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.47 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.51 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 76 MHz): δ[ppm] = 30.4 (–, CH<sub>3</sub>), 61.0 (+, CH<sub>2</sub>O), 79.7 (q, C<sub>sp</sub>), 88.8 (q, C<sub>sp</sub>), 92.5 (q, C<sub>sp</sub>), 118.8 (q, C<sub>ar</sub>), 123.7 (q, C<sub>ar</sub>), 128.9 (–, C<sub>ar</sub>), 129.4 (–, C<sub>ar</sub>), 131.8 (–, C<sub>ar</sub>), 144.1 (q, C<sub>ar</sub>). – IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 3267, 2912, 1498, 1436, 1362, 1169, 1119, 1036, 887, 822, 721. – MS (ESI) *m/z* (%): 313 (100) [M]<sup>+</sup>. – HRMS (ESI<sup>+</sup>, [M+H]<sup>+</sup>): calc. 315.1385, exp. 315.1380.

Tolanophane **78**

According to **GP3 77** (1.50 g, 4.77 mmol, 1.0 eq) was dissolved in DCM (600 mL) and NaHCO<sub>3</sub> (2.00 g, 23.9 mmol, 5.0 eq) was added. Malonyl chloride (0.5 mL, 5.25 mmol, 1.1 eq) in DCM (20 mL) was slowly dropped into the suspension. After usual aq. work-up and column chromatography (PE/EA) **78** (0.503 g, 1.32 mmol, 28%) was obtained. – R<sub>f</sub> = 0.42 (PE/EA 7:3). – mp. 208°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.07 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.08 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 7.38 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.46 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 4.6 (+, CH<sub>3</sub>), 41.9 (–, CH<sub>2</sub>), 67.4 (–, CH<sub>2</sub>O), 79.0 (q, C<sub>sp</sub>), 88.9 (q, C<sub>sp</sub>), 91.6 (q, C<sub>sp</sub>), 123.1 (q, C<sub>ar</sub>), 124.9 (q, C<sub>ar</sub>), 132.1 (+, C<sub>ar</sub>), 132.7 (+, C<sub>ar</sub>), 133.6 (+, C<sub>ar</sub>), 136.4 (+, C<sub>ar</sub>),

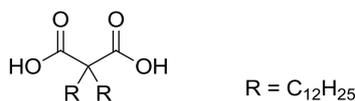
166.2 (q, CO). – IR:  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 1739, 1712, 1502, 1370, 1309, 1232, 1194, 1004, 894, 882, 828$ .  
– MS (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 382 (100) [M]<sup>+</sup>. – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 382.1205, exp. 382.1212.

### Dimethyl 2,2-didodecylmalonate (80)



To a solution of dimethyl malonate (1.90 mL, 16.7 mmol, 1.0 eq) in THF (80 mL) at 0°C was added NaH (2.00 g, 83.3 mmol, 5.0 eq). After stirring for 30 minutes dodecyl bromide (20 mL, 83.3 mmol, 5.0 eq) was given to the mixture which was stirred at 60°C for 18 hours. The reaction was quenched with ice-water (50 mL) and extracted with DCM. The organic extract was washed with water, brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo*. Excess dodecyl bromide was removed by bulb-to-bulb distillation to give pure **80** (6.47 g, 13.8 mmol, 83%) as a yellow oil. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 0.88$  (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.12-1.14 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>). [SM266]

### 2,2-didodecylmalonic acid (81)



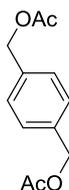
To a solution of **80** (6.00 g, 12.8 mmol, 1.0 eq) in EtOH/H<sub>2</sub>O (36+12 mL) was added KOH (2.15 g, 38.4 mmol, 3.0 eq). After refluxing overnight the mixture was cooled to room temperature and acidified using 1M aq. HCl-solution. The aq. layer was extracted with Et<sub>2</sub>O and finally dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to give **81** (4.94 g, 11.2 mmol, 88%) as a colorless solid. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 0.88$  (t, 6H, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.93-1.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 10.34 (s, 2H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 14.3$  (–, CH<sub>3</sub>), 22.8 (+, CH<sub>2</sub>), 24.6 (+, CH<sub>2</sub>), 29.4 (+, CH<sub>2</sub>), 29.5 (+, CH<sub>2</sub>), 29.7 (+, CH<sub>2</sub>), 29.8 (+, CH<sub>2</sub>), 29.8 (+, CH<sub>2</sub>), 32.1 (+, CH<sub>2</sub>), 58.0 (q,  $\alpha$ -C), 177.7 (q, CO). [SM285]

2,2-didodecylmalonyl dichloride (**82**)

Following **GP2** with **81** (300 mg, 0.681 mmol, 1.0 eq) and  $PCl_5$  (0.284 g, 1.36 mmol, 2.0 eq) in DCM (3 mL) gave the colorless oil **82** (0.309 g, 0.647 mmol, 95%). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 0.88 (t, 6H,  $^3J = 6.8$  Hz,  $CH_3$ ), 1.26 (s, 40H,  $CH_2$ ), 1.94-2.00 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.06-2.11 (m, 2H,  $CH_2$ ). [**SM269**]

1,4-phenylenedimethanol (**89**)

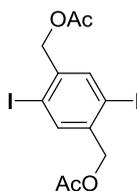
According to reference <sup>[83b]</sup>: Terephthal aldehyde (40.0 g, 0.298 mol, 1.0 eq) was suspended in MeOH (600 mL) and stirred for 30 min. The reaction mixture was cooled to 0°C and  $NaBH_4$  (33.8 g, 0.895 mol, 3.0 eq) was added portionwise as a solid. The reaction mixture was stirred for 18 h, and afterwards neutralized with 1M aq. HCl solution. The product was extracted with  $Et_2O$ , the organic extracts were washed with brine and dried over  $MgSO_4$ . The solvent was concentrated *in vacuo* and **89** (26.7 g, 0.193 mol, 65%) was obtained as a colorless solid. –  $^1H$ -NMR (MeOD, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 4.59 (s, 4H,  $CH_2$ ), 4.84 (s, 2H, OH), 7.33 (s, 4H,  $H_{ar}$ ). [**SM144**]

1,4-phenylenebis(methylene) diacetate (**90**)

According to reference <sup>[83a]</sup>: To a suspension of **89** (26.0 g, 0.188 mol, 1.0 eq) in  $Ac_2O$  (53.4 mL, 0.565 mol, 3.0 eq) and THF (40 mL) was slowly added pyridine (45.6 mL, 0.565 mol, 3.0 eq). After stirring overnight, water was added and the mixture was stirred for 1 h and

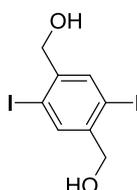
finally poured into Et<sub>2</sub>O. The organic phase was washed with water, aq. 10% AcOH, water, aq. 10% NaOH, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated and led to **90** (35.9 g, 0.162 mol, 86%) isolated as a colorless solid. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.09 (s, 6H, Ac), 5.10 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (s, 4H, H<sub>ar</sub>). [**SM147**]

(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(methylene) diacetate (**91**)

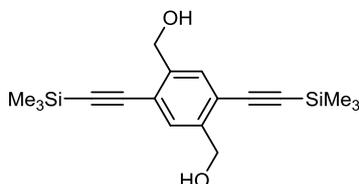


The procedure of reference <sup>[83a]</sup> was hardly modified: A mixture of **90** (26.0 g, 0.117 mol, 1.0 eq), I<sub>2</sub> (50.5 g, 0.199 mol, 1.7 eq) H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (8.00 g, 35.1 mmol, 0.3 eq), KIO<sub>4</sub> (18.8 g, 81.9 mmol, 0.7 eq) AcOH (260 mL), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (26 mL) and CCl<sub>4</sub> (105 mL) was stirred for 10 h at 100°C. After cooling to room temperature the reaction was quenched by an aq. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-solution (400 mL) and H<sub>2</sub>O (100 mL). The precipitate was isolated by filtration and washed with H<sub>2</sub>O and MeOH. Drying under vacuum and recrystallization (CHCl<sub>3</sub>) gave **91** (13.2 g, 27.8 mmol, 24%) as a pale brown solid. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.16 (s, 6H, Ac), 5.05 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.80 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). [**SM148**]

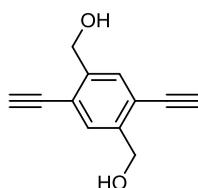
(2,5-diiodo-1,4-phenylene)dimethanol (**87**)



According to reference <sup>[83a]</sup>: **91** (14.5 g, 30.6 mmol, 1.0 eq) was suspended in MeOH (160 mL) and an aq. 10%-NaOH-solution (25 mL) was added. The mixture was stirred overnight and then refluxed for 5 h. After cooling the precipitate was collected by filtration and dried under *vacuo* to give **87** (9.52 g, 26.4 mmol, 80%) as a yellowish solid. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ[ppm] = 4.36 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.56 (s, 2H, OH), 7.81 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). [**SM161**]

(2,5-diethynyl-1,4-phenylene)dimethanol (SM294)<sup>[102a]</sup>

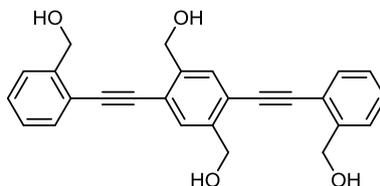
A mixture of **87** (20.0 g, 42.2 mmol, 1.0 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.48 g, 2.11 mmol, 5 mol%), CuI (803 mg, 4.22 mmol, 10 mol%), piperidine (100 mL) and THF (200 mL) was degassed several times. TMS-acetylene (18 mL, 127 mmol, 3.0 eq) was added *via* syringe and the reaction mixture was stirred for 20 h. The reaction was quenched by an aq. NH<sub>4</sub>Cl-solution and the aq. phase was extracted using DCM. Washing with brine, drying over MgSO<sub>4</sub> and evaporating the solvent led to the crude product which was finally purified by column chromatography (PE/EA 6:1) to afford **SM294** (12.7 g, 38.4 mmol, 91%) as a light brown solid. – R<sub>f</sub> = 0.22 (PE/EA 8:1). – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz): δ[ppm] = 0.26 (s, 18H, TMS), 2.14 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, OH), 4.78 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.52 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 0.0 (+, CH<sub>3</sub>), 63.5 (–, CH<sub>2</sub>), 101.8 (q, C<sub>sp</sub>), 102.2 (q, C<sub>sp</sub>), 121.6 (q, C<sub>ar</sub>), 131.1 (+, C<sub>ar</sub>), 142.2 (q, C<sub>ar</sub>). [**SM294**]

(2,5-diethynyl-1,4-phenylene)dimethanol (86)

According to references [43c, 43d]: To a solution of **SM294** (2.50 g, 7.56 mmol, 1.0 eq) in THF (60 mL) was added a 1M TBAF-THF-solution (13.3 mL, 13.3 mmol, 1.8 eq). After stirring for 2 h the solution was evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in EA and washed with water. The aq. phase was extracted with EA, diluted with MeOH and extracted again with EA. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. Concentration *in vacuo* and chromatographic purification (PE/EA 3:2) provided **86** (1.18 g, 6.34 mmol, 84%) as a yellow solid. – R<sub>f</sub> = 0.30 (PE/EA 3:2). – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300

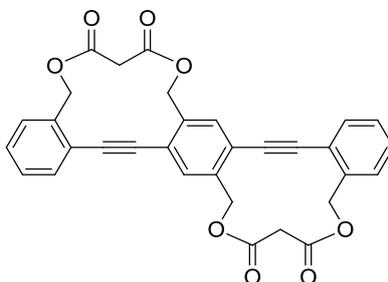
MHz):  $\delta$ [ppm] = 4.51 (s, 2H, C<sub>sp</sub>H), 4.59 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.34 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, OH), 7.53 (s, 2H, H<sub>ar</sub>). [SM193]

(2,5-bis((2-(hydroxymethyl)phenyl)ethynyl)-1,4-phenylene)dimethanol (85)



A mixture of 2-iodobenzyl alcohol (2.36 g, 10.1 mmol, 2.5 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.141 g, 0.201 mmol, 5 mol%), CuI (76.7 mg, 0.403 mmol, 10 mol%) in piperidine (5 mL) and benzene (10 mL) was degassed several times. After addition of **86** (0.750 g, 4.03 mmol, 1.0 eq) the solution was allowed to stir for 18 h. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and finally purified by column chromatography (PE/EA/MeOH 8:6:1) to provide **85** (1.57 g, 3.94 mmol, 98%) as an orange solid. – R<sub>f</sub> = 0.51 (PE/EA/MeOH 8:6:1). – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 4.75 (t, 8H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz), 5.41 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 5.49 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz), 7.32 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 7.45 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz), 7.56 (dd, 4H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 3.3 Hz), 7.66 (s, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 60.9, 61.3, 91.4, 93.0, 119.5, 119.8, 126.4, 126.9, 129.1, 129.3, 131.7, 142.4, 144.1. – MS (E<sup>+</sup>) *m/z* (%): 398 (39) [M]<sup>+</sup>, 380 (41), 264 (45), 104 (100). – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 398.1518, exp. 398.1486.

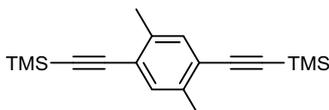
Tethered BPEB (84)



To a suspension of NaHCO<sub>3</sub> (0.954 g, 11.4 mmol, 10.0 eq), **85** (0.450 mg, 1.14 mmol, 1.0 eq) in DCM (280 mL) was slowly added malonyl chloride (0.24 mL, 2.50 mmol, 2.2 eq). The mixture was stirred at room temperature for additional 60 h. The organic layer was washed with water, brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo*. After chromatographic purification (PE/EA 7:3) a colorless solid which was identified as **84** (15.8 mg, 30.0  $\mu$ mol, 3%)

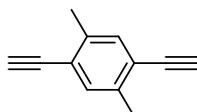
was obtained. –  $R_f = 0.34$  (PE/EA 7:3). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.40$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.15 (d, 8H,  $^4J = 1.7$  Hz  $\text{CH}_2$ ), 7.36-7.44 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.56-7.59 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). – MS ( $\text{EI}^+$ )  $m/z$  (%): 534 (100)  $[\text{M}]^+$ . [**SM227**] Nicht ausreichend Substanz für vollständige Charakterisierung vorhanden.

((2,5-dimethyl-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane) (**SM230**)<sup>[106]</sup>

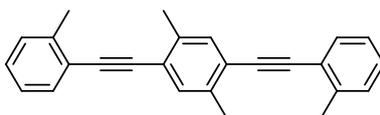


A mixture of 1,4-diiodo-2,5-dimethylbenzene (1.50 g, 4.19 mmol, 1.0 eq),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.147 g, 0.210 mmol, 5 mol%),  $\text{CuI}$  (0.0798 g, 0.419 mmol, 10 mol%), piperidine (4 mL) and THF (8 mL) was degassed several times. TMS-acetylene (1.5 mL, 10.5 mmol, 2.5 eq) was added *via* syringe and the reaction mixture was stirred for 12 h. Addition of aq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -solution and extraction with DCM was followed by washing the organic layer with water and brine. After drying over  $\text{MgSO}_4$  the reaction mixture was concentrated *in vacuo* and finally purified by column chromatography (PE) to afford **SM230** (0.990 g, 3.32 mmol, 79%) as a colorless solid. –  $R_f = 0.54$  (PE). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 0.25$  (s, 18H, TMS), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). [**SM230**]

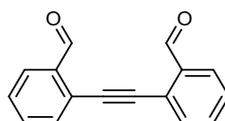
1,4-diethynyl-2,5-dimethylbenzene (**93**)<sup>[65a]</sup>



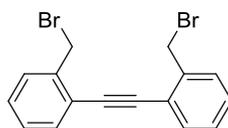
To a solution of **SM230** (0.933 g, 6.05 mmol, 1.0 eq) in DCM (5 mL) and MeOH (5 mL) was added  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.18 g, 30.3 mmol, 5.0 eq) and the whole mixture was stirred for 20 h. After filtration and evaporation DCM (20 mL) was added and the organic phase was washed with water (3 x 20 mL) and brine (20 mL) and dried over  $\text{MgSO}_4$ . Removing the solvent *in vacuo* led to **93** (0.290 g, 1.88 mmol, 31%), a colorless solid. –  $R_f = 0.56$  (PE). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.38$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{sp}}\text{H}$ ), 7.30 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). [**SM234**]

2,2'-((2,5-dimethyl-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(methylbenzene) (94)

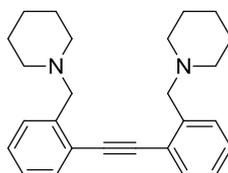
A mixture of 2-iodotoluene (0.52 mL, 4.05 mmol, 2.5 eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (56.9 mg, 0.0811 mmol, 5 mol%), CuI (30.9 mg, 0.162 mmol, 10 mol%) in piperidine (2 mL) and benzene (4 mL) was degassed several times. After addition of 1,4-diethynyl-2,5-dimethylbenzene (**93**, 0.250 g, 1.62 mmol, 1.0 eq) the solution was allowed to stir for 4 h. The reaction mixture was concentrated *in vacuo*. Then DCM (50 mL) was added and the organic layer was washed with aq. NH<sub>4</sub>Cl-solution, water, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. Final purification by column chromatography (PE - PE/EA 30:1) provided **94** (0.447 g, 1.34 mmol, 83%) as a yellow solid. – mp. 137°C. – R<sub>f</sub> = 0.20 (PE). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.05-7.10 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.13-7.15 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.29 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 20.4 (+, CH<sub>3</sub>), 21.1 (+, CH<sub>3</sub>), 92.5 (q, C<sub>sp</sub>), 93.7 (q, C<sub>sp</sub>), 123.3 (q, C<sub>ar</sub>), 123.4 (q, C<sub>ar</sub>), 125.8 (+, C<sub>ar</sub>), 128.5 (+, C<sub>ar</sub>), 129.7 (+, C<sub>ar</sub>), 132.0 (+, C<sub>ar</sub>), 132.8 (+, C<sub>ar</sub>), 137.2 (q, C<sub>ar</sub>), 140.1 (q, C<sub>ar</sub>). – IR: ν[cm<sup>-1</sup>] = 2914, 1497, 1452, 1103, 1036, 882, 748, 713. – MS (EI<sup>+</sup>) *m/z* (%): 334 (100) [M]<sup>+</sup>. – HRMS ([M]<sup>+</sup>): calc. 334.1722, exp. 334.1719. [SM237]

2,2'-(ethyne-1,2-diyl)dibenzaldehyde (95)<sup>[107]</sup>

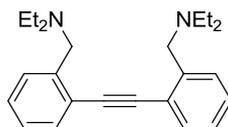
To a solution **32** (100 mg, 0.420 mmol, 1.0 eq) in DCM (2 mL) was added a solution of *Dess-Martin* Periodinan<sup>[89]</sup> (445 mg, 1.05 mmol, 2.5 eq) in DCM (5 mL) and the mixture was stirred for 16 h. After addition of Et<sub>2</sub>O (15 mL) the resulting suspension was added to aq. 2 M NaOH-solution. The organic layer was washed with aq. 2 M NaOH-solution, water, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of the solvent and recrystallization led to **95** (76.0 mg, 0.324 mmol, 77%) as a yellow solid. – R<sub>f</sub> = 0.63 (PE/EA 7:3). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 7.53 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.63 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.72 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.98 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 7.0 Hz, H<sub>ar</sub>), 10.62 (s, 2H, CHO). [SM167]

1,2-bis(2-(bromomethyl)phenyl)ethyne (51)

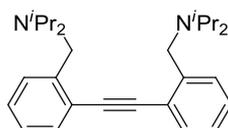
According to reference <sup>[108]</sup>: To a stirred solution of 2,2'-(1,2-ethynediyl)bis-benzenemethanol (**32**, 3.50 g, 15.1 mmol, 1.0 eq) in dry THF (25 mL) at 0°C was slowly added PBr<sub>3</sub> (0.4 mL, 4.26 mmol, 2.5 eq). The mixture was stirred for 16 h and poured into ice-water (50 mL). The resulting aq. mixture was extracted with DCM, and the combined organic extract was washed with water, brine and dried over MgSO<sub>4</sub>. After removal of the organic solvent *in vacuo*, the crude product was purified by column chromatography (PE/EA 9:1) to provide **51** (3.81 g, 10.5 mmol, 69%) as a colorless solid. – R<sub>f</sub> = 0.82 (PE/EA 7:3) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 4.82 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.30-7.39 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.46-7.49 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.60-7.63 (m, 2H, H<sub>ar</sub>). [SM087]

1,2-bis(2-(piperidin-1-ylmethyl)phenyl)ethyne (96a)

Regarding **GP5** into a solution of **51** in DCM piperidine (2.7 mL, 27.5 mmol, 20.0 eq) was added slowly. Stirring for 1 h and after evaporation provided the crude product was purified by column chromatography (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:2:0.5%) to afford as a yellow oil **96a** (0.444 g, 1.19 mmol, 87%). – R<sub>f</sub> = 0.46 (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:2:0.5%) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 1.45 (quin, 4H, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.60 (quin, 8H, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.50 (t, 8H, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 7.23 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.32 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.51-7.56 (m, 4H, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 24.6 (+, CH<sub>2</sub>), 26.3(+, CH<sub>2</sub>), 54.9 (+, CH<sub>2</sub>), 61.5 (+, CH<sub>2</sub>), 92.4 (q, C<sub>sp</sub>), 123.4 (q, C<sub>ar</sub>), 126.6 (–, C<sub>ar</sub>), 128.4 (–, C<sub>ar</sub>), 129.3 (–, C<sub>ar</sub>), 132.2 (–, C<sub>ar</sub>), 140.7 (q, C<sub>ar</sub>). – MS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* (%) = 373 (100) [M+H]<sup>+</sup>. – HRMS ([M+H]<sup>+</sup>): calc. 373.2644, exp. 373.2638. [SM092]

N,N'-((ethyne-1,2-diylbis(2,1-phenylene))bis(methylene))bis(N-ethylethanamine) (96b)

According to **GP5** diethylamine (2.90 mL, 27.5 mmol, 20.0 eq) was added to the solution of the **51** in DCM. The reaction mixture was stirred for 30 minutes and after evaporation the crude product was purified by column chromatography (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:2:0.5%) to afford **96b** as a yellow oil (0.323 g, 0.927 mmol, 68%). – R<sub>f</sub> = 0.57 (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:2:0.5%) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 1.08 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.61 (q, 8H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 7.22 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.33 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.52 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.62 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 0.5 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 12.2 (–, CH<sub>3</sub>), 47.5 (+, CH<sub>2</sub>), 55.8 (+, CH<sub>2</sub>), 92.4 (q, C<sub>sp</sub>), 122.9 (q, C<sub>ar</sub>), 126.4 (–, C<sub>ar</sub>), 128.5 (–, C<sub>ar</sub>), 128.9 (–, C<sub>ar</sub>), 132.1 (–, C<sub>ar</sub>), 142.4 (q, C<sub>ar</sub>). – MS (ESI<sup>+</sup>): m/z (%) = 349 (100) [M+H]<sup>+</sup>. – HRMS ([M+H]<sup>+</sup>): calc. 349.2638, exp. 349.2641. – Elem. Anal. (C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>): calc. C 82.71, H 9.25, N 8.04; exp. C 82.57, H 9.23, N 8.19. [**SMFK12**]

N,N'-((ethyne-1,2-diylbis(2,1-phenylene))bis(methylene))bis(N-isopropylpropan-2-amine) (96c)

Following **GP5** di-*iso*-propylamine (3.9 mL, 27.5 mmol, 20.0 eq) was added to the solution of the **51** in DCM. The reaction mixture was stirred for 60 h and after evaporation *in vacuo* the crude product was purified by column chromatography (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:1:0.5%) to afford **96c** as a yellow oil (0.465 g, 1.15 mmol, 84%). – R<sub>f</sub> = 0.90 (PE/EA/NEt<sub>3</sub> 1:1:0.5%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 1.05 (d, 24H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.08 (sept, 4H, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, CH), 3.93 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 7.18 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.31 (td, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.48 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.74 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz, H<sub>ar</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz): δ[ppm] = 21.0 (–, CH<sub>3</sub>), 47.3 (+, CH<sub>2</sub>), 48.9 (–, CH), 92.6 (q, C<sub>sp</sub>), 121.9 (q, C<sub>ar</sub>), 125.9 (–, C<sub>ar</sub>), 128.3 (–, C<sub>ar</sub>), 132.0 (–, C<sub>ar</sub>), 145.3 (q, C<sub>ar</sub>). – MS (ESI<sup>+</sup>): m/z (%) = 405 (100) [M+H]<sup>+</sup>. – HRMS ([M+H]<sup>+</sup>): calc. 405.3270, exp. 405.3263. [**SM093**]

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] a) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101; b) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580; c) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013-1015; d) H. Shirakawa, A. MacDiarmid, A. Heeger, *Chem. Commun.* **2003**, 1-4.
- [2] a) S.-C. Lo, P. L. Burn, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1097-1116; b) M. Deußen, H. Bässler, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 76-86; c) D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. unserer Zeit* **2005**, *39*, 336-347.
- [3] a) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319-1335; b) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377; c) M. Muccini, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 605-613.
- [4] a) D. Wöhrle, O. R. Hild, *Chem. unserer Zeit* **2010**, *44*, 174-189; b) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924-1945; c) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
- [5] a) Y. Wang, J. S. Park, J. P. Leech, S. Miao, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1843-1850; b) U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 772-805; c) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644; d) U. H. F. Bunz, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 1-52; e) B. VanVeller, T. M. Swager, in *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, pp. 175-203; f) C. Weder, *Poly(arylene Ethynylene)s: From Synthesis to Application, Volume 177*, Springer GmbH, **2005**.
- [6] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428; b) Z. Wei, FengTao, M. Kai-ge, W. Zheng, X. Long-yi, L. Ying, J. Qing, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 5363-5370; c) T. M. Swager, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 233-258; d) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791; e) U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507; f) T. Swager, J. Zheng, in *Poly(arylene ethynylene)s, Vol. 177* (Ed.: C. Weder), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 151-179; g) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574; h) S. W. Thomas, III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386; i) I.-B. Kim, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2818-2819; j) I.-B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6247-6254.
- [7] T.-a. Ishibashi, H.-o. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 551-555.
- [8] a) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537-4550; b) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635-9644; c) M. R. Shortreed, S. F. Swallen, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6318-6322; d) K. M. Gaab, A. L. Thompson, J. Xu, T. J. Martinez, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9288-9289; e) J. S. Melinger, Y. Pan, V. D. Kleiman, Z. Peng, B. L. Davis, D. McMorrow, M. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12002-12012.
- [9] a) J. M. Kehoe, J. H. Kiley, J. J. English, C. A. Johnson, R. C. Petersen, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 969-972; b) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687-6699; c) N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao, *Phys. Rev. B: Condens.*

- Matter Mater. Phys.* **1998**, *58*, 11009-11014; d) M. M. Haley, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 519-532.
- [10] a) U. H. F. Bunz, S. Menning, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7094-7101; b) T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2664-2666; c) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250-5273; d) W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416-4439; e) T. Kawase, N. Ueda, K. Tanaka, Y. Seirai, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5509-5511.
- [11] a) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201-207; b) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707; c) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550-1552; d) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804; e) D. K. James, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4423-4435; f) A. Ambroise, C. Kirmaier, R. W. Wagner, R. S. Loewe, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3811-3826; g) D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57-69; h) S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059-1064; i) W. Hong, D. Z. Manrique, P. Moreno-Garcia, M. Gulcur, A. Mishchenko, C. J. Lambert, M. R. Bryce, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2292-2304.
- [12] A. D. Slepko, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. Kamada, K. Ohta, J. A. Marsden, E. L. Spitler, J. J. Miller, M. M. Haley, *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 3315-3317.
- [13] a) W.-Y. Yang, B. Breiner, S. V. Kovalenko, C. Ben, M. Singh, S. N. LeGrand, Q.-X. A. Sang, G. F. Strouse, J. A. Copland, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11458-11470; b) W.-Y. Yang, S. A. Marrone, N. Minors, D. A. R. Zorio, I. V. Alabugin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 813-823, No. 893; c) W.-Y. Yang, S. Roy, B. Phrathep, Z. Rengert, R. Kenworthy, D. A. R. Zorio, I. V. Alabugin, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8501-8516; d) J. F. Kauffman, J. M. Turner, I. V. Alabugin, B. Breiner, S. V. Kovalenko, E. A. Badaeva, A. Masunov, S. Tretiak, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 241-251; e) B. Breiner, J. C. Schlatterer, S. V. Kovalenko, N. L. Greenbaum, I. V. Alabugin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3666-3670; f) I.-B. Kim, H. Shin, A. J. Garcia, U. H. F. Bunz, *Bioconj. Chem.* **2007**, *18*, 815-820.
- [14] L. I. Smith, M. M. Falkof, *Org. Synth.* **1942**, *22*, 50.
- [15] A. C. Cope, D. S. Smith, R. J. Cotter, *Org. Synth.* **1954**, *34*, 42-44.
- [16] a) G. J. Roth, B. Liepold, S. G. Mueller, H. J. Bestmann, *Synthesis* **2004**, 59-62; b) S. Ohira, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 561-564; c) D. Seyferth, R. S. Marmor, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 2493-2496; d) D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1379-1386; e) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4997-4998; f) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1837-1845.
- [17] a) U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 478-481; b) A. Fuerstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307-2320; c) A. Fuerstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307-2320; d) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55-77; e) R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5529-5531; f) G. Kuzmanich, M. N. Gard, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11606-11614.
- [18] a) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922; b) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [19] a) M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199-3202; b) M. J. Wu, L. M. Wei, C. F. Lin, S. P. Leou, L. L. Wei, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7839-7844; c) R. S. Barbieri, C. R.

- Bellato, A. K. C. Dias, A. C. Massabni, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 171-174; d) A. Kollhofer, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416-1425; e) M. D'Auria, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2393-2399; f) M. Schilz, H. Plenio, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2798-2807.
- [20] a) C.-J. Li, D.-L. Chen, C. W. Costello, *Org. Process Res. Dev.* **1997**, *1*, 325-327; b) M. Pal, N. G. Kandau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 449-451; c) M. Iyoda, A. Vorasingha, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4701-4704; d) S. Shotwell, P. M. Windscheif, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4151-4154; e) I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, D. Šaman, P. Fiedler, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11209-11234.
- [21] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315.
- [22] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519.
- [23] C. Glaser, *Ber. dt. chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.
- [24] D. G. Lister, J. N. MacDonald, N. L. Owen, *Internal Rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules*, Academic, **1978**.
- [25] a) L. Goodman, V. Pophristic, F. Weinhold, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 983-993; b) Y. Mo, J. Gao, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 113-119.
- [26] a) M. P. Johansson, J. Olsen, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1460-1471; b) S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 139-144.
- [27] a) K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1711-1716; b) J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3970-3974; c) K. Inoue, H. Takeuchi, S. Konaka, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6711-6716.
- [28] a) J. Nakagawa, M. Hayashi, Y. Endo, S. Saito, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5922-5925; b) P. R. Bunker, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, C. Di Lauro, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *162*, 142-151; c) J. Pliva, A. S. Pine, S. Civis, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *180*, 15-25; d) Y. L. Frolov, A. V. Knizhnik, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 856-857.
- [29] S. Toyota, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5398-5424.
- [30] S. J. Greaves, E. L. Flynn, E. L. Fitcher, E. Wrede, D. P. Lydon, P. J. Low, S. R. Rutter, A. Beeby, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2114-2121.
- [31] J. Tomfohr, O. F. Sankey, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1542-1554.
- [32] a) D. S. Kemp, Z. Q. Li, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4175-4178; b) X. Yang, A. L. Brown, M. Furukawa, S. Li, W. E. Gardinier, E. J. Bukowski, F. V. Bright, C. Zheng, X. C. Zeng, B. Gong, *Chem. Commun.* **2003**, 56-57; c) X. Yang, L. Yuan, K. Yamato, A. L. Brown, W. Feng, M. Furukawa, X. C. Zeng, B. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3148-3162.
- [33] R. Stølevik, P. Bakken, *J. Mol. Struct.* **1990**, *239*, 205-207.
- [34] N. Goodhand, T. A. Hamor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *B35*, 704-707.
- [35] S. Toyota, T. Iida, C. Kunizane, N. Tanifuji, Y. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2298-2302.
- [36] S. Toyota, T. Yanagihara, Y. Yoshida, M. Goichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1351-1353.
- [37] O. S. Miljanic, S. Han, D. Holmes, G. R. Schaller, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Commun.* **2005**, 2606-2608.
- [38] a) J.-S. Yang, J.-L. Yan, C.-Y. Hwang, S.-Y. Chiou, K.-L. Liao, H.-H. Gavin Tsai, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14109-14119; b) J.-S. Yang, J.-L. Yan, C.-K. Lin, C.-Y. Chen, Z.-Y. Xie, C.-H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9936-9939.
- [39] A. Beeby, K. S. Findlay, A. E. Goeta, L. Porres, S. R. Rutter, A. L. Thompson, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 982-986.
- [40] B. C. Englert, M. D. Smith, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8212-8221.

- [41] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170-177.
- [42] a) T. P. Bubner, G. T. Crisp, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 628-629; b) G. T. Crisp, T. P. Bubner, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11881-11898.
- [43] a) R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5328-5329; b) R. Shukla, D. M. Brody, S. V. Lindeman, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6124-6129; c) H. R. Darabi, K. Jadidi, A. R. Mohebbi, L. Faraji, K. Aghapoor, S. Shahbazian, M. Azimzadeh, S. M. Nasser, *Supramol. Chem.* **2008**, *20*, 327-333; d) G. Brizius, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829-2831.
- [44] S. A. McFarland, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1178-1179.
- [45] G. Brizius, K. Billingsley, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3951-3954.
- [46] R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1291-1294.
- [47] G. T. Crisp, T. P. Bubner, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11899-11912.
- [48] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709.
- [49] A. Khan, S. Hecht, *Chem. Commun.* **2004**.
- [50] a) O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2380-2382; b) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.
- [51] A. Jablonski, *Nature (London, U. K.)* **1933**, *131*, 839-840.
- [52] a) J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536-542; b) E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858-872; c) E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201; d) *Phys. Rev.* **1926**, *27*, 637-644.
- [53] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **1950**, No. 9, 14-19.
- [54] G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1952**, *142*, 463-562.
- [55] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third ed., Springer, **2006**.
- [56] a) Y. Tanizaki, H. Inoue, T. Hoshi, J. Shiraishi, *Z. Phys. Chem.* **1971**, *74*, 45-58; b) M. Gutmann, M. Gudipati, P. F. Schoenartz, G. Hohlneicher, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2433-2442; c) D. R. Borst, S. Grace Chou, D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 289-295; d) K. Okuyama, M. C. R. Cockett, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1649-1654.
- [57] C. Ferrante, U. Kensy, B. Dick, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13457-13463.
- [58] a) Y. Hirata, T. Okada, N. Mataga, T. Nomoto, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6559-6563; b) Y. Amatatsu, M. Hosokawa, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10238-10244; c) M. Z. Zgierski, E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 352-355.
- [59] a) C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2725-2744; b) W. E. Kammer, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 529-532.
- [60] a) T. a. Ishibashi, H. Okamoto, H. o. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 212-218; b) T.-a. Ishibashi, H.-o. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2263-2269; c) T. Nomoto, T.-a. Ishibashi, H. Okamoto, H.-o. Hamaguchi, *J. Mol. Struct.* **2005**, *735-736*, 197-202.
- [61] J. Saltiel, V. K. R. Kumar, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10548-10558.
- [62] a) H. Hiura, H. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8909-8915; b) Y. Nagano, T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 201-208; c) Y. Nagano, T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1775-1784.
- [63] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92-111; b) Y. Hirata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1647-1664; c) S. Friedrich, R. Griebel, G. Hohlneicher, F. Metz, S. Schneider, *Chem. Phys.* **1973**, *1*, 319-329.
- [64] T. Fujiwara, M. Z. Zgierski, E. C. Lim, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4736-4741.
- [65] a) K. Schmieder, M. Levitus, H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1551-1556; b) M. I. Sluch, A. Godt, U. H. F. Bunz, M. A. Berg, *J. Am. Chem. Soc.*

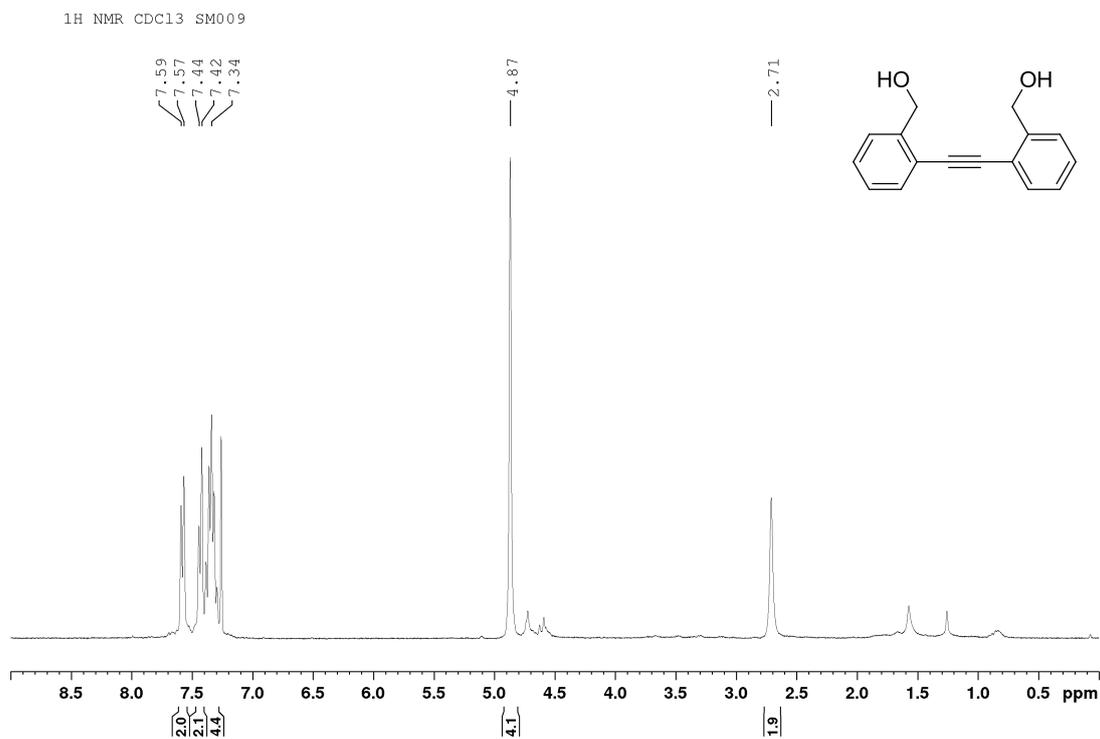
- 2001**, 123, 6447-6448; c) L. T. Liu, D. Yaron, M. I. Sluch, M. A. Berg, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 18844-18852; d) L. T. Liu, D. Yaron, M. A. Berg, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5770-5782.
- [66] a) M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4259-4265; b) J. Kim, T. M. Swager, *Nature* **2001**, 411, 1030.
- [67] a) S. P. Cakir, S. Stokes, A. Sygula, K. T. Mead, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7529-7532; b) J. L. Portscher, H. C. Malinakova, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3679-3681.
- [68] K. Hiroya, N. Suzuki, A. Yasuhara, Y. Egawa, A. Kasano, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4339-4346.
- [69] J. Niu, H. Zhou, Z. Li, J. Xu, S. Hu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7814-7817.
- [70] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1993-1996.
- [71] T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 186-190.
- [72] H. Sashida, K. Ohyanagi, M. Minoura, K.-y. Akiba, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 606-612.
- [73] a) D. L. J. Clive, S. P. Fletcher, D. Liu, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3282-3293; b) R. Frlan, S. Gobec, D. Kikelj, *Tetrahedron* **2007**, 63, 10698-10708.
- [74] a) P. Pierrat, S. Vanderheiden, T. Muller, S. Brase, *Chem. Commun.* **2009**, 1748-1750; b) S. K. Dey, F. Beuerle, M. A. Olson, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1425-1427; c) E. Collini, I. Fortunati, S. Scolaro, R. Signorini, C. Ferrante, R. Bozio, G. Fabbrini, M. Maggini, E. Rossi, S. Silvestrini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4656-4666; d) G. Possamai, E. Menna, M. Maggini, M. Carano, M. Marcaccio, F. Paolucci, D. M. Guldi, A. Swartz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 1154-1164.
- [75] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104; c) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456-1465.
- [76] a) E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997-1000; b) M. E. Casida, *In Recent Advances in Density Functional Methods (Part I)*, World Scientific: Singapore, **1995**; c) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4009-4037; d) T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51-57.
- [77] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2834-2838.
- [78] N. Zhou, L. Wang, D. W. Thompson, Y. Zhao, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3001-3004.
- [79] J. Frahn, A. D. Schlüter, *Synthesis* **1997**, 1997, 1301,1304.
- [80] a) S. M. Waybright, K. McAlpine, M. Laskoski, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8661-8666; b) E. S. Alekseyeva, M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, K. Wade, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 499-508.
- [81] F. Tejada, M. C. Biewer, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 199-201.
- [82] a) T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg Chem* **2010**, 49, 9290-9299; b) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 904-906; c) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6.
- [83] a) G. Gaefke, V. Enkelmann, S. Höger, *Synthesis* **2006**, 2006, 2971,2973; b) S. Eißler, T. Bogner, M. Nahrwold, N. Sewald, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11273-11287.
- [84] a) B. Bao, L. Yuwen, X. Zheng, L. Weng, X. Zhu, X. Zhan, L. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9628-9634; b) M. R. Ajayakumar, P. Mukhopadhyay, *Chem. Commun.* **2009**, 3702-3704; c) S. Koersten, G. J. Mohr, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 969-975; d) G. J. Mohr,

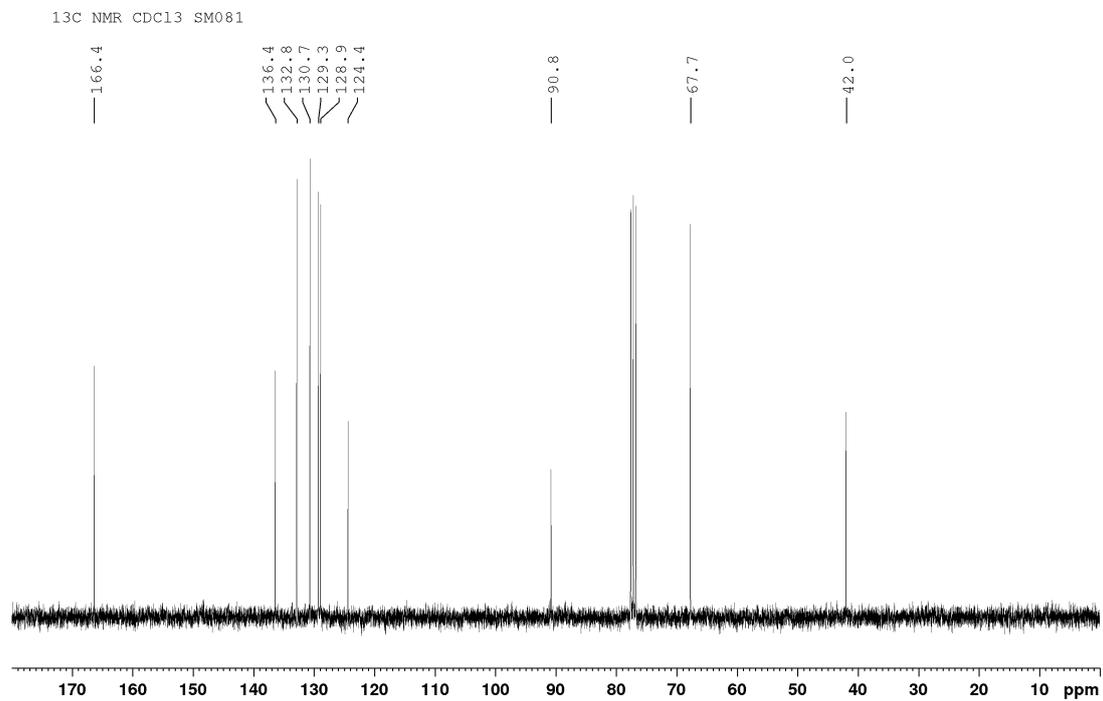
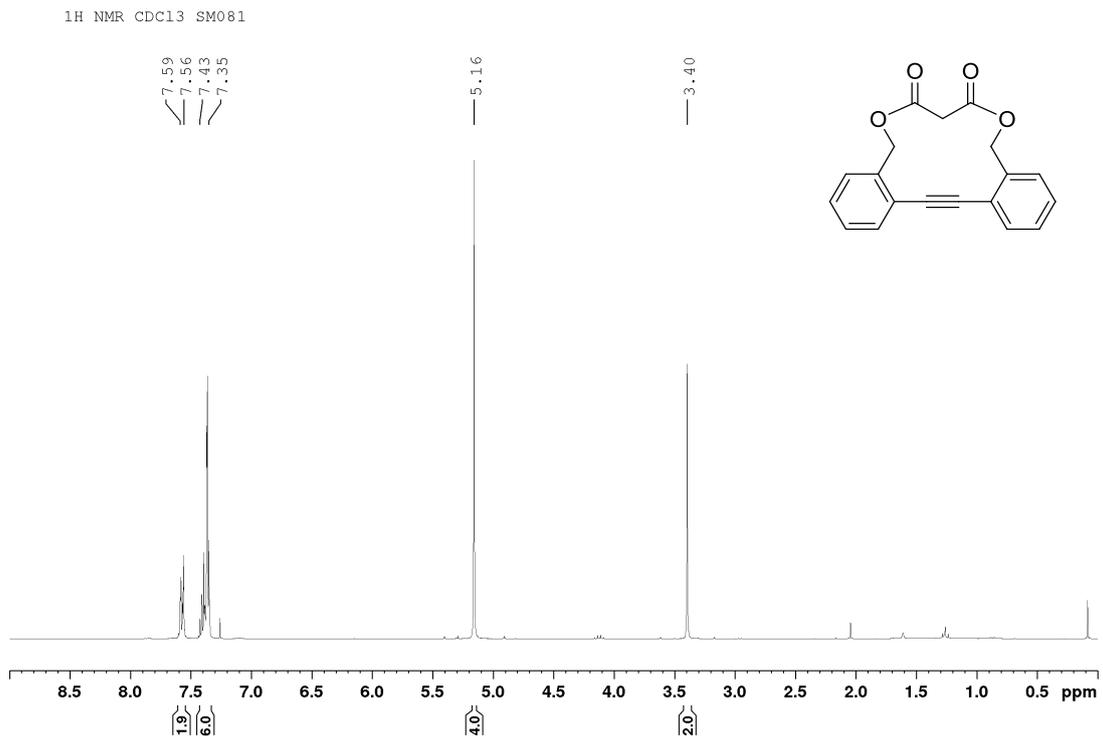
- Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1082-1090; e) G. J. Mohr, C. Demuth, U. E. Spichiger-Keller, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3868-3873.
- [85] A. Graefe, K. Haupt, G. J. Mohr, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *565*, 42-47.
- [86] a) T. L. Nelson, C. O'Sullivan, N. T. Greene, M. S. Maynor, J. J. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5640-5641; b) M. S. Maynor, T. L. Nelson, C. O'Sullivan, J. J. Lavigne, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3217-3220.
- [87] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993-1017.
- [88] a) C. Patze, K. Broedner, F. Rominger, O. Trapp, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13720-13725; b) J. Kumpf, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8921-8924; c) J. Freudenberg, J. Kumpf, V. Schäfer, E. Sauter, S. J. Wörner, K. Brödner, A. Dreuw, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4949-4959.
- [89] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.
- [90] A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 397-408.
- [91] a) R. A. Bissell, E. Calle, A. Prasanna de Silva, S. A. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, J. L. Habib-Jiwan, S. L. A. Peiris, R. A. D. D. Rupasinghe, T. K. S. D. Samarasinghe, a. et, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1559-1564; b) T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, R. Iguchi, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8982-8987; c) S. A. de Silva, A. Zavaleta, D. E. Baron, O. Allam, E. V. Isidor, N. Kashimura, J. M. Percarpio, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2237-2240; d) Y. Ooyama, A. Matsugasako, T. Nagano, K. Oka, K. Kushimoto, K. Komaguchi, I. Imae, Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *222*, 52-55.
- [92] a) M. Delferro, D. Cauzzi, R. Pattacini, M. Tegoni, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2302-2312; b) R. L. Benoit, D. Figeys, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1985-1988; c) T. Fujinaga, I. Sakamoto, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *85*, 185-201.
- [93] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [94] Program SADABS 2008/1 for absorption correction: G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin 2008.
- [95] Software package SHELXTL 2008/4 for structure solution and refinement: Sheldrick, G.M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112-122.
- [96] O'Connor, D. V.; Phillips, D. Time-correlated single photon Counting 1984, pub. Academic Press.
- [97] A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields. Horiba Jobin Yvon Ltd. Available online: <http://www.jobinyvon.co.uk/ukdivisions/Fluorescence/plqy.htm>
- [98] A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213-2228.
- [99] P. Nolis, A. Virgili, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3267-3269.
- [100] A. Beeby, K. Findlay, P. J. Low, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8280-8284.
- [101] a) R. N. Nair, P. J. Lee, A. L. Rheingold, D. B. Grotjahn, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7992-7995, S7992/7991-S7992/7981; b) T. Piralì, S. Gatti, R. Di Brisco, S. Tacchi, R. Zaninetti, E. Brunelli, A. Massarotti, G. Sorba, P. L. Canonico, L. Moro, A. A. Genazzani, G. C. Tron, R. A. Billington, *ChemMedChem* **2007**, *2*, 437-440.
- [102] a) M. Maus, W. Rettig, G. Jonusauskas, R. Lapouyade, C. Rullière, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7393-7405; b) P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 406-408.
- [103] K. Nikitin, H. Müller-Bunz, Y. Ortin, J. Muldoon, M. J. McGlinchey, *Org. Lett.* **2010**, *13*, 256-259.

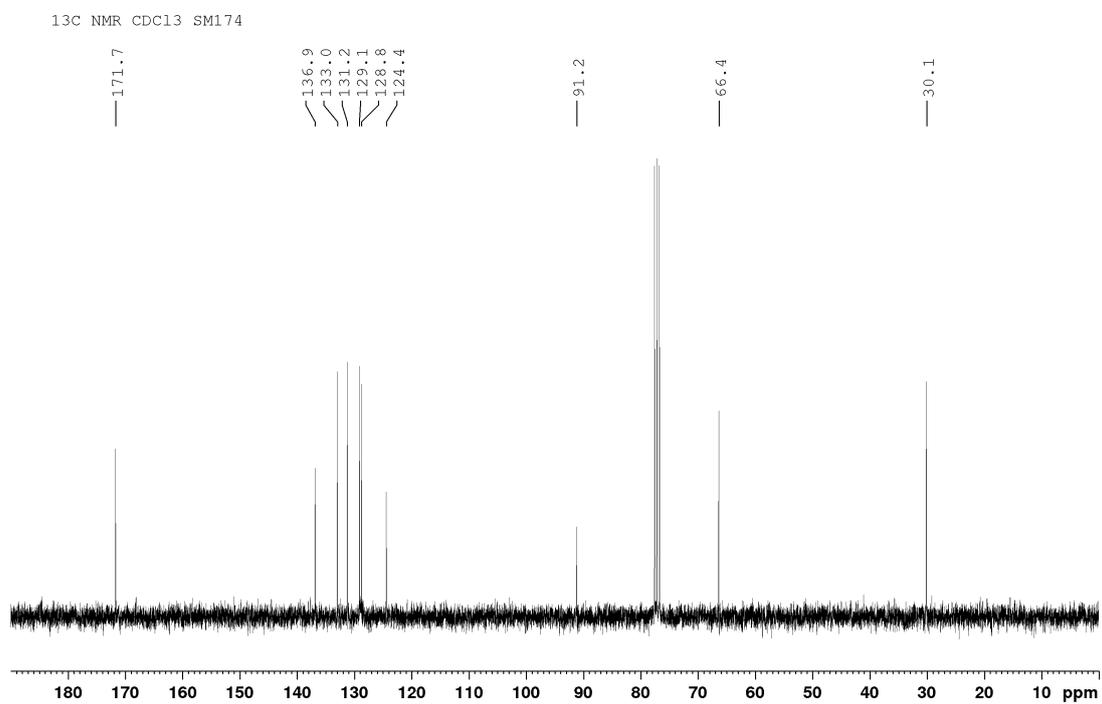
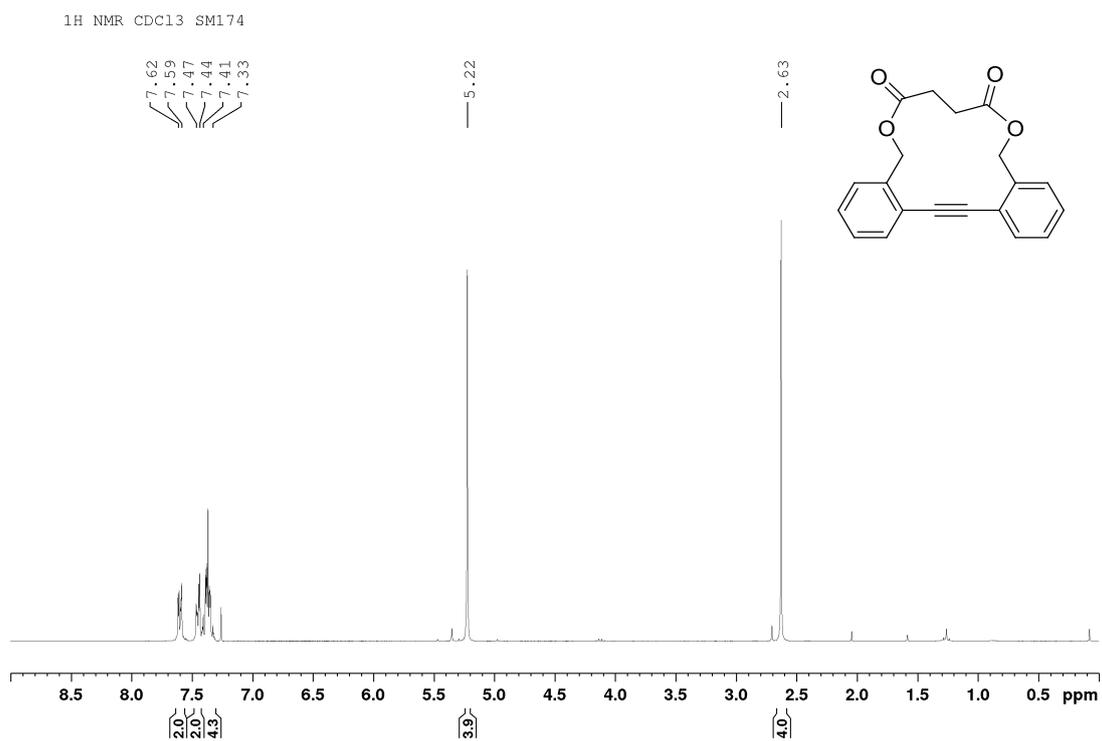
- [104] K. Nakatani, K. Takada, S. Isoe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2466-2473.
- [105] A. J. Lowe, G. A. Dyson, F. M. Pfeffer, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 1559-1567.
- [106] B. L. Lucht, S. S. H. Mao, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4354-4365.
- [107] K. Yoshida, H. Shida, H. Takahashi, A. Yanagisawa, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 344-349, S344/341-S344/358.
- [108] P. Nguyen, S. Todd, D. Van den Biggelaar, N. J. Taylor, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *Synlett* **1994**, *1994*, 299-301.
- [109] T. Suzuki, M. Nakamura, T. Isozaki, T. Ikoma, *Int. J. Thermophys.* **2012**, *33*, 2046-2054.
- [110] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [111] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Clarendon Press, **1989**; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.

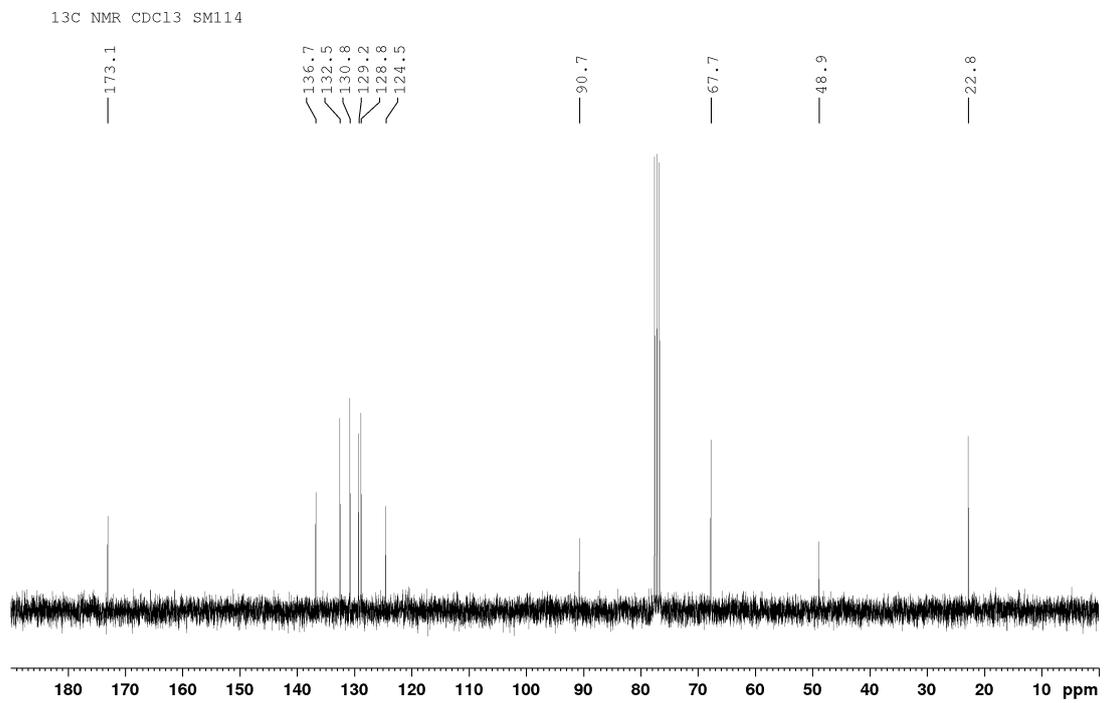
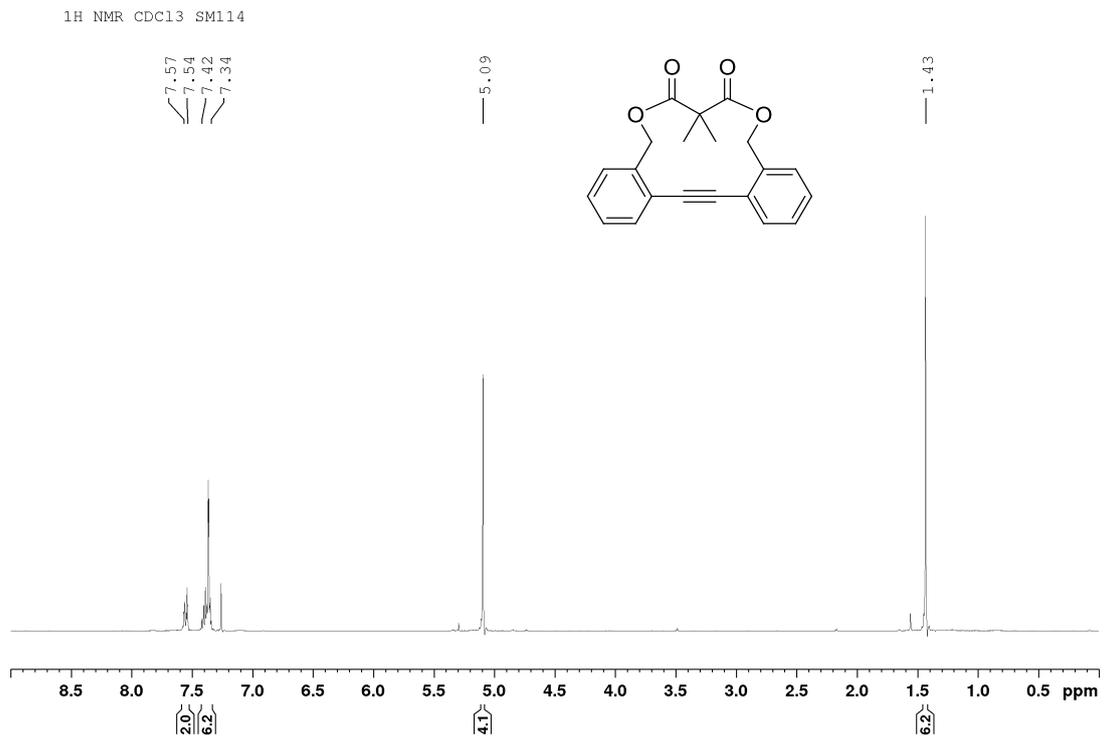
## 7. Anhang

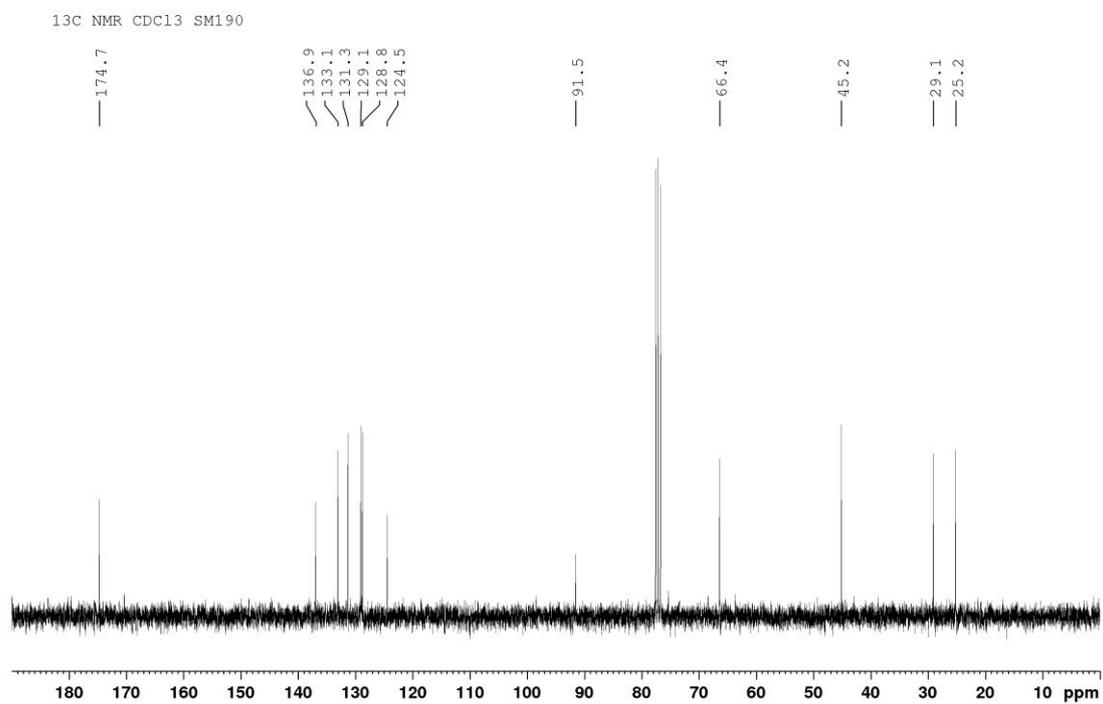
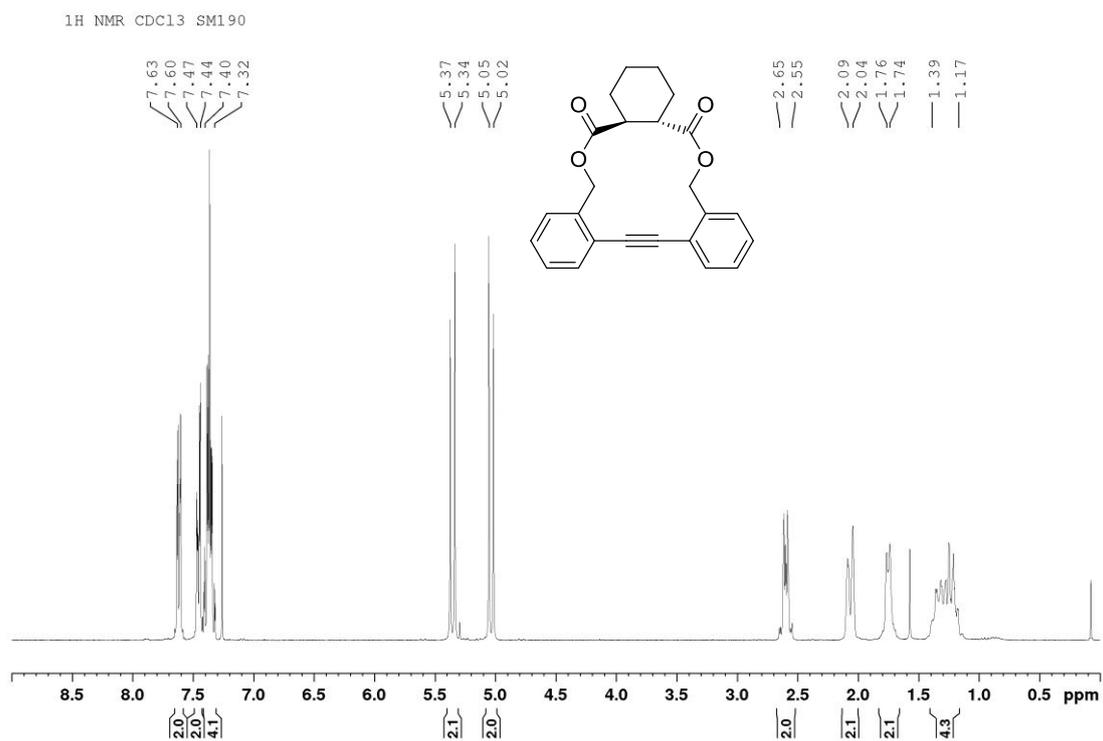
### 7.1 Relevante NMR-Spektren

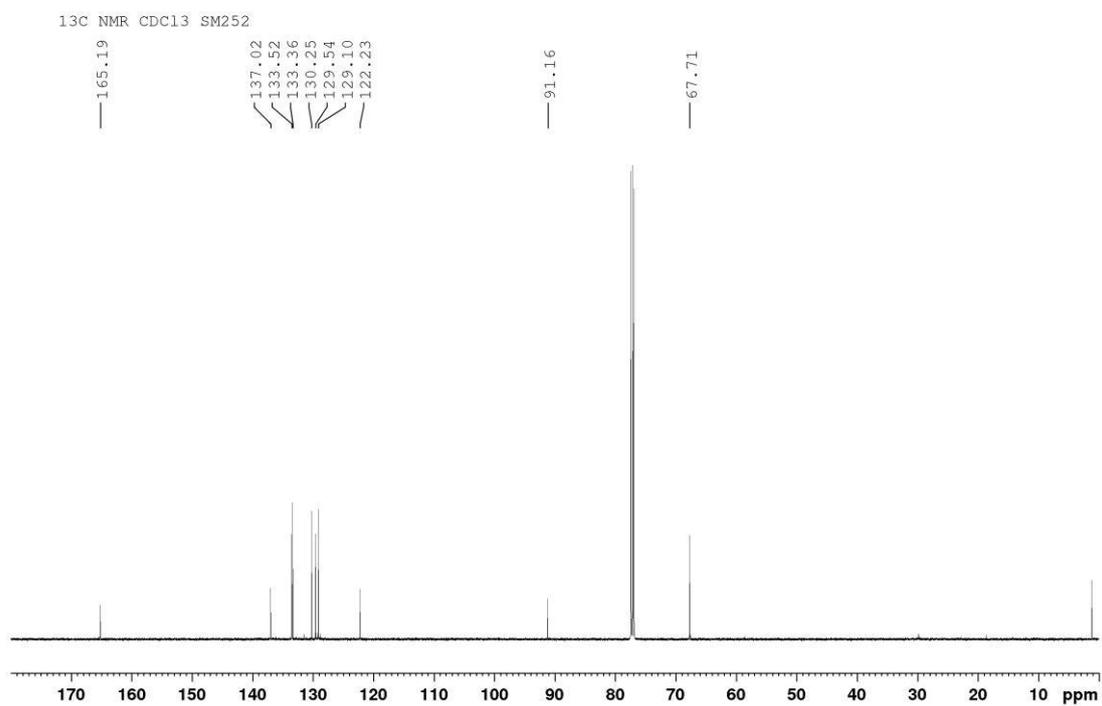
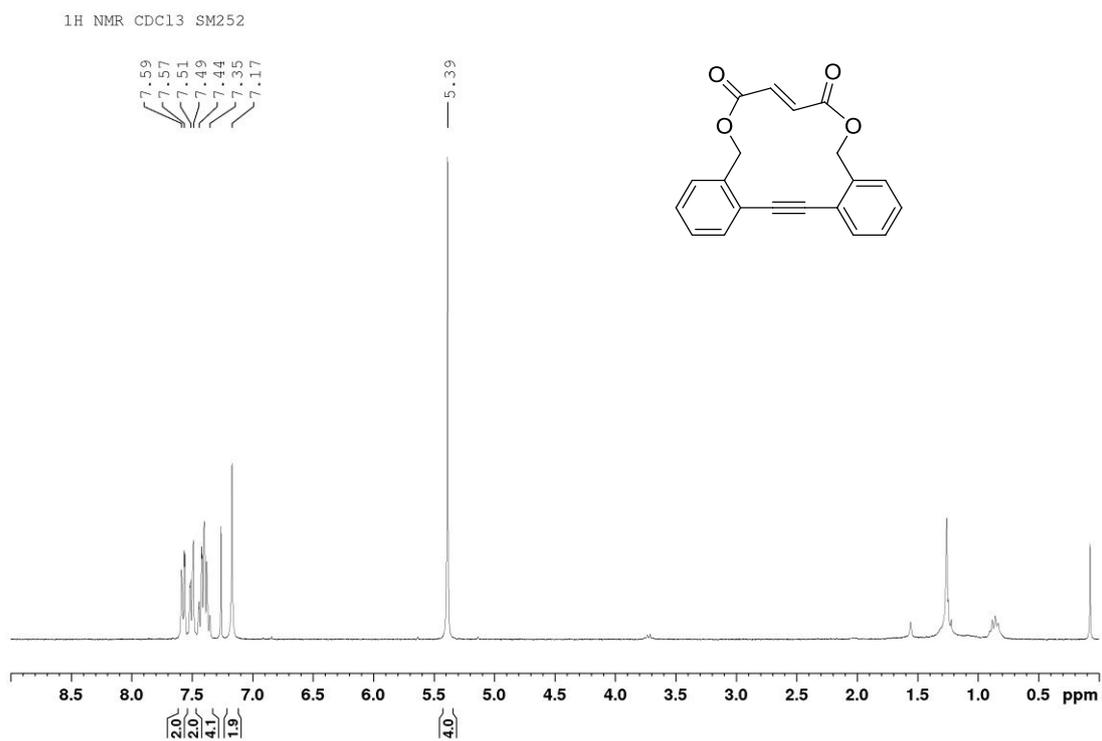


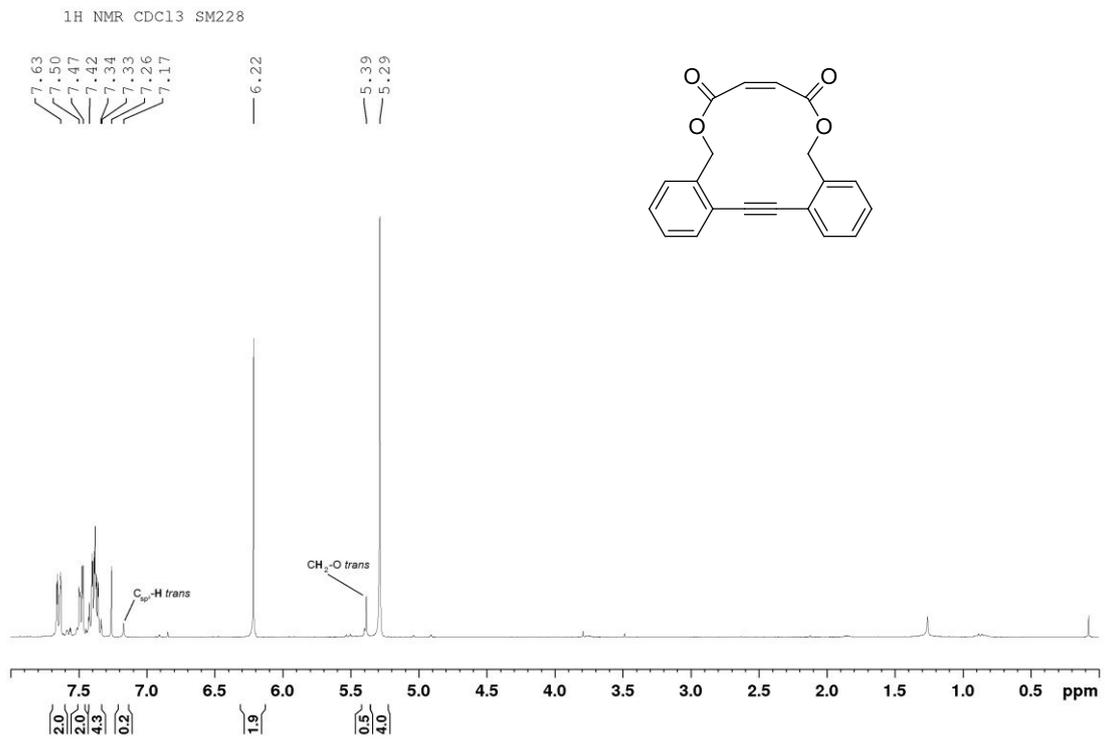


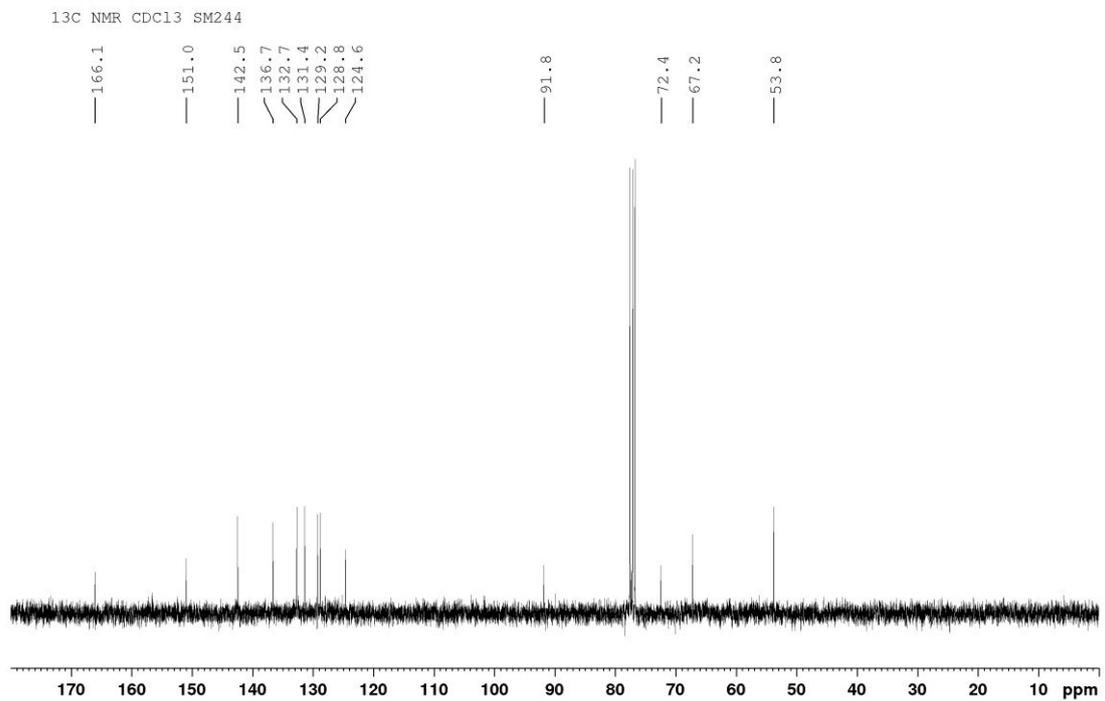
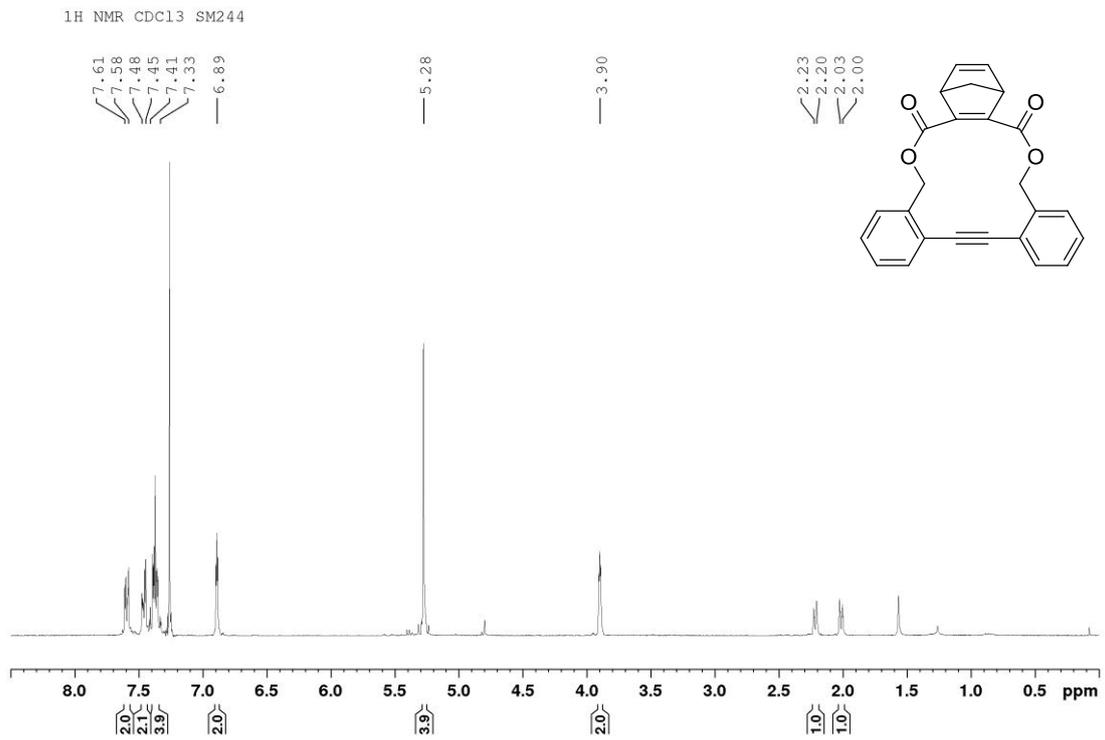


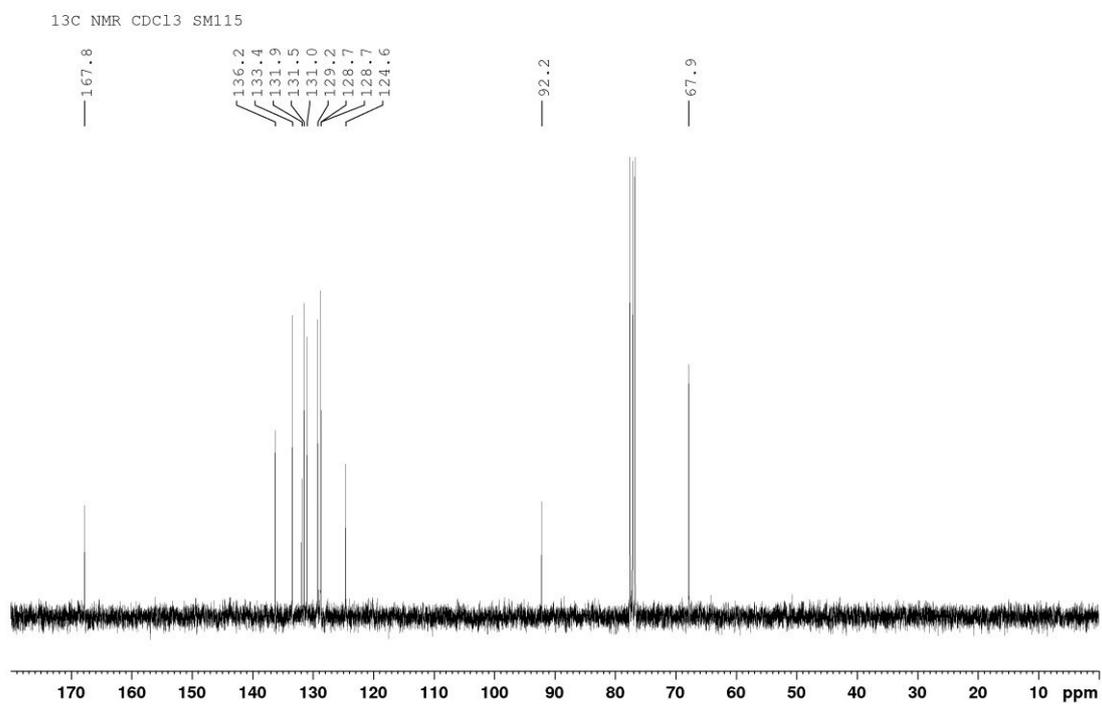
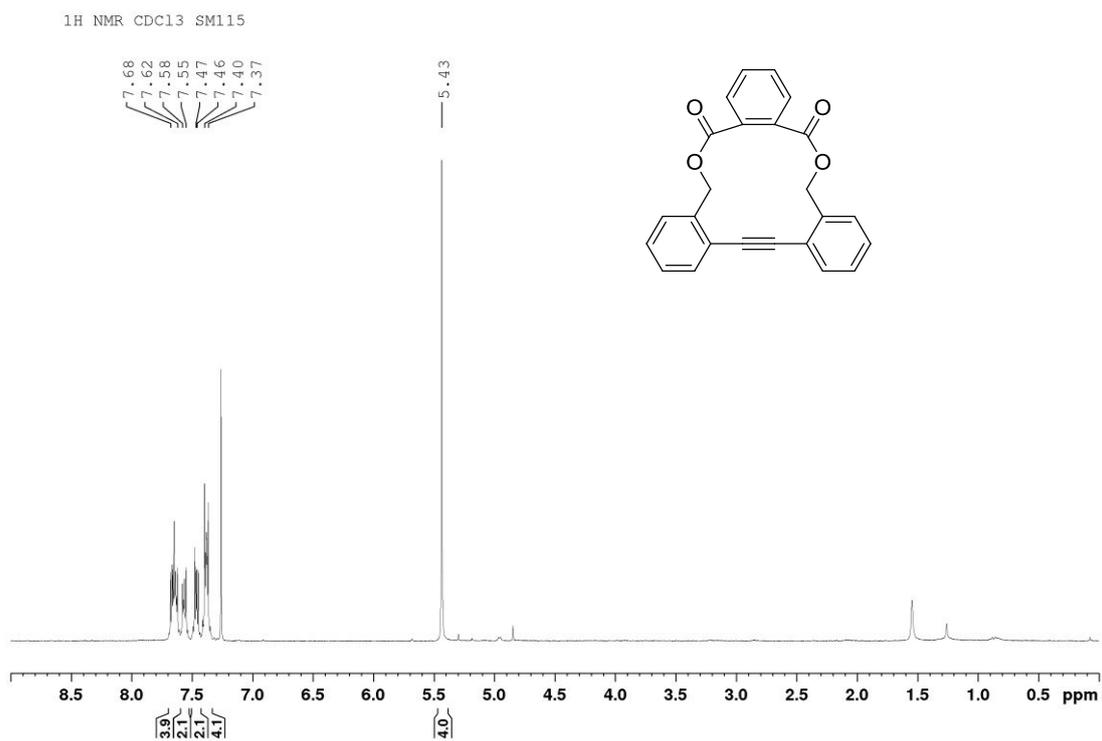


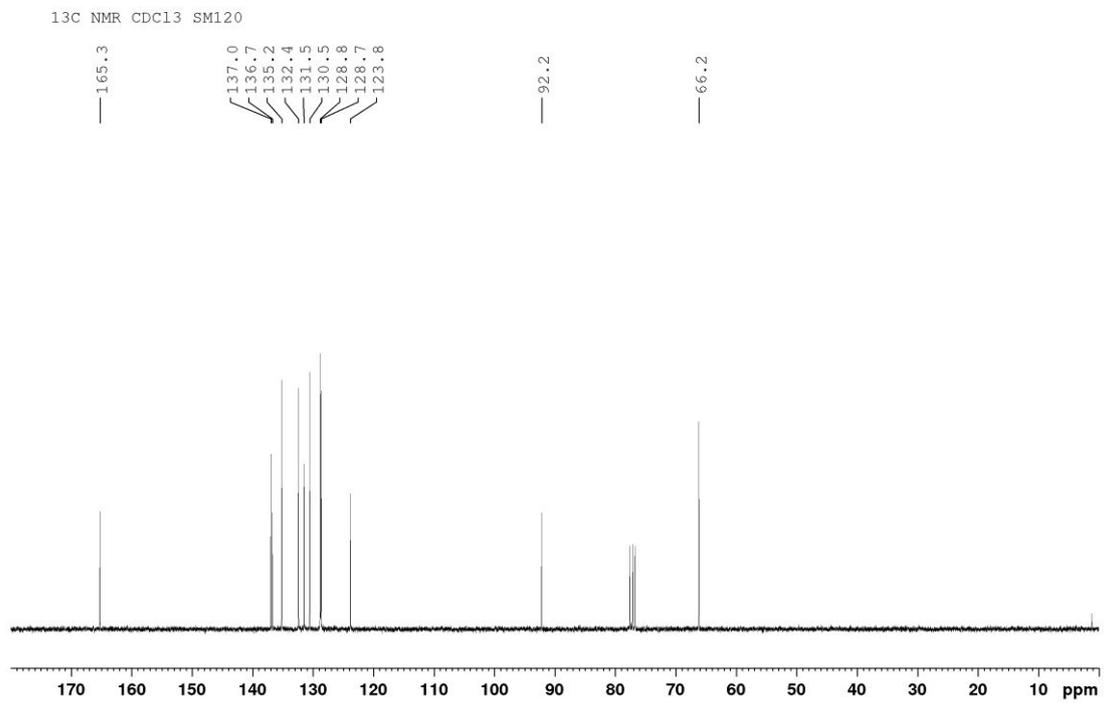
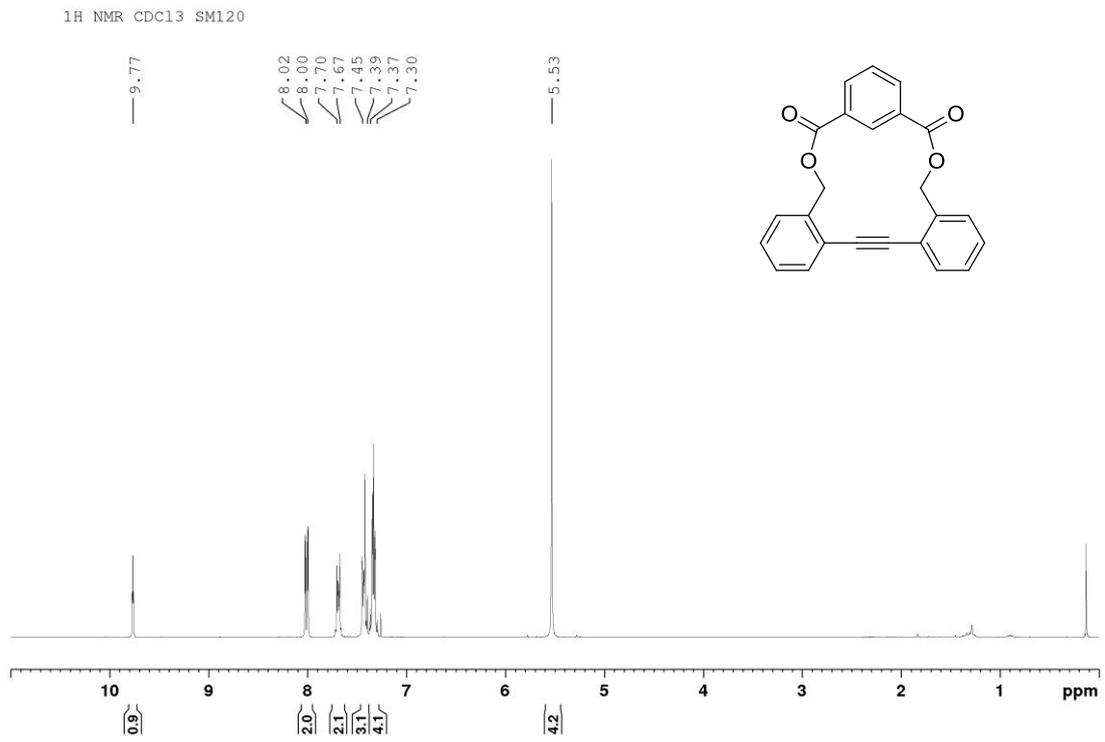


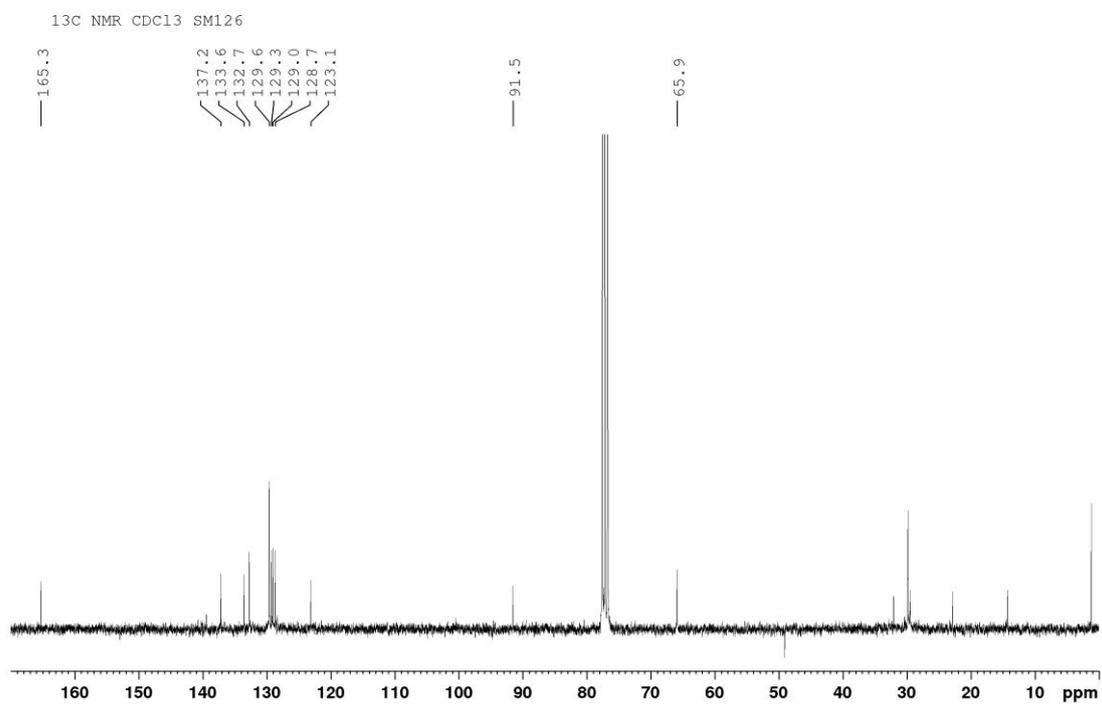
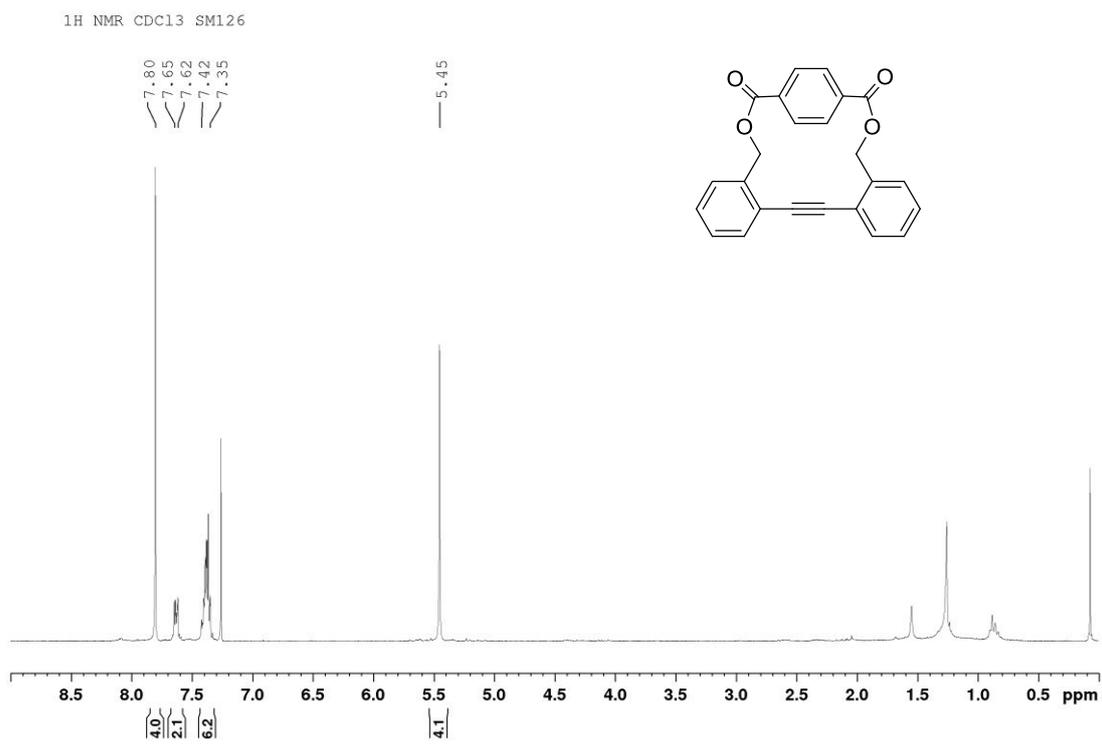




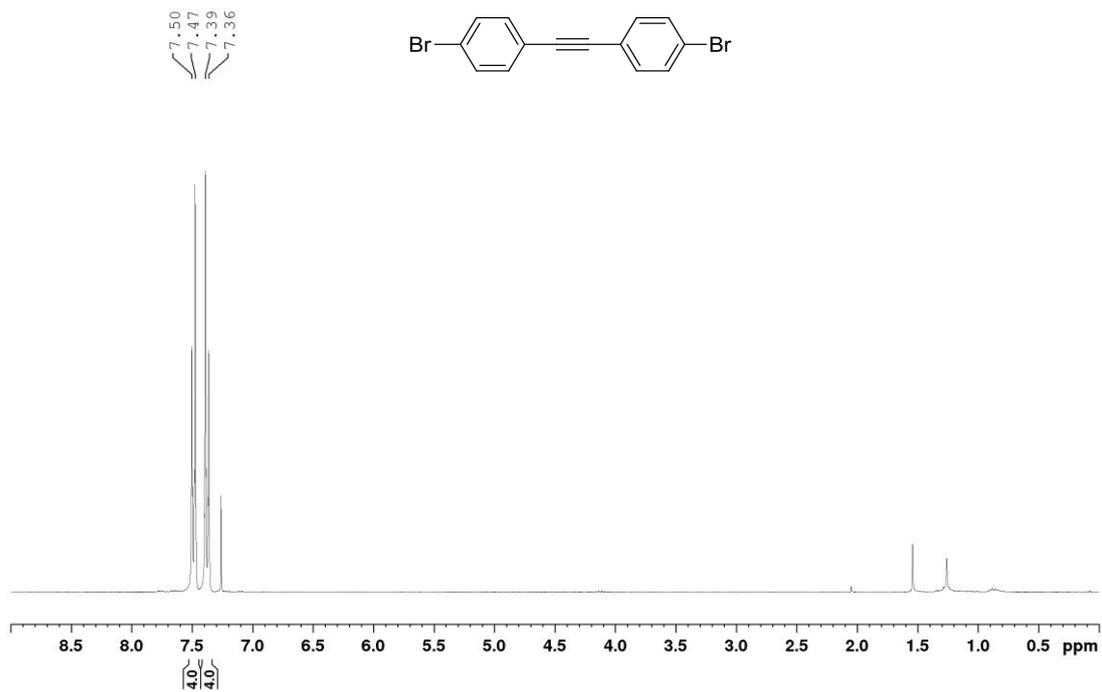




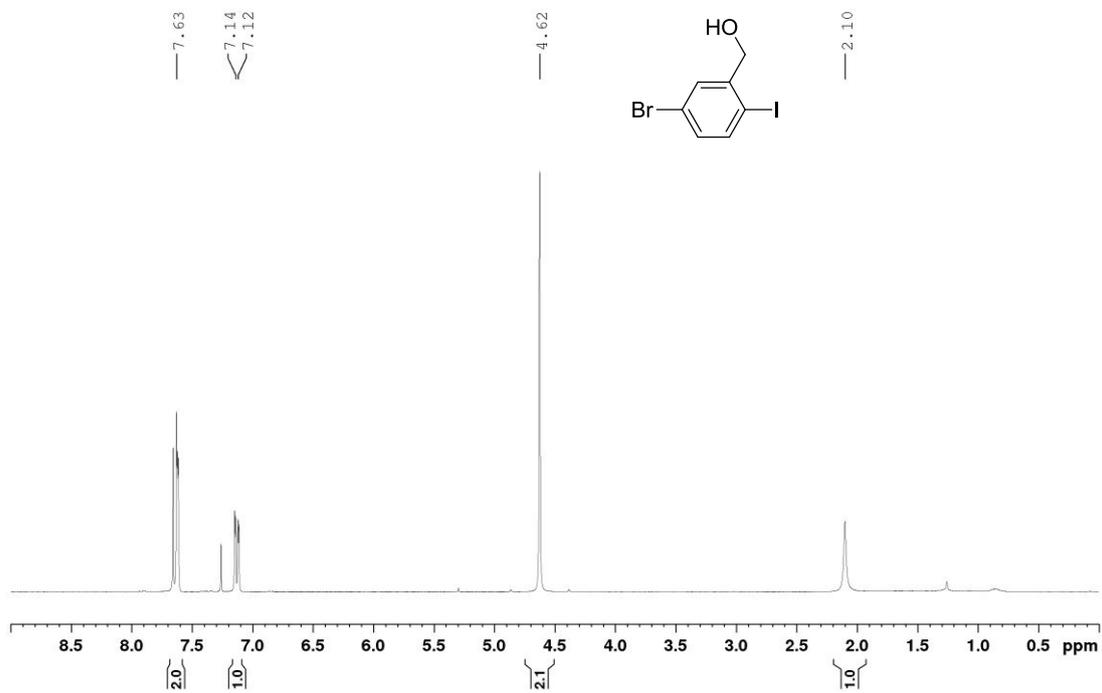


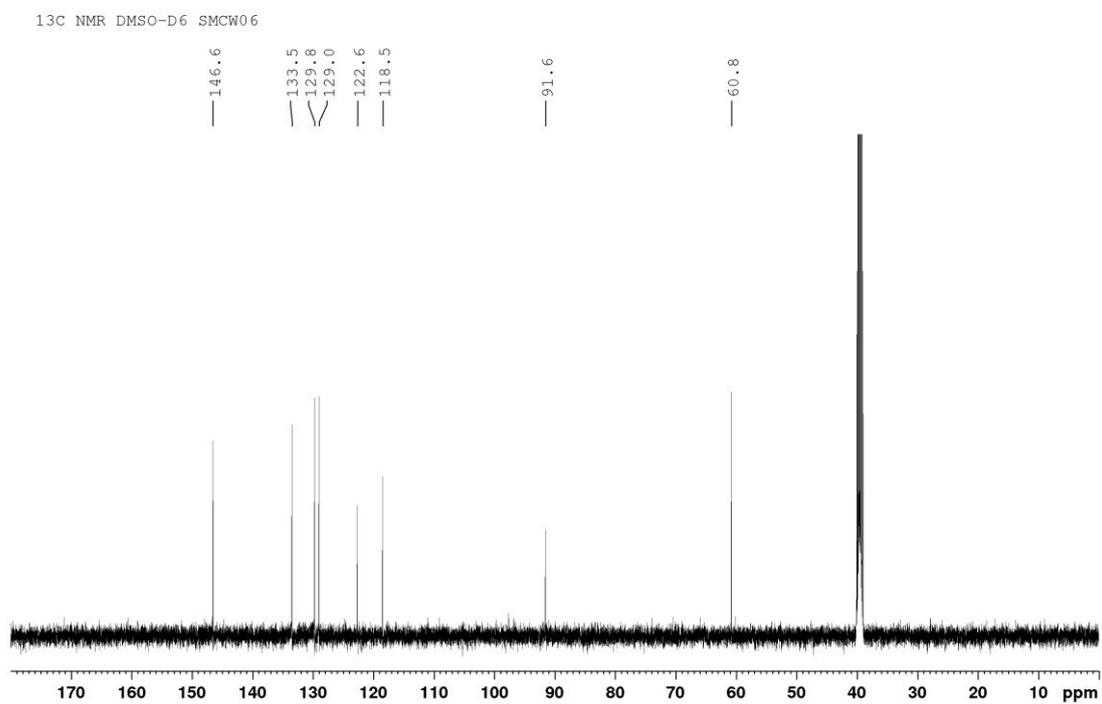
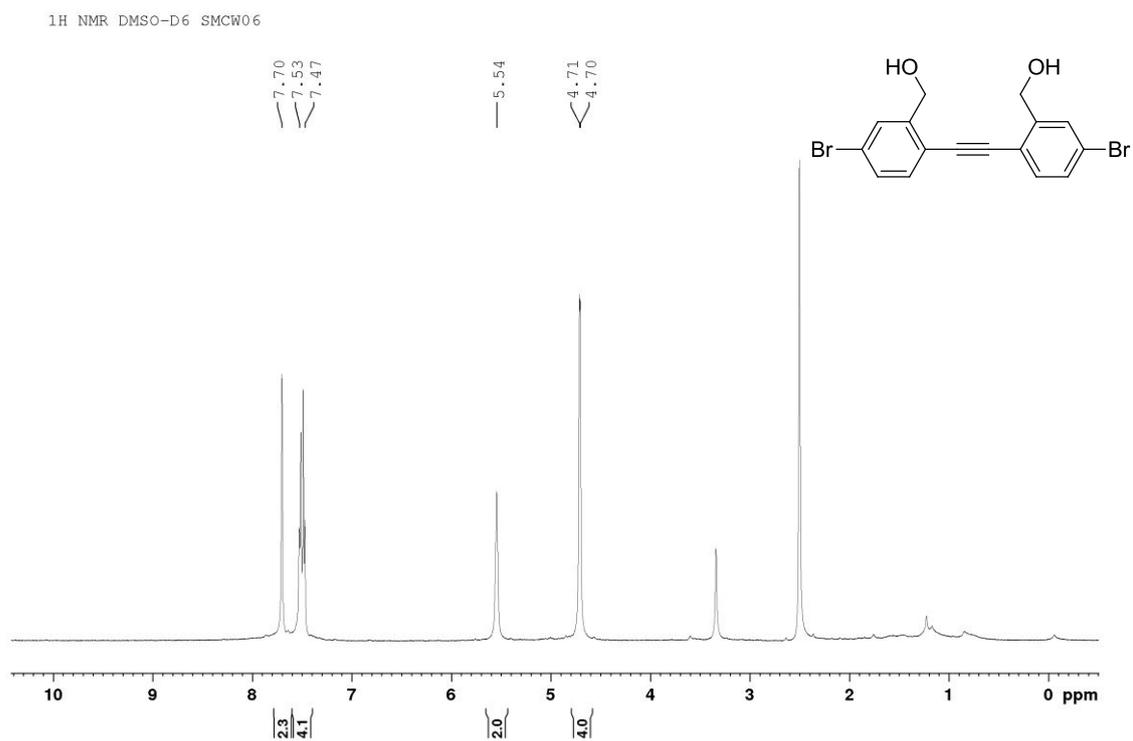


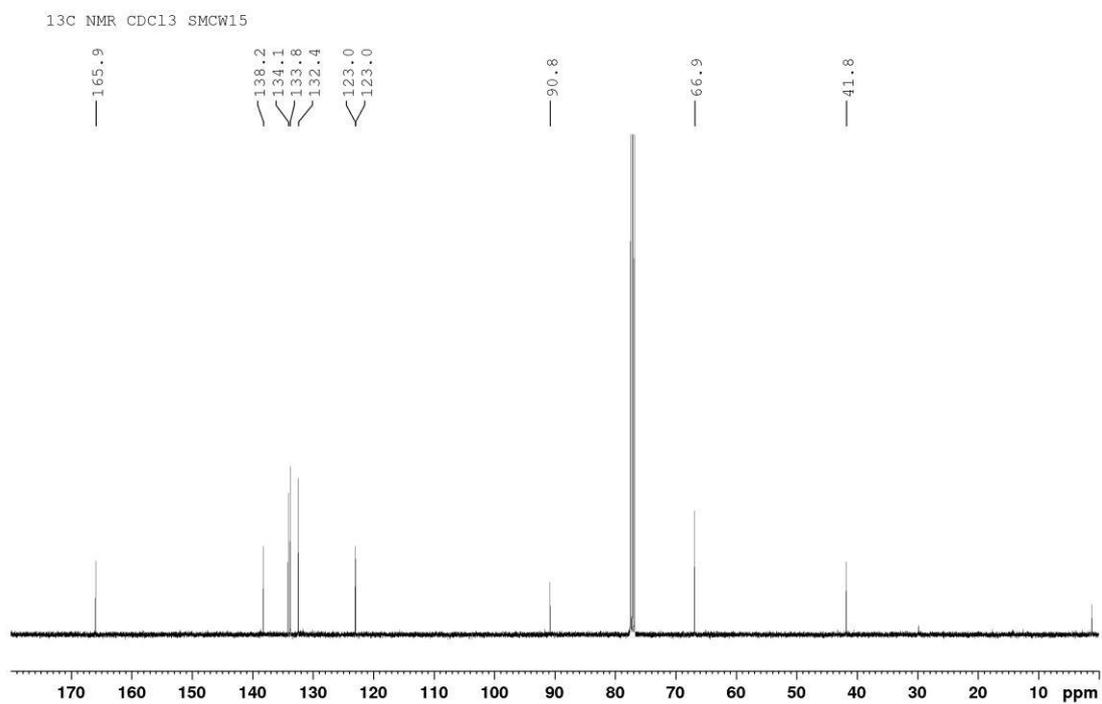
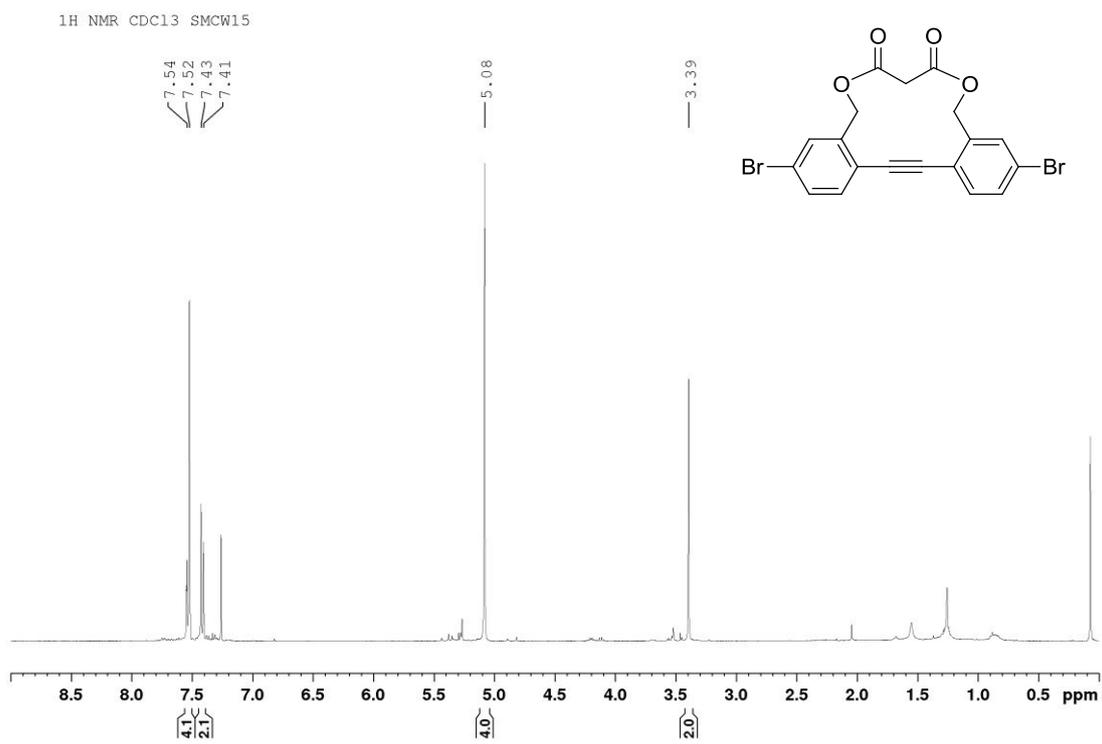
1H NMR CDC13 SM342F1

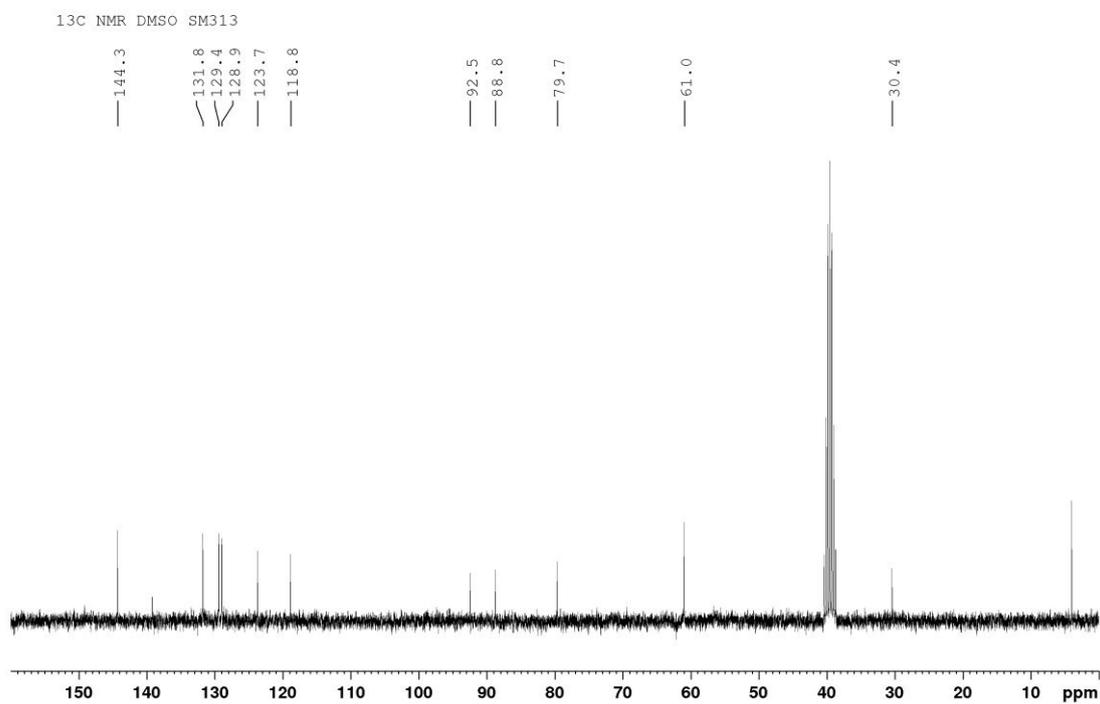
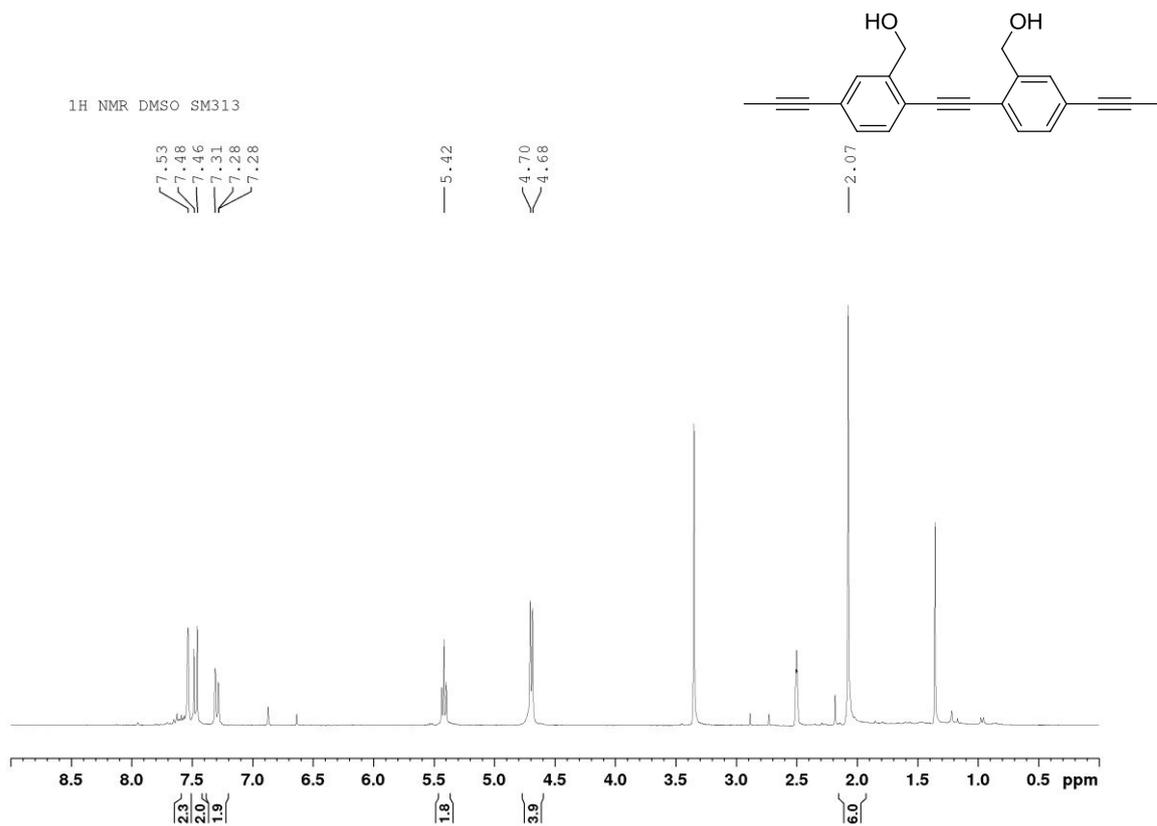


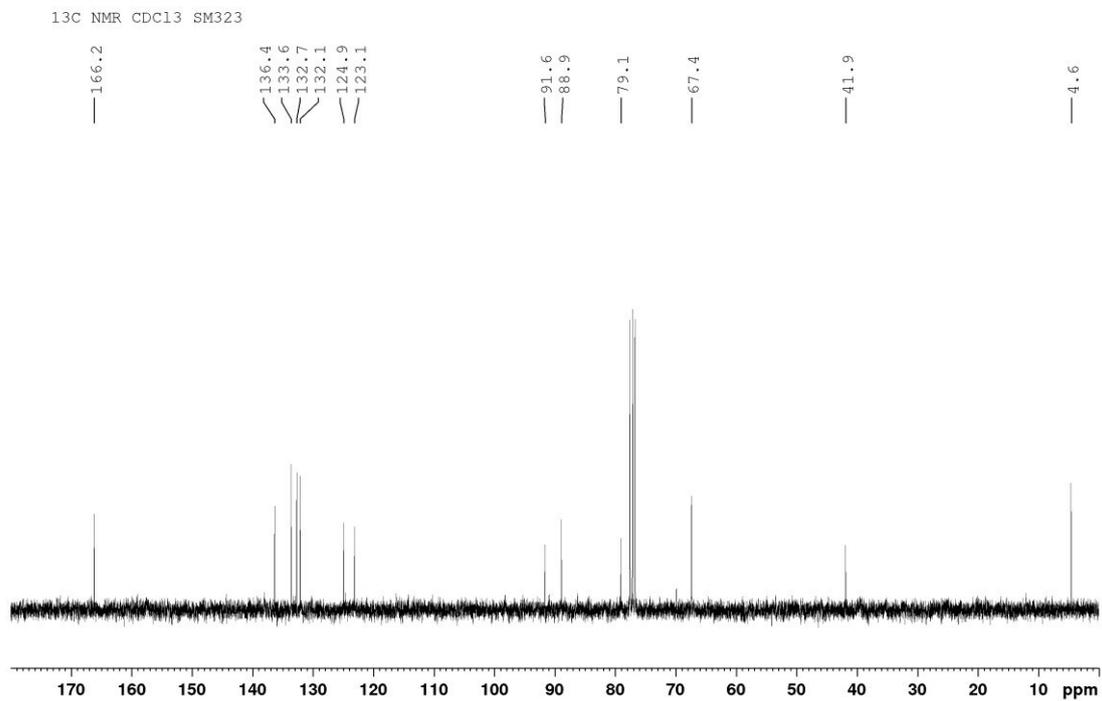
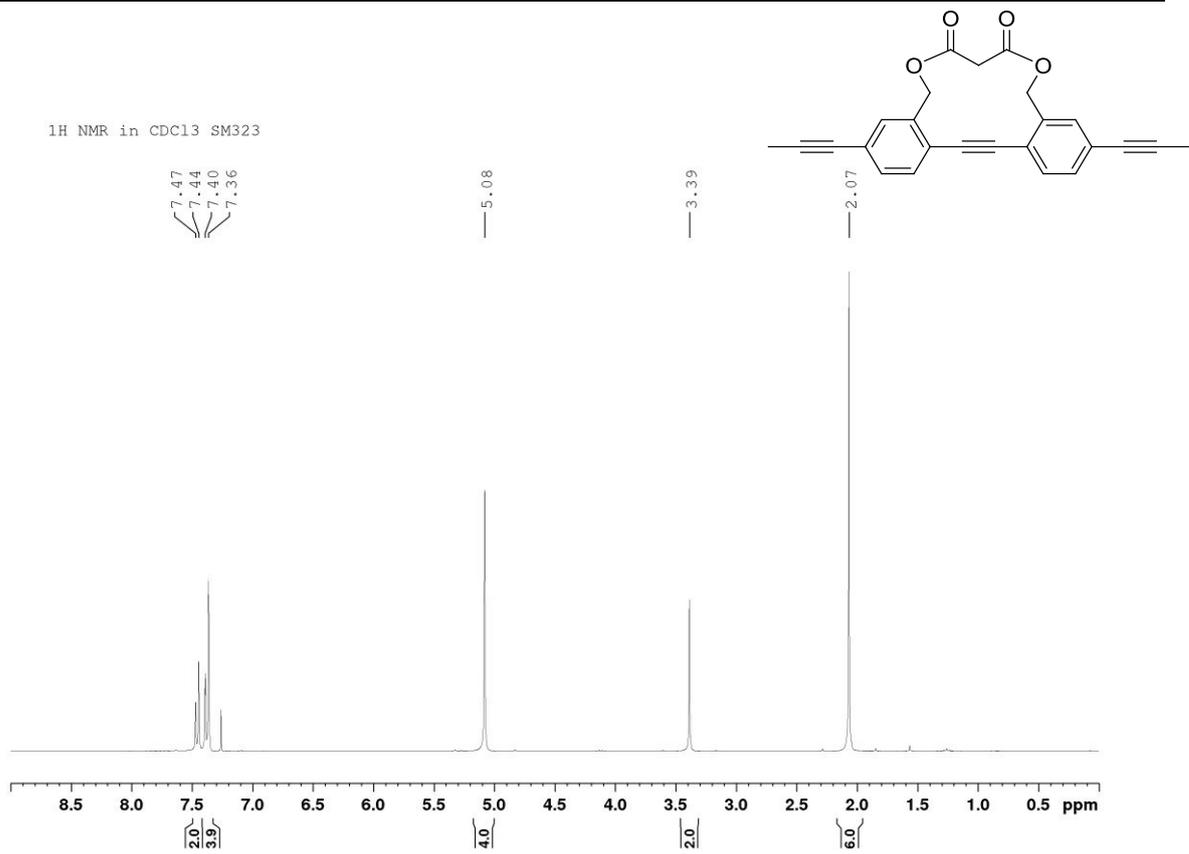
1H NMR CDC13 SM187

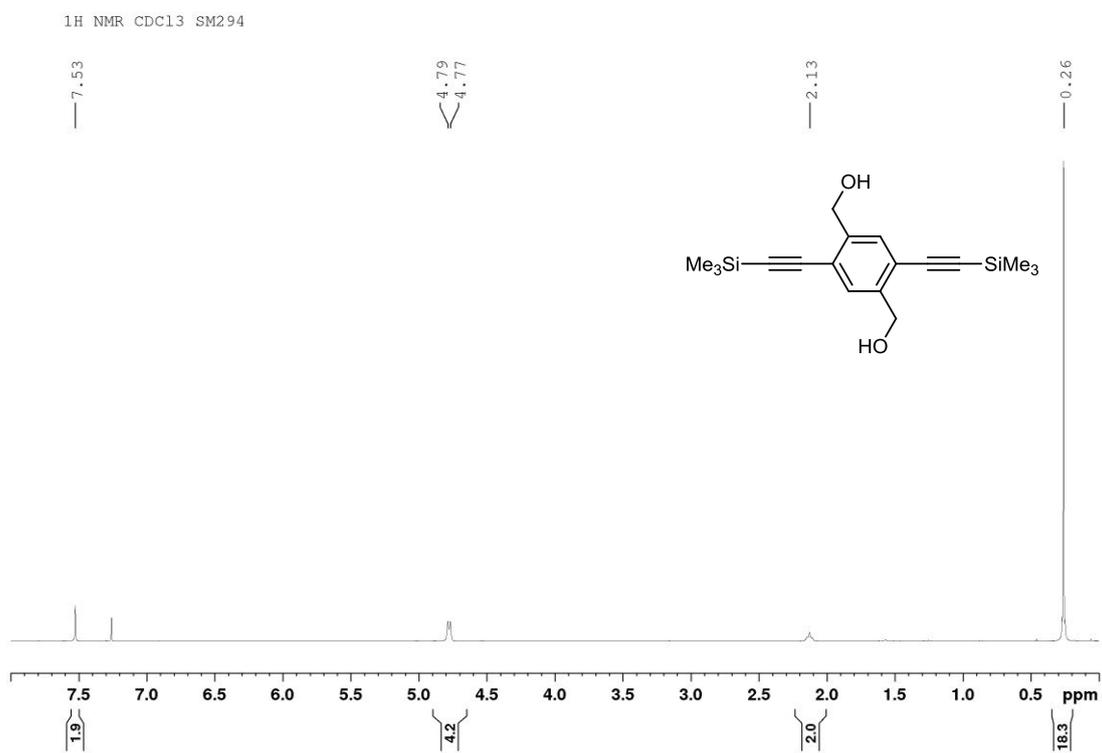
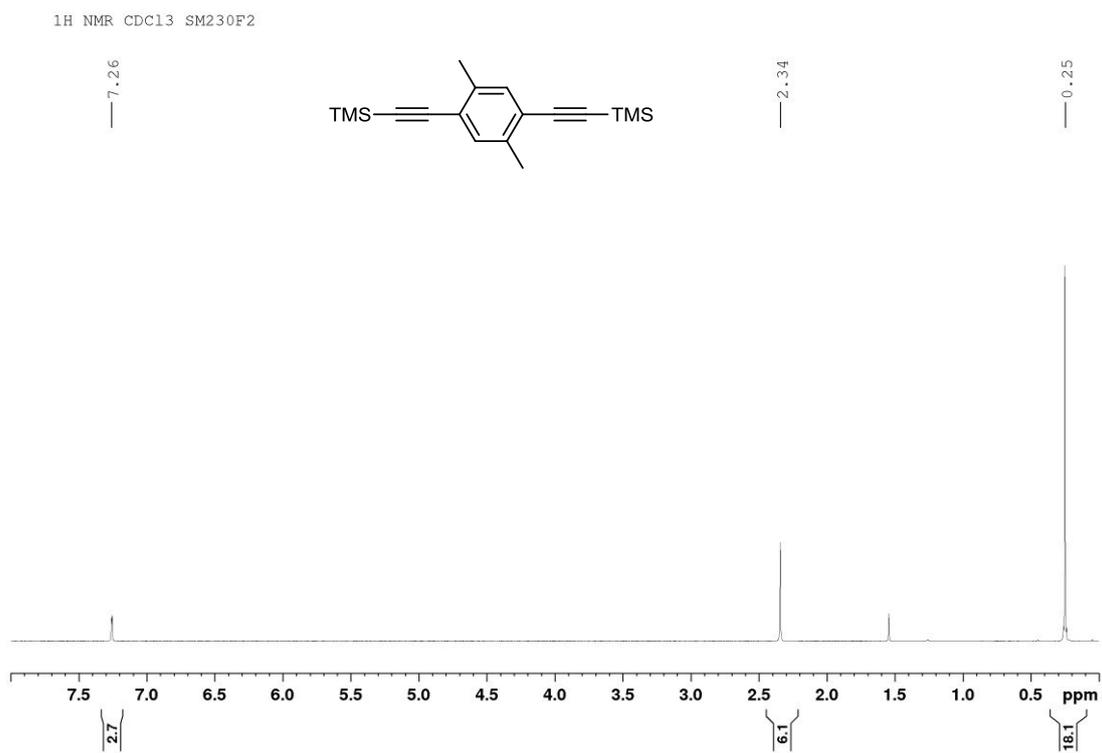


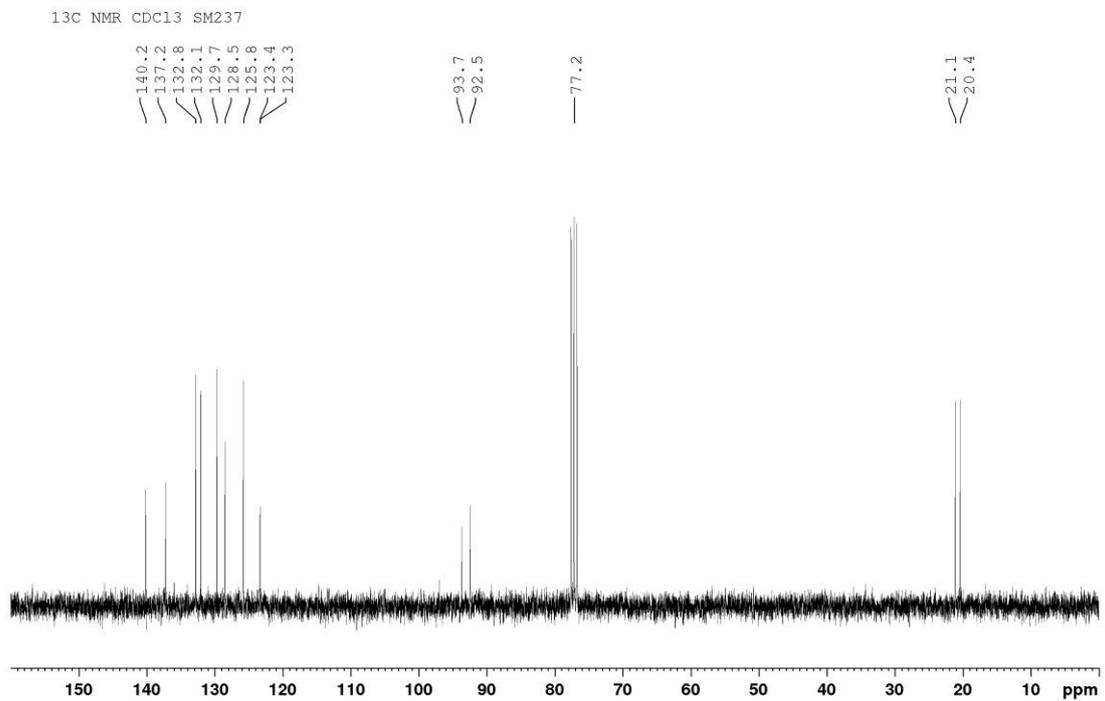
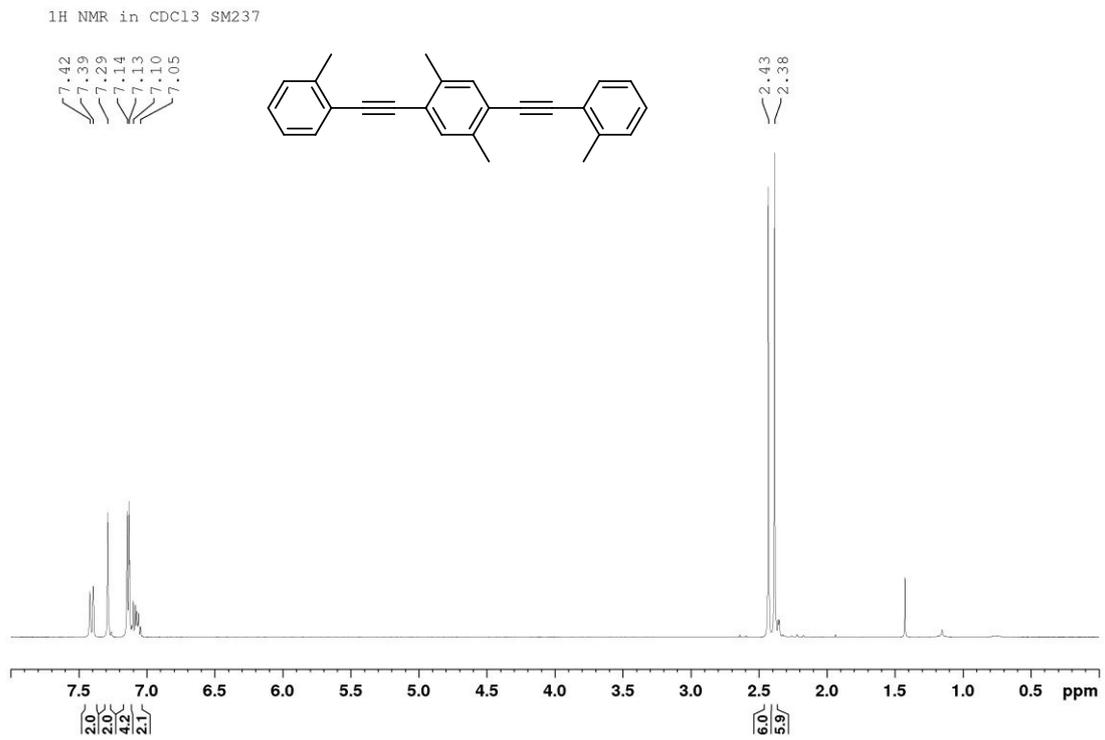


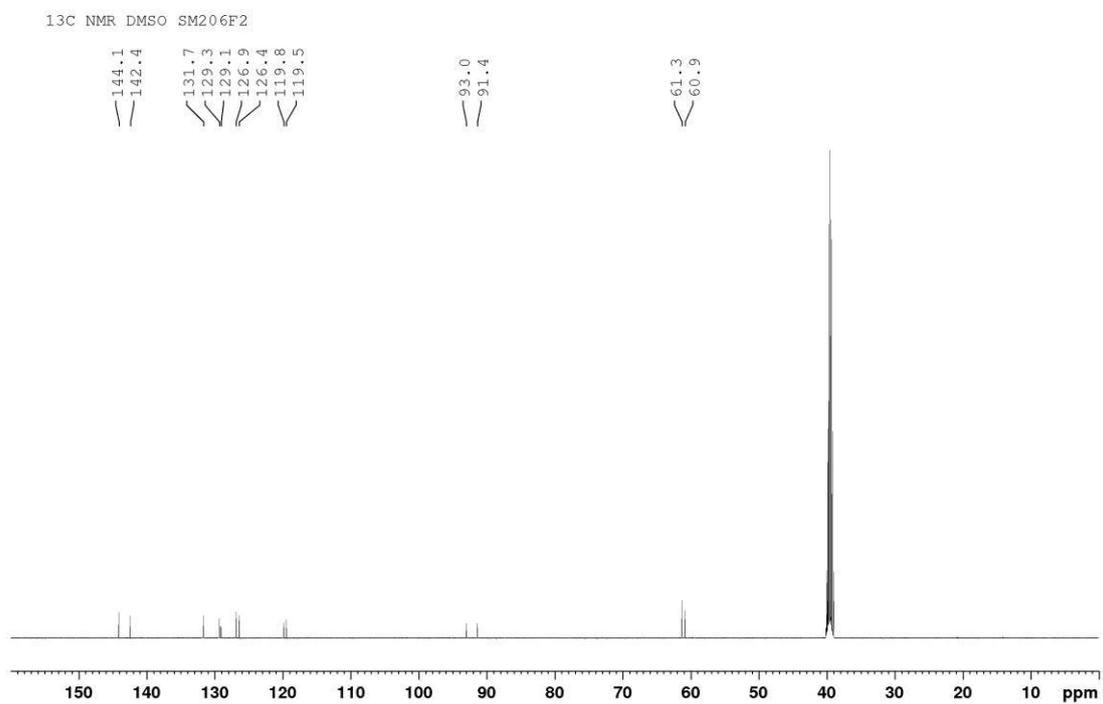
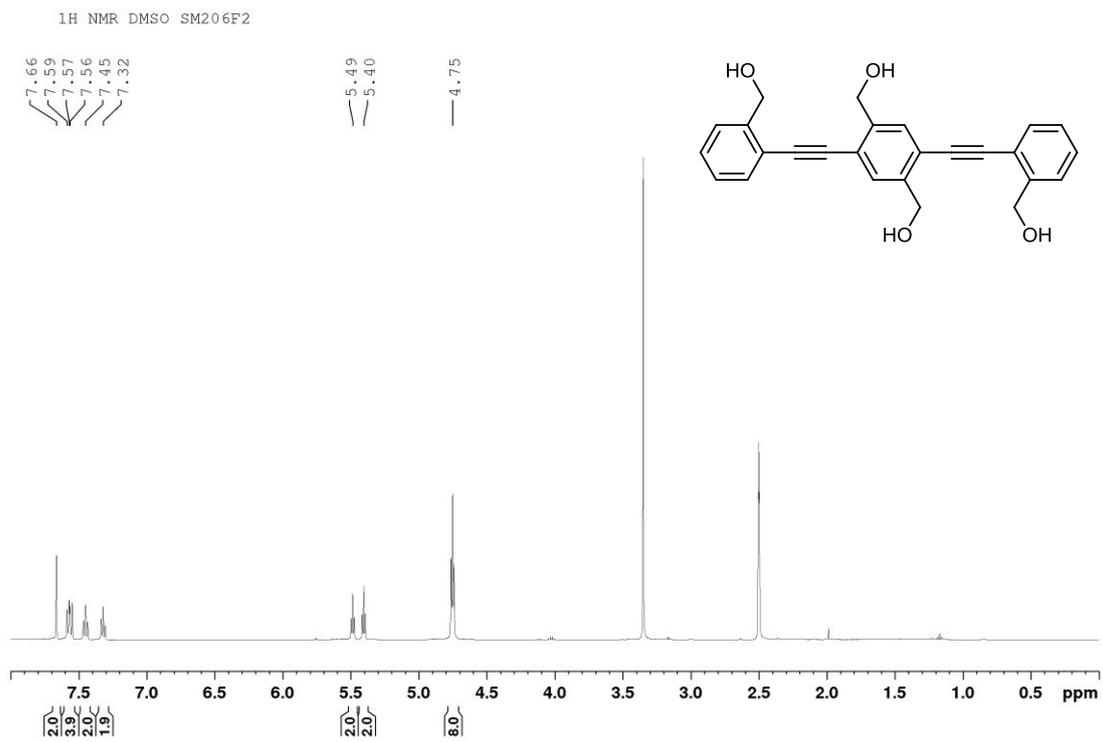


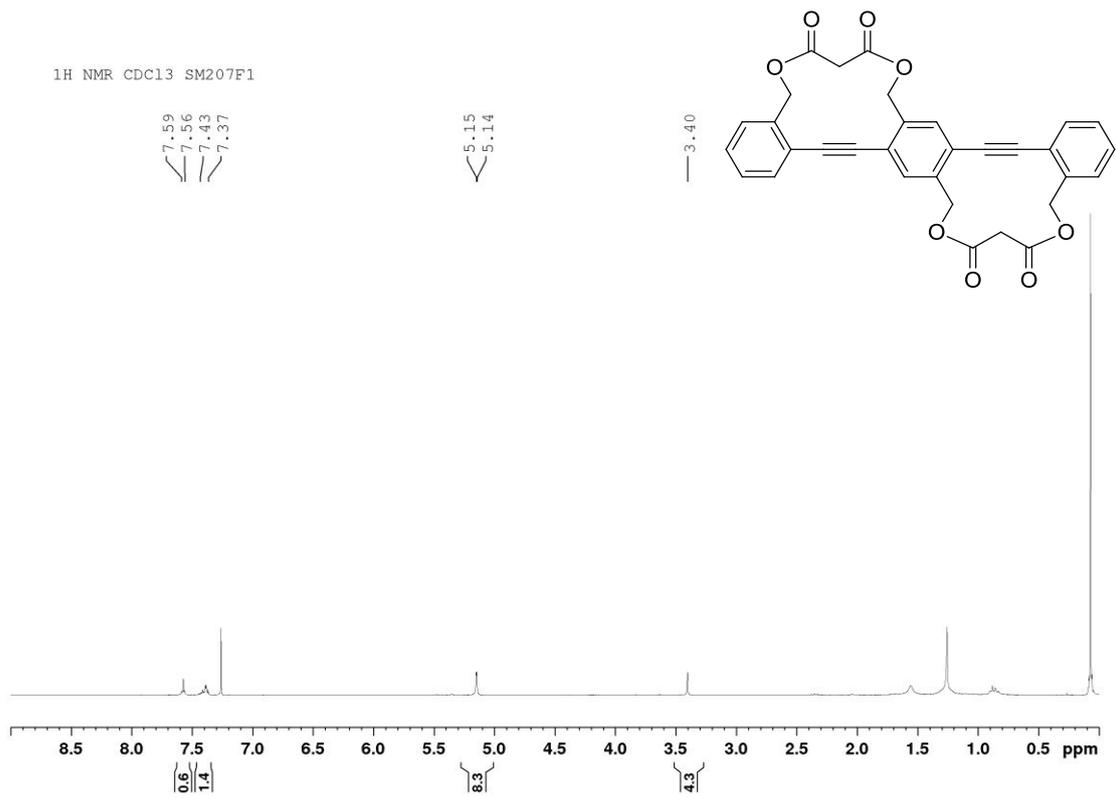


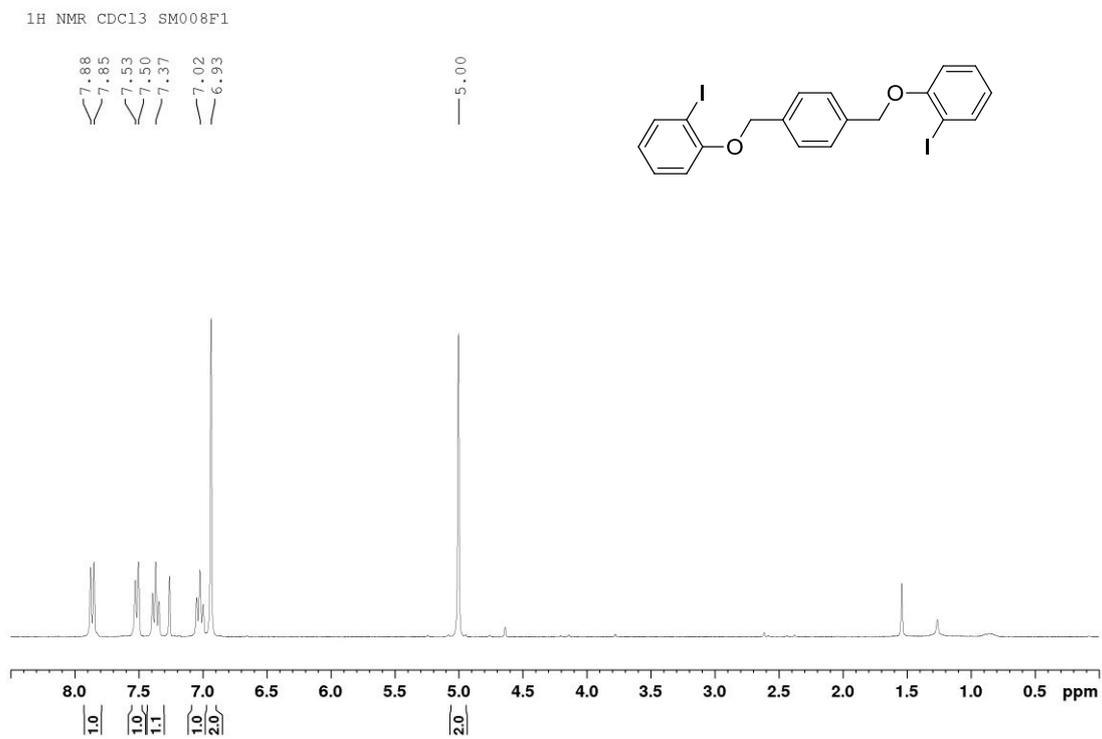
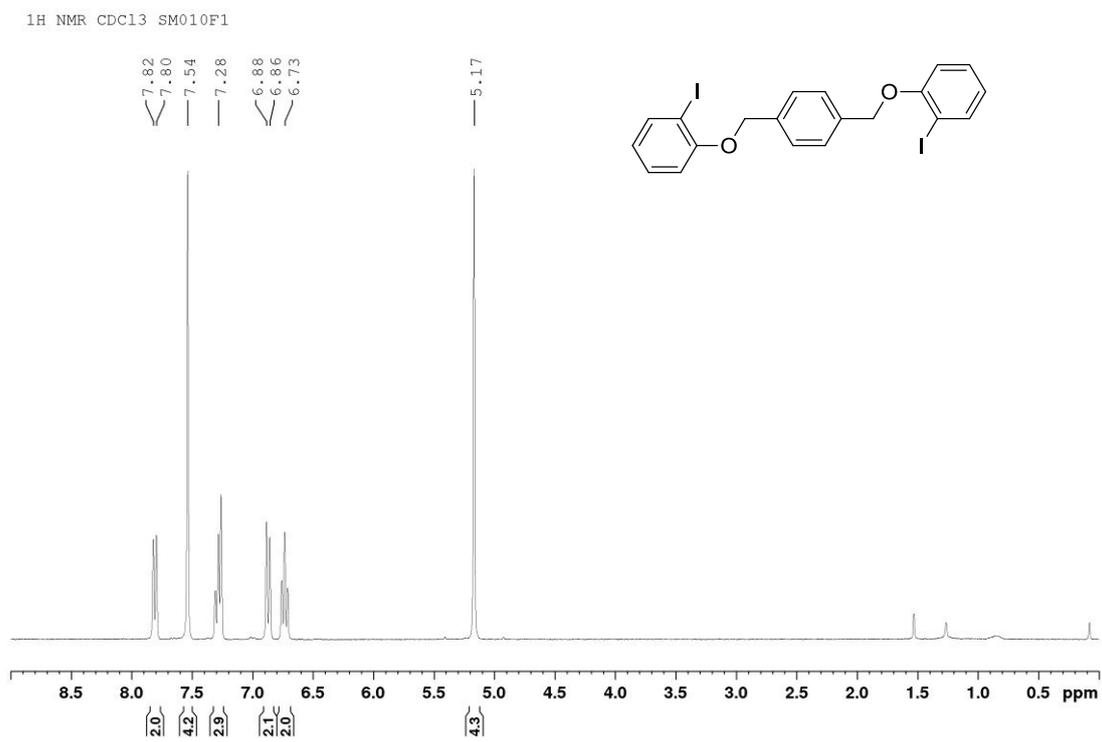


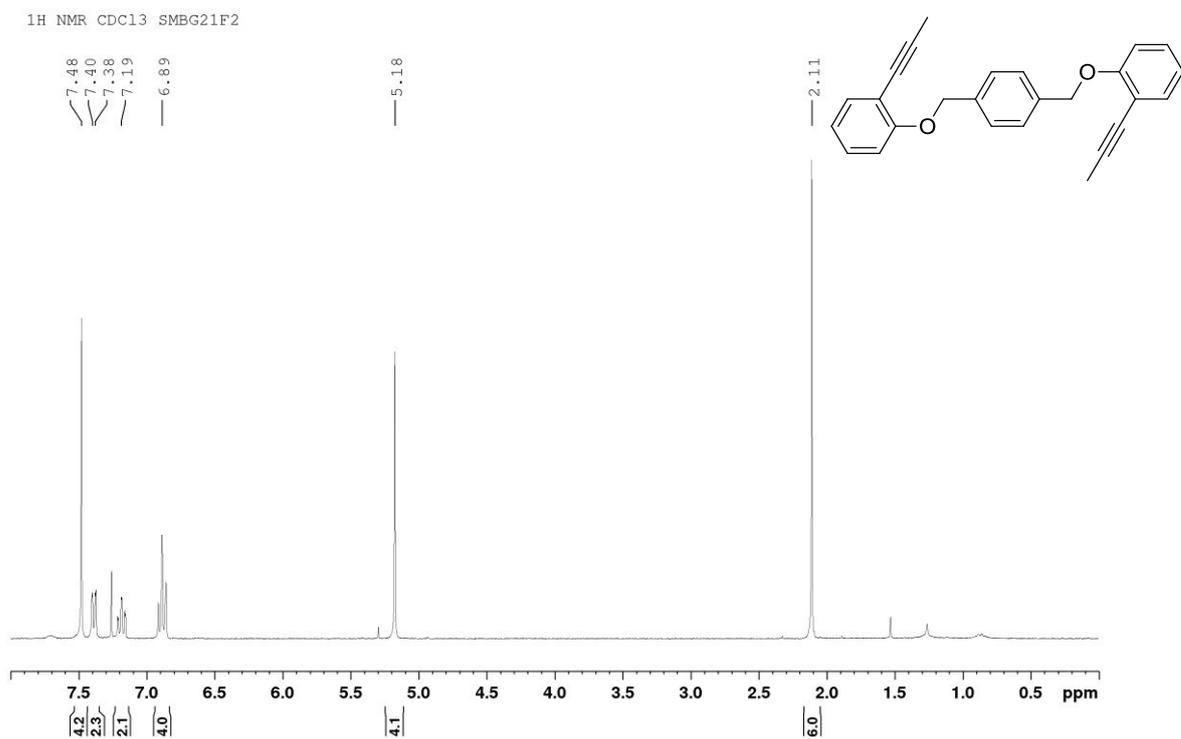


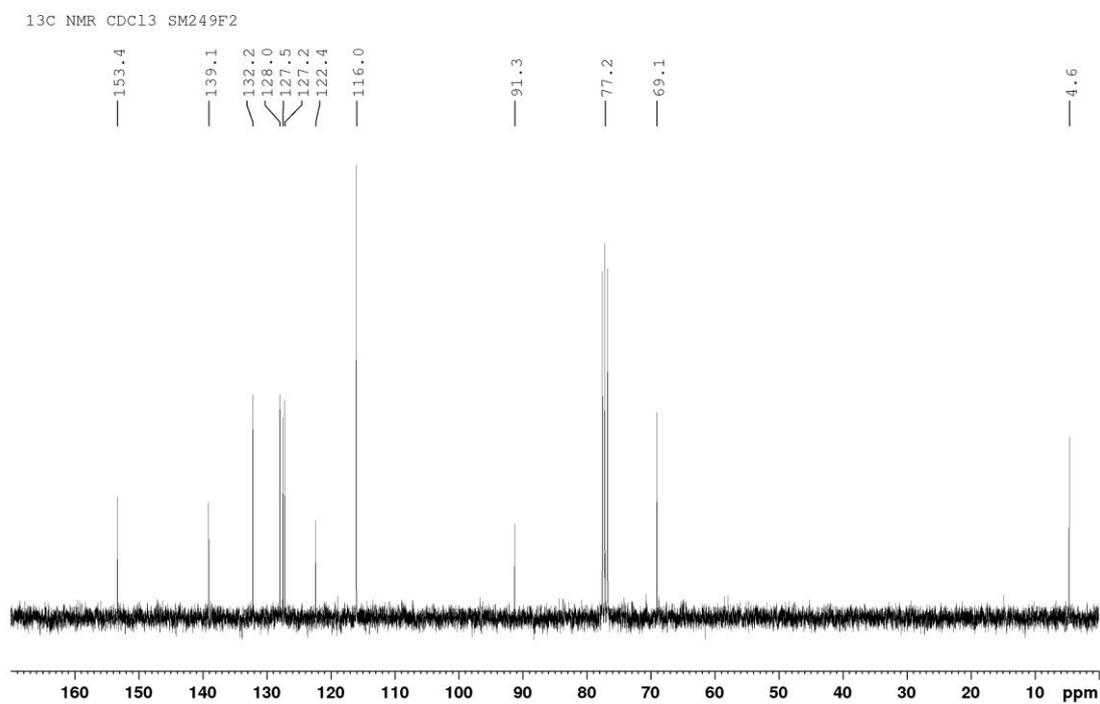
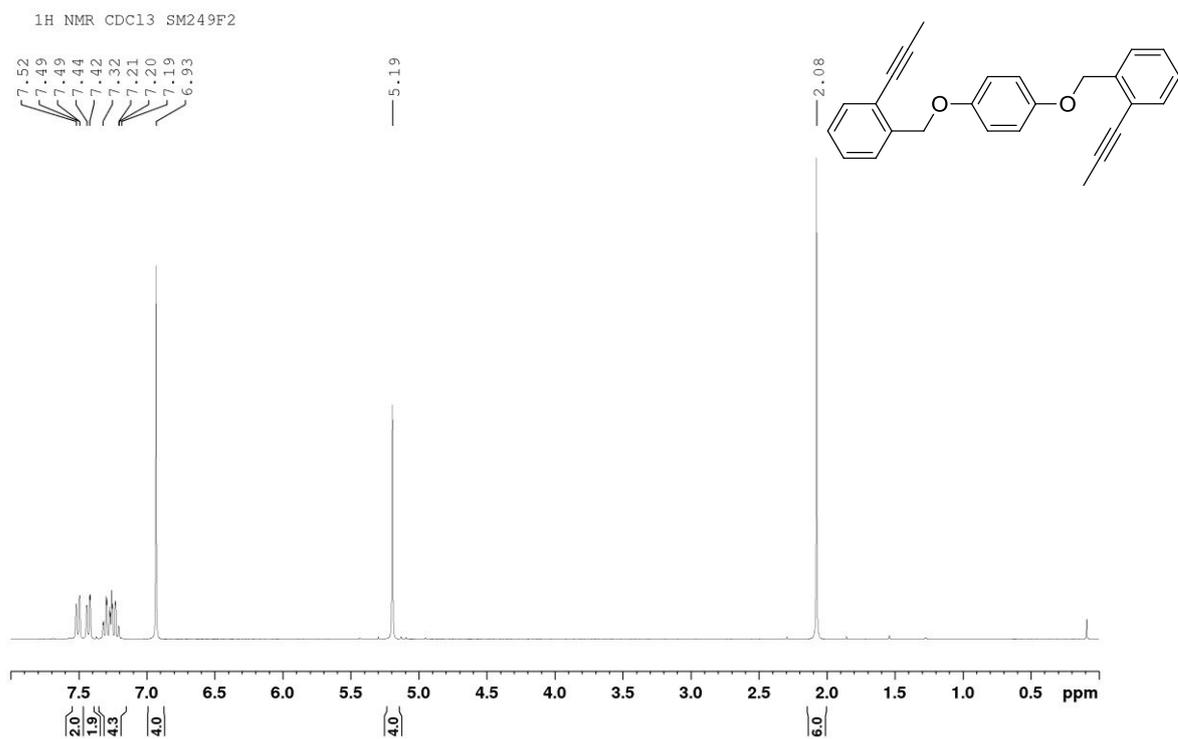


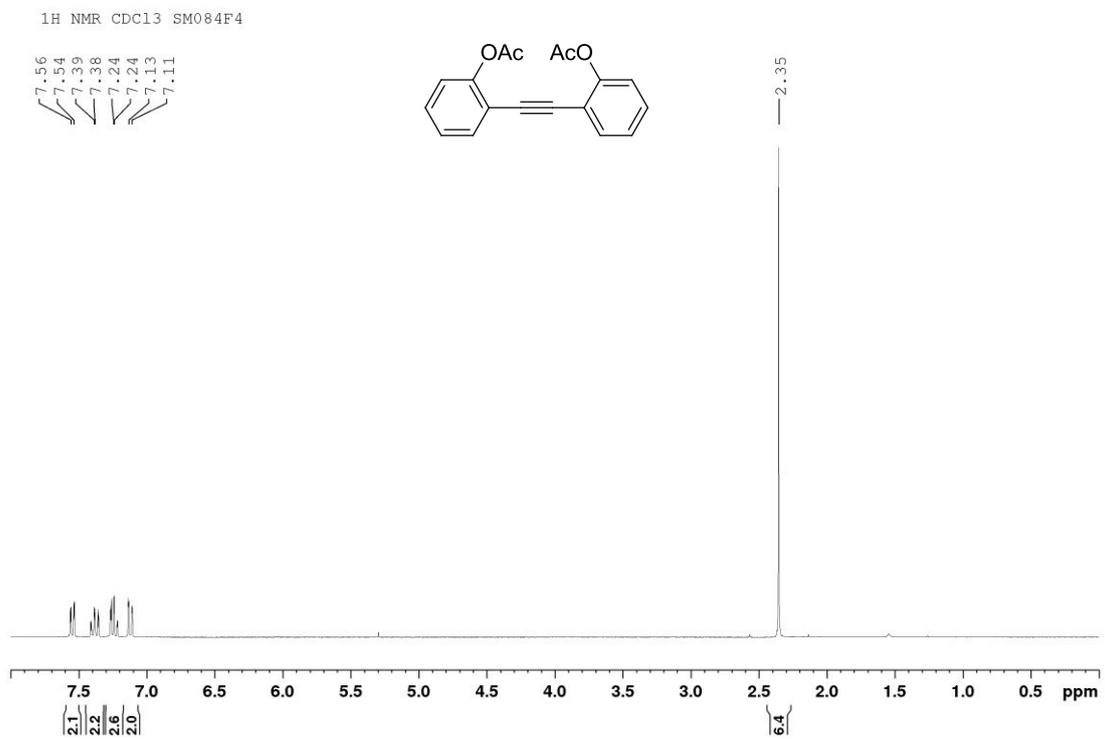
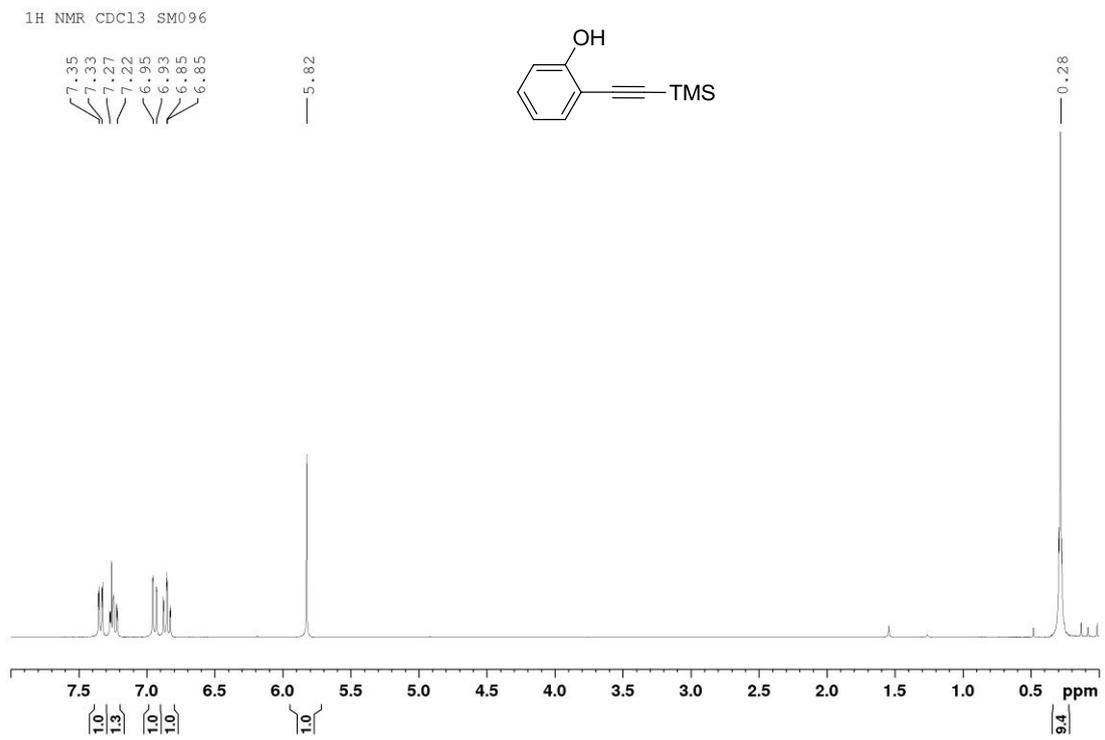


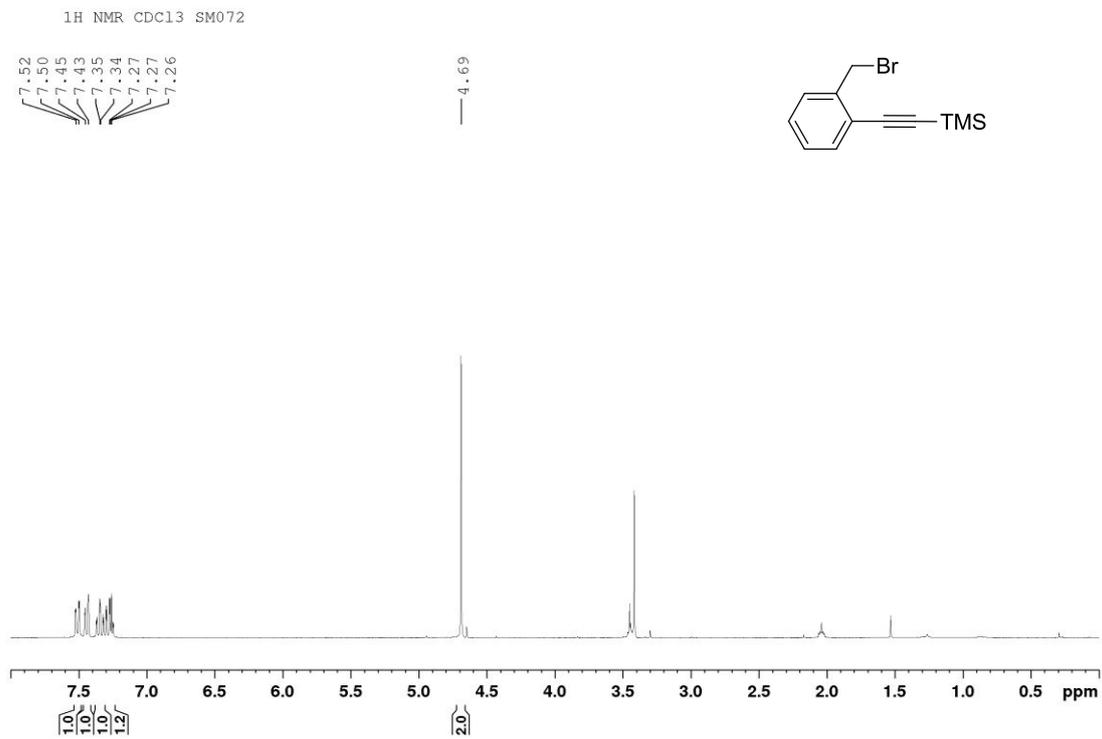
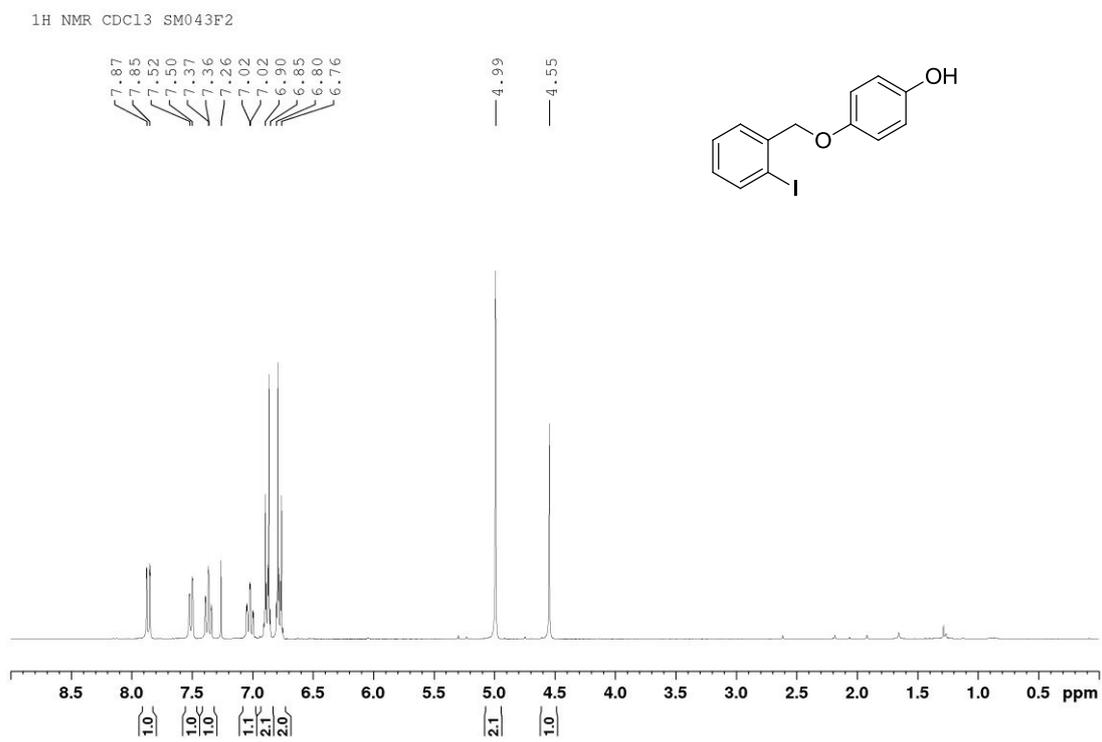


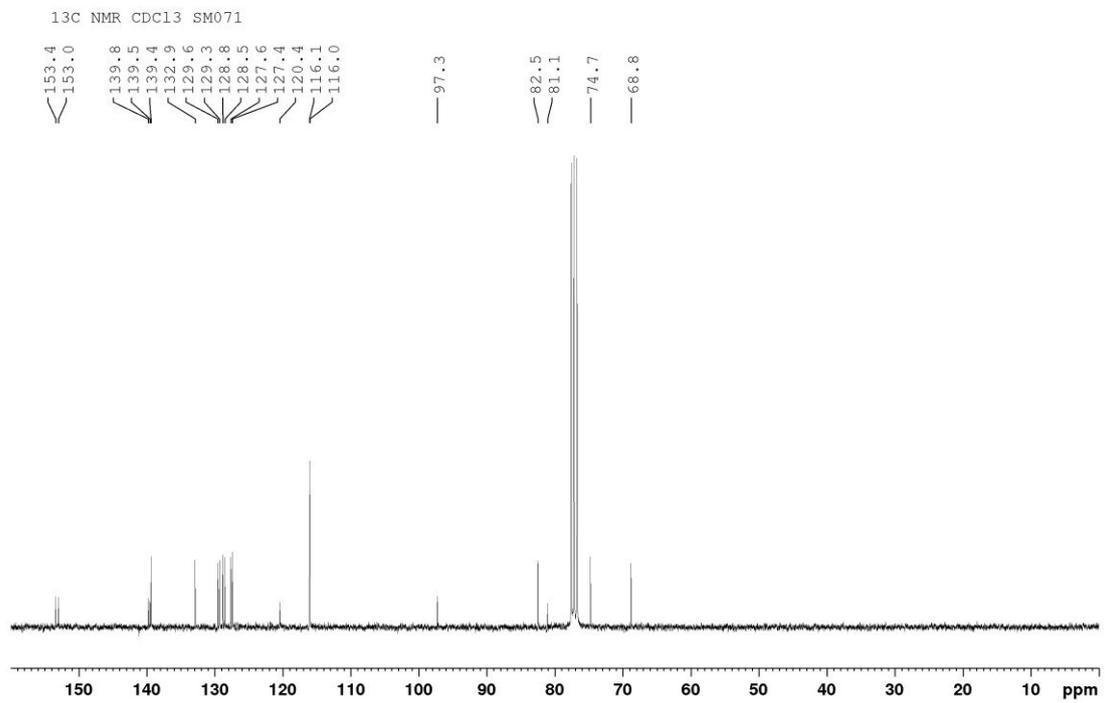
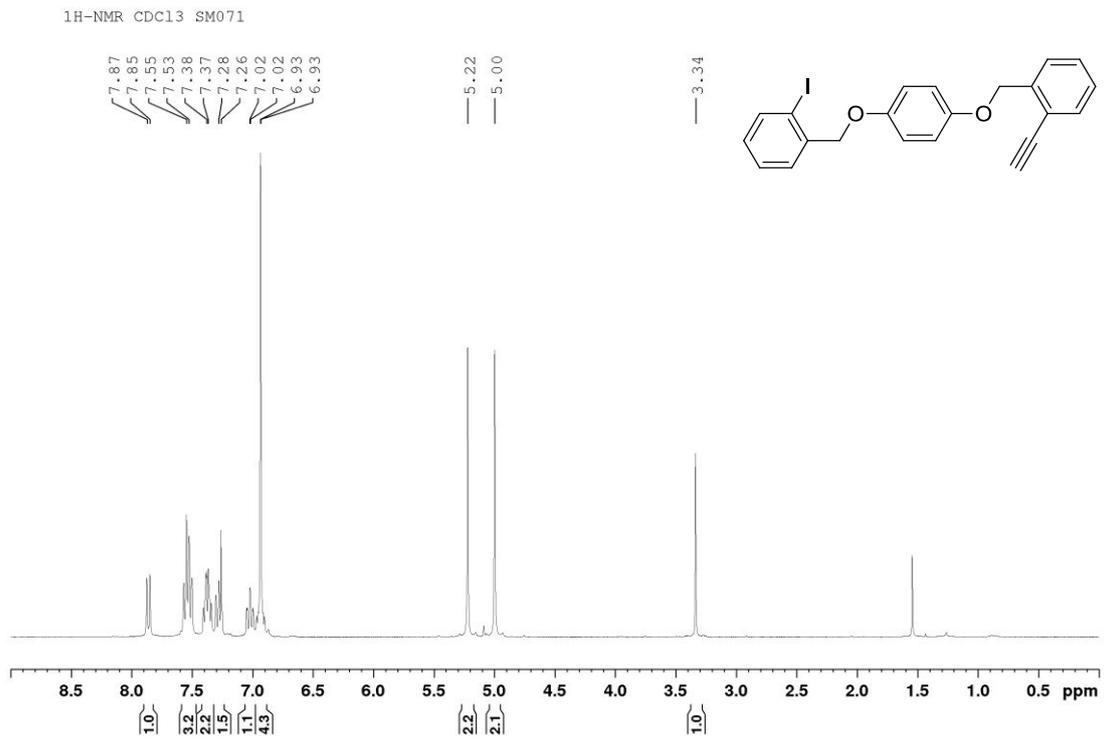


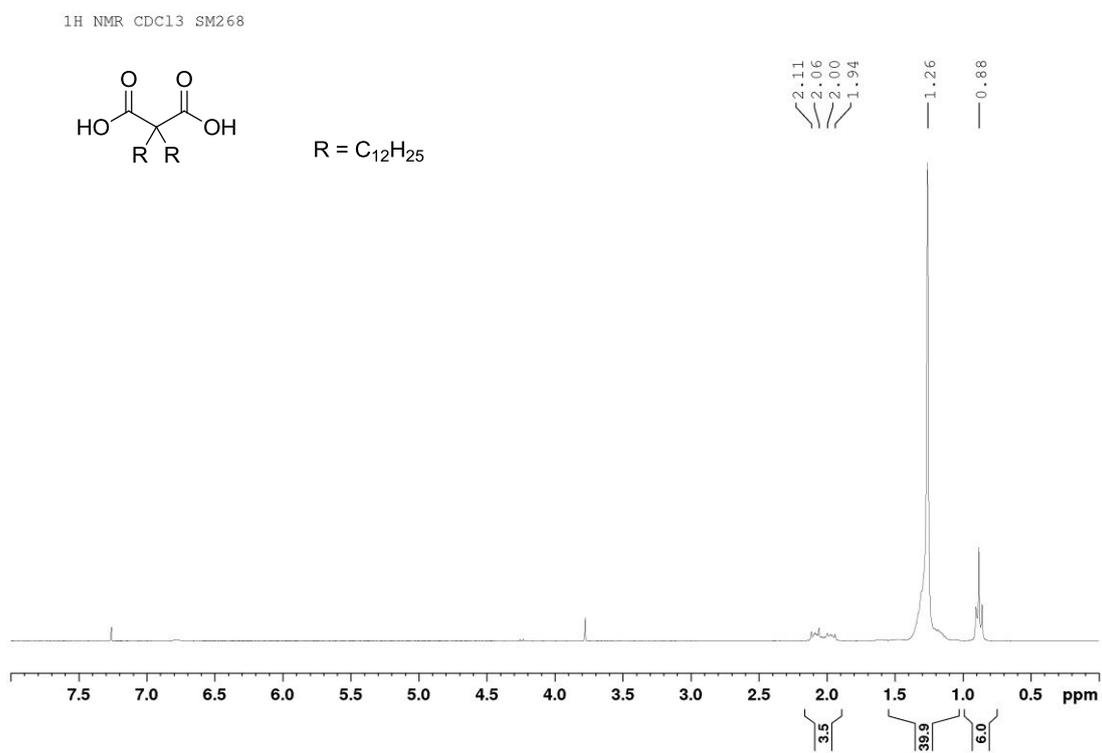
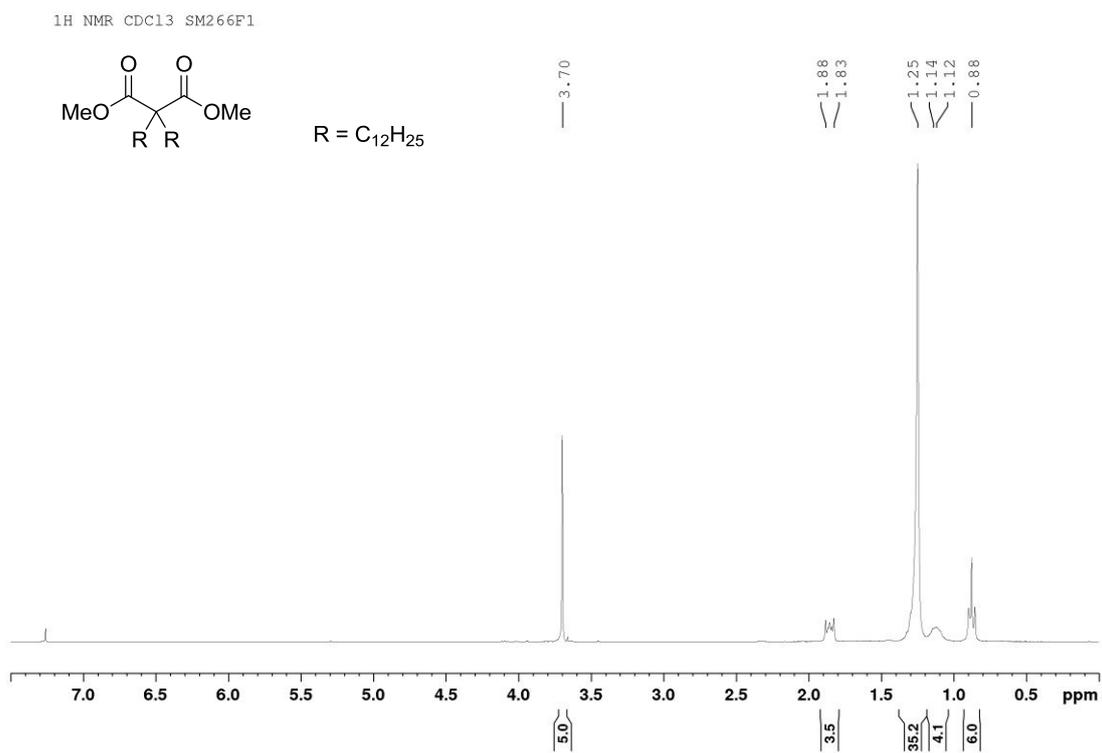


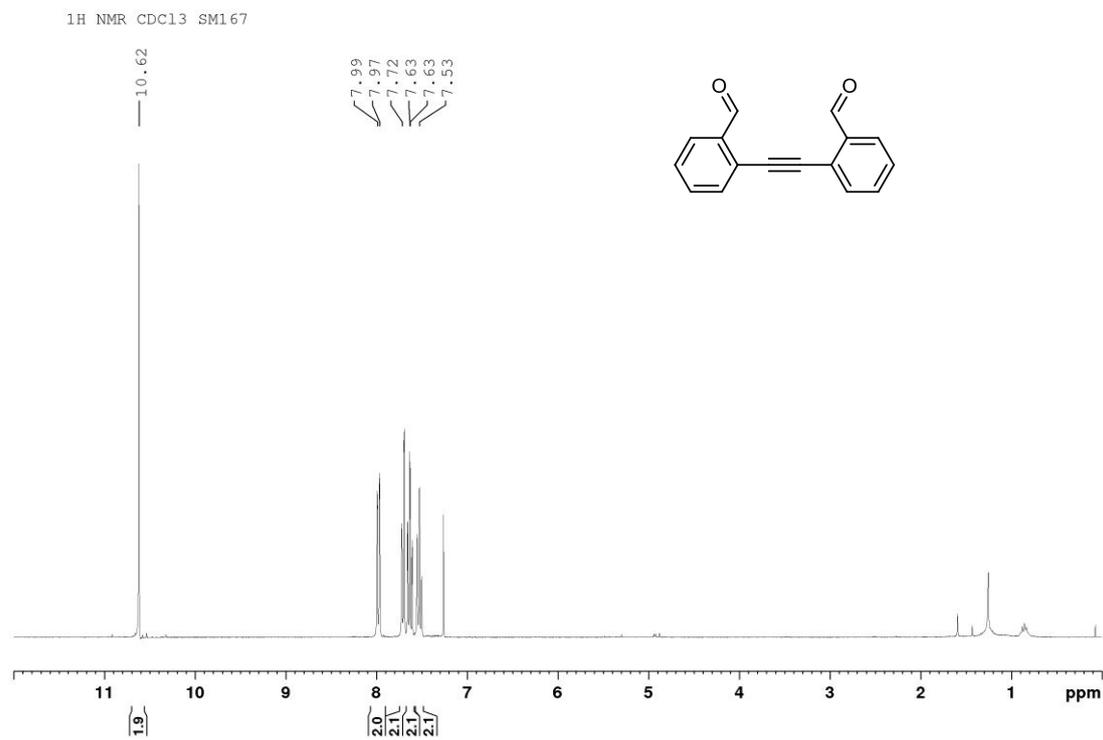
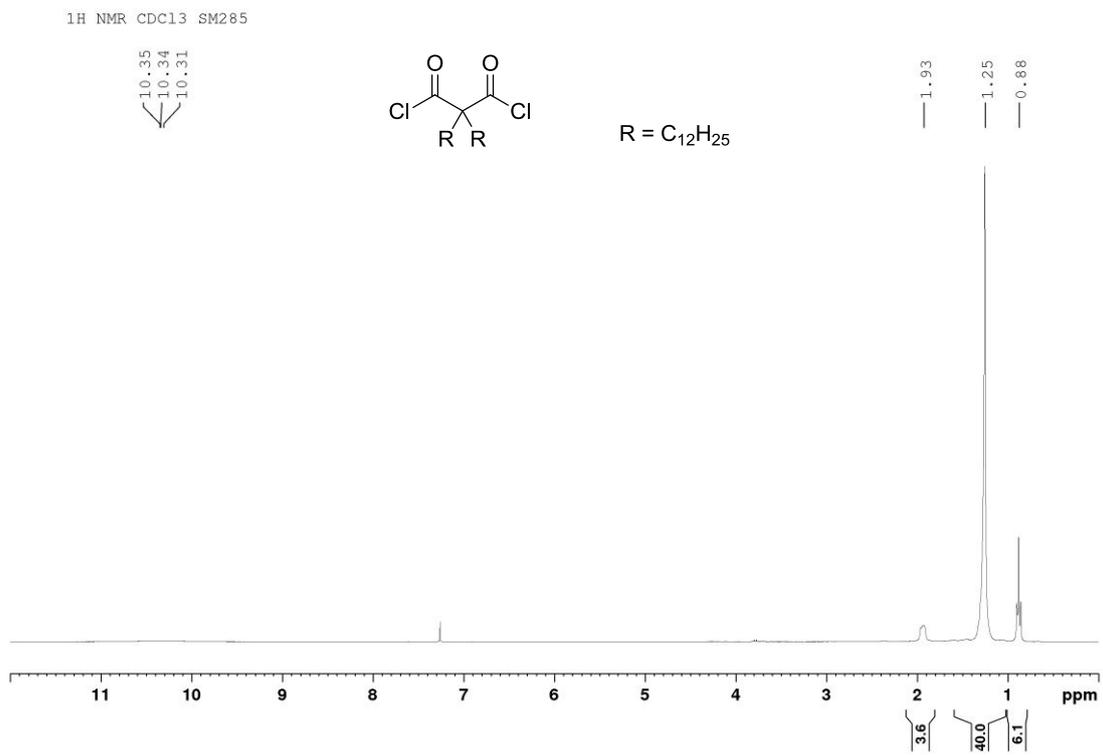


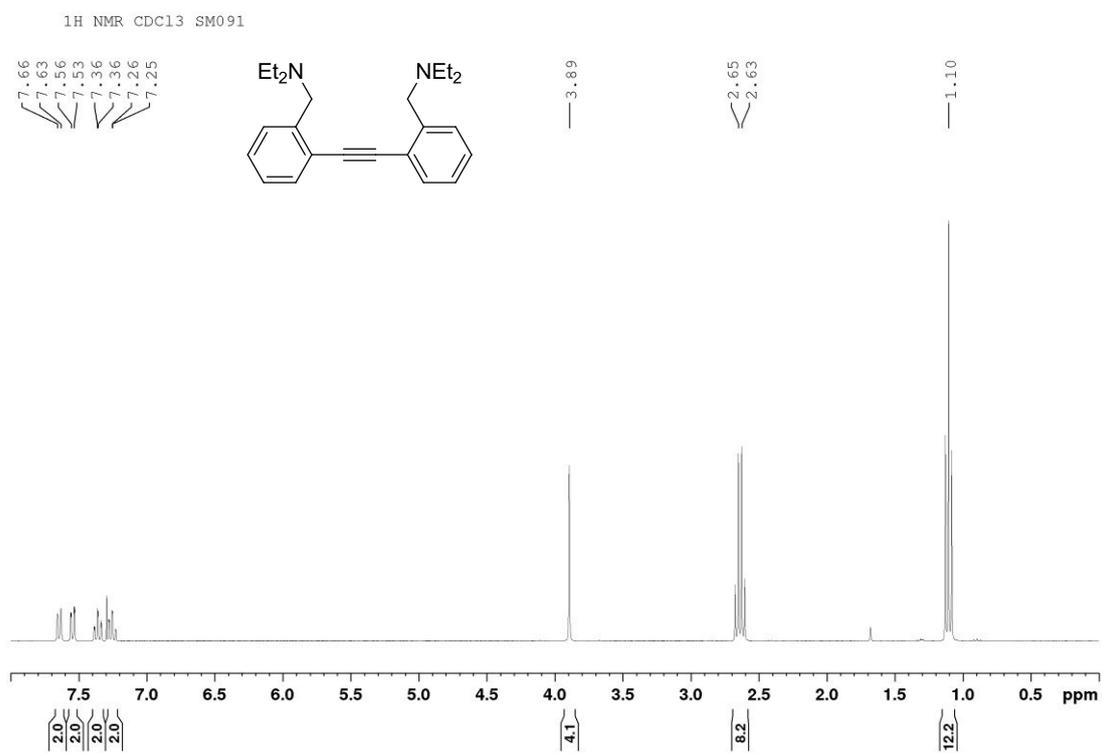
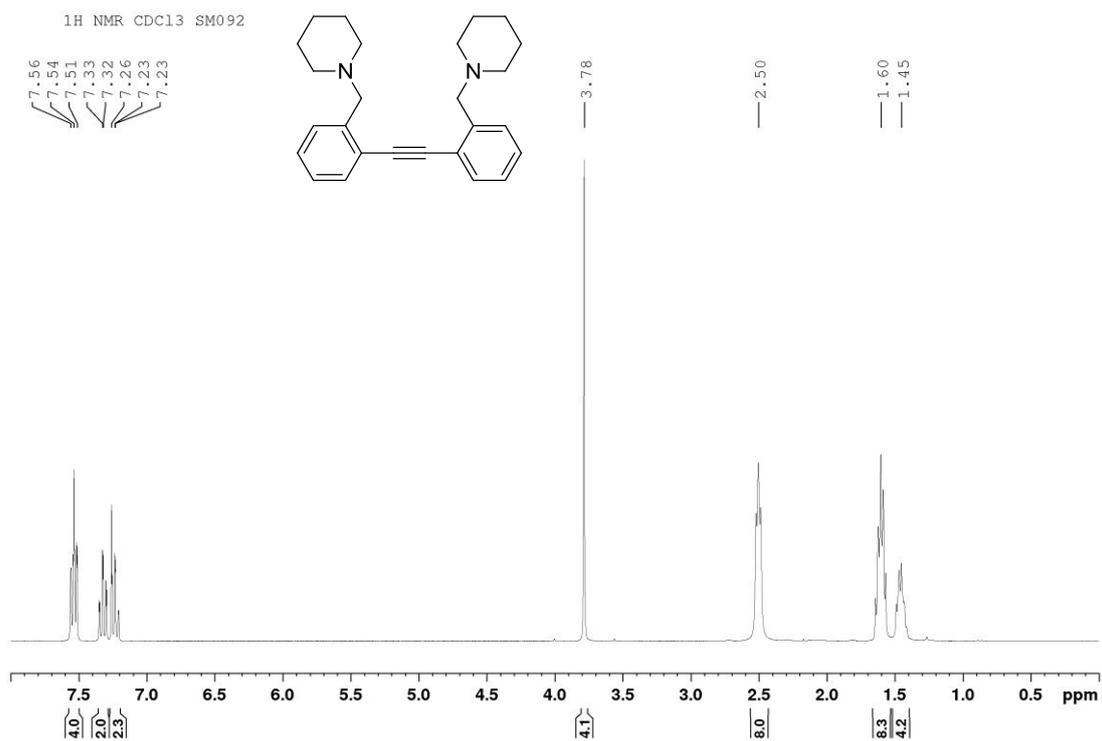


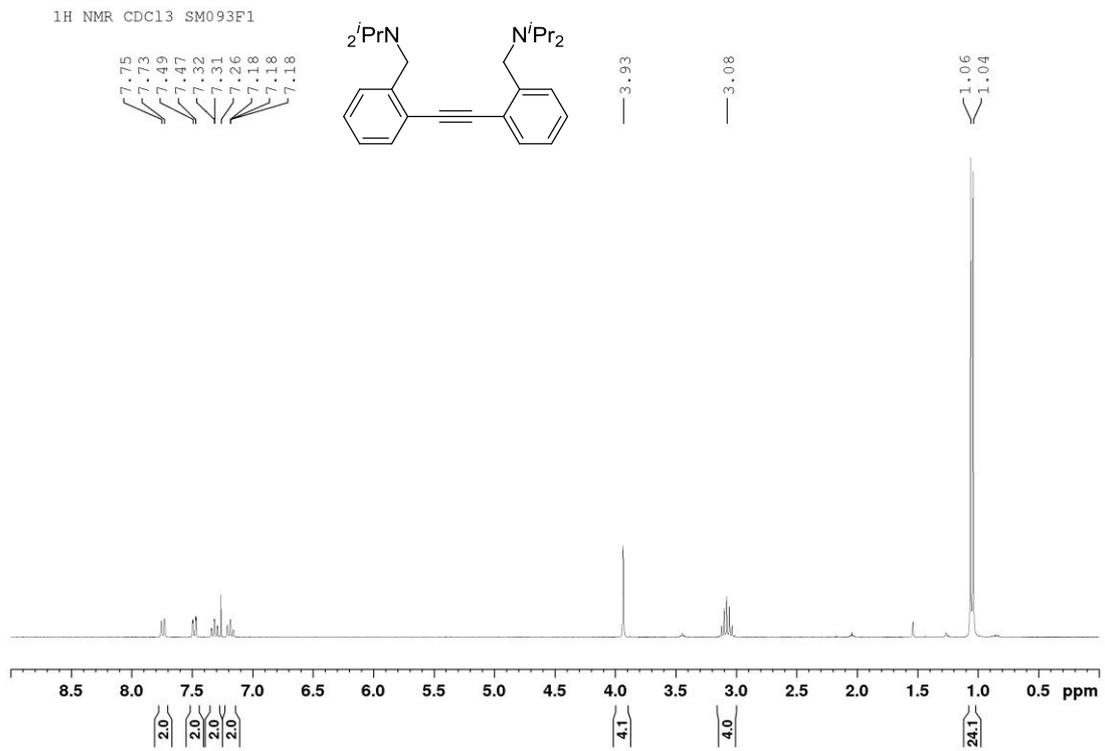








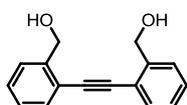
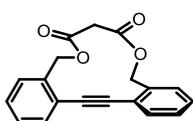
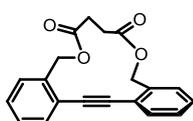
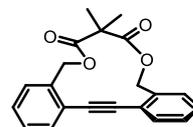
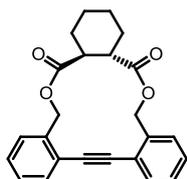
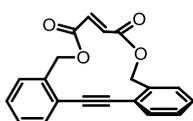
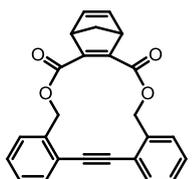
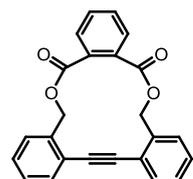
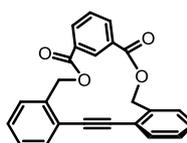




## 7.2 Kristallstrukturdaten

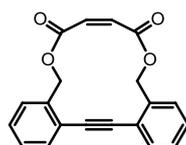
Die Röntgenstrukturanalysen wurden durchgeführt von: Dr. Frank Rominger, Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg. Messung der Kristalle: Sonja Pfrommer.

Die Kristallstrukturen einzelner Verbindungen wurden bereits publiziert und sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* unter folgenden Nummern zu finden:

918376 (**32**)918377 (**60**)970881 (**61**)970882 (**62**)970883 (**63**)970884 (**64**)970885 (**65**)918378 (**66**)918379 (**67**)

### Weitere Kristallstrukturdaten:

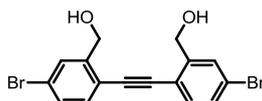
#### Compound 64-cis



Colourless crystal (polyhedron), dimensions 0.15 x 0.14 x 0.10 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/n, Z=4, a=10.1564(9) Å, b=8.5887(8) Å, c=18.3911(17) Å, α=90°, β=101.773(2)°, γ=90°, V=1570.5(2) Å<sup>3</sup>, ρ=1.346 g/cm<sup>3</sup>, T=200(2) K, Θ<sub>max</sub>= 25.10°, 9748 reflections measured, 2777 unique (R<sub>int</sub>=0.0367), 1926 observed (I>2σ(I)), μ=0.09mm<sup>-1</sup>,

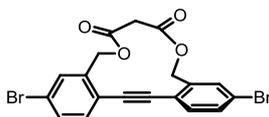
$T_{\min}=0.99$ ,  $T_{\max}=0.99$ , 217 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.02 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.047$ ,  $wR(F^2)=0.098$  for observed reflections, residual electron density -0.17 to 0.19  $e\text{\AA}^{-3}$ .

### Compound 73

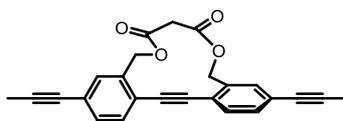


Yellow crystal (needle), dimensions 0.61 x 0.04 x 0.02 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=12.8517(8)$  Å,  $b=4.2160(3)$  Å,  $c=26.4562(18)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=97.740(1)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1420.41(17)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.852$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=27.09^\circ$ , 14460 reflections measured, 3142 unique ( $R_{\text{int}}=0.0598$ ), 2291 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=5.70\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.13$ ,  $T_{\max}=0.89$ , 189 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, except of those of the hydroxy groups, which were refined isotropically, goodness of fit 1.02 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.038$ ,  $wR(F^2)=0.069$  for observed reflections, residual electron density -0.72 to 0.77  $e\text{\AA}^{-3}$ .

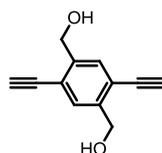
### Compound 76



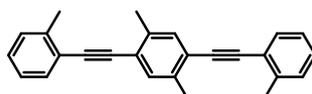
Colourless crystal (needle), dimensions 1.170 x 0.070 x 0.040 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $C2/c$ ,  $Z=8$ ,  $a=26.441(19)$  Å,  $b=4.466(3)$  Å,  $c=30.59(2)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=107.774(16)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=3439(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.793$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=25.067^\circ$ , 6176 reflections measured, 2871 unique ( $R_{\text{int}}=0.0791$ ), 1938 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=4.74\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.55$ ,  $T_{\max}=0.86$ , 202 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.81 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.187$ ,  $wR(F^2)=0.484$  for observed reflections, residual electron density -3.97 to 4.89  $e\text{\AA}^{-3}$ .

**Compound 78**

Colourless crystal (needle), dimensions 0.270 x 0.060 x 0.050 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=16.1768(15)$  Å,  $b=4.6269(4)$  Å,  $c=27.253(3)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=104.527(3)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1974.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.286$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=25.044^\circ$ , 3490 unique ( $R_{\text{int}}=0.0401$ ), 2508 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.86$ ,  $T_{\max}=0.96$ , 264 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.05 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.051$ ,  $wR(F^2)=0.113$  for observed reflections, residual electron density  $-0.19$  to  $0.18$  eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 86**

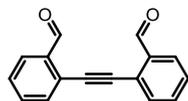
Orange crystal (polyhedron), dimensions 0.34 x 0.23 x 0.21 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ,  $a=7.5096(17)$  Å,  $b=13.499(3)$  Å,  $c=4.6934(11)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=98.687(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=470.33(19)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.315$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=29.84^\circ$ , 5094 reflections measured, 1255 unique ( $R_{\text{int}}=0.0292$ ), 1148 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.97$ ,  $T_{\max}=0.98$ , 69 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, except of H7 of the hydroxy group, which was refined isotropically, goodness of fit 1.07 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.042$ ,  $wR(F^2)=0.113$  for observed reflections, residual electron density  $-0.17$  to  $0.35$  eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 94**

Yellow crystal (polyhedron), dimensions 0.19 x 0.18 x 0.14 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ,  $a=4.8041(8)$  Å,  $b=19.523(3)$  Å,  $c=10.4625(18)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=102.314(5)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=958.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.159$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=24.10^\circ$ , 14557 reflections measured, 1531 unique ( $R_{\text{int}}=0.0522$ ), 1022 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.06\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.99$ ,  $T_{\max}=0.99$ , 121 parameters refined, hydrogen atoms were treated using

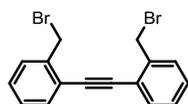
appropriate riding models, goodness of fit 1.05 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.041$ ,  $wR(F^2)=0.094$  for observed reflections, residual electron density  $-0.12$  to  $0.15$   $e\text{\AA}^{-3}$ .

### Compound 95

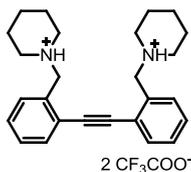


Colourless crystal (needle), dimensions  $0.44 \times 0.09 \times 0.09$   $\text{mm}^3$ , crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ,  $a=3.8440(4)$   $\text{\AA}$ ,  $b=12.2882(14)$   $\text{\AA}$ ,  $c=12.6124(14)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90.046(2)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=595.76(11)$   $\text{\AA}^3$ ,  $\rho=1.306$   $\text{g/cm}^3$ ,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\text{max}}=29.84^\circ$ , 12659 reflections measured, 1716 unique ( $R_{\text{int}}=0.0394$ ), 1541 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\text{min}}=0.96$ ,  $T_{\text{max}}=0.99$ , 83 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.11 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.041$ ,  $wR(F^2)=0.113$  for observed reflections, residual electron density  $-0.21$  to  $0.21$   $e\text{\AA}^{-3}$ .

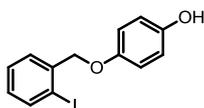
### Compound 51



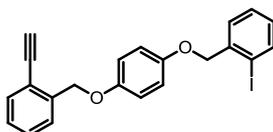
Colourless crystal (polyhedron), dimensions  $0.25 \times 0.14 \times 0.12$   $\text{mm}^3$ , crystal system monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ,  $a=4.5443(13)$   $\text{\AA}$ ,  $b=7.587(2)$   $\text{\AA}$ ,  $c=19.869(6)$   $\text{\AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90.886(6)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=684.9(3)$   $\text{\AA}^3$ ,  $\rho=1.765$   $\text{g/cm}^3$ ,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\text{max}}=28.29^\circ$ , 6879 reflections measured, 1690 unique ( $R_{\text{int}}=0.0631$ ), 1447 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=5.90\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\text{min}}=0.32$ ,  $T_{\text{max}}=0.54$ , 82 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.15 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.038$ ,  $wR(F^2)=0.129$  for observed reflections, residual electron density  $-0.70$  to  $0.67$   $e\text{\AA}^{-3}$ .

**Compound 96a**

Colourless crystal (needle), dimensions 0.63 x 0.03 x 0.03 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $a=8.3879(5)$  Å,  $b=12.2028(5)$  Å,  $c=28.6905(15)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90.176(3)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2936.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.358$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=21.06^\circ$ , 25910 reflections measured, 3175 unique ( $R_{\text{int}}=0.1121$ ), 1985 observed ( $I>2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.12\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.93$ ,  $T_{\max}=1.00$ , 406 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.06 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.071$ ,  $wR(F^2)=0.194$  for observed reflections, residual electron density -0.32 to 0.32 eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 57**

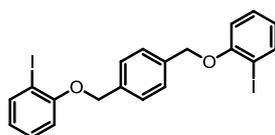
Colourless crystal (polyhedron), dimensions 0.24 x 0.14 x 0.03 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1$ ,  $Z=2$ ,  $a=6.743(3)$  Å,  $b=4.761(2)$  Å,  $c=18.283(9)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=91.321(10)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=586.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.846$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=28.34^\circ$ , 5580 reflections measured, 2821 unique ( $R_{\text{int}}=0.0358$ ), 2550 observed ( $I>2\sigma(I)$ ),  $\mu=2.71\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.56$ ,  $T_{\max}=0.92$ , 146 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, Flack absolute structure parameter -0.02(4), goodness of fit 1.19 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.030$ ,  $wR(F^2)=0.066$  for observed reflections, residual electron density -1.06 to 1.03 eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 58**

Colourless crystal (polyhedron), dimensions 0.36 x 0.20 x 0.16 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ,  $a=9.391(2)$  Å,  $b=10.026(2)$  Å,  $c=9.810(2)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,

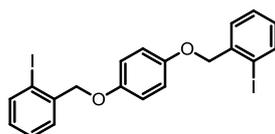
$\beta=91.942(5)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=923.0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho=1.613 \text{ g/cm}^3$ ,  $T=200(2) \text{ K}$ ,  $\Theta_{\max}=28.27^\circ$ , 9429 reflections measured, 2283 unique ( $R_{\text{int}}=0.0213$ ), 2057 observed ( $I>2\sigma(I)$ ),  $\mu=1.96\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.54$ ,  $T_{\max}=0.74$ , 132 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.15 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.033$ ,  $wR(F^2)=0.083$  for observed reflections, residual electron density  $-0.24$  to  $0.35 \text{ e\AA}^{-3}$ .

### Compound 42

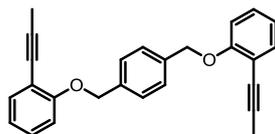


Colourless crystal (polyhedron), dimensions  $0.29 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$ , crystal system Monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ,  $a=4.7011(10) \text{ \AA}$ ,  $b=13.082(3) \text{ \AA}$ ,  $c=14.656(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=95.879(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=896.6(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho=2.008 \text{ g/cm}^3$ ,  $T=200(2) \text{ K}$ ,  $\Theta_{\max}=28.31^\circ$ , 8867 reflections measured, 2233 unique ( $R_{\text{int}}=0.0239$ ), 1991 observed ( $I>2\sigma(I)$ ),  $\mu=3.52\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.43$ ,  $T_{\max}=0.72$ , 141 parameters refined, all hydrogen atoms were refined isotropically, goodness of fit 1.09 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.025$ ,  $wR(F^2)=0.057$  for observed reflections, residual electron density  $-0.47$  to  $0.96 \text{ e\AA}^{-3}$ .

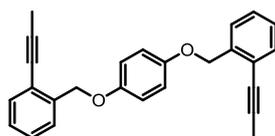
### Compound 42-Isomer



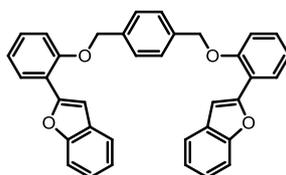
Colourless crystal (polyhedron), dimensions  $0.31 \times 0.28 \times 0.11 \text{ mm}^3$ , crystal system monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ,  $a=6.6253(6) \text{ \AA}$ ,  $b=5.1916(5) \text{ \AA}$ ,  $c=26.396(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90.448(4)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=907.88(15) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho=1.983 \text{ g/cm}^3$ ,  $T=200(2) \text{ K}$ ,  $\Theta_{\max}=28.26^\circ$ , 13837 reflections measured, 2211 unique ( $R_{\text{int}}=0.0498$ ), 2143 observed ( $I>2\sigma(I)$ ),  $\mu=3.47\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.41$ ,  $T_{\max}=0.70$ , 54 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.32 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.105$ ,  $wR(F^2)=0.253$  for observed reflections, residual electron density  $-6.94$  to  $3.97 \text{ e\AA}^{-3}$ .

**Compound 38**

Colourless crystal (needle), dimensions 0.86 x 0.07 x 0.05 mm<sup>3</sup>, crystal system monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ,  $a=9.239(2)$  Å,  $b=9.072(2)$  Å,  $c=23.966(6)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=97.225(7)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1992.8(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.221$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=22.21^\circ$ , 7503 reflections measured, 2462 unique ( $R_{\text{int}}=0.0621$ ), 1649 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.08\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.94$ ,  $T_{\max}=1.00$ , 255 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.16 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.084$ ,  $wR(F^2)=0.167$  for observed reflections, residual electron density  $-0.33$  to  $0.30$  eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 38-Isomer**

Colourless crystal (needle), dimensions 0.48 x 0.13 x 0.11 mm<sup>3</sup>, crystal system orthorhombic, space group  $Pbca$ ,  $Z=4$ ,  $a=5.2411(3)$  Å,  $b=13.9986(10)$  Å,  $c=25.6827(19)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1884.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.292$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=25.28^\circ$ , 15167 reflections measured, 1698 unique ( $R_{\text{int}}=0.0371$ ), 1434 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.08\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.96$ ,  $T_{\max}=0.99$ , 129 parameters refined, hydrogen atoms were treated using appropriate riding models, goodness of fit 1.10 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.040$ ,  $wR(F^2)=0.083$  for observed reflections, residual electron density  $-0.18$  to  $0.15$  eÅ<sup>-3</sup>.

**Compound 44**

Colourless crystal (needle), dimensions 0.27 x 0.04 x 0.03 mm<sup>3</sup>, crystal system  $Pm\bar{3}m$ , space group  $R\bar{3}$ ,  $Z=3$ ,  $a=20.3115(7)$  Å,  $b=20.3115(7)$  Å,  $c=20.3115(7)$  Å,  $\alpha=119.1610(10)^\circ$ ,  $\beta=119.1610(10)^\circ$ ,  $\gamma=119.1610(10)^\circ$ ,  $V=1988.88(12)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=1.309$  g/cm<sup>3</sup>,  $T=200(2)$  K,  $\Theta_{\max}=26.05^\circ$ , 31391 reflections measured, 2465 unique ( $R_{\text{int}}=0.0416$ ), 1823 observed ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $\mu=0.09\text{mm}^{-1}$ ,  $T_{\min}=0.98$ ,  $T_{\max}=1.00$ , 233 parameters refined, hydrogen atoms were refined

isotropically, goodness of fit 1.05 for observed reflections, final residual values  $R1(F)=0.039$ ,  $wR(F^2)=0.092$  for observed reflections, residual electron density  $-0.16$  to  $0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

## 7.3 Photophysikalische Messdaten

### 7.3.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur

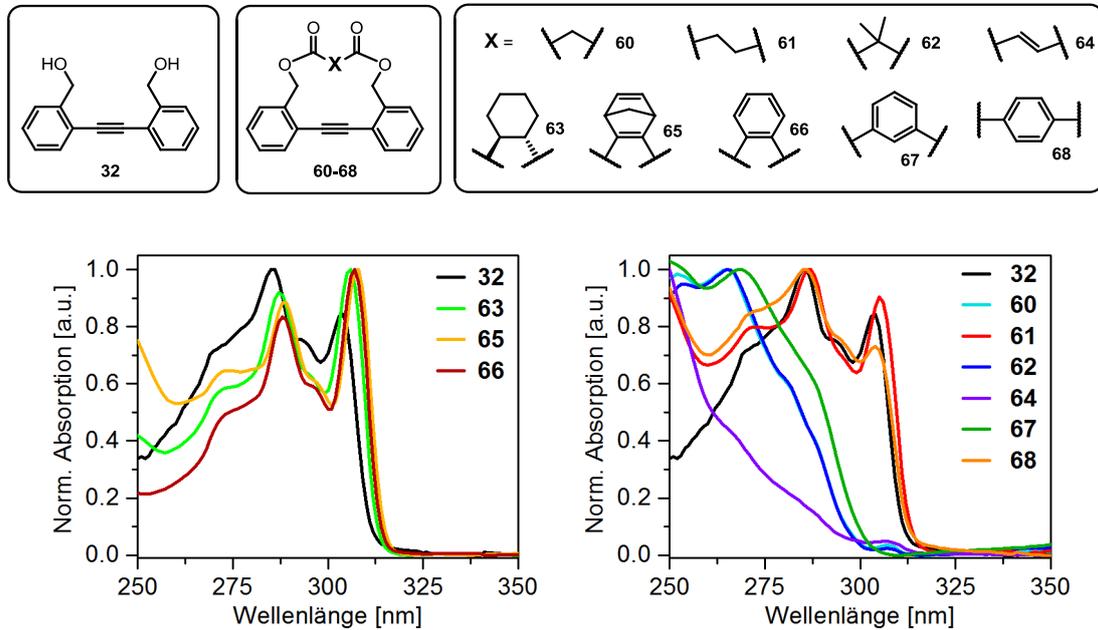


Abbildung 52. Absorptionsspektren planarer (LINKS) und verdrillter (RECHTS) Tolanophane **60-68** mit dem unverbrückten DPA **32** zum Vergleich (in *n*-Hexan).

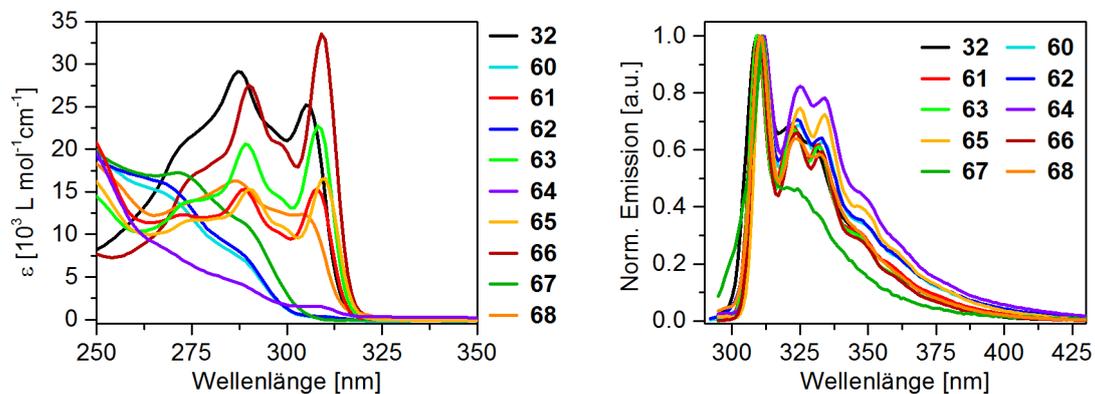
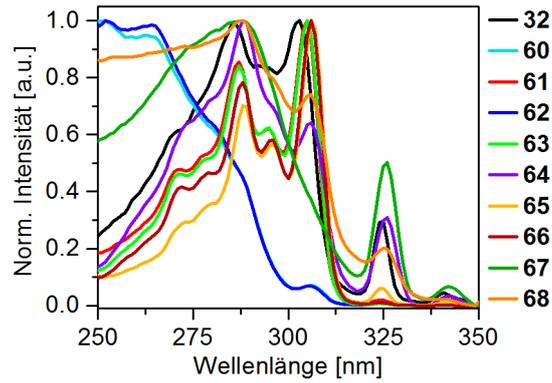


Abbildung 53. LINKS: Molare Absorptionsspektren der Tolanophane **60-68** mit dem unverbrückten DPA **32** zum Vergleich (in Dichlormethan). RECHTS: Fluoreszenzspektren der Tolanophane **32** und **60-68** (in *n*-Hexan).



Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 360$  nm) der Tolanothiophene **60-68** mit dem unverbrückten DPA **32** zum Vergleich (in *n*-Hexan).

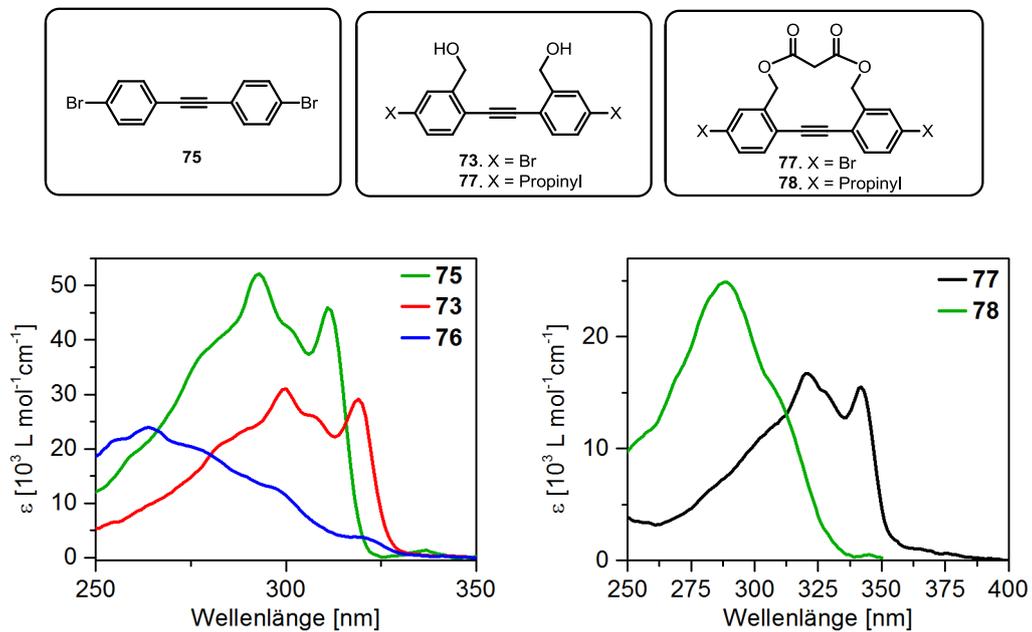


Abbildung 54. Molare Absorptionspektren (in Dichlormethan) der Dibrom-DPAs **73,75** und **76** (LINKS) und der Dipropynyl-DPAs **77** und **78** (RECHTS).

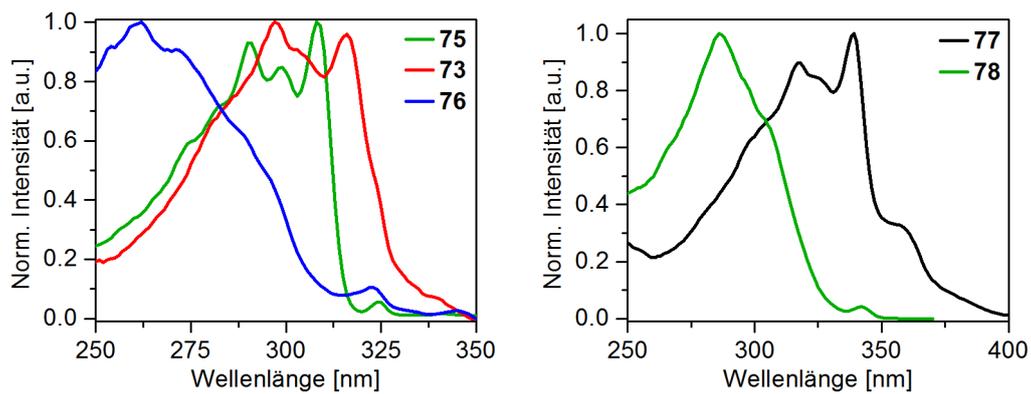
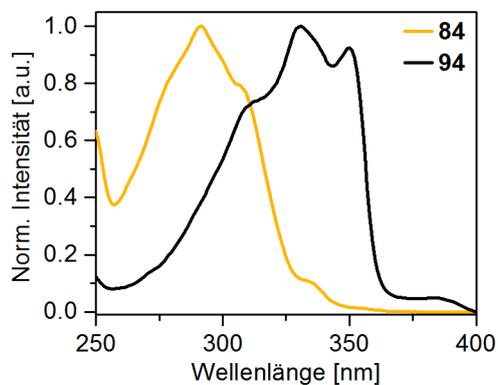
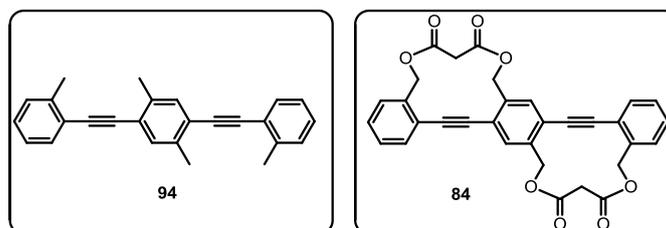


Abbildung 55. Anregungsspektrum (in *n*-Hexan) der Dibrom-DPAs **73,75** und **76** (LINKS,  $\lambda_{em} = 360$  nm) und der Dipropinyl-DPAs **77** und **78** (RECHTS,  $\lambda_{em1} = 380$  nm,  $\lambda_{em2} = 410$  nm).



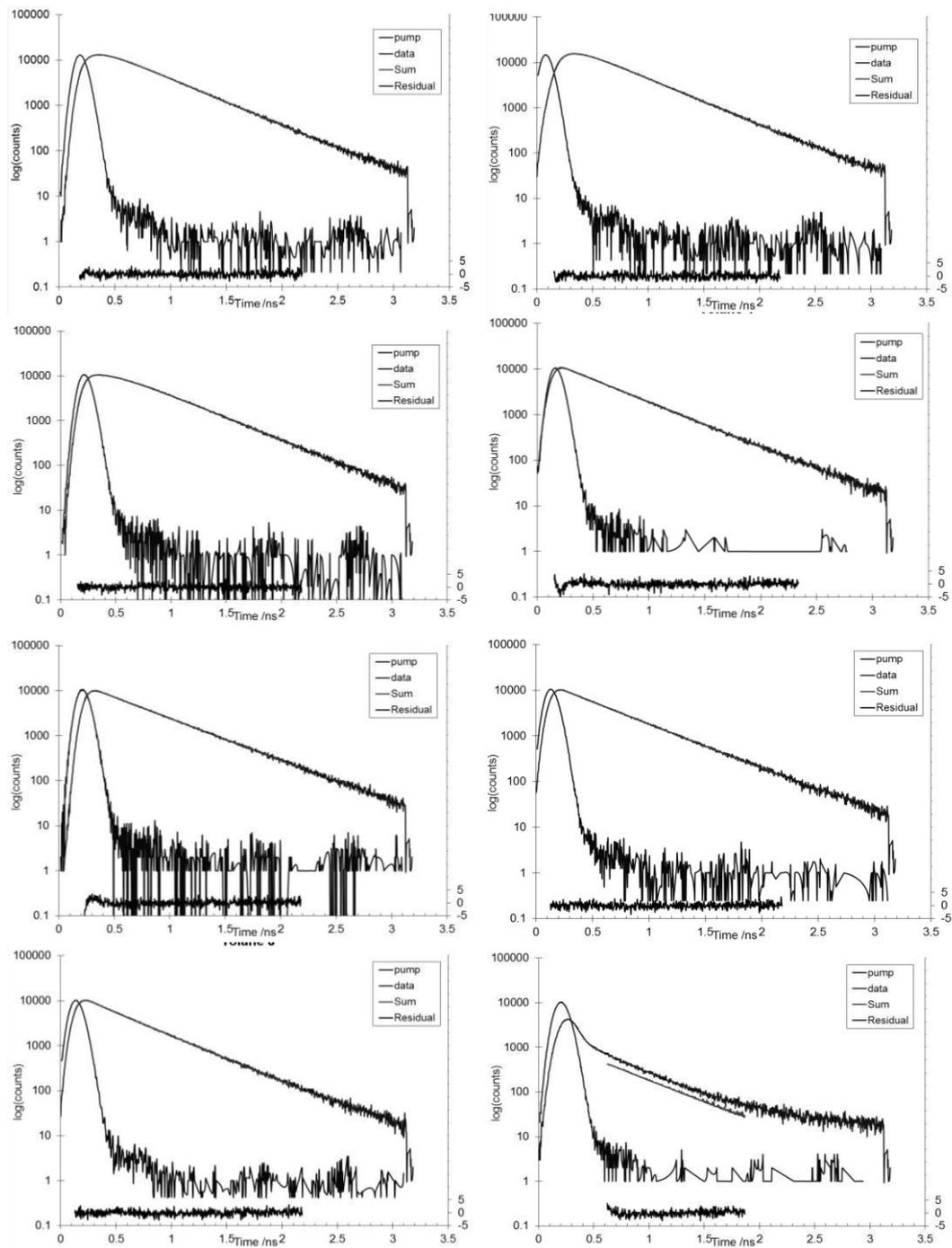
Anregungsspektrum ( $\lambda_{em} = 410$  nm) der BPEB **84** und **94** (in Dichlormethan).

### 7.3.2 Fluoreszenzlebenszeiten

**DPAs.** Die Fluoreszenzlebenszeiten von **32** und **60-68** wurden gemessen von: Andrew Duckworth, Arbeitsgruppe von Prof. Andrew Beeby, Department of Chemistry, Durham University, Vereinigtes Königreich.

Alle Messungen in Hexan. Das Fluoreszenzsignal der Tolanophane **64** und **67** war zu schwach zur Detektion.

	<b>32</b>		<b>60</b>		<b>62</b>	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$
$\tau / \text{u}\sigma =$	<b>0.4213</b>	<b>0.1150</b>	<b>0.4242</b>	<b>0.1082</b>	<b>0.4300</b>	<b>0.1757</b>
A =	0.0468	-0.0305	0.0634	-0.0775	0.0489	-0.0275
Scatter	0.0104	-0.0041	0.0104	-0.0041	0.1405	-0.0011
Shift by	-0.788	Channels	-0.784	Channels	0.100	Channels
	-0.0025	ns	-0.0024	ns	0.0003	ns
SRSq =	1.00		1.09		0.96	
Yield =	1.22	-0.22	1.45	-0.45	1.30	-0.30
DW =	1.85		1.86		2.01	
	<b>61</b>		<b>63</b>		<b>65</b>	
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$
$\tau / \text{u}\sigma =$	<b>0.4371</b>	<b>0.0544</b>	<b>0.4601</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.4464</b>	<b>0.0313</b>
A =	0.0278	-0.0020	0.0285	-0.0523	0.0269	0.0130
Scatter	0.3412	0	0	-0.0005	0.0066	0.0425
Shift by	-3	Channels	3	Channels	-1.247	Channels
	-0.0094	ns	0.0094	ns	-0.0039	ns
SRSq =	1.20		1.32		1.04	
Yield =	1.01	-0.01	1.02	-0.02	0.97	0.03
DW =	1.68		1.65		1.94	
	<b>66</b>		<b>68</b>			
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$		
$\tau / \text{u}\sigma =$	<b>0.42404</b>	<b>0.0786</b>	<b>0.4477</b>	<b>0.0975</b>		
A =	0.0268	0.0050	0.0025	0.0001		
Scatter	0.0640	1.5869	2.7868	0.0116		
Shift by	-1.571	Channels	3	Channels		
	-0.0049	ns	0.0094	ns		
SRSq =	1.03		9.59			
Yield =	0.97	0.03	0.99	0.01		
DW =	2.05		0.04			



**BPEBs.** Die Fluoreszenzlebenszeiten von **84** und **94** wurden gemessen von: Dominik Brox, Arbeitsgruppe von Prof. Dirk-Peter Herten, Bioquant, Universität Heidelberg.

Alle Messungen in Dichlormethan.

**BPEB 84:**

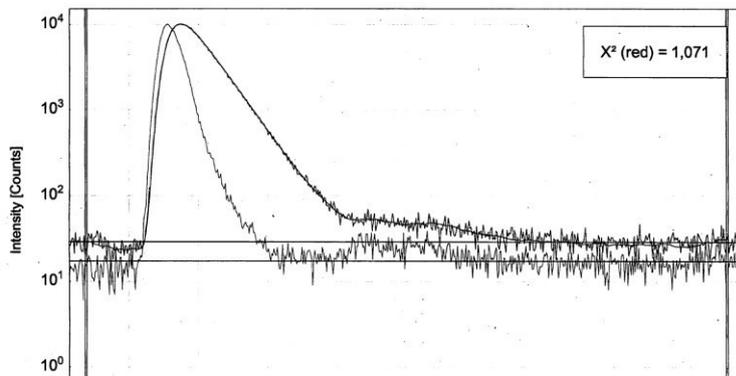
$$I(t) = \int_{-\infty}^t IRF(t') \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} dt'$$

Parameter	Value	Conf. Lower	Conf. Upper	Conf. Estimation
A <sub>1</sub> [Cnts]	23920	-140	+140	Fitting
τ <sub>1</sub> [ns]	0,7184	-0,0032	+0,0032	Fitting
Bkgr. Dec [Cnts]	28,9	-1,1	+1,1	Fitting
Bkgr. IRF [Cnts]	17,30	-0,57	+0,57	Fitting
Shift IRF [ns]	0,1019	-0,0030	+0,0030	Fitting

Average Lifetime:

$$\tau_{Av,1} = 0,7184 \text{ ns (intensity weighted)}$$

$$\tau_{Av,2} = 0,7184 \text{ ns (amplitude weighted)}$$



**BPEB 94:**

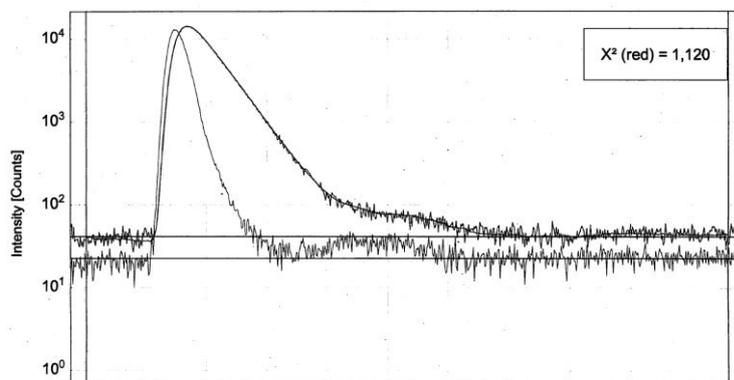
$$I(t) = \int_{-\infty}^t IRF(t') \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} dt'$$

Parameter	Value	Conf. Lower	Conf. Upper	Conf. Estimation
A <sub>1</sub> [Cnts]	31750	-160	+160	Fitting
τ <sub>1</sub> [ns]	0,8240	-0,0032	+0,0032	Fitting
Bkgr. Dec [Cnts]	41,4	-1,4	+1,4	Fitting
Bkgr. IRF [Cnts]	22,60	-0,60	+0,60	Fitting
Shift IRF [ns]	-0,0007	-0,0027	+0,0027	Fitting

Average Lifetime:

$$\tau_{Av,1} = 0,8240 \text{ ns (intensity weighted)}$$

$$\tau_{Av,2} = 0,8240 \text{ ns (amplitude weighted)}$$

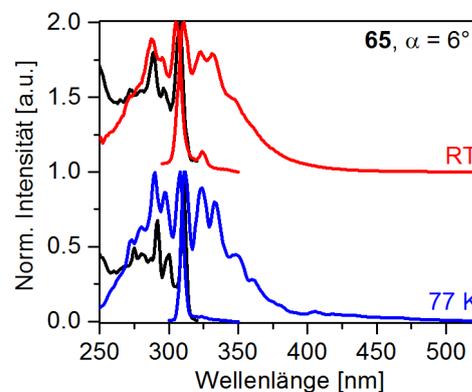
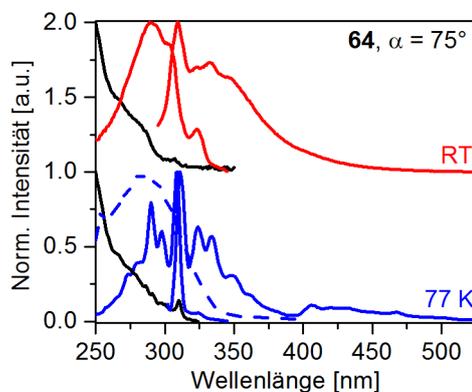
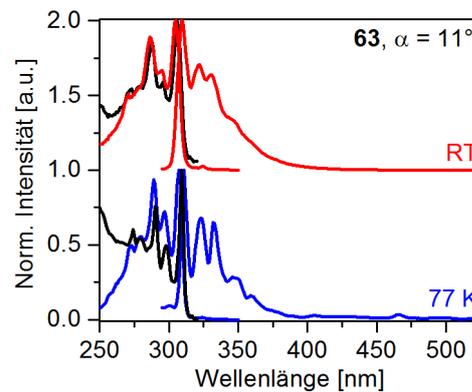
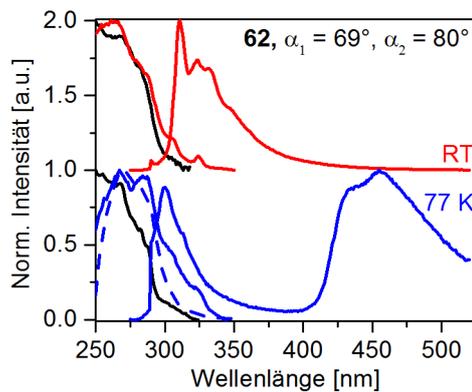
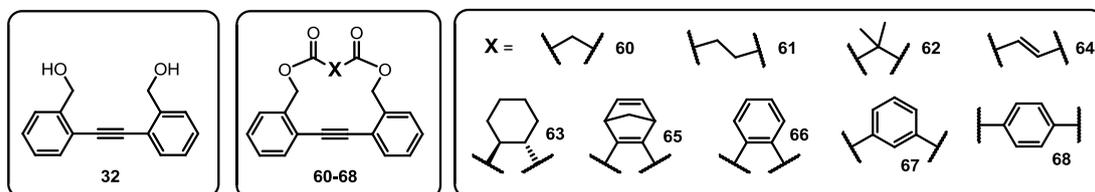
**7.3.3 Fluoreszenzquantenausbeuten**

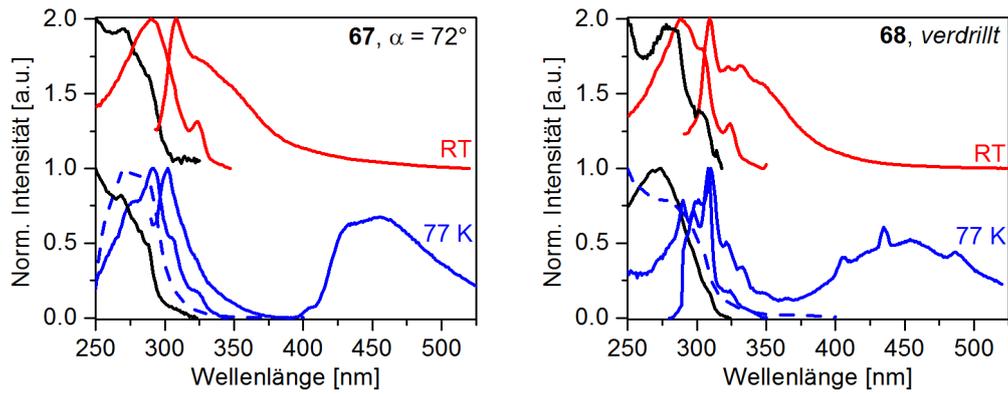
Alle Spektren (.txt) und Auswertungen (.xls) der Quantenausbeuten sind auf angehängter CD-Rom zu finden.

### 7.3.4 Tieftemperaturspektren

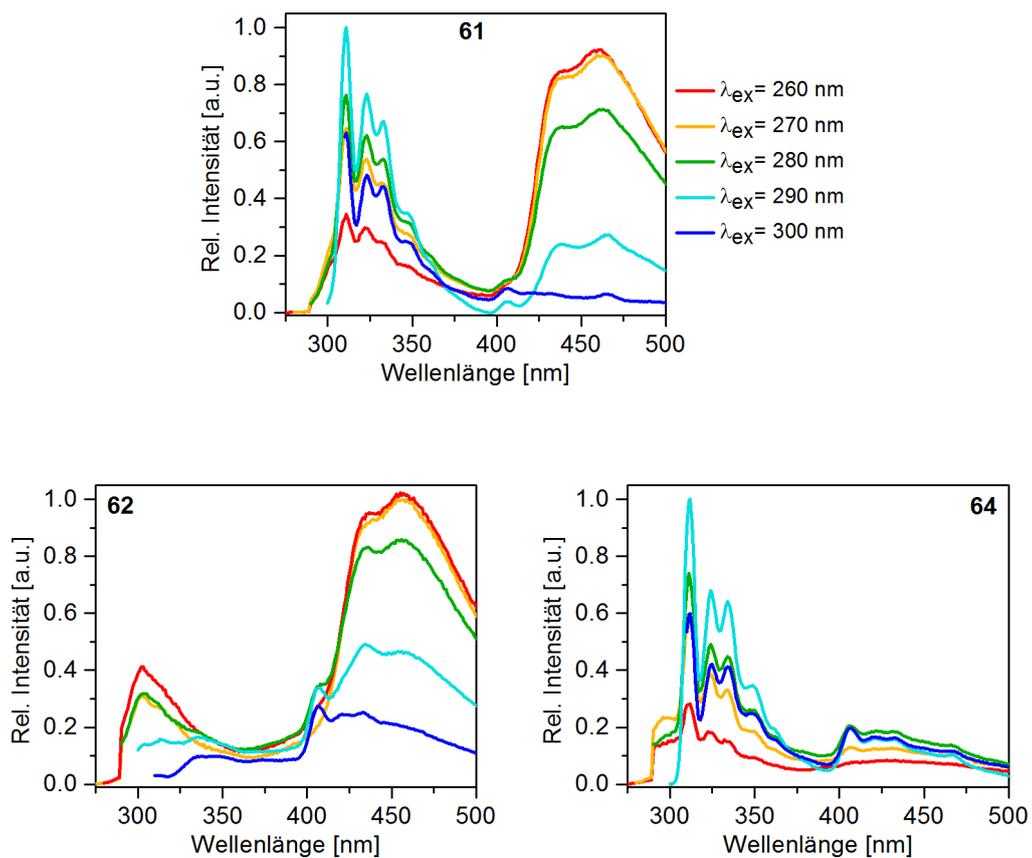
Die Proben wurden in EPA (Diethylether/*iso*-Pentan/Ethanol 5:5:2) gelöst und in einem Kryostaten auf 77 K bzw. 88 K gekühlt.

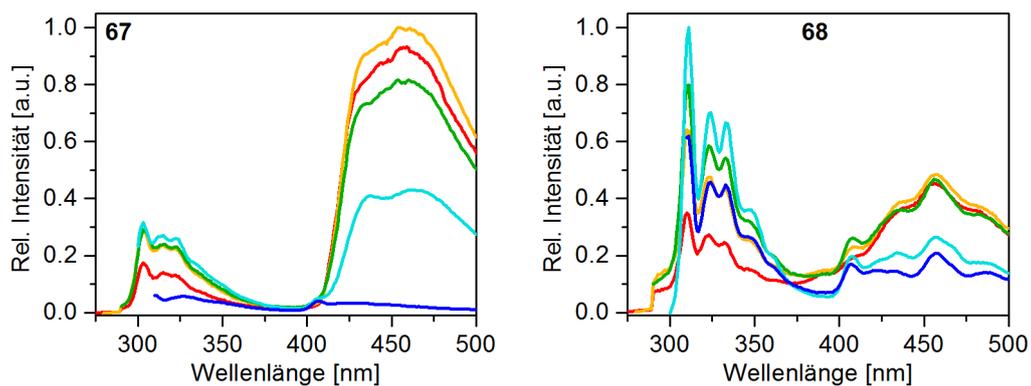
Absorptionsspektren sind immer in schwarz gezeichnet: Bei RT (oben) und Tieftemperatur (unten). Anregungs- und Emissionsspektren bei RT (rot) und bei 77 K bzw. 88 K (blau). Anregungsspektren geben die wellenlängenabhängige Intensität der Emission an: Fluoreszenzintensität (durchgezogene Linie), Phosphoreszenzintensität (gestrichelte, blaue Linie).





Die verdrillten Tolanophane wurde bei Tieftemperatur mit monochromatischem Licht unterschiedlicher Wellenlängen angeregt um das Intensitätsverhältnis Fluoreszenz zu Phosphoreszenz aufzuzeichnen.



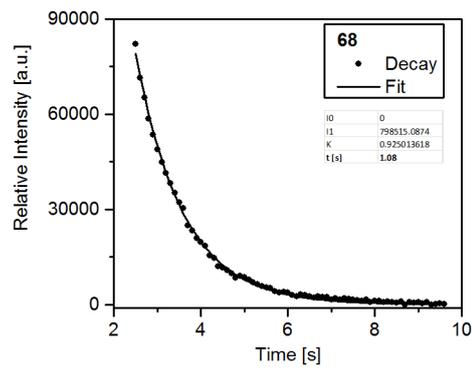
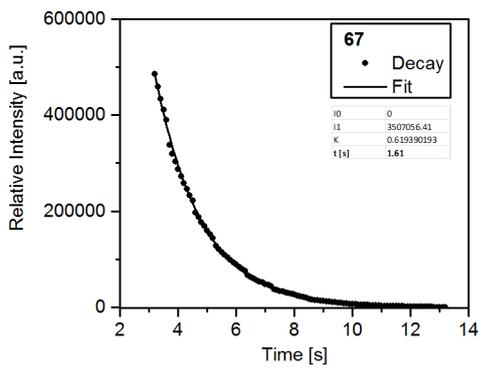
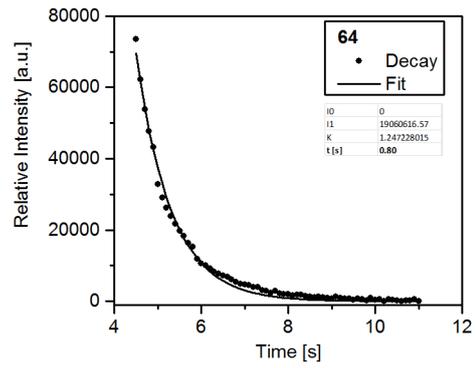
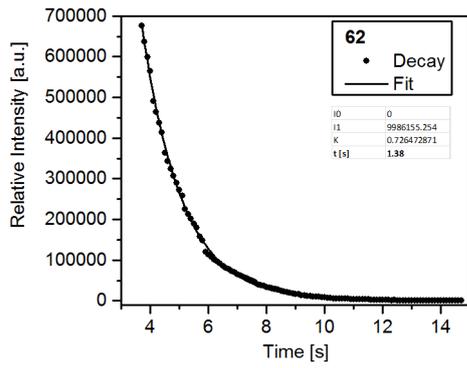
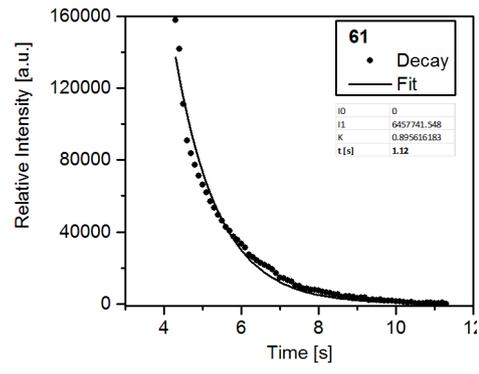
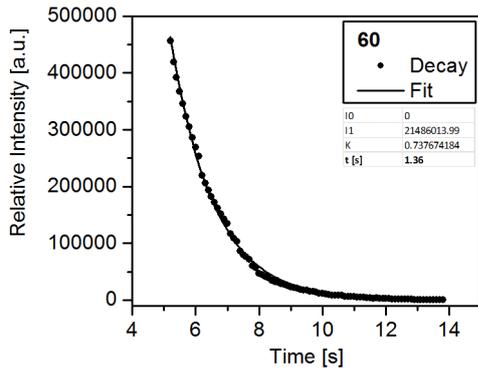


### 7.3.5 Phosphoreszenzlebenszeiten

**Verdrillte Tolane.** Die zeitanhängigen Intensitäten wurden über eine exponentielle Anpassungsfunktion nach  $I(t) = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau)$  angenähert. Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt und die erhaltenen Werte gemittelt, wenn diese der gleichen Größenordnung entsprachen.

DPA	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert
60	1.36	1.34	1.36	-	1.4
61	1.13	1.12	1.12	1.18	1.1
62	1.38	1.37	-	-	1.4
64	0.80	0.86	0.83	-	0.8
67	1.61	1.57	1.57	1.59	1.6
68	1.08	1.06	1.12	-	1.1

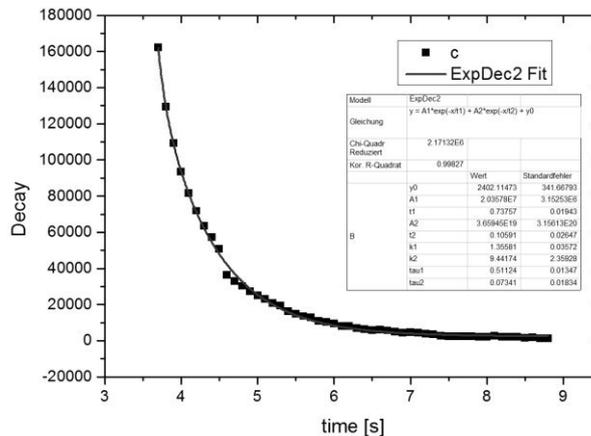
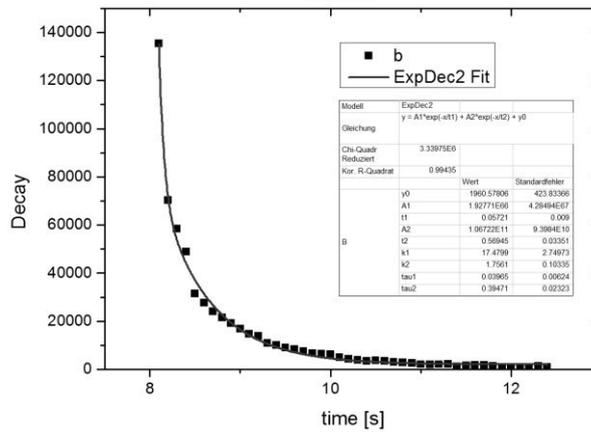
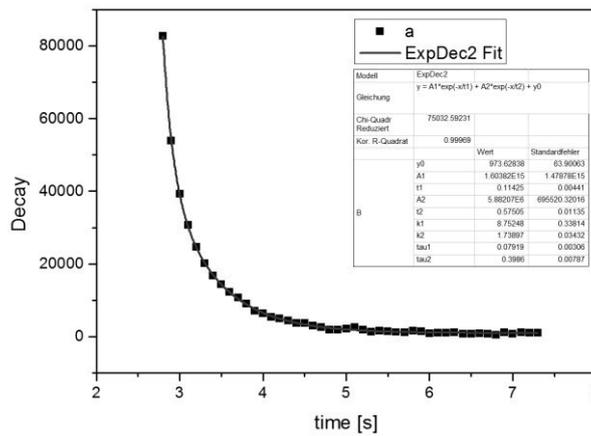
In Sekunden.



**1,4-Bis(phenylethynyl)benzol-Derivat SM207.** Verwendete exponentielle Anpassungsfunktion nach  $I(t) = I_0 + I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2)$  angenähert.

SM207	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
$\tau_1$	0.11	0.06	0.11	<b>0.09</b>
$\tau_2$	0.58	0.57	0.74	<b>0.63</b>

In Sekunden.



## 7.4 Übersichtstabelle Erforschung angeregter DPA-Zustände

Wichtige Arbeiten (chronologisch) zur Ergründung angeregter Zustände von Tolan.

Wissenschaftler, Jahr(e)	Ergebnisse	Methode
<b>Tanizaki et al.</b> 1971 <sup>[56a]</sup>	$S_1, S_2, S_3$ : $2^1A_g$ ( $34960\text{ cm}^{-1}$ ), $1^1B_{2u}$ ( $35051\text{ cm}^{-1}$ ), $1^1B_{1u}$ ( $35248\text{ cm}^{-1}$ ), $D_{2h}$ -Symmetrie. Nur $1^1B_{1u}$ hat große Oszillatorstärke. $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$ erlaubt. $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$ orbitalisch verboten. $1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$ paritätsverboten.	CD Spektroskopie in Polymer-Filmen. Semiempirische SCF-CI Rechnungen.
<b>Okuyama et al.</b> 1984, 1992 <sup>[27a, 56d]</sup>	<u>Gasphase</u> : $S_1, S_2, S_3$ : $A_g, B_{2u}, B_{1u}$ . Symmetrie in $S_0, S_1, S_2, S_3$ ist entweder $D_{2h}$ oder $C_{2h}$ . Fluoreszenz erfolgt aus $1^1B_{1u}$ . Keine Emission aus $1^1B_{2u}$ .	Atomabsorptionsspektroskopie (Kaltdampftechnik), Fluoreszenzanregungs-spektroskopie, Fluoreszenz- und Multiphotonen- Ionisierung im Ultraschallstrahl.
<b>Hirata et al.</b> 1992 <sup>[58a]</sup>	Fluoreszenzzustand $\neq S_1$ . Relaxationssequenz: $S_0 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow T$ . $X$ = Fluoreszenzzustand, $Y$ = <i>Dark State</i> , $T$ = Tripletzustand. ISC folgt aus $Y$ . Aktivierungsenergie IC $X$ - $Y$ = 11 kJ/mol. Lebenszeiten für $X$ = 8 ps, für $Y$ = 200 ps. Lebenszeit von $X$ ist temperaturabhängig, $Y$ unabhängig.	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie.
<b>Hiura et al.</b> 1992 <sup>[62a]</sup>	Zentrale CC-Bindung: $S_0$ : $\nu = 2217\text{ cm}^{-1}$ ; $T_1$ : $\nu = 1974\text{ cm}^{-1}$ . Lebenszeit $T_1$ ca. 1 $\mu$ s.	Zeitaufgelöste Raman Spektroskopie.
<b>Gutmann et al.</b> 1992 <sup>[56b]</sup>	<u>Gasphase</u> : $S_1, S_2, S_3$ : $1^1A_u, 1^1B_{1u}, 1^1B_{2u}$ . $S_1 = 1^1A_u$ – Duale Fluoreszenz aus $1^1B_{1u}$ und $1^1B_{2u}$ . <u>Kondensierte Phase</u> : $S_1, S_2, S_3$ : $1^1B_{1u}, 1^1A_u, 1^1B_{2u}$ . $S_1 = 1^1B_{1u}$ – Fluoreszenz erfolgt <u>nur</u> aus $1^1B_{1u}$ .	Ein- und Zwei-Photonen Fluoreszenzanregungs-spektroskopie in $N_2$ , Ar- und Kr-Matrices (20 K). CNDO/S-SDCI Rechnungen.
<b>Ferrante et al.</b> 1993 <sup>[57]</sup>	$S_0, S_1, T_1$ : planare Strukturen mit $D_{2h}$ -Symmetrie. $S_1 = 1^1B_{1u}$ . Thermische Deaktivierung von $S_1$ ( $1^1B_{1u}$ ) führt zu $1^1A_u$ . $1^1A_u$ : Zentrale CC-Bindung hat Doppelbindungscharakter (1.280 Å). $S_0 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow T_1$ . $X = 1^1B_{1u}$ , $Y = A_u$ .	Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten. INDO-S Methode und AM1 Geometrieoptimierung.
<b>Ishibashi et al.</b> 1997, 1998, 2000, 2005 <sup>[7, 60]</sup>	$S_2$ : lineares System ( $\nu_{C=C} = 2090\text{ cm}^{-1}$ ). $S_1$ : planare <i>trans</i> -abgewinkelte Struktur mit Symmetriezentrum. Zentrale CC-Bindung hat Doppelbindungscharakter ( $\nu_{CC} = 1560\text{ cm}^{-1}$ ).	Zeitaufgelöste CARS und IR Spektroskopie.
<b>Nagano et al.</b> 1999, 2001 <sup>[62b, 62c]</sup>	$T_1 = {}^3B_{1u}$ ( ${}^3\pi\pi^*$ ), lineare, planare Struktur, Lebenszeit 850 ms.	Zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie
<b>Borst et al.</b> 2001 <sup>[56c]</sup>	Ein Photonen-erlaubter Zustand: $1^1B_{1u}$ ( $S_2, \nu = 35\,248\text{ cm}^{-1}$ ).	Ein- und Zweiphotonen Fluoreszenzanregungsspektrum.

	Zwei Photonen-erlaubter Zustand: $2^1A_g$ ( $S_{1u}$ , $\nu = 34\,960\text{ cm}^{-1}$ ).	HF/SCF und DFT Rechnungen (6-31G*)
<b>Zgierski et al.</b> 2004 <sup>[58c]</sup>	Kleine Energiebarriere der Zustandskreuzung $1^1B_{1u}$ ( $\pi\pi^*$ , linear, $D_{2h}$ ) und $1^1A_u$ ( $\pi\sigma^*$ , abgewinkelt, $C_{2h}$ ).	Zeitabhängige DFT-, CIS- und CASSCF-Rechnungen (TD/B3LYP/6-31G*). Variation des C≡C–C-Winkels.
<b>Amatatsu et al.</b> 2004 <sup>[58b]</sup>	$D_{2h}$ -Symmetry: $S_0, S_1, S_2, S_3, S_4 = A_g, B_{2u}$ ( $\pi\pi^*_{\text{phenyl}}$ ), $B_{3g}$ ( $\pi\pi^*_{\text{phenyl}}$ ), $B_{1u}$ (HOMO-LUMO, $\pi\pi^*_{\text{CC}}$ ), $A_u$ ( $\pi\pi^*_{\text{CC}}$ ). $S_0$ – $S_3$ . Hauptübergang, $S_0$ – $S_2$ und $S_0$ – $S_4$ verboten, $S_0$ – $S_1$ sehr schwach. <u>Mechanismus:</u> Nach Anregung in $S_3$ relaxiert System in Übergangszustand ( $D_{2h}$ , chinoidal), dann in das globale Minimum in $S_1$ ( <i>trans</i> -abgewinkelt, Diradikal-Charakter, Länge Zentrale CC-Bindung 1.358 Å). Darauf Relaxation in $T_1$ mit $D_{2h}$ -Symmetrie.	CASSCF und MRMP2 Rechnungen.
<b>Suzuki et al.</b> 2012 <sup>[109]</sup>	Ein Photonen-erlaubte Zustände: $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$ . Zwei Photonen-erlaubte Zustände: $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$ . $1^1B_{1u}$ ist HOMO-LUMO Übergang mit größter Oszillatorstärke.	OPPAS. AM1 Optimierungen.
<b>Saltiel et al.</b> 2012 <sup>[61]</sup>	Tolan fluoresziert aus <i>Dark State</i> . Schwaches Signal (380-580 nm) stammt aus $1^1A_g \rightarrow 1^1A_u$ (Lebenszeit 200 ps). 1. Absorptionsbande stammt sowohl von $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$ als auch $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$ . Bei 77 K ist ISC aus $1^1B_{2u}$ effizienter.	Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

CD = Circulardichroismus.

CARS = Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (engl. *coherent anti-Stokes Raman scattering*).

ESR = Elektronenspinresonanz.

OPPAS = optical probing photoacoustic spectroscopy.

CASSCF = *complete active space self-consistent field*.

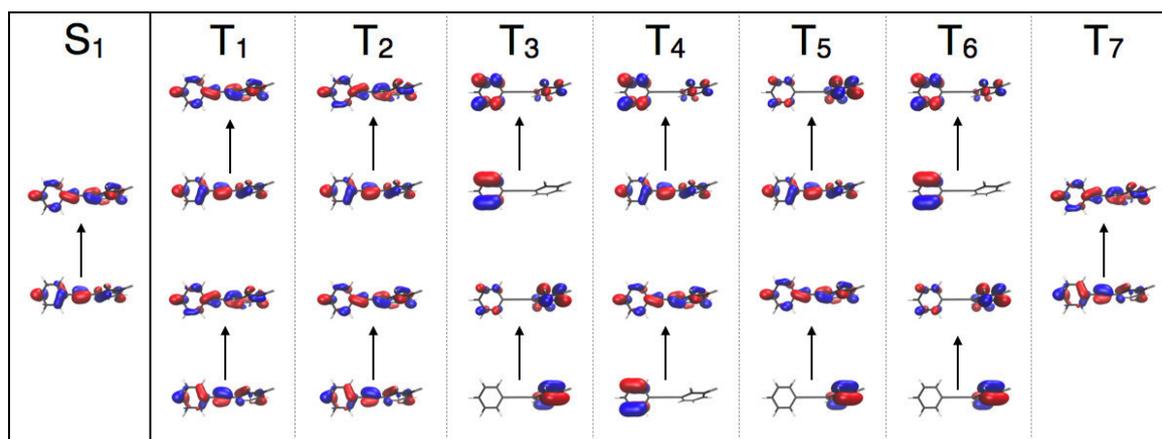
MRMP2 = *second-order multireference Möller-Plesset*.

## 7.5 Daten quantenchemischer Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen und deren Analyse wurden von Maximilian Krämer und Prof. Andreas Dreuw durchgeführt – Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Universität Heidelberg.

### 7.5.1 Molekülorbitale Diphenylacetylen

El Sayed rules:<sup>[77]</sup> According to these rules, spin-orbit coupling is particularly large when the molecular orbitals involved in the crossing of electronic singlet and triplet states are perpendicular to each other. The most likely crossing for ISC to take place is between  $S_1$  and  $T_7$  at the theoretical level of TDDFT/CAM B3LYP/6-31G\*.



Molecular orbitals involved in lowest singlet state  $S_1$  and in the energetically accessible triplet states  $T_1$  to  $T_7$  computed at the level of TDDFT/CAM B3LYP/6-31G\*.

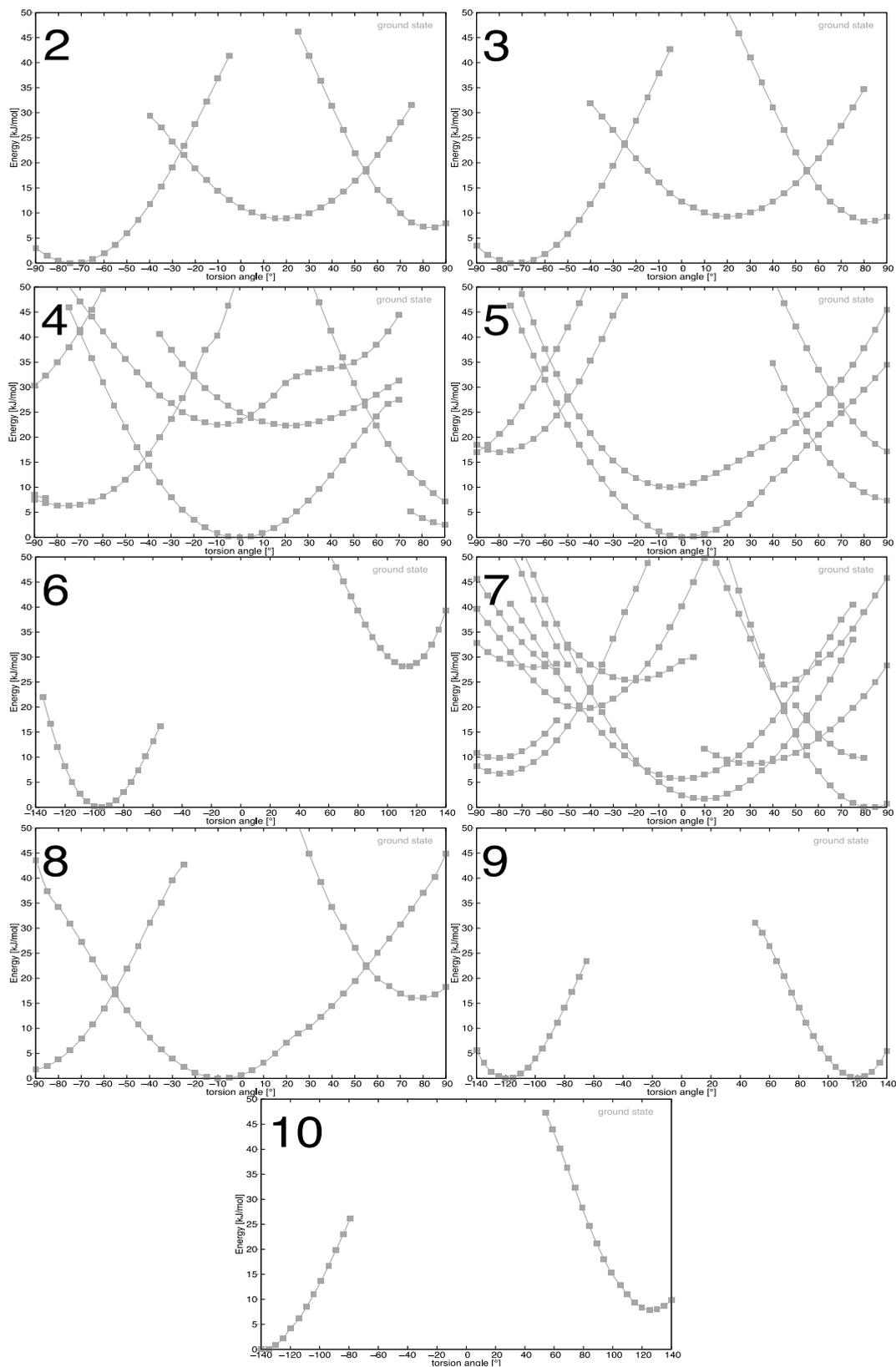
## 7.5.2 Potentialkurven Tolanophane

**Potential Surface Scans of Tethered Tolanes.** The quantum chemical calculations were carried out with ORCA<sup>[110]</sup> using B3LYP/6-31G\*.<sup>[111]</sup> In order to find the different minima on the potential surface, we used constrained optimizations. These constrains are shown in the following.

The defined dihedral angle was scan in 5° steps in a range between -140 and 140°. The starting point was always the crystal structure of the corresponding molecule. The following graphs show a selected overview over all examined molecules. The scans are shown in a range between -90 and 90° – for molecules **64**, **67** and **68**, the range is extended to -140 – 140° to get a better view.

Grafik 2 = **60**, Grafik 3 = **61**, Grafik 4 = **62**, Grafik 5 = **63**, Grafik 6 = **64**,

Grafik 7 = **65**, Grafik 8 = **66**, Grafik 9 = **67**, Grafik 10 = **68**.



# Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz, danke ich für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis, die herausfordernde Themenstellung und die hilfreichen Anregungen und interessanten Gespräche.

Vielen Dank Herrn Prof. Dr. Andreas Dreuw für die freundliche Übernahme des Korreferats. Weiterhin Dankeschön für die produktiven Diskussionen der tollen Kooperation.

Many thanks to Prof. Andrew Beeby for the invitation to Durham University and the possibility to do photophysical experiments in his labs including helpful advices.

Sincere thanks are given to the Beeby-group Andrew Duckworth (for measuring the lifetimes of the compounds), Geri Rosser and Valentina Manici for the friendly atmosphere.

Danke Herrn Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel und den Mitarbeitern seines Arbeitskreises für das Ausleihen des Kryostaten zur Messung der Tieftemperaturspektren.

Maximilian Krämer sei für die hervorragende Zusammenarbeit, um ein Verständnis der verdrehten Tolan-Geschichte zu entwickeln, sowie für außeruniversitäre Aktivitäten, gedankt.

Dem gesamten Arbeitskreis Bunz danke ich für die harmonische Arbeitsatmosphäre – inklusive lustiger Kaffeepausen, fröhlicher Grillabende, Feierabendfussball und lehrreicher Skiurlaube, die diesen Arbeitskreis auszeichnen.

Herausragend erwähnen möchte ich hierbei Christian Patze, Thimon Schwaebel, Philipp Biegger, Jens Engelhart, Malte Jesper, Michael Porz und Martin Petzoldt für äußerst interessante Unterhaltungen und feucht-fröhliche Freizeitunternehmungen.

Dr. Manuel Hamburger, danke für deine Hilfe bei den zahlreichen Problemen während dieser Arbeit.

Im Besonderen danke ich Thimon Schwaebel für den wissenschaftlichen aber vor allem auch privaten Gesprächsaustausch, der zum Lösen wichtiger Probleme führte. Dabei seien auch die täglichen Kochsessions, TV-Abende und Schnee-Wanderungen nicht unerwähnt.

Vielen lieben Dank an Kerstin Brödner für die nette, synthetische Unterstützung und Regelung zahlreicher organisatorischer Angelegenheiten, Kerstin Windisch für das Erledigen der bürokratischen Anliegen und Holger Lambert für das schnelle Lösen der PC-Probleme.

Danke an all meine Kollegen aus Labor 2.10 insbesondere Jan Freudenberg und Jan Kumpf für das angenehme und musikalische Arbeitsklima.

Auch meinen Bachelor- und Forschungsstudenten Conrad Wagner, Maximilian Krämer, Benjamin Günther und Friedrich Kreyenschmidt sei für das nette Miteinander gedankt.

Mein Dank gilt allen Angestellten des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang Dr. Frank Rominger und Sonja Pfrommer für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen. Auch den Mitarbeitern der NMR- und MS-Abteilung sowie den Feinmechanikern, Elektrikern und Schlossern danke ich herzlichst.

Eine herzliches Dankeschön meinen fleißigen Korrekturlesern Jan Freudenberg, Thimon Schwaebel, Philipp Biegger und Andreas Kretzschmar. Auch meinem Mitbewohner Michael Wenderoth, der sich durch das naturwissenschaftliche Chaos arbeitete, sei gedankt.

Liebe Vera, dir danke ich dafür, dass du für mich da bist. Du hast mich immer wieder motiviert und für meine begrenzte Zeit während der Schlussphase hattest du absolutes Verständnis. Du bist toll!

Der größte und wichtigste Dank gilt meinen lieben Eltern. Vielen Dank, dass ihr ausnahmslos immer zu mir steht und mich unterstützt. Ohne euch wäre ich nie soweit gekommen. Ich liebe euch von ganzem Herzen.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Synthetische Konformationskontrolle von Phenylacetylen-Derivaten und deren Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.