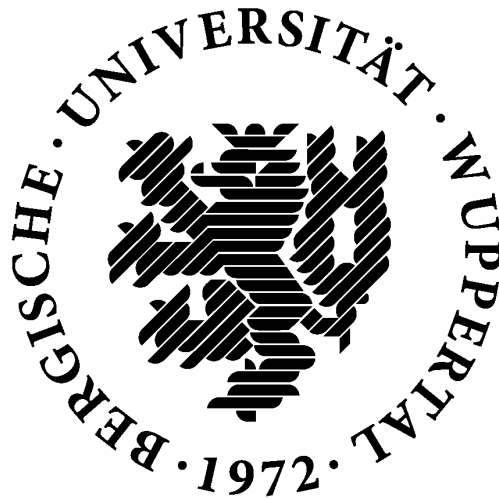


Helikale Leiterpolymere und ihre Eigenschaften



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

von

Robin Ammenhäuser

geb. in Köln, Deutschland

Wuppertal 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2019 bis März 2023 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

Abstract

Helical ladder polymers combine the extraordinary properties of rigid ladder structures with the unique chiroptical features of helical systems, which leads to new application possibilities, for example in modern display technologies. In this work, synthesis, and characterisation of helical, novel indenofluorene ladder polymers based on various chiral monomers with different geometries is described. Here, more rigid indenofluorene chromophores are used compared to the poly(*para*-phenacene)s described in the literature so far. The monomer synthetic routes result in racemic compounds and the individual enantiomers were separated by modern chromatographic methods at a suitable synthetic stage.

In the first part of this work, spirobifluorene-based, 4/1-helical ladder polymers are described. The chiroptical properties show a molar mass dependence that indicates a so-called "helical amplification". For example, an additional signal at the low energy edge is formed with increasing chain length, presumably due to "long-range" interactions in the polymer helix. Furthermore, a "dynamic localisation" of the excited states, which has been little explored so far, could be demonstrated. Depending on the vibration level, these states are delocalised to different extents over several chromophores or are more restricted to one chromophore. The absorption dissymmetry factors ($|g_{\text{abs}}|$ values) up to 6.3×10^{-3} of **SBF-LPP** are higher than those of comparable helical ladder polymers as reported in the literature.

The second part deals with triptycene-based, 6/1-helical ladder polymers. Triptycene consists of three [2.2.2]-fused benzene rings with a central bicyclooctatriene core, resulting in a dihedral angle of about 120° . Many of their optical and chiroptical properties resemble those of the spirobifluorene analogues. However, the **TP-LPP** polymers show significantly higher $|g_{\text{abs}}|$ values up to 2.0×10^{-2} that have rarely been observed for structurally related systems, but without formation of additional CD signals for increasing chain length. The determined effective conjugation length of above 50 phenyl rings surpasses previously reported literature values for comparable ladder-type oligomers and polymers by far.

The third part is focused on [2.2]paracyclophane-based, 2/1-helical ladder polymers, in which two cofacial aligned chromophores are linked by two *para*-ethylene bridges. By analysing a model compound, a stereo selective arrangement of the side groups is shown. Many of their optical and chiroptical properties resemble the ones described for the triptycene-based systems. The **PCP-LPP** ladder polymers show high $|g_{\text{abs}}|$ values up to 3.6×10^{-3} .

Zusammenfassung

Helikale Leiterpolymere vereinen die außergewöhnlichen Eigenschaften starrer Leiterstrukturen mit den einzigartigen chiroptischen Merkmalen helikaler Systeme, wodurch neue Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise in modernen Displaytechnologien entstehen. In dieser Arbeit sind die Synthese und Charakterisierung neuartiger, helikaler Leiterpolymere auf Basis verschiedener, chiraler Monomere mit unterschiedlicher Geometrie beschrieben. Im Kontrast zu den bisher in der Literatur beschriebenen Poly(*para*-phenacen)en werden hier deutlich starrere Indenofluoren-Chromophore verwendet. Die Monomer-Synthesestrategie führte zu racemischen Verbindungen, aus welchen durch moderne chromatographische Methoden die jeweiligen Enantiomere auf einer geeigneten Synthesestufe separiert wurden.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Spirobifluoren-basierte, 4/1-helikale Leiterpolymere betrachtet. Die chiroptischen Eigenschaften zeigen eine Molmassenabhängigkeit, die auf eine sogenannte „helikale Amplifikation“ hindeutet. Beispielsweise bildet sich, vermutlich aufgrund von „long-range“-Wechselwirkungen in der Polymerhelix, mit zunehmender Kettenlänge ein zusätzliches CD-Signal an der langwelligen Absorptionskante aus. Zudem konnte eine bisher wenig erforschte „dynamische Lokalisierung“ der angeregten Zustände nachgewiesen werden, welche je nach Vibrationsniveau unterschiedlich stark über mehrere Chromophore delokalisiert oder auf ein Chromophor beschränkt sind. Die Dissymmetriefaktoren der Absorption ($|g_{\text{abs}}|$ -Werte) von **SBF-LPP** sind mit maximal $6,3 \cdot 10^{-3}$ höher als bei vergleichbaren helikalen Leiterpolymeren der Literatur.

Der zweite Teil behandelt Triptycenen-basierte, 6/1-helikale Leiterpolymere. Triptycenen besteht aus drei [2.2.2]-kondensierten Benzolringern mit einem zentralen Bicyclooctatrienkern, wodurch ein Diederwinkel von etwa 120° vorliegt. Viele der optischen und chiroptischen Eigenschaften ähneln denen der Spirobifluoren-Analoga. Allerdings zeigen die Polymere **TP-LPP** deutlich höhere und für strukturverwandte Systeme bisher selten beobachtete $|g_{\text{abs}}|$ -Werte von maximal $2,0 \cdot 10^{-2}$, aber ohne die Ausbildung zusätzlicher CD-Signale. Die ermittelte, effektive Konjugationslänge übersteigt mit über 50 Phenylringen die bisherigen Literaturwerte vergleichbarer, leiterartiger Oligomere und Polymere deutlich.

Der dritte Teil fokussiert sich auf [2.2]Paracyclophan-basierte, 2/1-helikale Leiterpolymere, in welchen zwei cofacial ausgerichtete Chromophore durch zwei *para*-ständige Ethenbrücken miteinander verbunden sind. Anhand einer Modellverbindung konnte hier eine stereodirigierte Anordnung der Seitengruppen nachgewiesen werden. Viele der optischen und chiroptischen Eigenschaften ähneln denen der Triptycenen-basierten Systeme. Die Leiterpolymere **PCP-LPP** zeigen hohe $|g_{\text{abs}}|$ -Werte von bis zu $3,6 \cdot 10^{-3}$.

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Einleitung	1
1.1. Chiralität.....	1
1.2. Chirale Chromatographie	3
1.3. Circular dichroismus	6
1.4. Leiterpolymere	8
1.5. Helikale Polymere	11
2. Spirobifluoren-basierte, helikale Leiterpolymere	15
2.1. Einleitung.....	15
2.2. Motivation und Strategie	18
2.3. Synthese der Monomere	20
2.4. Synthese der Polymere und Modellverbindungen.....	24
2.5. Optische Eigenschaften	33
2.6. Chiroptische Eigenschaften	36
2.7. Zusammenfassung und Ausblick.....	44
3. Triptycen-basierte, helikale Leiterpolymere	47
3.1. Einleitung.....	47
3.2. Motivation und Strategie	50
3.3. Synthese der Monomere	51
3.4. Synthese der Polymere und Modellverbindungen.....	53
3.5. Optische Eigenschaften	60
3.6. Chiroptische Eigenschaften	62
3.7. Zusammenfassung und Ausblick.....	69
4. [2.2]Paracyclophan-basierte, helikale Leiterpolymere	72
4.1. Einleitung.....	72
4.2. Motivation und Strategie	75
4.3. Synthese der Monomere	76

4.4.	Synthese der Polymere und Modellverbindungen.....	78
4.5.	Optische Eigenschaften	90
4.6.	Chiroptische Eigenschaften	93
4.7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
5.	Experimenteller Teil	100
5.1.	Allgemeine Bedingungen.....	100
5.2.	Geräte und Parameter.....	101
5.3.	Allgemeine Synthesevorschriften	104
5.4.	Synthese der Benzoylbenzole	107
5.5.	Synthese der Spirobifluoren-Monomere und -Modellverbindungen	111
5.6.	Synthese der Triptycenen-Monomere und -Modellverbindungen.....	130
5.7.	Synthese der Paracyclophan-Monomere und -Modellverbindungen.....	142
6.	Anhang.....	156
6.1.	Abkürzungsverzeichnis.....	156
6.2.	Literaturverzeichnis.....	162
6.3.	Publikationen	174
6.4.	Danksagung.....	175

1. Allgemeine Einleitung

1.1. Chiralität

Chiralität ist eine Symmetrieeigenschaft von Objekten und liegt vor, wenn diese mit ihrem Spiegelbild nicht identisch sind, genauer gesagt keine Drehspiegelachse (S_n -Achse) besitzen. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist die linke und rechte Hand, welche spiegelbildlich aufgebaut und nicht identisch sind, woher sich auch die Bezeichnung „chiral“ aus dem griechischen Wort „χείρ“ für „Hand“ entwickelte. Die Chiralität eines Moleküls erfordert die Anwesenheit mindestens eines stereogenen Elements, wobei zwischen vier Arten der Chiralität unterschieden wird. Bei einem tetraedrisch koordinierten Kohlenstoffatom mit vier unterschiedlichen Substituenten als stereogener Einheit liegt eine „zentrale Chiralität“ vor, wohingegen bei einer chiralen Ebene von „planarer Chiralität“ gesprochen wird. Eine Chiralitätsachse als stereogene Einheit erzeugt „axiale Chiralität“ und im Sonderfall eines schraubförmigen Verlaufes dieser Achse spricht man von „helikaler Chiralität“.^[1-4]

Liegt nur ein stereogenes Element vor, verhalten sich die beiden möglichen Stereoisomere eines Moleküls wie Bild und Spiegelbild und werden „Enantiomere“ genannt. Bei mehreren, simultan vorhandenen stereogenen Elementen existieren neben Enantiomeren auch nicht-spiegelbildliche Stereoisomere, welche als „Diastereomere“ bezeichnet werden. Die absolute Konfiguration, also die räumliche Ausrichtung der Substituenten, eines Stereoisomers lässt sich auf Grundlage der Regeln nach Cahn, Ingold und Prelog (CIP) durch die Deskriptoren „R“ und „S“ beschreiben.^[1-4]

Die Entdeckung der Chiralität geht zurück auf Biot und Pasteur Anfang des 19. Jahrhunderts. Nachdem Biot 1815 zunächst die optische Lichtdrehung natürlicher Zuckermoleküle entdeckt hatte, gelang Pasteur 1848 die erste Isolation zweier Enantiomere, indem er Weinsäure als Natriumammoniumtartrat kristallisierte und die Spiegelsymmetrie der beiden beobachteten Kristallstrukturen nachwies. In den folgenden Jahren zeigte er die Chiralität weiterer Verbindungen wie Codein, Morphin oder Chinin.^[5-9]

Während die Ursache der Chiralität zunächst ungeklärt blieb, postulierten van't Hoff^[10] und Le Bel^[11] 1874 unabhängig voneinander „asymmetrische“ Kohlenstoffatome, Atome mit vier unterschiedlichen Substituenten, als Ursprung der Chiralität.

Dies war der Beginn der Stereochemie und stereoselektiven Synthese, zu welcher Emil Fischer maßgebliche Pionierarbeit leistete. Ein prominentes Beispiel ist seine Entwicklung enzymatischer Reaktionen zur stereoselektiven Zuckersynthese.^[12-14]

In der Natur ist Chiralität weit verbreitet und tritt fast ausschließlich als Homochiralität auf, da diese essenziell für die Existenz des Lebens ist. So existieren in biologischen Systemen ausschließlich L-Aminosäuren und D-Zucker, woraus sich jeweils rechtsdrehende Helices in Proteinen und DNS (Desoxyribonukleinsäure, Abbildung 1) ergeben. Aufgrund kooperativer Effekte in den Helices ist die Homochiralität der Bausteine hier energetisch bevorzugt und so auch die natürlich vorkommende Absolutkonfiguration bestimmt. Bei dieser so genannten „Chiralitätshierarchie“ wird durch die höhere, eindimensionale helikale Chiralität die niedrigere, nulldimensionale zentrale Chiralität diktiert.^[6,15,16]

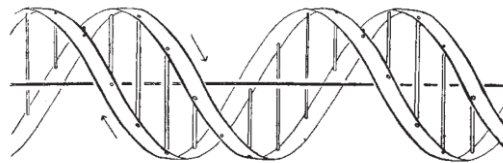


Abbildung 1: Simplifizierte Darstellung der DNS-Doppelhelix von James Watson und Francis Crick, mit Genehmigung durch Springer Nature entnommen aus Watson und Crick^[15].

Dies erfordert jedoch das Vorhandensein einer chiralen Umgebung und erklärt nicht die Ausbildung einer Homochiralität auf der präbiotischen Erde. Es wird vermutet, dass ein initialer „Symmetriebruch“, hervorgerufen durch einen geringen Enantiomerenüberschuss, durch chirale Amplifikation mehrerer autokatalytischer Reaktionen zu einer Anreicherung des überschüssigen Enantiomers und letztendlich zur Homochiralität geführt hat. Eine verbreitete Theorie zur Entstehung eines initialen Enantiomerenüberschusses in der Natur ist die asymmetrische Photolyse präbiotischer Moleküle durch zirkular polarisiertes Licht (CPL) im interstellaren Raum und deren anschließender Transport durch Meteoriten auf die junge Erde. CPL wurde bereits in verschiedenen Molekülwolken, den Regionen der Sternentstehung, nachgewiesen und in einigen Meteoriten konnten verschiedenen L-angereicherte Aminosäuren gefunden werden.^[17-26]

1929 zeigten Kuhn *et al.*^[27] erstmals die asymmetrische Photolyse eines Racemates am Beispiel von 2-Brompropionsäureethylester. Ebenso konnten Takano *et al.*^[28] und Nishino *et al.*^[29] bereits erste Nachweise für die asymmetrische Photolyse biologischer Moleküle am Beispiel der Aminosäuren Isovalin bzw. Leucin erbringen.

1.2. Chirale Chromatographie

Neben der kinetischen^[30–33] und Kristallisations-basierten^[34–36] Racematspaltung hat sich die Chromatographie in den letzten Jahrzehnten zunehmend als vielseitige, effiziente und reproduzierbare chirale Trenn- und Analytikmethode mit einem breitem Anwendungsspektrum etabliert. Hierbei stehen die unterschiedlichen Enantiomere (Selektand) in Wechselwirkung mit einer ebenfalls chiralen, stationären Phase (Selektor), wodurch ein diastereomeres Gleichgewicht entsteht. Hieraus resultieren unterschiedliche Retentionszeiten der Enantiomere (Abbildung 2), welche anschließend durch zeitliche Fraktionierung isoliert werden können.^[37–42]

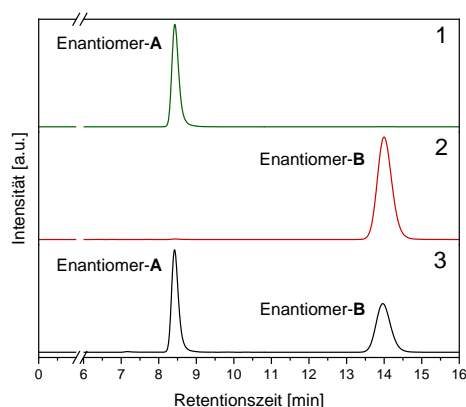


Abbildung 2: Beispiel eines analytisches Chromatogramms einzelner Enantiomere einer chiralen Verbindung (1, 2) und des entsprechenden Racemates (3) im Vergleich.

Aufgrund der thermodynamischen Kontrolle des Gleichgewichtes zwischen Selektand und Selektor ist die Enantioselektivität sowie die hieraus resultierende Auflösung (ein Maß für die Trennung zweier Signale, vgl. Gleichung 1) der Enantiomerensignale temperaturabhängig und erreicht an der „isoeantioselektiven Temperatur“ ihren Nullwert, weshalb hier keine Racematspaltung möglich ist. Unterhalb dieser Temperatur, wie es in den meisten Fällen zutreffend ist, wird die Enantioselektivität enthalpisch kontrolliert und daher mit sinkender Temperatur vergrößert. Oberhalb herrscht entropische Kontrolle und die Retentionszeiten der einzelnen Enantiomere sind invers zum zuvor genannten Fall.^[37,43,44]

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2} \quad (1)$$

Mit R_s = chromatographische Auflösung, t_x = Retentionszeit des Analyten, t_x = Basislinienbreite des Signals des Analyten.

Ihren Anfang fand die chirale Chromatographie in den 1970/80er Jahren mit der Entwicklung erster, chiraler stationärer Phasen (CSPs) auf Basis helikaler Polymethacrylamide^[45], -acrylate^[46] und Polysaccharide^[47,48]. In den folgenden Jahrzehnten wurden eine Vielzahl unterschiedlichster stationärer Phasen entwickelt, wobei sich derivatisierte Polysaccharide, hauptsächlich Amylose und Cellulose, aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums weitreichend etablieren konnten.^[38,45-52]

Der erste Nachweis einer Racematspaltung durch Polysaccharide am Beispiel von Cellulose konnte bereits um 1950 durch Kotake *et al.*^[53] und Dent^[54] mittels Papierchromatographie diverser racemischer Aminosäuren erbracht werden. Während sich natürliche Analoga als ungeeignete CSPs erwiesen, konnten Okamoto und die Firma Daicel durch Derivatisierung der Polysaccharide zu Triestern und besonders Tricarbamaten eine chirale Trennung verschiedenster Verbindungen erzielen. Zusammen mit der helikalen Sekundärstruktur sind die Carbamatgruppen hierbei durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Analyten maßgeblich für die chirale Erkennung verantwortlich, wobei dieser Effekt durch Elektronen-donierende Gruppen an den Phenyl-Substituenten, vermutlich aufgrund der hierdurch erhöhten Elektronendichte am Carbonyl-Sauerstoffatom, verstärkt werden kann.^[46-48,52,55]

Zunächst wurden häufig CSPs aus reinem Cellulose-triacetat^[56,57] (CTA) oder Cellulose-tribenzoat (CTB)^[58,59] verwendet, welche jedoch eine geringe Effizienz und mechanische Stabilität zeigten, was durch Adsorption des chiralen Materials auf Kieselgel als festeres Medium behoben und unter dem Handelsnamen „Chiralcel“ vermarktet wurde. Allerdings wird das Anwendungsspektrum durch die Löslichkeit der adsorbierten CSPs stark beschränkt, da diese durch viele gebräuchliche Lösungsmittel von der Kieselgelmatrix irreversibel gelöst und die Trennsäule somit zerstört wird. Insbesondere im präparativen Maßstab ergeben sich hierdurch Probleme, da sich die kompatiblen Lösungsmittel hauptsächlich auf Alkane und Alkohole beschränken, in welchen viele chirale Verbindungen nur eine geringe Löslichkeit aufweisen.^[46-48,51,55]

Die aktuelle Generation an CSPs unter dem Handelsnamen „Chiralpak“ ist deshalb durch chemische Bindung mit dem Kieselgel immobilisiert (Abbildung 3), wodurch eine weitreichendere Lösungsmittelstabilität und hieraus resultierende Anwendbarkeit entstehen. Hierbei wird das Polysaccharid lediglich am reduzierenden Terminus durch Reaktion mit 3-Aminopropylkieselgel zum Harnstoff gebunden, weil so die für die Trennleistung maßgebliche, helikale Struktur der CSP erhalten bleibt.^[49-52,60]

Daher zeigt Amylose im Vergleich mit Cellulose häufig die bessere Trennleistung, weil hier die helikale Struktur definierter ausfällt.^[55] Immobilisierte CSPs zeigen ähnlich gute Trennleistungen wie ihre adsorbierten Pendants, sind jedoch aufgrund ihrer höheren Lösungsmittelstabilität vielseitiger einsetzbar, wie durch Ghanem *et al.* gezeigt wurde.^[39]

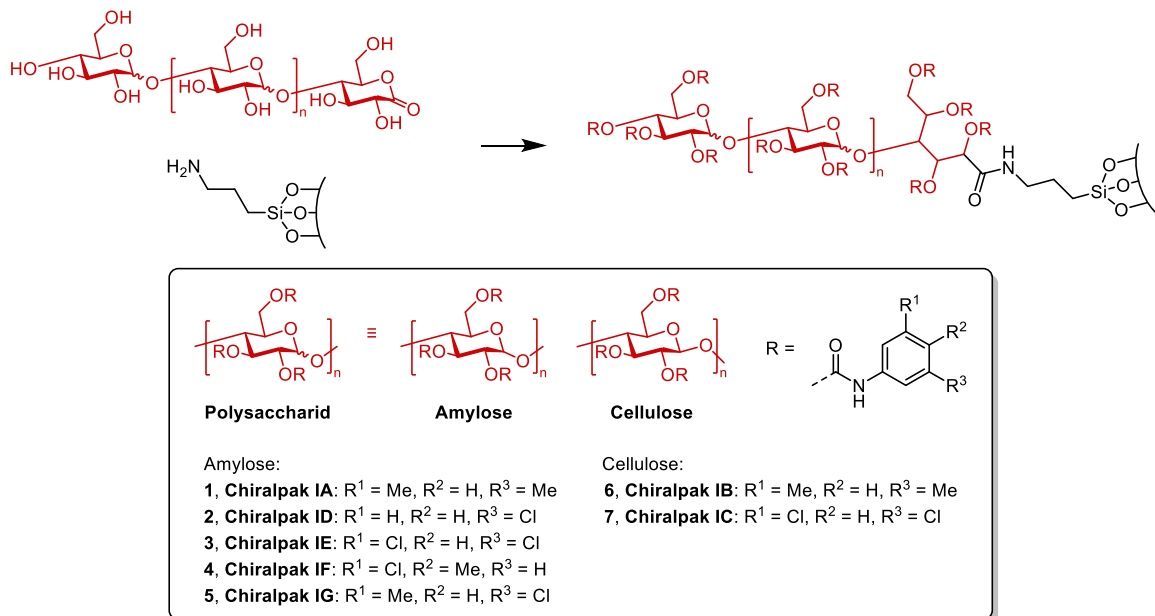


Abbildung 3: Auswahl der immobilisierten, chiralen stationären Phasen der Daicel Corporation.^[60,61]

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlichster Arzneistoffe auf dem Weltmarkt, für deren sichere Verwendung die biologische Wirkung jedes einzelnen Stereoisomeres unabdingbar ist, da sich diese oftmals erheblich unterscheiden. Ein prominentes Beispiel hierfür ist Thalidomid, welches in den 1950er Jahren als Racemat unter dem Handelsnamen „Contergan“ vertrieben wurde und aufgrund der teratogenen Wirkung des (S)-Enantiomers zu schwerwiegenden Fehlbildungen vieler Kinder führte. Durch moderne CSPs kann die Enantiomerenreinheit vieler pharmakologischer Verbindungen analysiert und eine sichere Verwendung garantiert werden.^[45,50,55,62-65]

1.3. Circulardichroismus

Licht lässt sich als elektromagnetische Welle beschreiben, welche aus einem elektrischen sowie einem, hierzu orthogonal orientierten, magnetischem Feldanteil besteht und sich entlang der Propagationsachse ausbreitet (Abbildung 4). Bei linear polarisiertem Licht besitzen diese Feldanteile eine gleichbleibende Ausrichtung, während sich diese im Fall von zirkular polarisiertem Lichtes stetig und periodisch ändert und einen schraubenförmigen Verlauf zeigt. Wird Licht von einem System (beispielsweise ein Molekül) absorbiert, so kann dieses von einem Zustand niedriger Energie in einen Zustand höherer Energie überführt werden. Die Wahrscheinlichkeit dieses Überganges wird durch das Übergangsdipolmoment beschrieben, welches sich aus einem elektrisches Übergangsdipolmoment μ und einem magnetischem Übergangsdipolmoment m zusammensetzt.^[4,66]

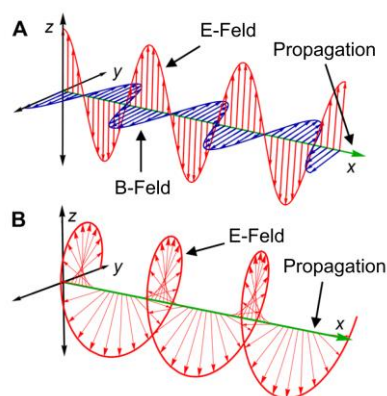


Abbildung 4: Schematische Darstellung linear (A) und zirkular (B) polarisierten Lichtes, die elektrische Feldstärke (E-Feld) ist rot und die magnetische Flussdichte (B-Feld) blau hervorgehoben. Mit Genehmigung entnommen und verändert aus Andrews *et al.*^[66] Copyright© 2020, American Chemical Society.

Chirale Moleküle absorbieren entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht unterschiedlich stark, was als „Circulardichroismus“ (CD) oder auch „Cottoneffekt“ bezeichnet wird und als Differenz der jeweiligen Extinktionskoeffizienten (Gleichung 2) definiert werden kann. Der so genannte „Dissymmetriefaktor“ der Absorption (g_{abs}) gibt das Verhältnis aus Absorptionsdifferenz ($\Delta\varepsilon$) und der absoluten Absorption (ε) an (Gleichung 3), lässt sich jedoch auch anhand der elektrischen (μ) und magnetischen (m) Übergangsdipolmomente (Gleichung 4) beschreiben. Hierbei wird deutlich, dass das Vorzeichen des CD-Effektes ausschließlich durch die Ausrichtung von μ und m festgelegt wird, wodurch sich, bei bekannter Ausrichtung der Übergangsdipolmomente, die absolute Konfiguration eines Moleküls anhand dessen CD-Spektrums ermitteln lässt. Weiterhin besitzt g_{abs} definitionsgemäß einen Maximalwert von 2.^[4,66-68]

In den meisten Fällen sind die erreichten Dissymmetriefaktoren jedoch deutlich kleiner, so liegen reguläre Werte der π - π^* -Übergänge konjugierter Systeme im Bereich von 10^{-3} und 10^{-1} für n - π^* -Übergänge einer Carbonylgruppe.^[68,69]

$$\text{CD} = \Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R \quad (2) \quad g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \quad (3) \quad g_{\text{abs}} = 4|m||\mu|(m^2 + \mu^2)^{-1}\cos(\theta) \quad (4)$$

Mit ε = Extinktionskoeffizient, m = magnetisches Übergangsdipolmoment, μ = elektronisches Übergangsdipolmoment, θ = Winkel zwischen beiden Dipolmomenten.

Befinden sich zwei Chromophore eines chiralen Systems in räumlicher Nähe zueinander, so können ihre angeregten Zustände, auch Exzitonen genannt, bei ähnlicher Anregungsenergie miteinander interagieren. Hierdurch kommt es zu einer Energieaufspaltung, der sogenannten „Davydov-Aufspaltung“, der gekoppelten Zustände mit entgegengesetzter Polarisation ihrer Absorptionsübergänge, wie in Abbildung 5 veranschaulicht ist. Während die resultierenden Absorptionsbanden unter unpolarisierten Messbedingungen als einzelnes, monosignates Signal (blau) erscheinen, zeigen sich im CD-Spektrum zwei energetisch verschiedene Signale unterschiedlichen Vorzeichens (rot-gestrichelte Linien). Durch Überlagerung beider Signale ergibt sich ein sogenannter bisignater Cottoneseffekt (rote, durchgehende Linien), auch Exzitonen-Couplet genannt, dessen Wendepunkt mit dem Absorptionsmaximum zusammenfällt. Bei einem positiven Vorzeichen des ersten, langwelligeren Signals (1) und negativen Vorzeichen des zweiten, kurzwelligeren Signals (2) spricht man von einem positiven Couplet und vice versa.^[4,68,70,71]

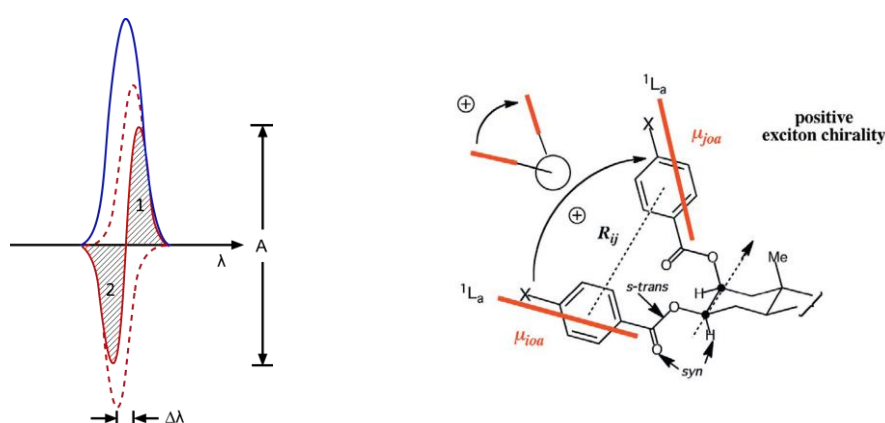


Abbildung 5: **links)** Schematische Darstellung der Davydov-Aufspaltung ($\Delta\lambda$), blau: Absorptionsbande, rot: Exzitonen-Couplet (durchgehend) und eigentliche Aufspaltung (gestrichelt), A) Amplitude; in Anlehnung an Berova *et al.*^[70]. **rechts)** Exzitonenkopplung einer Beispiolverbindung und Ausrichtung der elektrischen Übergangsdipolmomente der einzelnen Chromophore (rote Linien). Mit Genehmigung durch Elsevier entnommen aus Berova *et al.*^[70]

Aus quantenmechanischen Überlegungen wurde die Exzitonen-Chiralitäts-Methode abgeleitet, mit welcher sich in vielen Fällen die relative Orientierung der einzelnen Chromophore zueinander und hieraus die absolute Molekülkonfiguration berechnen lässt.^[68,70,72,73] Dies konnte erstmals 1962 durch Mason^[74-76] bei der Bestimmung der Absolutkonfiguration von Calycanthin, ein Alkaloid aus Anilinchromophoren, sowie für weitere Verbindungen angewendet werden. Später wurde diese Methode durch Harada *et al.*^[77] auch auf Spirobifluorene angewendet. Zudem wurden einige empirische Regeln zur Vorhersage der absoluten Konfiguration bestimmter Systeme aufgestellt, darunter die „Oktandenregel“, welche sich auf viele chirale Ketone anwenden lässt.^[4,68,78] Es existieren jedoch viele Fälle, in welchen diese Regeln nicht anwendbar sind.^[68,79]

Das Haupteinsatzgebiet der CD-Spektrometrie ist allerdings die Aufklärung von Proteinstrukturen, da die Amidgruppen verschiedener Sekundärstrukturen charakteristische Cottoneffekte im Vakuum-UV-Bereich besitzen. Zudem lassen sich Protein-Ligand Wechselwirkungen sowie die Dynamik der Proteinfaltung oder auch die räumliche Struktur von DNS-Ketten untersuchen.^[80-84]

1.4. Leiterpolymere

Konjugierte Leiterpolymere zeichnen sich häufig durch herausragende optoelektronische Eigenschaften sowie eine hohe chemische und thermische Stabilität aus, weshalb sie großes Anwendungspotential in der Optoelektronik besitzen.^[85-97]

Aromatische Leiterpolymere sind doppelsträngige Polymere mit einer ununterbrochenen Sequenz an Ringen, welche über mindestens zwei gemeinsame Atome miteinander verknüpft sind. In einsträngigen Polymeren wie **Poly(*para*-phenylen)** (**PPP**, Abbildung 6, links) kommt es durch die hohe konformative Flexibilität in Kombination mit sterischen Spannungen zu einer Torsion des Polymerrückgrates und hierdurch verringerter Orbitalüberlappung bzw. Konjugation. In Leiterpolymeren, beispielsweise „leiterartiges“-**Poly(*para*-phenylen)** (**H-LPPP**, Abbildung 6, rechts), hingegen wird die konformative Diversität aufgrund der doppelsträngigen Struktur minimiert, was zu einer planaren Struktur mit maximaler Überlappung der p_z -Orbitale ohne torsionsbedingte Konjugationsbrüche führt. Durch die doppelsträngige Struktur mit repetitiven Querverbindungen entsteht eine strukturelle Analogie zu einer Leiter, weshalb der Begriff „Leiterpolymer“ festgelegt wurde.^[91,98-105]

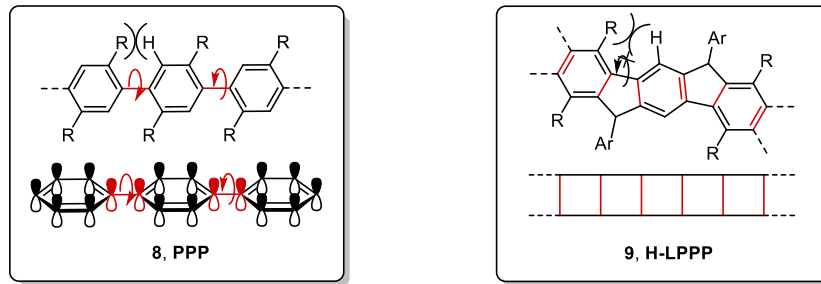


Abbildung 6: **links)** Strukturausschnitt konformativ flexibler *para*-Phenylene mit gegenübergestelltem ψ_1 -Molekülorbital. **rechts)** Strukturausschnitt rigidierteter *para*-Phenylene mit Leiterstruktur. R = Alkyl, Ar = -Ph-Alkyl. (entnommen und modifiziert aus [106], in Anlehnung an Kass[107]).

Grundlegend lassen sich Leiterpolymere über zwei unterschiedliche Synthesestrategien herstellen. In der ersten Strategie wird die Leiterstruktur direkt aus tetrafunktionellen Monomeren aufgebaut, wie es beispielsweise 1966 durch Stille *et al.* anhand einer einstufigen Kondensationsreaktion zu **Polyquinoxalin (PQL, Abbildung 7)** demonstriert wurde.[103,108,109]

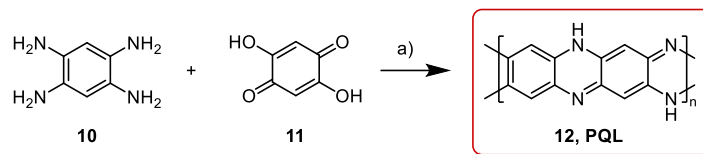


Abbildung 7: Syntheseroute von Polychinoxalin (**12, PQL**) nach Stille *et. al.* **a)** Polyphthalamid, 150 °C, 6–12 h.[109] Häufige Nachteile dieser Strategie sind jedoch die begrenzte Anzahl möglicher Funktionalitäten sowie geringe Löslichkeiten der resultierenden Polymere, was in der zweiten, mehrstufigen Synthesestrategie umgangen werden kann. Hierbei wird zunächst ein flexibles Vorläuferpolymer aufgebaut, welches anschließend durch eine polymeranaloge Reaktion in eine starre Leiterstruktur überführt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Auswahl an Funktionalitäten für Polymerbildungs- und „Verleiterungsreaktion“ ergeben sich größere Variationsmöglichkeiten für die Ziel-Polymerstruktur. Ebenso lässt sich hier das „hairy-rod“-Konzept gut anwenden, in welchem die Polymere mit lösungsvermittelnden Seitengruppen funktionalisiert werden, um eine höhere Löslichkeit zu erzielen. Als Verleiterungsmethoden stehen unter anderem elektrophile und elektrochemische Zyklisierungen, Ringschlussmetathesen sowie Photo-Zyklisierungen zur Auswahl.[103,110–115]

Eine Synthesestrategie unter Anwendung einer elektrophilen Zyklisierung wurde in den 1990er Jahren durch Goldfinger und Swager für Poly(*para*-phenacene) etabliert (Abbildung 8). Hierbei wird zunächst mittels Suzuki-Reaktion zwischen einem diborylierten Aren und einem dibromierten Diethynylaren ein flexibles Vorläuferpolymer aufgebaut, welches nachfolgend im stark sauren Milieu elektrophil zyklisiert wird. Auf Grundlage dieser Synthesestrategie wurde seitdem eine Vielzahl verschiedener Poly(*para*-phenacene) hergestellt.^[41,115-118]

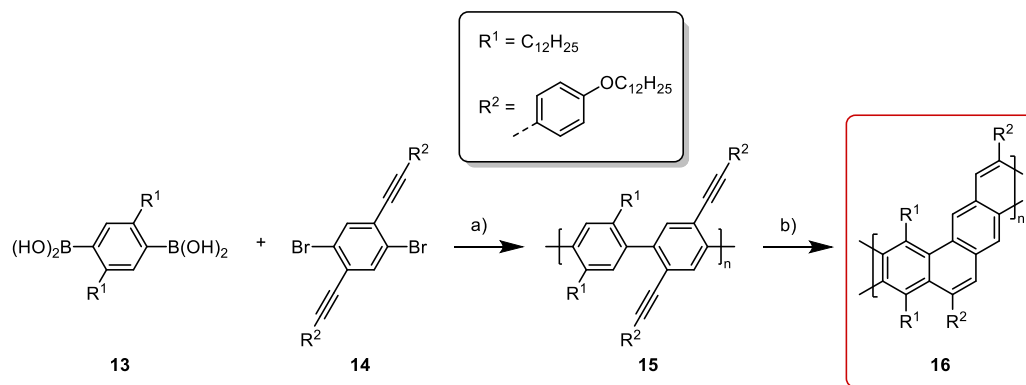


Abbildung 8: Syntheseroute von Poly(*para*-phenacene) (**16**) nach Goldfinger *et. al.* **a)** Pd(dba)₃, PPh₃, KOH, PhNO₂/H₂O = 6/1, 85 °C. **b)** TFA, DCM, RT.^[115]

Scherf und Müllen synthetisierten 1991 erstmals methylen-verbrücktes, „leiterartiges“-Poly(*para*-phenylen) (**LPPP**), welches ein Indenofluoren-basiertes Polymerrückgrat besitzt und mittels Friedel-Crafts-Zyklisierung als abschließenden Schritt gewonnen wurde (Abbildung 9). Im ersten Syntheseschritt erfolgt die Polymerbildung durch eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen einem dibromierten Diketoaren und einem diborylierten Arenbaustein, gefolgt von einer Reduktion zum korrespondierenden Polyol. Anschließend wird das flexible Polyol unter Lewis-sauren Bedingungen in einer intramolekularen Friedel-Crafts-Alkylierung zum starren **LPPP** „verleitet“. Während **H-LPPP** aufgrund fehlender Substitution der Methylenbrücke recht oxidationsempfindlich ist, wird durch Verwendung von Methylolithium oder Phenyllithium im Reduktionsschritt die Luftstabilität der Derivate **Me-LPPP** respektive **Ph-LPPP** mit tetrasubstituierten Methylenbrücken deutlich erhöht.^[87,114,119]

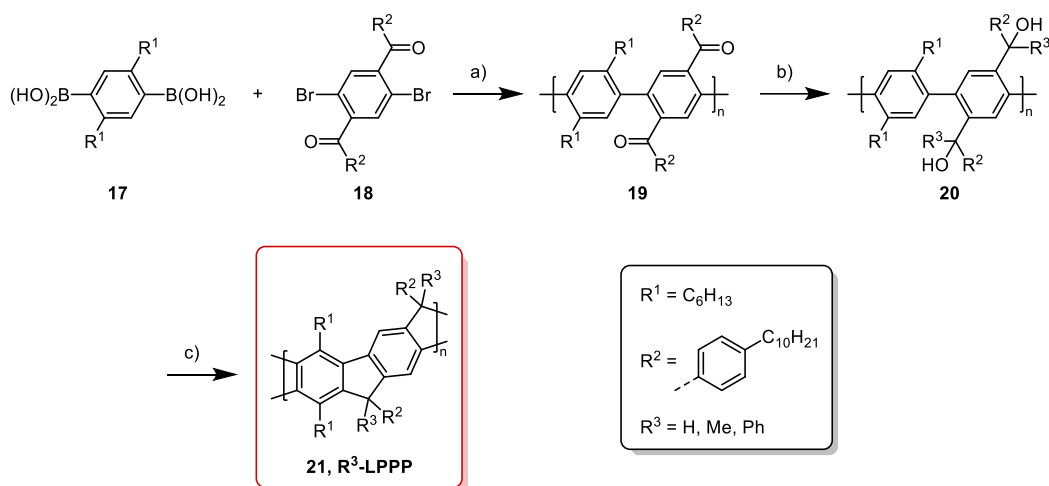


Abbildung 9: Syntheseroute für „leiterartige“-Poly(*para*-phenylene) (**LPPP**) von Scherf und Müllen. **a)** K_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Toluol, $111\text{ }^\circ\text{C}$, 1 d. **b)** $(\text{LiAlH}_4, \text{THF})$ oder $(\text{MeLi}/\text{PhLi}, \text{Toluol})$, RT, 30 min. **c)** $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (AlCl_3 nach PhLi), DCM, RT, 5 min.^[87,114,119]

In den letzten Jahrzehnten wurden methylen-verbrückte Leiterpolymere eingehend erforscht und innovative Anwendungsgebiete erschlossen.^[114,119–124] Aufgrund recht hoher Photolumineszenzquantenausbeuten von etwa 50 % im Festkörper konnte **Me-LPPP** beispielsweise erfolgreich in organischen Leuchtdioden (OLEDs; engl.: **organic light emitting diode**) eingesetzt werden, welche im blauen Spektralbereich emittieren.^[95,96,125] Aufgrund der Fähigkeit zu stimulierter Emission eignet sich **Me-LPPP** zudem als organisches Lasermaterial, wie zuerst durch Kallinger *et al.* in einer DFB-Laser-Anordnung (engl.: **distributed feedback laser**) gezeigt wurde.^[94,125–129] Weitere Anwendungsgebiete sind vollständig optische Transistoren^[130] sowie Bose-Einstein-Kondensate bei Raumtemperatur, beides auf dem Prinzip der „starken Kopplung“ basierend.^[131,132]

1.5. Helikale Polymere

Helices sind abundante Strukturen natürlicher Polymere und treten beispielsweise in Form einer Protein-Alpha-helix^[133] oder DNS-Doppelhelix^[15] auf. Wegen ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der asymmetrischen Katalyse^[134–138], chiraler Sensorik^[139,140] oder als CPL-Emitter^[41,116,141–144] stehen helikale Polymere seit langem im Fokus der Forschung. Bereits 1955 synthetisierten Natta *et al.*^[145] mit isotaktischem Polypropylen (Abbildung 10, **22**) das erste, nicht natürliche, helikale Polymer. Einige Jahrzehnte später erzeugten Hu *et al.*^[146] das erste hauptkettenchirale, konjugierte Polymer, indem sie ein Poly(arylenvinyl) mit enantiomerenreinen Binaphtyl-Einheiten verknüpften (Abbildung 10, **23**), wodurch eine gewinkelte, Helix-artige Struktur entsteht.

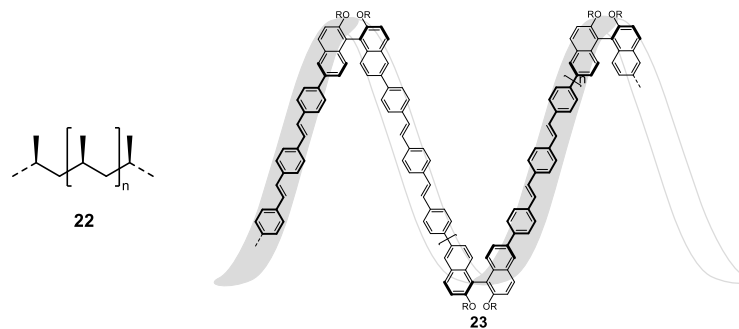


Abbildung 10: Strukturbeispiele helikaler Polymere: **links**) isotaktisches Polypropylen^[145], **rechts**) Binaphthyl-verbundenes Poly(arylenvinylene)^[146]; R = C₆H₁₃.

Grundsätzlich lassen sich helikale Polymere mit statischer und dynamischer Helizität unterscheiden. Im ersten Fall resultiert die Helizität aus intrinsischen Eigenschaften wie einem chiralen Polymerrückgrat oder chiralen Seitengruppen, wodurch die Polymere eine helikale Vorzugskonformation mit hoher Inversionsbarriere annehmen. Bei dynamischer Helizität hingegen induzieren extrinsische Effekte wie Lösungsmittel-einflüsse eine helikale Anordnung der Polymerkette mit niedriger Inversionsbarriere.^[41,116,147-150]

Eine etablierte Methode zur Erzeugung helikaler Polymere ist die Einführung chiraler Seitengruppen in eine achirale Hauptkette. Die resultierenden Helices sind jedoch oftmals nur in Lösungsmitteln niedrigen Solvatationsvermögens vorhanden.^[138,143,150]

Häufig kann auch der so genannte „Sergeant-Soldier-Effekt“ zum Aufbau helikaler Polymere genutzt werden. Hierbei transferiert ein kleiner Anteil chiraler Moleküle („Sergeant“) seine chirale Information an eine Vielzahl achiraler Moleküle („Soldiers“), woraus eine chirale Amplifikation der induzierten Helizität resultiert.^[143,149,151]

Beispielsweise gelang Ikai *et al.* die Synthese helikaler Polyisocyanate, welche lediglich 0,01 % chirale Monomere beinhalten. Die resultierenden Helices ordneten sich in einem supramolekularen Ensemble im Dünnsfilm an, wodurch die chirale Information auf hinzugefügte, achirale Farbstoffmoleküle übertragen werden konnte.^[143]

Weiterhin lassen sich durch moderne Synthesemethoden auch mehrsträngige Helices aufbauen.^[151-153] So stellten beispielsweise Ito *et al.* helikale Polymere her, welche durch ionische Wechselwirkungen chiraler Seitengruppen eine doppelsträngige Struktur annehmen (Abbildung 11). Hierbei konnten sie zudem zeigen, dass aufgrund chiraler Amplifikation bereits geringe Anteile chiraler Seitengruppen zur Induktion einer helikalen Struktur ausreichen.^[151]

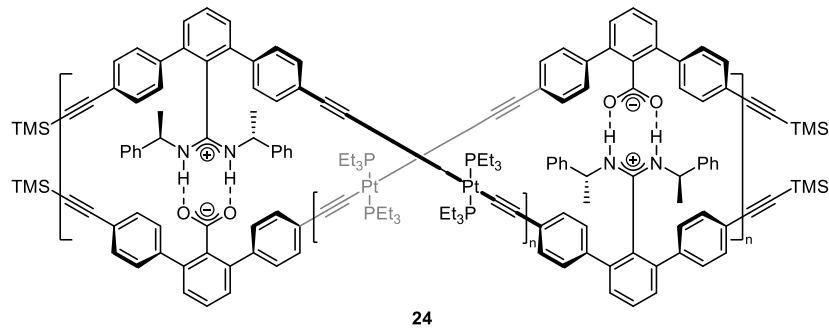


Abbildung 11: Strukturbeispiel eines durch Ito *et al.* synthetisierten, doppelsträngigen, helikalen Polymers.^[151]

Eine besondere Eigenschaft vieler helikaler Polymer ist ihre Fähigkeit zu zirkular polarisierter (Elektro)-Lumineszenz (CP(E)L, engl.: circularly polarized (electro)-luminescence), wodurch sie beispielsweise in chiralen Sensoren^[140] oder OLEDs^[142,154] eingesetzt werden können.^[41,69,116,143,144,155] Oda *et al.*^[144,156] konnten eine hohe CP(E)L-Aktivität verschiedener Polyfluorene mit chiralen Seitengruppen (Abbildung 12, **25**) nach Aggregation in eine kondensierte Phase nachweisen und Nuzzo *et al.*^[142] zeigten später einen Einsatz in CPL-OLEDs am Beispiel des Polymers **c-PFBT** (Abbildung 12, **26**).

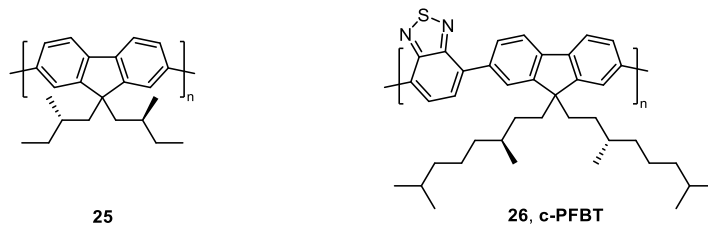


Abbildung 12: Strukturbeispiele der durch Oda *et al.*^[144,156] und Nuzzo *et al.*^[142] untersuchten chiralen Polyfluorene. Darüber hinaus können durch Kombination chiraler Bausteine mit achiralen Leiterstrukturen helikale Leiterpolymere erzeugt werden, welche eine starre Helizität aufgrund ihrer intrinsischen Hauptkettenchiralität aufweisen. Da die resultierenden Polymere die Eigenschaften helikaler Polymere mit denen der Leiterpolymere vereinen, eröffnen sich interessante Anwendungsmöglichkeiten.^[41,116,157-159]

Obwohl bereits Ende der 1990er Jahre Dai *et al.*^[158,160] die ersten helikalen Leiterpolymere publizierten, sind bisher nur wenige Beispiele dieser Substanzklasse in der Literatur zu finden, allerdings hat dieses Themengebiet in den letzten Jahren wieder zunehmendes Forschungsinteresse erzeugt. Als geeignete chirale Bausteine erwiesen sich Spirobifluorene, Triptycene oder auch Binaphthyle.^[41,116,157-159]

So synthetisierten beispielsweise Nehls *et al.* ein Indenofluoren-basiertes Stufenleiterpolymer (Abbildung 13, **27**) aus einem enantiomerenreinen Binaphthyl und einem achiralen Comonomer, welches eine hohe CD-Aktivität aufweist.^[159]

Daigle *et al.* wiederum verfolgten einen anderen Ansatz, indem sie mittels photochemischer Dehydrochlorierung *meta*-Phenylene-basierte Leiterpolymere aufbauten, welche aufgrund sterischer Effekte in eine helikale Konformation gezwungen werden (Abbildung 13, **28** und **29**). Durch Variation des annilierten Arens gelang ihnen aufgrund des unterschiedlichen Ausmaßes an sterischer Spannung eine Modifikation der Ganghöhe der resultierenden Polymerhelix, was sich auf die optischen Eigenschaften auswirkte. Zudem zeigten sie, dass es wegen der dreidimensionalen Struktur zu einer Unterdrückung der Aggregation im Festkörper kommt.^[157]

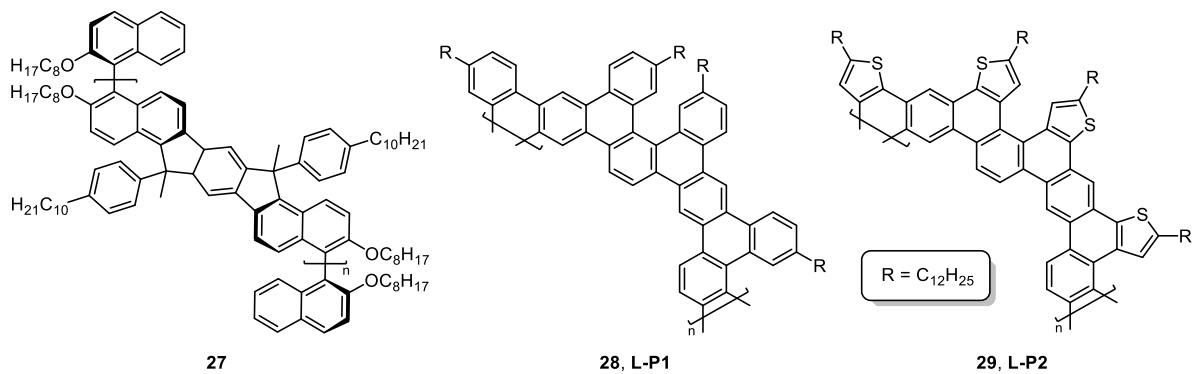


Abbildung 13: Strukturbeispiele helikaler (Stufen)leiterpolymere.^[157,159]

2. Spirobifluoren-basierte, helikale Leiterpolymere

2.1. Einleitung

9,9'-Spirobifluoren (Abbildung 14, **30**) wurde erstmals 1930 von Clarkson und Gomberg^[161] synthetisiert und ist seitdem ein häufig verwendeter Strukturbaustein in der Polymersynthese, besonders wegen seines speziellen geometrischen Aufbaus und der daraus resultierenden optoelektronischen Eigenschaften.^[162-174]

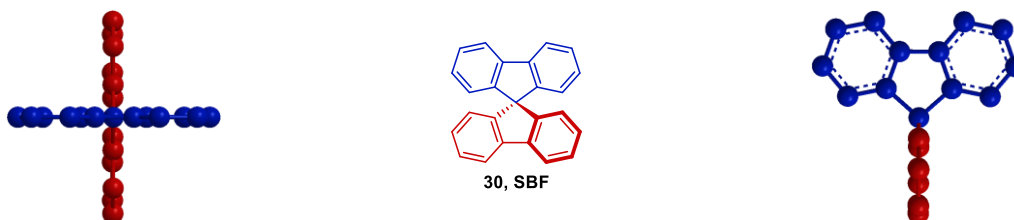


Abbildung 14: Strukturformel (mittig) und geometrische Struktur von 9,9'-Spirobifluoren aus unterschiedlichen Perspektiven.

Spirobifluorene stellen ideale Modellsysteme für Untersuchungen zur Theorie des gekoppelten Oszillators dar, weil die beiden gekreuzten aromatischen Systeme näherungsweise als nicht konjugiert und somit eigenständig betrachtet werden können. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit der Anwendung der Exzitonen-Chiralitäts-Methode, wodurch anhand der Vorzeichen der Cottoneffekte die absolute Konfiguration einer Verbindung bestimmt werden kann. 1969 gelang es Prelog und Mitarbeitern erstmals, optisch aktive 9,9'-Spirobifluorene zu isolieren, indem sie racemische Dicarbonsäure-Derivate mit Dehydroabietylamin zu Diastereomeren umsetzten, welche mittels konventioneller Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Einige Jahre später gelang die Racematspaltung von 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-9,9'-spirobifluoren durch Derivatisierung zum Camphersäureester mit anschließender, fraktionierter Kristallisation. In beiden Fällen konnte die absolute Konfiguration der Verbindungen mit Hilfe der Exzitonen-Chiralitäts-Methode aus den CD-Spektren ermittelt werden.^[77,175-177]

Eine weitere Methode zur Racematspaltung chiraler Dihydroxy-Spirobifluorene stellt die Trennung von kristallinen Clathraten mit enantiomerenreinem 2,3-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetracyclohexylsuccindiamid und anschließender Hydrolyse dar. Auf diese Weise konnten Thiemann *et al.* beide Enantiomere des 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorens isolieren und zum korrespondierenden Ditriflat umsetzen, welches eine Vielzahl an weiteren Funktionalisierungsmöglichkeiten bietet.^[178-180]

Aufgrund ihrer Komplexität sowie des hohen Synthesaufwandes sind diese Methoden umständlich und ineffizient, waren jedoch lange Zeit alternativlos. Moderne chirale stationäre Phasen bieten heute eine effektive Alternative, da diese ein breites Spektrum der verwendeten Lösungsmittel erlauben, wodurch auch schwer lösliche Spirobifluorene in präparativen Mengen getrennt werden können. So konnten Stobe *et al.* eine Vielzahl an Racematen funktionalisierter Dihydroxy-Spirobifluorene (Abbildung 15) mit Hilfe einer CHIRALPAK IA Trennsäule in hohen Enantiomerenreinheiten von über 99 %ee auftrennen.^[40]

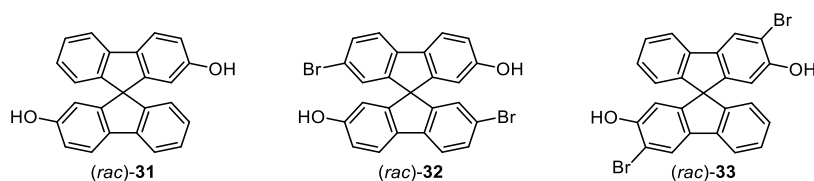


Abbildung 15: Strukturformel der durch Stobe *et al.*^[40] aufgetrennten, racemischen Dirole.

Häufig treten in Leiterpolymere sogenannte „Keto-Defekte“ auf, welche durch Selbstoxidation entstehen und sich negativ auf die optoelektronischen Eigenschaften auswirken. Wu *et al.* konnten zeigen, dass durch Verwendung des Spirobifluorens an Stelle eines Fluorens (Abbildung 16) als Strukturbaustein diese Oxidationsdefekte reduziert werden können. Zusätzlich unterdrückt die gewinkelte Geometrie der Spirobifluorene eine ungewollte Aggregation der Polymerketten im Festkörper, wodurch eine hohe Festkörper-Photolumineszenz-Quantenausbeute gewährleistet wird. Hierbei konnte ein **LPPP**-artiges Leiterpolymer, bestehend aus racemischen Spirobifluoren-Bausteinen, mit einer blauen Photolumineszenz, einer guten optischen und thermalen Farbstabilität sowie einer hohen Zersetzungstemperatur synthetisiert werden.^[89,181–183]

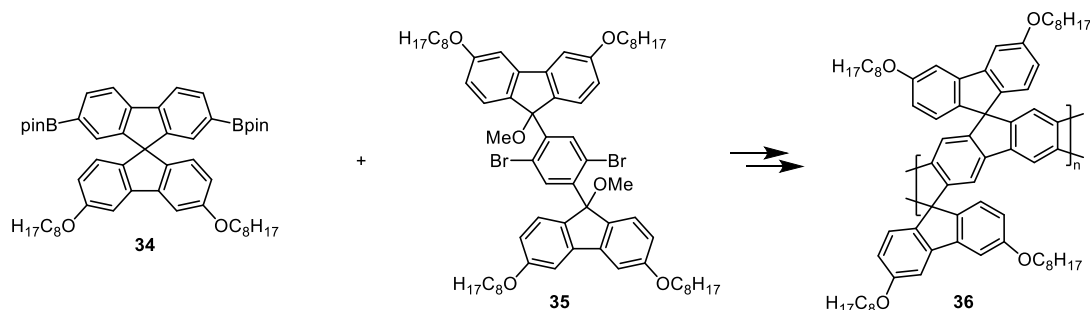


Abbildung 16: Syntheseroute des von Wu *et al.*^[89] synthetisierten spiroverknüpften, **LPPP**-Leiterpolymers.

Ferner eignen sich 2,2'-substituierte Spirobifluorene wegen ihrer gewinkelten Geometrie und Starrheit zum Aufbau helikaler Leiterpolymere, sofern sie in enantiomerenreiner Form vorliegen. Yi *et al.* konnten 2015 aus Dihydroxy-Spirobifluoren und verschiedenen substituierten Anthrachinonen durch reduktive Annelierung zwei spiroverbrückte Leiterpolymere mit unterschiedlicher helikaler Struktur aufbauen (Abbildung 17). Durch CD-Messungen ließ sich eine übergeordnete, chirale Struktur nachweisen, welche auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt, was die Starrheit der Systeme verdeutlicht.^[184]

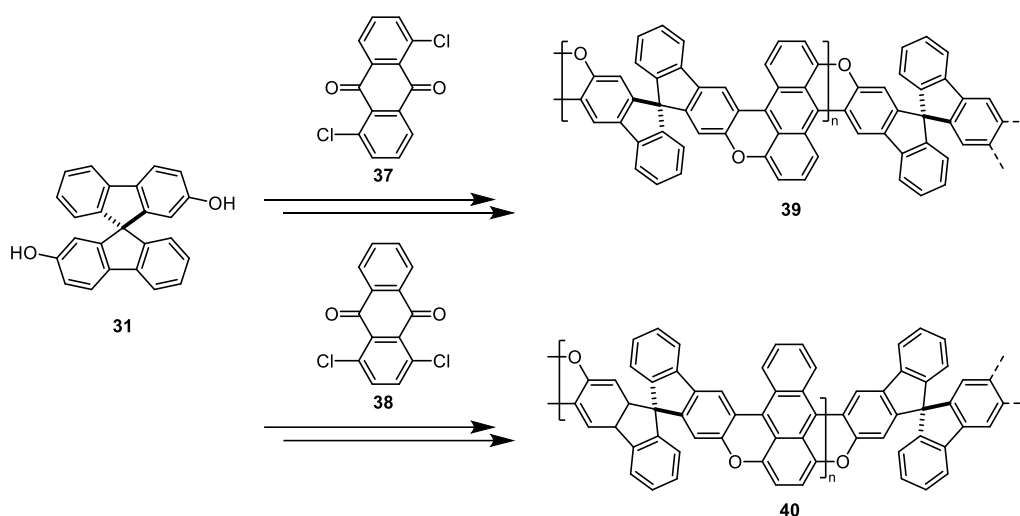


Abbildung 17: Synthesestrategie der beiden von Yi *et al.*^[184] synthetisierten, helikalen Leiterpolymere.

2021 synthetisierten Zheng *et al.* ebenfalls ein spiroverbrücktes, helikales Leiterpolymer (Abbildung 18), indem sie Spirobiindan als chiralen Baustein mit einem Di-Alkin-substituierten Comonomer in einer elektrophilen Zyklisierung nach Swager und Goldfinger „verleiterten“. Durch Variation der Substitutionsposition des Spirobiindans gelang ihnen später auch eine Verbreiterung der helikalen Struktur und Erzeugung einer helikalen Kavität.^[116,118]

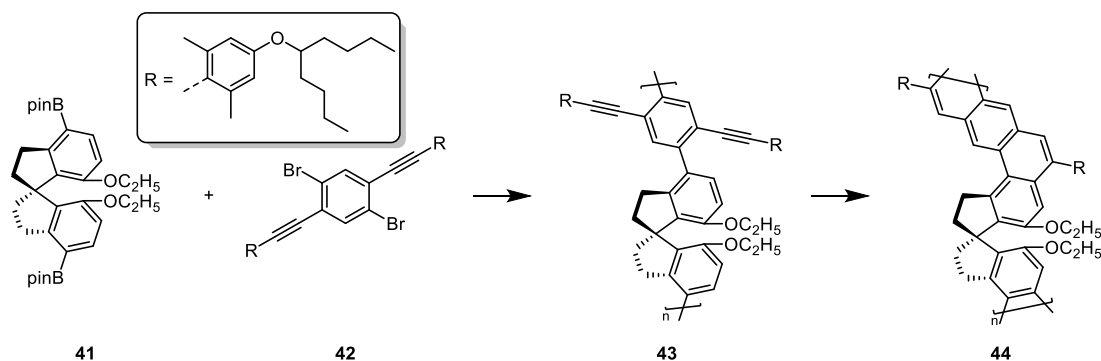


Abbildung 18: Syntheseroute des von Zheng *et al.*^[116] synthetisierten, Spirobiindan-basierten, helikalen Leiterpolymers.

2.2. Motivation und Strategie

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen starre, helikale Leiterpolymere auf Basis chiraler Spirobifluorene synthetisiert und charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den spiroverknüpften Polyacenene von Zheng *et al.*^[116,118] ist durch die hier angestrebten, Indenofluoren-basierten Leiterpolymer-Zielstrukturen eine zusätzliche Reduzierung der Flexibilität innerhalb der leiterartigen, konjugierten Segmente zu erwarten. Außerdem ist eine erhöhte Starrheit der chiralen Spirobifluoren-Verknüpfungen gegenüber den dort verwendeten Spirobiindanen anzunehmen.^[185] Nehls *et al.*^[159] konnten 2006 bereits Indenofluoren-Stufenleiterpolymere auf Basis chiraler Binaphthyle darstellen, welche jedoch durch die Einfachbindung der chiralen Kerneinheit eine flexiblere Polymerhelix aufweisen.

In dieser Arbeit soll nun die geringe Flexibilität der Indenofluorene mit der Starrheit der Spiroverknüpfungen kombiniert werden, um helikale Polymere bisher unerreichter Starrheit zu erhalten und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Obwohl entsprechend der IUPAC^[101] definitionsgemäß zwischen Spiro- und Leiterverknüpfungen unterschieden wird, ähneln die angestrebten Polymere aufgrund ihrer starren Spiroverknüpfung eher klassischen Leiterpolymeren als flexibleren Stufenleiterpolymeren. Zur Vereinfachung werden diese daher fortan als „Leiterpolymere“ bezeichnet.

In Abbildung 19 sind die (*S*)-Primärstruktur (links) und die simplifizierte, idealisierte (*P*)-Sekundärstruktur (rechts) der resultierenden Polymerhelix dargestellt. Aufgrund des gewinkelten Spirobifluorens (rot) ist eine rechteckige, 4/1-helikale Struktur^[186-188] mit etwa vier Wiederholungseinheiten je Helixwindung zu erwarten.

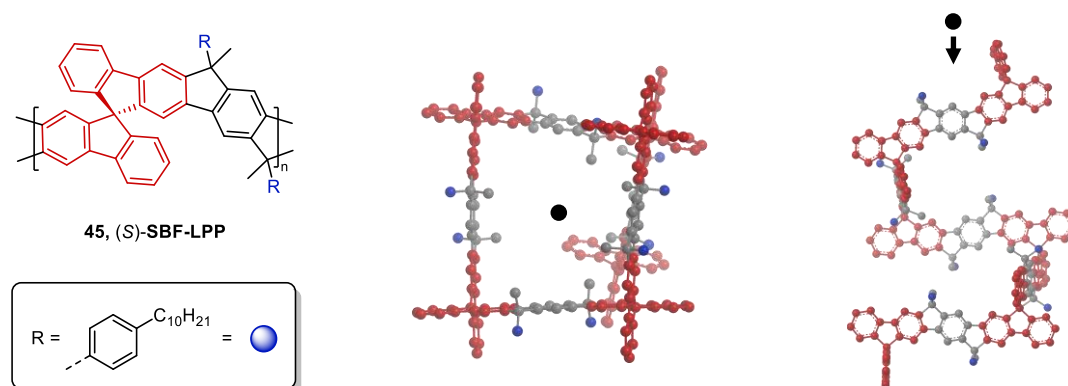


Abbildung 19: Primärstruktur (links) und simplifizierte, idealisierte Sekundärstruktur der postulierten Polymerhelix von (*S*)-SBF-LPP mit Blick entlang (mittig) und orthogonal zur Helixachse (rechts). Die chirale Monomereinheit ist rot hervorgehoben und die Phenyldecyl-Seitenketten werden durch blau markierte Methylgruppen repräsentiert.

Das erste Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Synthese der verschiedenen Leiterverbindungen, sowohl der Polymere als auch der entsprechenden Modellverbindungen. Die Synthesestrategie (Abbildung 20) besteht in der regioselektiven Einführung zweier Funktionalitäten in 2 und 2'-Position des 9,9'-Spirobifluorens (**30**), um eine axiale Chiralität im Monomer **48/49** zu generieren. Anschließend soll eine mehrstufige Synthese der Leiterpolymere **SBF-LPP** auf Grundlage der Arbeiten von Scherf und Müllen^[114,119] erfolgen. Hierbei wird aus **48/49** und dem Diketo-Comonomer **18/47** zunächst ein flexibles Vorläuferpolymer gebildet, welches anschließend durch reduktive Methylierung, gefolgt von einer intramolekularen Friedel-Crafts-Acylierung^[189] „verleitet“ wird. Durch Verwendung eines monofunktionellen Diketobausteins lässt sich zudem eine strukturverwandte Modellverbindung zur besseren Analyse der Polymere aufbauen.

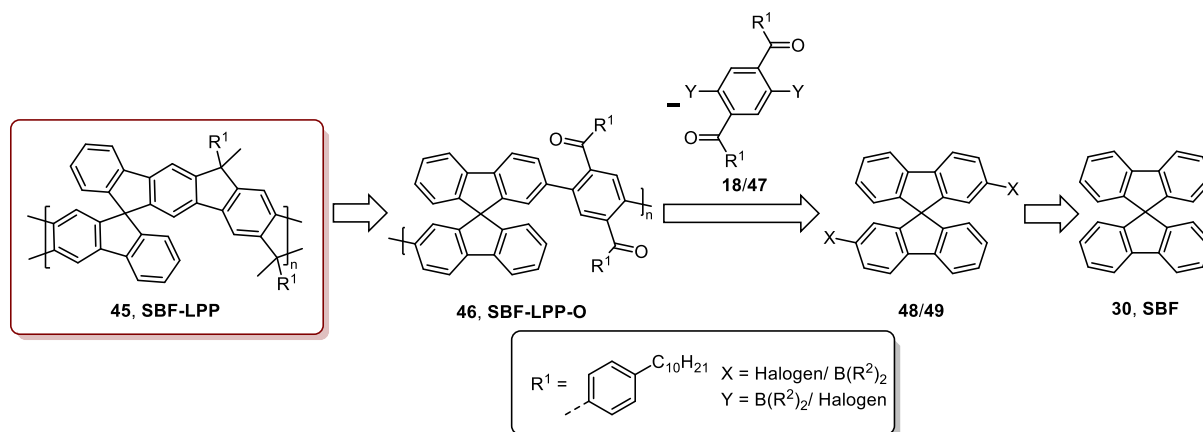


Abbildung 20: Retrosynthese der Leiterpolymere **SBF-LPP**.

Das zweite Ziel besteht in der Isolierung enantiomerenreiner Verbindungen. Aufgrund der racemischen Synthesestrategie erfordert dies eine Racematspaltung, weshalb die Entwicklung chiraler, chromatographischer Trennmethode angestrebt wird. Schließlich sollen die synthetisierten Leiterverbindungen umfassend charakterisiert und ihre optischen sowie chiroptischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei wird ein besonderer Fokus auf die CD-Spektren einschließlich der Dissymmetriefaktoren gelegt, ebenso wie auf eine mögliche Molmassenabhängigkeit der CD-Effekte, welche für literaturbekannte Verbindungen^[41,116,190] bereits beobachtet wurde. Zusätzlich sollen bei Kooperationspartnern CPL-Messungen durchgeführt werden.

2.3. Synthese der Monomere

Die Synthese (Abbildung 21) des enantiomerenreinen 2,2'-Diod-9,9'-spirobifluorens (**49**) erfordert eine regioselektive Einführung zweier Halogensubstituenten in 2- und 2'-Position des 9,9'-Spirobifluorens (**SBF**) sowie eine Racematspaltung. Da letztere bei einer direkten Halogenierung mangels polarer, gut trennbarer Intermediate wenig praktikabel war, wurde stattdessen eine indirekte Synthesestrategie verwendet. In Anlehnung an die Literatur^[191-194] erfolgt hier zunächst eine Nitrierung mit nachfolgender Hydrierung zum Diamin **51**, welches nach erfolgter Racematspaltung in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum Monomer **49** iodiert wird. Das angestrebte und realisierte Substitutionsmuster zeigt sich in den NMR-Spektren, wo aufgrund der Spiegelsymmetrie sieben Protonensignale zugeordnet werden können. Charakteristisch für die Funktionalisierung in 2- und 2'-Position ist das Signal der Protonen in Position 1 und 1', welche aufgrund der ⁴J-Kopplung von 1,6 Hz zum *meta*-ständigen Proton in ein Dublett bei 7,03 ppm aufspaltet. Alternativ lässt sich **51** zum borylierten **48** umsetzen, was sich wegen einer geringen Ausbeute von 20 statt 56 % aber als weniger praktikabel erwies.

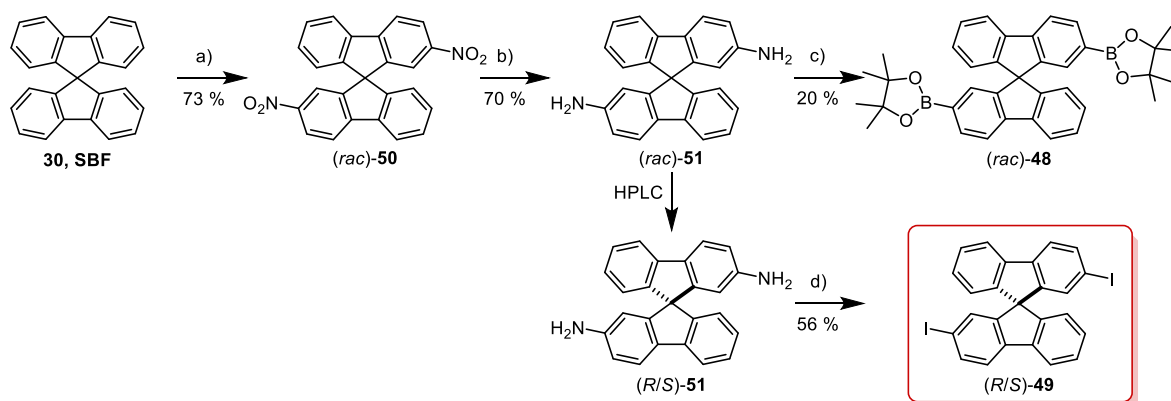


Abbildung 21: Syntheseroute des Monomers **49** (roter Kasten). **a)** HNO₃, AcOH, 120 °C, 6 h. **b)** H₂ (2,3 bar), [Pd/C], EA/EtOH (10/1), RT, 2–4 d. **c)** B₂pin₂, *tert*-Butylnitrit, MeCN, 80 °C, 5 h. **d)** 1. NaNO₂, H₂O/HCl (3/1), < 0 °C, 20 min; 2. KI, H₂O/HCl (4/1), < 0 °C → 80 °C, 3 h.

Für eine chromatographische Racematspaltung zeigten sich die Verbindungen **48** und **49** aufgrund ihrer geringen Polarität als wenig geeignet, weshalb stattdessen die polarere Vorstufe **51** aufgetrennt wurde. Hier erzeugen die Amin-Funktionalitäten eine ausgeprägte Wechselwirkung mit der chiralen, stationären Phase, wodurch eine ausreichende Trennleistung erzielt wird.

Sowohl in Eluentengemischen aus Heptan/Chloroform (64/36) als auch Heptan/Ethanol (80/20) können ausreichende Auflösungen (R_s , siehe Kapitel 1.2) für eine präparative Auftrennung erzielt werden, jedoch ist hier aus Löslichkeitsgründen Heptan/Chloroform zu bevorzugen. Zudem wird die Auflösung mit sinkender Säulentemperatur erhöht, weshalb die niedrigste, instrumentell praktikable Temperatur von 15 °C verwendet wurde. Dieses Verhalten deckt sich mit den Studien von Allenmark *et al.*^[37], wonach die Auflösung einer chiralen Trennung in den meisten Fällen mit sinkender Temperatur zunimmt. Darüber hinaus wurde dem Heptan eine geringe Menge Diethylamin zugegeben, um die basischen Wechselwirkungen der Aminogruppen zu reduzieren und so aufgrund höherer Signalsymmetrie eine Auflösung von 5,1 zu erreichen.

In Abbildung 22 sind die Chromatogramme der präparativen (links) sowie der analytischen Trennung (rechts) dargestellt. Bei den analytischen Trennungen sind die Chromatogramme der aufgetrennten Enantiomere sowie eines Racemates (C), welches nachträglich aus diesen zusammengemischt wurde, gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass das (*R*)-Enantiomer (A) vor dem (*S*)-Enantiomer (B) eluiert und beide in hohen Reinheiten von 99,4 sowie 99,6 %ee isoliert werden konnten. Geringe Verunreinigungen des Racemates wurden durch die Auftrennung entfernt.

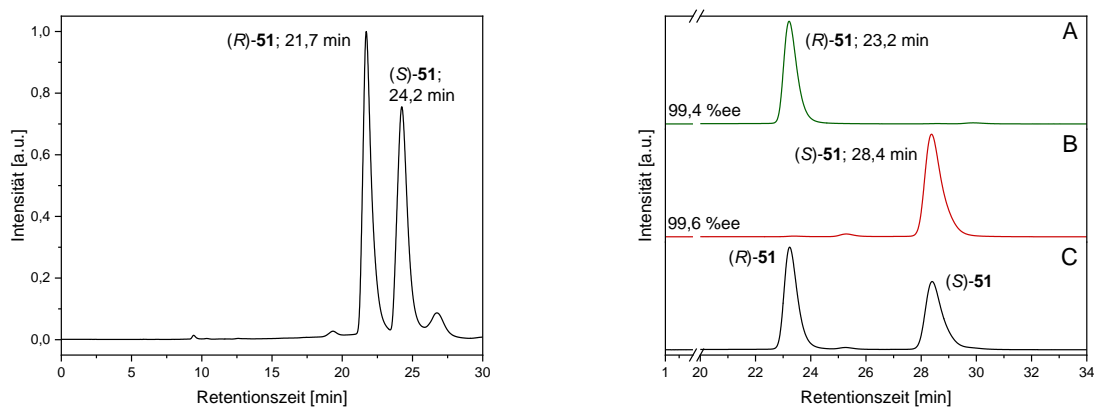


Abbildung 22: **links)** Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-51 (CHIRALPAK IA in (Heptan mit 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 10 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm, Injektionsmenge: 4 mg). **rechts)** Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in (Heptan mit 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm).

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde eine Kristallstrukturanalyse des zuerst eluierenden Enantiomers **A** mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die ermittelte Kristallstruktur (Abbildung 23) besteht aus zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gleicher Absolutkonfiguration, welche entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention als „*R*“ bestimmt wurde. Demnach handelt es sich bei dem übrigen Enantiomer **B** um das spiegelbildliche (*S*)-Enantiomer.

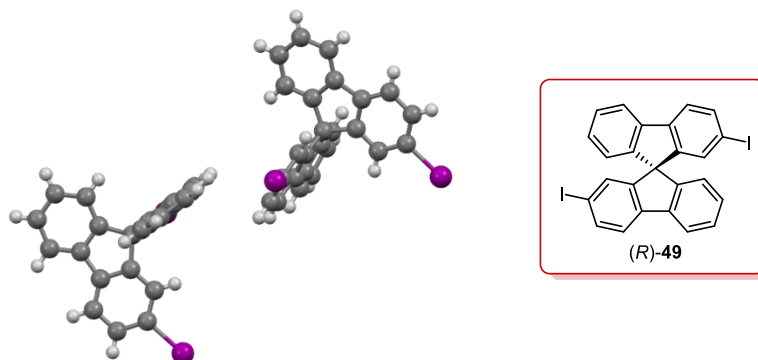


Abbildung 23: Kristallstruktur (links) und Strukturformel von (*R*)-**49**.

Für eine spätere Verleiterung nach Scherf und Müllen^[114] ist die Reaktion des chiralen **49** mit einem achiralen Diketonbaustein erforderlich.

Hierzu wurde zunächst 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**18**) entsprechend der Literatur^[195] synthetisiert (Abbildung 24). Im Anschluss wurde **18** nach einer Synthese von Kass *et al.*^[123] durch eine Palladium-katalysierte Miyaura-Borylierung zu 1,4-Di(4-decylbenzoyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (**47**) umgesetzt. Aufgrund der zweifachen Boronsäureester-Funktionalisierung dient dieses als Comonomer zur Polymerbildung mit **49**. Zur gezielten Synthese einer, dem Ziel-Polymer strukturell ähnlichen, Modellverbindung ist jedoch eine Monoborylierung erforderlich. Dazu erfolgte zunächst eine einseitige Phenylierung von **18** in einer 1:1-stöchiometrischen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit nachfolgender Borylierung des verbleibenden Bromsubstituenten. Die Reihenfolge der Funktionalisierung ist hierbei entscheidend, da eine inverse Reaktionsfolge zu einem difunktionellen Diketon führt, welches im nächsten Reaktionsschritt wiederum zu einem Homopolymer reagieren würde.

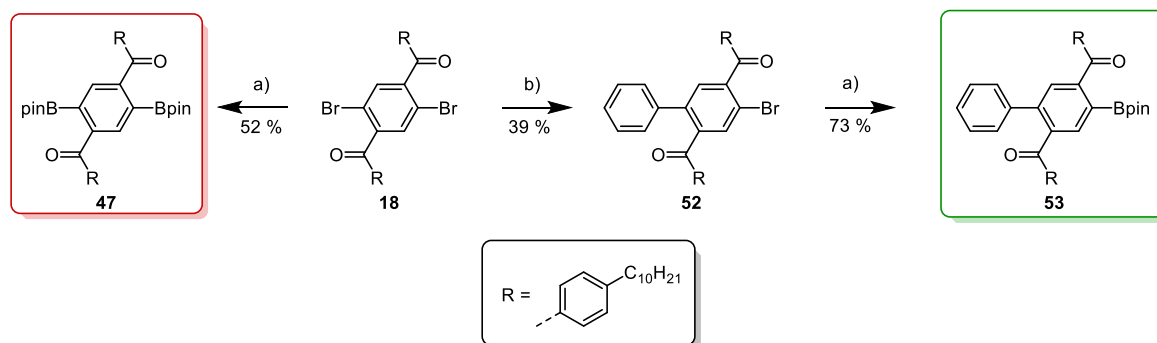


Abbildung 24: Syntheseroute des Comonomers **47** (roter Kasten) und des Endcappers **53** (grüner Kasten). **a)** B_2pin_2 , KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,4-Dioxan, 90 °C, 1 d. **b)** Ph-Bpin, K₂CO₃, [Pd(PPh₃)₄], THF/H₂O (4/1), 75 °C, 16 h.

Der Erfolg der Synthese zeigt sich in den NMR-Spektren, welche in Abbildung 25 dargestellt sind. Durch die einseitige Phenylierung von **18** wird die Spiegelsymmetrie des Moleküls aufgehoben, weshalb zwei verschiedene Singulets bei 7,77 und 7,45 ppm (orange) für die beiden Protonen des zentralen Benzolringes vorhanden sind. Aufgrund des starken negativen Resonanz- und Induktionseffektes des Boronsubstituenten wird die Elektronendichte des Protons in *ortho*-Position (grün) bei **53** gegenüber **52** deutlich verringert, was in einer Tieffeldverschiebung zu 7,86 ppm resultiert. Im Gegensatz dazu zeigt das Proton in *meta*-Position (blau) ein Singulett bei 7,63 ppm.

Die erfolgreiche Einführung des Boronsubstituenten wird ebenso durch das zusätzliche aliphatische Singulett bei 1,09 ppm des Pinakolrestes deutlich. Die Protonen des eingeführten Phenylringes erzeugen ein Multiplett bei 7,28–7,19 ppm (rot) in **52** und werden durch den eingeführten Boronsubstituenten zu einem Dublett bei 7,28 ppm ($J = 2,4$ Hz) und einem Multiplett bei 7,25–7,16 ppm aufgespalten.

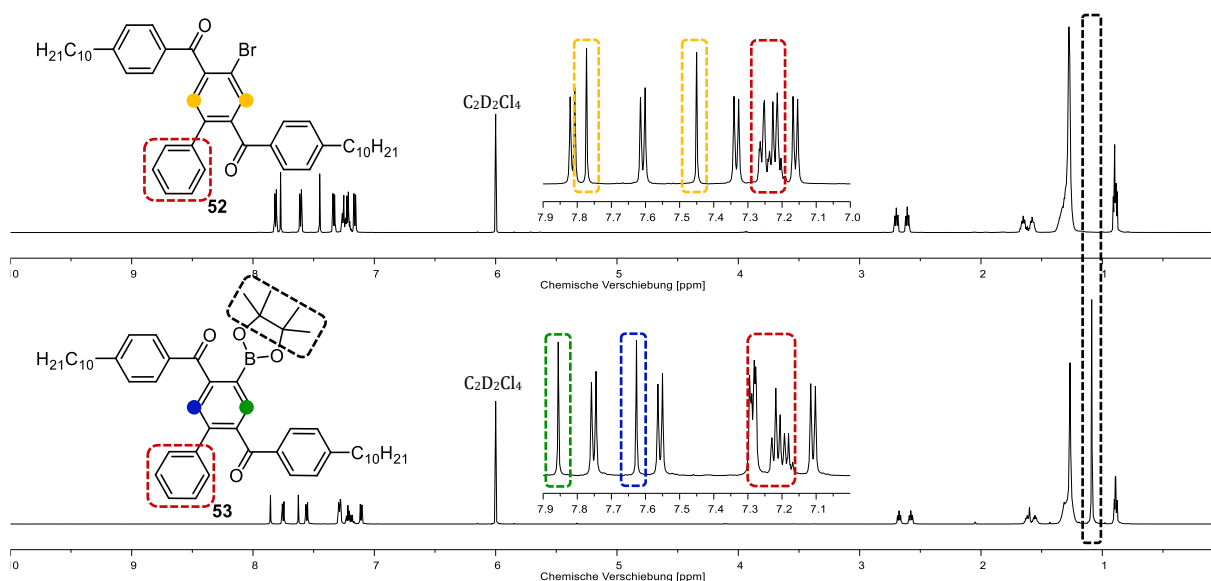


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektren von 5-Brom-1,4-di(4-decylbenzoyl)-2-(phenyl)benzol (**52**) und 1,4-Di(4-decylbenzoyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(phenyl)benzol (**53**) in C₂D₂Cl₄.

Die gemessenen Molekülmassen von 720,3453 m/z ($C_{46}H_{57}O_2Br$) für **52** und 768,5161 m/z ($C_{52}H_{69}BO_4$) für **53** belegen zusätzlich den Syntheserfolg.

2.4. Synthese der Polymere und Modellverbindungen

2.4.1. Syntheseverlauf

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei strukturell verwandte Leiterverbindungen auf Basis des Spirobifluoren-Grundgerüsts dargestellt (Abbildung 26). Neben den Polymeren (**SBF-LPP**, rot) wurde eine strukturnahe Modellverbindung (**SBF-LOP**, schwarz) sowie eine simplifizierte Modellverbindung (**57**, grün) zur besseren Analyse synthetisiert. **SBF-LOP** besitzt gegenüber **SBF-LPP** aufgrund der praktikableren Zugänglichkeit nur vier statt fünf Phenylringe in der Konjugationseinheit. Für die Modellverbindungen wurde zunächst eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen **49** und dem jeweiligen monofunktionellen Endcapper **54** respektive **53** in Ausbeuten von 80 und 53 % durchgeführt. Zur Polymerbildung wurde anstelle des Endcappers das zweifach funktionalisierte Monomer **47** verwendet, wodurch sich je nach Enantiomer Ausbeuten von 10–29 % für die Chloroform-Fractionen der Soxhlet-Aufarbeitung ergaben.

Die Polymerbildung wurde jeweils in enantiomerenreiner und racemischer Form durchgeführt, wohingegen die Modellketone **55** und **SBF-LOP-O** zunächst als Racemat synthetisiert und anschließend mittels chiraler HPLC in ihre jeweiligen Enantiomere aufgetrennt wurden. Durch diese zusätzliche chromatographische Aufreinigung konnte gegenüber einer direkten chiralen Synthese eine höhere Reinheit erzielt werden. Die jeweiligen Ketone wurden nachfolgend durch Reduktion mit Methyllithium in nahezu quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Hydroxyverbindungen umgesetzt, um anschließend durch Bortrifluorid-diethyletherat in ähnlichen Ausbeuten „verleitet“ zu werden.

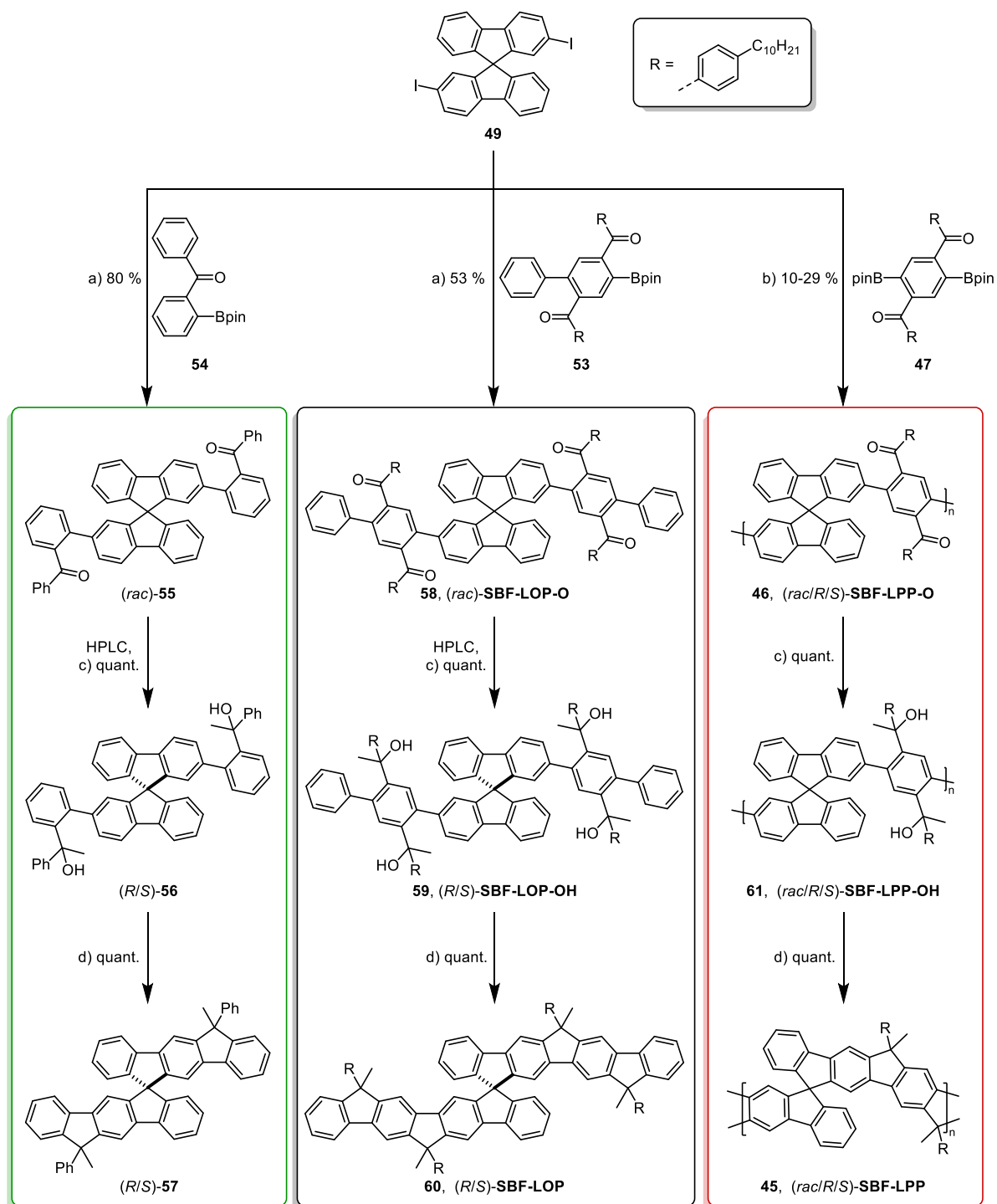


Abbildung 26: Syntheseroute der Polymere (**SBF-LPP**, rot) sowie der Modellverbindungen **SBF-LOP** (schwarz) und **57** (grün). **a)** K_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF/ H_2O (4/1), 75°C , 1 d. **b)** Cs_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF/ H_2O (4/1), 75°C , 3 d. **c)** MeLi, Toluol, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 2–16 h. **d)** $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, DCM, RT, 16 h. (quant. = quantitativ).

2.4.2. HPLC-Trennung

In Abbildung 27 sind die Chromatogramme der präparativen (1) sowie der analytischen Trennung (2) von **55** dargestellt. Ähnlich wie bei **51** konnte hier durch ein Eluentengemisch aus Heptan/Chloroform (60/40) und einer Temperatur von 15°C eine, gegenüber **51** deutlich höhere, ausreichende Auflösung ($R_s = 10,4$) erreicht werden.

Eine Verringerung des Chloroformanteils führt zwar zu einer Erhöhung der Auflösung, geht allerdings mit deutlich längeren und daher weniger praktikablen Retentionszeiten einher. Im Gegensatz dazu eignet sich für die Trennung von **SBF-LOP-O** (Abbildung 27, 3 und 4) ein Eluentengemisch aus Heptan/Ethanol (88/12) mit einer Auflösung von $R_s = 4,6$; da die Verwendung von Chloroform hier zu einer starken Signalverbreiterung führt. Zudem wurde eine Temperatur von 40 °C verwendet, da dies die Maximaltemperatur der eingesetzten Trennsäule ist und eine Temperaturerhöhung aufgrund steigender Löslichkeit in diesem Fall zu schmalere Signalen führt. Bei beiden Modellverbindungen konnte eine hohe Reinheit von $\geq 98,7\%$ ee für alle Enantiomere erreicht werden, wobei auch hier die (*R*)-Enantiomere jeweils zuerst eluieren.

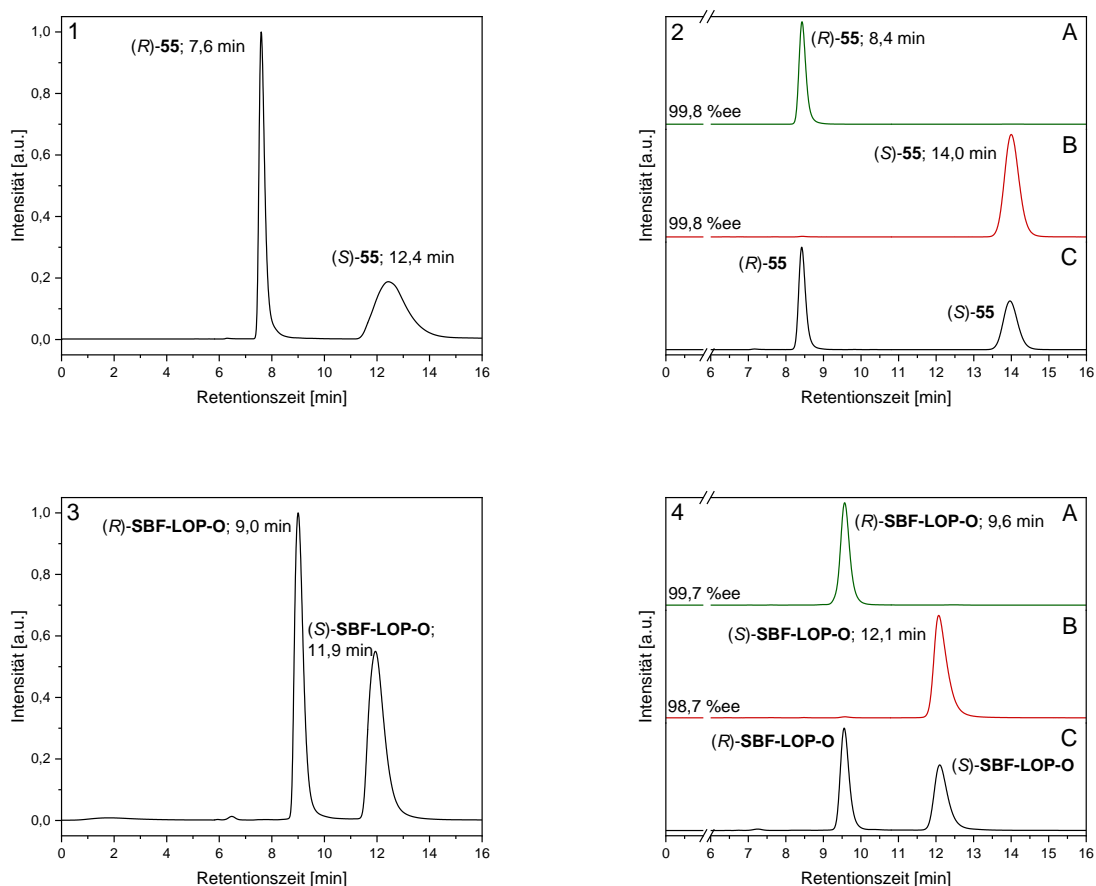


Abbildung 27: 1) Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-55 (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 10 ml/min; 15 °C; $\lambda = 280$ nm; Injektionsmenge: 3 mg). 2) Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 0,5 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm). 3) Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-SBF-LOP-O (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 10 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm; Injektionsmenge: 3 mg). 4) Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm).

2.4.3. Optimierung der Polymerbildungsparameter

Zur Optimierung der Polymerbildung wurde der Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Base und Katalysator auf den Reaktionsverlauf untersucht, wie in Tabelle 1 dargestellt ist. Hierbei zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Charge des Diketons **47**, weshalb für alle Optimierungsreaktionen dieselbe Charge verwendet wurde. Während die Ligandensphäre des Katalysators keinen großen Einfluss zeigt, führt eine Erhöhung der eingesetzten Menge von 5 (Eintrag 4) auf 15 mol% (Eintrag 6) zu einer deutlichen Reduzierung des Anteils der Chloroform-Fraktion von 47 auf 23 %. Ebenso wirkt sich die Verwendung von 10 Äquivalenten (Eintrag 1) Base gegenüber 5 Äquivalenten negativ auf die Kettenlänge aus, welche von etwa 15 Wiederholungseinheiten auf 5 reduziert wird. Die Verwendung von Cäsiumcarbonat anstelle von Kaliumcarbonat als Base kann die Ausbeute der Chloroform-Fraktion auf 80 % erhöhen, weshalb hier Cäsiumcarbonat zu bevorzugen ist. Als Lösungsmittel eignen sich ein Gemisch aus THF/Wasser bei 75 °C (Eintrag 4) und Toluol/Wasser (Eintrag 2) bei 90 °C gleichermaßen, wohingegen die Verwendung von DMF bei 90 °C (Eintrag 3) eine Reduzierung der Ausbeute auf 20 % verursacht. Die optimalen Reaktionsbedingungen werden unter Verwendung von 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator, 5 Äquivalenten Cäsiumcarbonat als Base in THF/Wasser bei 75 °C erreicht. Hier ergibt sich ein zahlenmittlerer Polymerisationsgrad von etwa 12 Wiederholungseinheiten in einer Ausbeute von 80 % für die Chloroform-Fraktion.

Tabelle 1: Parameter der verschiedenen Polymerbildungsreaktionen.

Ansatz	Base/Äq.	Katalysator ^c	LM	Ausbeute ^e [%]	M _n [kg/mol]	M _w /M _n	P _n
1^a	K ₂ CO ₃ /10	Pd(PPh ₃) ₄	THF/H ₂ O	3	4,4	3,0	5
2^b	K ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₄	Toluol/H ₂ O	38	12,0	1,2	14
3^b	Cs ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₄	DMF	20	11,8	1,2	13
4^a	K ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₄	THF/H ₂ O	47	13,4	1,4	15
5^a	K ₂ CO ₃ /3	Pd(PPh ₃) ₄	THF/H ₂ O	46	10,2	1,4	12
6^a	K ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₄ ^d	THF/H ₂ O	23	9,0	1,3	10
7^a	Cs ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₄	THF/H ₂ O	80	10,8	1,6	12
8^a	K ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	THF/H ₂ O	42	9,7	1,4	11
9^a	Cs ₂ CO ₃ /5	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	THF/H ₂ O	42	11,3	1,4	13

a) 75 °C, b) 95 °C, c) ohne weitere Angabe jeweils 5 mol%, d) 15 mol%, e) bezogen auf die Chloroform-Fraktion.

In Tabelle 2 sind die Kenndaten der Leiterpolymere sowie ihrer korrespondierenden Keton-Vorläuferpolymere zusammengefasst, wobei nachfolgend nur die Bezeichnung der Leiterpolymere genannt wird. Da für die Polymerbildungsreaktionen eine andere Charge des Diketons **47** verwendet wurde, unterschieden sich die Ergebnisse etwas von denen der eben beschriebenen Optimierungsreaktionen.

Die Aceton-Fractionen **SBF-LPP-A** wurden in Ausbeuten von 61–86 % erhalten und besitzen jeweils zahlenmittlere molare Massen (M_n) von etwa 5,0 kg/mol sowie gewichtsmittlere molare Massen (M_w) von etwa 7,0 kg/mol. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad (P_n) von 5–6 Wiederholungseinheiten und im Fall der helikalen Polymere (*R*)-**SBF-LPP-A** und (*S*)-**SBF-LPP-A** ergeben sich hieraus 4/1-Helices mit ungefähr 1,5 Windungen. Zwischen Polyketon und Leiterpolymer sind keine signifikanten Unterschiede in ihrer Molmassenverteilung zu erkennen, was auf ausbleibende Nebenreaktionen während der polymeranalogen Syntheseschritte hindeutet.

Die Chloroform-Fractionen **SBF-LPP-C** unterscheiden sich geringfügig, da sich hier die nicht vollständig identischen Reaktionsbedingungen auf die Kettenlängen auswirken und nicht durch die Löslichkeit des Soxhlet-Lösungsmittels limitiert werden. Die einzelnen Fractionen besitzen Ausbeuten von 10–29 % mit zahlenmittleren molaren Massen von 9,6–12,2 kg/mol sowie gewichtsmittleren molaren Massen von 12,0–18,9 kg/mol. Hierdurch ergibt sich ein gegenüber den Aceton-Fractionen verdoppelter Polymerisationsgrad von 10–14 Wiederholungseinheiten, was im Fall der helikalen Polymere (*R*)-**SBF-LPP-C** und (*S*)-**SBF-LPP-C** 2,5–3,5 Helixwindungen entspricht. Während die gemessenen Kettenlängen von (*rac*)-**SBF-LPP-C** für alle Polymerstufen (Vorläufer-/Leiterpolymer) etwa identisch sind, zeigt sich bei (*R*)-**SBF-LPP-C** eine Zunahme von 10,6 auf 14,8 kg/mol (M_n) und bei (*S*)-**SBF-LPP-C** eine Zunahme von 12,1 auf 16,1 kg/mol nach der „Verleiterung“.

Grundsätzlich sind die GPC-Ergebnisse der Polyketone und Leiterpolymere wegen der unterschiedlichen Flexibilität des Rückgrates nur eingeschränkt vergleichbar. Durch die starre Leiterstruktur wird das hydrodynamische Volumen beeinflusst, was aufgrund der relativen Kalibrierung auf Polystyrol zu einem anderen Messwert bei gleicher molarer Masse führen kann.^[41,196]

Spirobifluoren-basierte, helikale Leiterpolymere

Tabelle 2: Molmassen von **SBF-LPP**.

Polymer ^a	M_n [kg/mol]		M_w [kg/mol]		P_n		M_w/M_n		[%] ^b
	Keton	Leiter	Keton	Leiter	Keton	Leiter	Keton	Leiter	
<i>(rac)</i> -SBF-LPP-C	8,7	8,7	12,2	12,0	10	10	1,4	1,4	29
<i>(R)</i> -SBF-LPP-C	10,6	12,2	14,8	18,9	12	14	1,4	1,5	29
<i>(S)</i> -SBF-LPP-C	12,1	9,6	16,1	12,3	14	11	1,3	1,3	10
<i>(rac)</i> -SBF-LPP-A	4,6	4,6	7,0	7,0	5	5	1,5	1,5	68
<i>(R)</i> -SBF-LPP-A	5,0	5,2	7,9	7,1	6	6	1,6	1,4	61
<i>(S)</i> -SBF-LPP-A	4,4	5,0	7,1	6,7	5	6	1,6	1,4	86

a) PCP-LPP-X-O im Fall der Polyketone, **b)** Bezogen auf die Polymerbildungsreaktion. P_n = Polymerisationsgrad.

2.4.4. Spektroskopische Synthesekontrolle

Der Syntheserfolg der einzelnen polymeranalogen Reaktionsschritte lässt sich mittels IR-Spektroskopie verfolgen, wie in Abbildung 28 gezeigt ist. Die Keto-Funktionalität von **SBF-LPP-O** weist eine für Carbonylgruppen charakteristische^[197] Vibrationsschwingungsbande bei 1661 cm^{-1} auf und die Abwesenheit dieser Bande in den übrigen Spektren verdeutlicht den Erfolg der Reduktion. Das IR-Spektrum von **SBF-LPP-OH** zeigt hingegen zwei breite Valenzschwingungsbanden der Hydroxygruppen bei 3562 und 3464 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu zeigt das IR-Spektrum von **SBF-LPP** keine der genannten Banden, was ein Indiz für eine vollständige „Verleiterung“ ist. Die Modellverbindungen weisen die gleichen Charakteristika in ihren IR-Spektren auf und sind hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

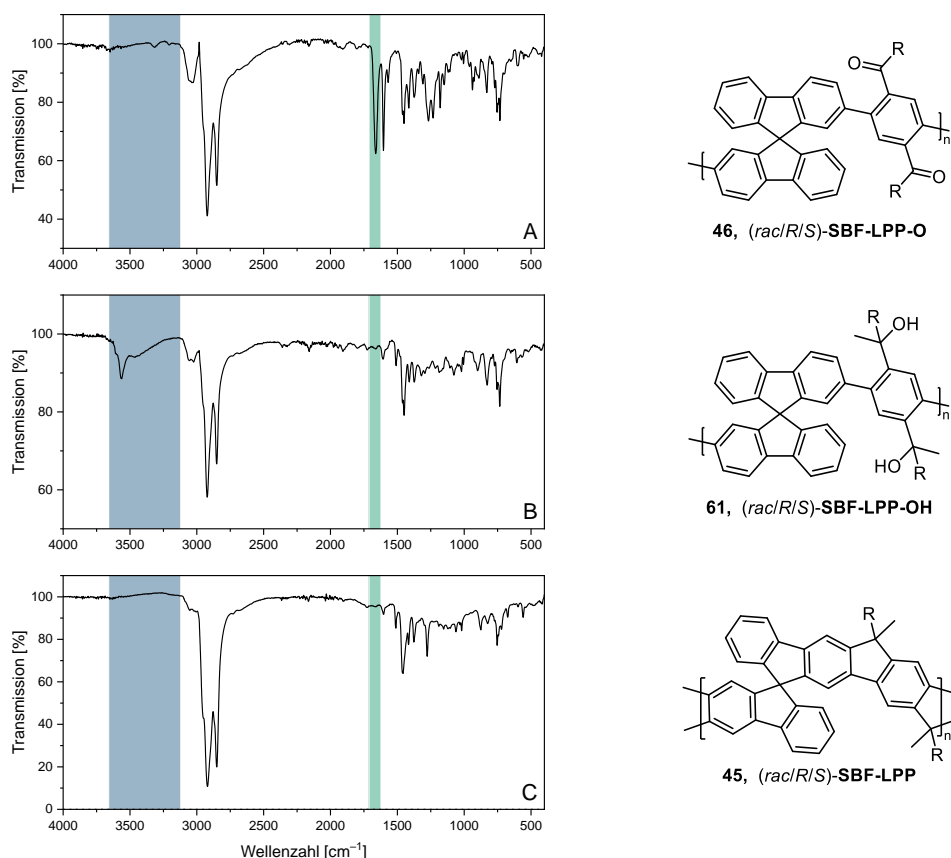


Abbildung 28: IR-Spektren von **SBF-LPP-O** (A), **SBF-LPP-OH** (B) und **SBF-LPP** (C) mit den jeweiligen Strukturformeln, der Bereich der Hydroxy- (blau) und Carbonyl-Valenzschwingungsbanden (türkis) ist jeweils farblich unterlegt. R = Ph-C₁₀H₂₁.

Zusätzlich wird der Syntheserfolg in den ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 29) der dimeren und polymeren Leiterverbindungen deutlich, in welchen sich zudem deren strukturelle Ähnlichkeit zeigt. In allen Spektren sind charakteristische aliphatische Signale für die Protonen der zentralen Methylgruppen (grün) zu erkennen. Während das Spektrum von **57** nur ein Multiplett bei 2,08–1,93 ppm zeigt, weist **SBF-LOP** aufgrund der chemisch verschiedenen Methylgruppen zwei Multipletts bei 2,09–1,97 und 1,85–1,73 ppm auf. In **SBF-LPP** treten diese Signale wegen der für Polymere typischen hohen Signalbreite als Multiplett bei 2,07–1,76 ppm auf. Durch die Prochiralität der Carbonylgruppen der Keto-Vorläuferverbindungen führt die Reduktion zur Hydroxyverbindung in Abhängigkeit der Seite des nukleophilen Angriffs des Methylolithiums zu unterschiedlichen Diastereomeren. Diese werden im Fall von **57** und **SBF-LOP** unselektiv zur Leiterverbindung zyklisiert, wie sich in den Multiplizitäten der Methylsignale sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt. Im Gegensatz dazu ist bei **SBF-LPP** anzunehmen, dass während der Verleiterung aus sterischen Gründen eine bevorzugte Orientierung der Seitengruppen zur Peripherie (Außenseite) der Helices und, hieraus resultierend, eine enantioselective Zyklisierung erfolgt.

Ferner wird ein weiteres charakteristisches Signal durch das Proton in 1-Position des zentralen Fluorens (rot) erzeugt. Während in **57** aufgrund der Kopplung zu den benachbarten Protonen ein Triplet von Dubletts bei 6,80 ppm zu erkennen ist, zeigt sich in **SBF-LOP** ein Multiplett bei 6,85–6,68 ppm. Bei **SBF-LPP** ist in diesem Bereich eine Signalhäufung des breiten aromatischen Multipletts von 8,03–6,57 ppm zu erkennen. Die Protonen in 4- und 5-Position der jeweiligen Fluorene (blau) sind am weitesten tieffeldverschoben und zeigen mehrere Signale bei 7,84 und 7,77 ppm (**57**) beziehungsweise 7,87–7,52 ppm (**SBF-LOP**) sowie eine Signalhäufung im Bereich ähnlicher chemischer Verschiebung für **SBF-LPP**.

Die gemessenen Molekülmassen von 673,2891 m/z ($\text{C}_{53}\text{H}_{37}$) für **57** und 1589,0671 m/z ($\text{C}_{121}\text{H}_{136}$) für **SBF-LOP** belegen zusätzlich den Syntheserfolg.

Spirobifluoren-basierte, helikale Leiterpolymere

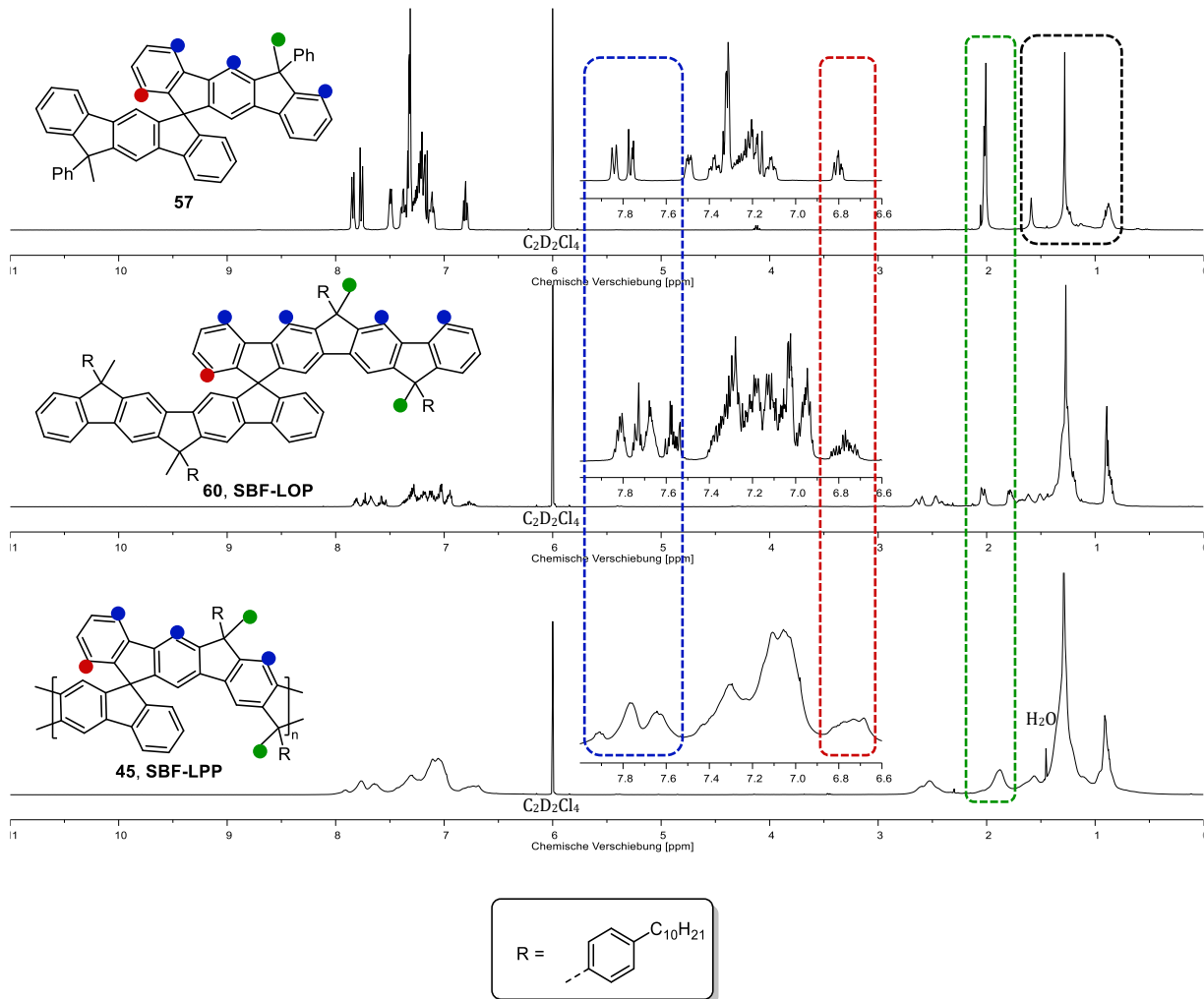


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektren des 2,2'-Bis(2-(1-hydroxy-1-phenylethyl)phenyl)-9,9'-spirobifluorens (**57**), **SBF-LOP** und **SBF-LPP** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, (schwarz-gestrichelter Kasten = nicht entfernbare Verunreinigung des HPLC-Lösungsmittels Heptan).

2.5. Optische Eigenschaften

In Abbildung 30 sind die normierten optischen Spektren der Modellverbindung abgebildet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Photolumineszenz wird für die Leiterverbindungen die Photolumineszenz-Anregung betrachtet, weil diese am selben Messgerät aufgenommen werden kann und wurde. Aus technischen Gründen war dies für die Vorstufen nicht möglich, weshalb hier die Absorption herangezogen wird.

SBF-LOP-OH (gestrichelt) zeigt eine gering strukturierte Absorption mit einem langwelligsten Maximum bei 316 nm sowie eine strukturlose Photolumineszenz mit einem Maximum bei 352 nm. Die Form der Signale ist charakteristisch für eine flexible Molekülstruktur, da die Rotationsübergänge eine Verbreiterung der Vibrationsbanden hervorrufen. Die Stokesverschiebung von 36 nm (0,40 eV) deutet auf ein hohes Ausmaß an Geometrieänderungen zwischen angeregtem (S_1) und Grundzustand (S_0) hin, was ebenso typisch für eine flexible Struktur ist.^[198-200]

Im Gegensatz dazu resultiert aus der starren Struktur des verleiterten **SBF-LOPs** eine eingeschränkte Torsion, wodurch auch bei Raumtemperatur vibronische Übergänge mit scharfen Kanten erkennbar sind, da die Signale durch verschiedene Rotationsübergänge nur wenig verbreitert werden. Die ersten drei vibronischen π - π^* -Übergänge liegen bei 372, 354 und 337 nm für die Photolumineszenz-Anregung sowie bei 376, 398 und 422 nm für die Photolumineszenz. Zusätzlich ist eine Spiegelsymmetrie zwischen Anregungs- und Photolumineszenzspektrum vorhanden, was ebenso charakteristisch für starre Molekülstrukturen ist.^[198-200]

Die Energiedifferenz der vibronischen Zustände von etwa 0,18 eV befindet sich im Einklang mit der Literatur^[201-203] im typischen Bereich einer Kohlenstoff-Bindungsschwingung aromatischer Systeme. Die 0-0 Übergänge stellen jeweils das globale Maximum dar und sind verglichen mit **SBF-LOP-OH** bathochrom verschoben. Dies resultiert aus der Planarisierung des π -System und hiermit einhergehender, erhöhter Orbitalüberlappung, was zu einer gesteigerten Konjugation und Reduzierung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO führt.^[204] Zudem werden durch die Rigidifizierung Geometrieänderungen zwischen S_0 - und S_1 -Zustand minimiert, was sich in einer geringen Stokesverschiebung von 4 nm (0,04 eV) widerspiegelt.

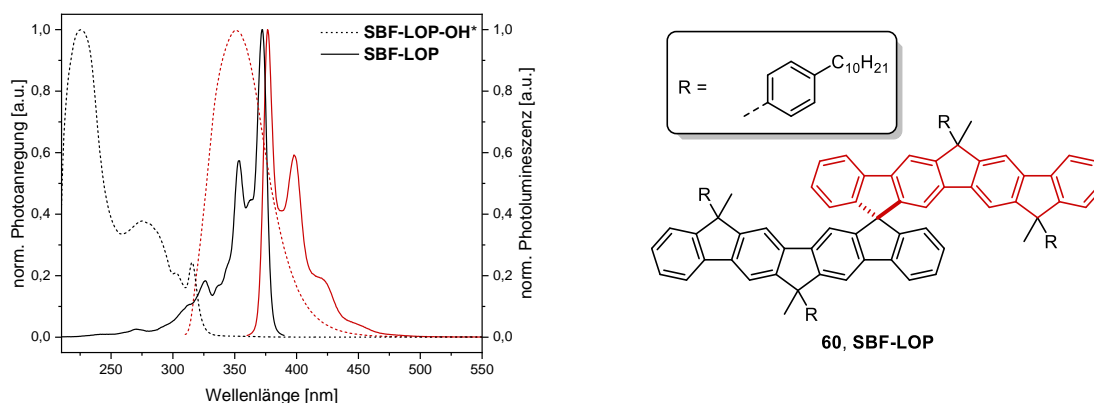


Abbildung 30: **links**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) von **SBF-LOP** und **SBF-LOP-OH** in THF bei Raumtemperatur. **rechts**) Strukturformel von **SBF-LOP**, das konjugierte Segment ist in den Strukturformeln jeweils rot hervorgehoben. *Absorption statt Photolumineszenz-Anregung.

In Abbildung 31 (**links**) sind die normierten optischen Spektren der Polymere abgebildet, welche erwartungsgemäß in ihrem Kurvenverlauf den Spektren der Modellverbindung ähneln. Lediglich die Signallage ist für die Polymere wegen des verlängerten konjugierten Systems (5 statt 4 Phenylringe) bathochrom verschoben. Außerdem wird beobachtet, dass die Signallagen der racemischen und helikalen Form identisch sind. Die ersten drei vibronischen π - π^* -Übergänge liegen bei 395, 373 und 355 nm für die Photolumineszenz-Anregung sowie bei 400, 426 und 453 nm für die Photolumineszenz, woraus sich eine Stokesverschiebung von 6 nm (0,05 eV) ergibt. Bei dem flexiblen **SBF-LPP-OH** ist die Signallage weitgehend unabhängig von der Kettenlänge und ähnlich wie bei **SBF-LOP-OH**, da durch die Torsion der einzelnen Phenyleinheiten lokalisierte π -Systeme geringer Ausdehnung entstehen.^[91] Wegen der starren Struktur der Leiterverbindungen liegt hingegen dort ein maximal vollständig konjugiertes π -System von unterschiedlicher Ausdehnung vor.^[195]

In **SBF-LPP** liegt im Bereich der Spiroverknüpfungen nur eine geringe Überlappung der p_z -Orbitale vor^[205], wodurch die Konjugation hauptsächlich in den einzelnen Quinquephenyl-Einheiten lokalisiert ist. Dies wird durch Abbildung 31 (**rechts**) deutlich, in welcher die optischen Spektren von **SBF-LPP** mit denen des strukturanalogen Quinquephenyls **LOPP-5**^[195] verglichen sind und eine weitgehende Übereinstimmung von Signalform und -lage zu erkennen ist. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die Signallage der langwelligsten Absorptionsbande für **SBF-LPP** im Gegensatz zu **LPPs**^[195] unabhängig von der Kettenlänge ist.

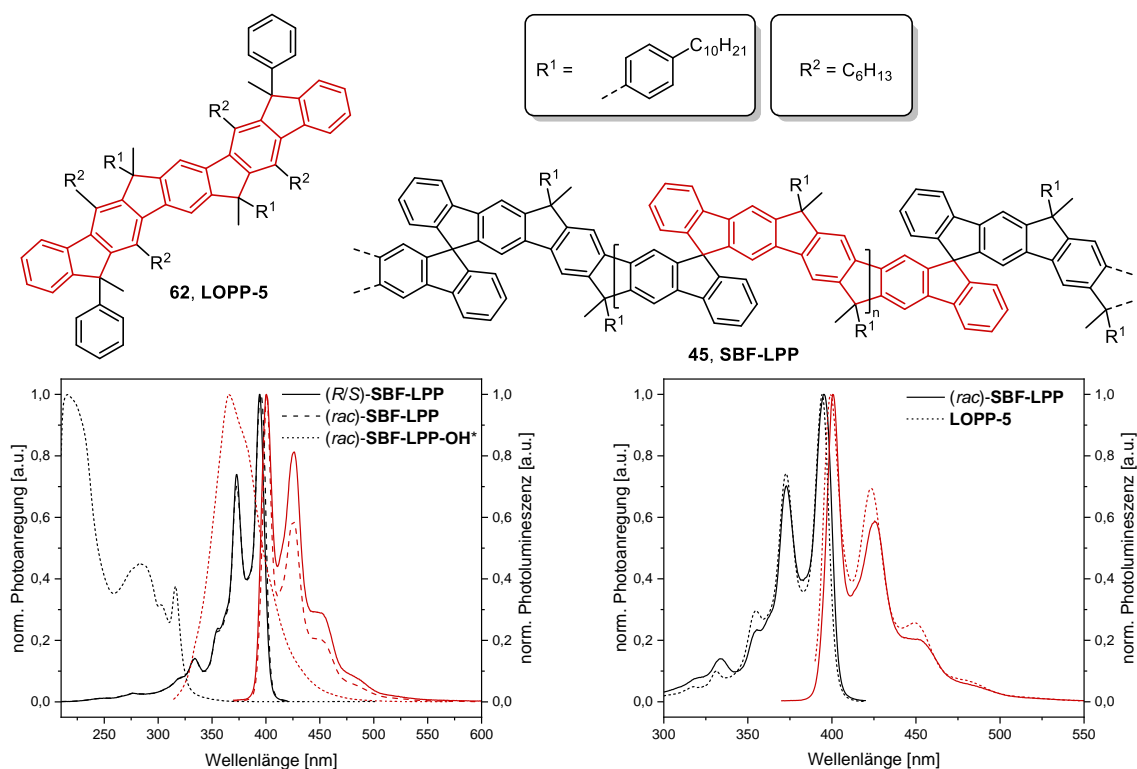


Abbildung 31: **links**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) von **SBF-LPP** und **SBF-LPP-OH** in THF bei Raumtemperatur. **rechts**) Vergleich der optischen Spektren von **SBF-LPP** mit dem strukturähnlichen **LOPP-5**^[195], das konjugierte Segment ist in den Strukturformeln jeweils rot hervorgehoben. *Absorption statt Photolumineszenz-Anregung.

Ferner zeigen alle synthetisierten Leiterverbindungen mittlere bis hohe Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) in Lösung (Tabelle 3). Während erwartungsgemäß die Absolute Konfiguration keinen erkennbaren Einfluss auf die Quantenausbeute zeigt, ist eine Zunahme mit abnehmender Kettenlänge zu sehen, da die Wahrscheinlichkeit einer Photolumineszenzlöschung durch intramolekularen Transfers der Anregungsenergie auf eine Defektstelle mit zunehmender Kettenlänge zunimmt.^[206] **SBF-LPP-C** (Chloroform-Soxhlet-Fraktion) besitzt eine Quantenausbeute von etwa 53 % (± 5 %), welche in **SBF-LPP-A** (Aceton-Soxhlet-Fraktion) auf 59 % und in der dimeren Modellverbindung **SBF-LOP** auf 86 % ansteigt.

Tabelle 3: Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) der Polymere und Modellverbindungen.

Name	PLQY ^a [%]
<i>(rac)</i> -SBF-LPP-C	54
<i>(R)</i> -SBF-LPP-C/ <i>(S)</i> -SBF-LPP-C	53/ 52
<i>(rac)</i> -SBF-LPP-A	63
<i>(R)</i> -SBF-LPP-A/ <i>(S)</i> -SBF-LPP-A	56/ 59
<i>(R)</i> -SBF-LOP/ <i>(S)</i> -SBF-LOP	85/ 86

a) gemessen in Cyclohexan bei Raumtemperatur, referenziert auf 1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP), Genauigkeit ± 5 %.

2.6. Chiroptische Eigenschaften

Die jeweiligen Leiterverbindungen sowie die Monomere wurden zunächst polarimetrisch (Tabelle 4) untersucht. Da die absolute Konfiguration von **49** aufgrund ihrer Kristallstruktur bekannt ist, lässt sich konsekutiv die Konfiguration der hieraus synthetisierten Polymere **SBF-LPP-C** und **SBF-LPP-A** erschließen. Es wird dabei deutlich, dass durch die Verleiterung das Vorzeichen des Drehwinkels nicht verändert wird. Ebenfalls kann die Konfiguration der Modellverbindungen **SBF-LOP** und **57** anhand ihrer Drehwinkel zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird auch durch die später beschriebenen CD-Spektren unterstützt. Die (*R*)-Konfiguration der synthetisierten Verbindungen weist somit stets einen positiven und die (*S*)-Konfiguration den entsprechend negativen Drehwinkel auf.

Darüber hinaus zeigt sich eine Zunahme des molaren Drehwinkelbetrages mit steigender Konjugationslänge des π -Systems (bei den Polymeren jeweils auf die Wiederholungseinheiten bezogen). **49** besitzt zwei Phenylringe pro Konjugationseinheit und eine spezifische Rotation ($[\alpha]_D^{20}$) von $\pm 120^\circ$, woraus sich eine molare spezifische Rotation ($[\alpha]_{mol}$) von $\pm 700^\circ$ ergibt. Letztere steigt mit zunehmender Konjugationslänge bis auf etwa $\pm 7600^\circ$ für die Polymere (fünf Phenylringe in Konjugation) an, wobei hier zum besseren Vergleich mit den dimeren Modellverbindungen die molare Masse zweier Wiederholungseinheiten herangezogen wurde. Dies entspricht zwei spiroverknüpften Konjugationseinheiten, wie sie auch in den dimeren Verbindungen vorliegen. Für **SBF-LOP**, **SBF-LPP-C** und **SBF-LPP-A** sind die Drehwinkelbeträge der verschiedenen Enantiomere leicht verschieden, was durch Messfehler und/oder geringe Restmengen an Lösungsmittel verursacht werden kann.

Tabelle 4: Spezifischer Drehwinkel und molarer spezifischer Drehwinkel in Dichlormethan.

Name	$[\alpha]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]		$[\alpha]_{mol}$ [$^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$]	
	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
49	+120	-120	+700	-700
57	+150	-150	+1000	-1000
SBF-LOP	+260	-240	+4200	-3900
SBF-LPP-A	+470	-400	+8300 ^a	-6900 ^a
SBF-LPP-C	+420	-450	+7300 ^a	-7800 ^a

^a) bezogen auf zwei spiroverknüpfte Konjugationseinheiten (Wiederholungseinheiten).

Zur weiteren chiroptischen Charakterisierung wurden zusätzlich CD-Spektren aufgenommen, wie in Abbildung 32 (links) für **49** dargestellt ist. Die Absorptionsspektren (A) sind aufgrund der achiralen Wechselwirkungen erwartungsgemäß nahezu identisch, jedoch wird zwecks Übersichtlichkeit lediglich das Spektrum eines Enantiomers dargestellt. Es zeigt sich eine breite Absorptionsbande mit gering ausgeprägten, lokalen Maxima, wobei sich das langwelligste Maximum bei 316 nm und das absolute Maximum bei 224 nm befindet. Im Kontrast zur achiralen (optischen) Absorption weisen die chiralen (chiroptischen) CD-Spektren (B) sowie die hieraus resultierenden Dissymmetriefaktoren (C), auch g_{abs} -Werte genannt, unterschiedliche Vorzeichen für korrespondierende Enantiomere auf. Die Spiegelsymmetrie der Spektren verdeutlicht, dass es sich hier tatsächlich um zwei Enantiomere der jeweils konstitutionell identischen Verbindung handelt. (*R*)-**49** zeigt hierbei im Bereich des langwelligsten Absorptionsmaximums einen positiven ersten Cottoneneffekt (siehe Kapitel 1.3, Abbildung 5) mit einem Maximum bei 318 nm und einem maximalen g_{abs} -Wert von $+5,2 \cdot 10^{-4}$ bei 323 nm, (*S*)-**49** zeigt die hierzu additiv inversen Signale, also die betragsgleichen Signale mit umgekehrtem Vorzeichen. Die gemessenen g_{abs} -Werte befinden sich im, aus der Literatur bekannten^[69], Bereich für π - π^* -Übergänge kleiner, organischer Moleküle.

Das Vorhandensein eines Circular dichroismus steht hierbei nicht in Widerspruch zu Gleichung 4 (Kapitel 1.3), da eine nicht vollständig orthogonale Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der spiroverknüpften Chromophore angenommen wird.

In Abbildung 32 (rechts) sind die normierten Spektren des Indenofluoren-Dimers **57** dargestellt. Auch hier ist die bereits beschriebene Spiegelsymmetrie zu erkennen, im Vergleich zu **49** mit identischen Vorzeichen bei der entsprechenden Absolutkonfiguration. Die Absorptionsspektren zeigen ein absolutes Maximum (0-0 Übergang) bei 344 nm mit ausgeprägten vibronischen Banden bei 336 und 329 nm. Die Signallage stimmt mit Literaturspektren^[207] ähnlicher Chromophore überein. Die CD-Spektren zeigen für den 0-0 Übergang einen bisignaten Cottoneneffekt mit einem stark verzerrten Couplet, wobei das langwelligere Signal des Couplets (346 nm) jeweils das intensivste ist. Hieraus ergibt sich für (*R*)-**57** ein maximaler g_{abs} -Wert von $+2,1 \cdot 10^{-3}$ bei 349 nm und für (*S*)-**57** der additiv inverse Wert.

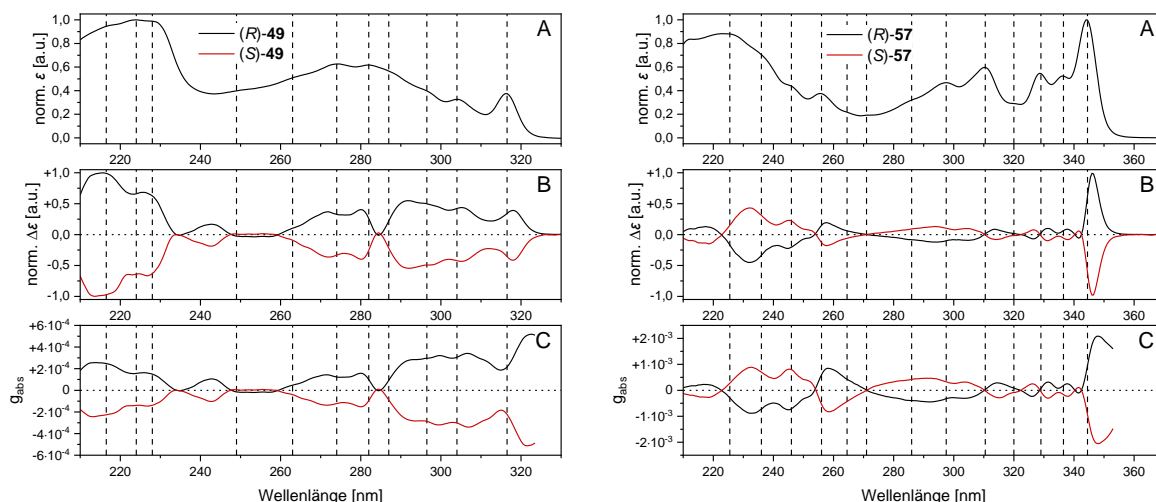


Abbildung 32: Normierte Absorption (A), normierter Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **49** (links) und **57** (rechts) in THF bei 25 °C.

Nachfolgend sind die CD-Spektren der Polymerfraktionen **SBF-LPP-C**, **SBF-LPP-A** und der dimeren Quarterphenyl-Modellverbindung **SBF-LOP** in Abbildung 33 gegenübergestellt. Es zeigt sich erneut die erwartete Spiegelsymmetrie der CD-Spektren, weshalb zur Vereinfachung fortan nur die Spektren der jeweiligen (*R*)-Konfiguration diskutiert werden. Alle Verbindungen zeigen ein stark verzerrtes Couplet im Bereich ihres jeweiligen 0-0 Überganges mit einem positiven ersten, längstwelligem Cottoneneffekt, welcher das intensivste Signal (3) darstellt. Der 0-1 Übergang zeigt einen positiven, bisignaten Cottoneneffekt, dessen Wendepunkt am jeweiligen Absorptionsmaximum liegt.

Aufgrund der Ähnlichkeit der CD-Spektren zwischen der Modellverbindung und den Polymeren ist davon auszugehen, dass der Circular dichroismus hauptsächlich durch die paarweise Wechselwirkungen der chiralen Oligophenyl-Einheiten verursacht wird. Allerdings sind einige Unterschiede zwischen den beiden Soxhlet-Fractionen erkennbar. So besitzen **SBF-LPP-A** und **SBF-LOP** mit maximal $+5,0 \cdot 10^{-3}$ und $+4,9 \cdot 10^{-3}$ ähnlich hohe g_{abs} -Werte (3), wohingegen bei **SBF-LPP-C** eine leichte Erhöhung auf $+5,9 \cdot 10^{-3}$ beobachtet wird. Darüber hinaus zeigt **SBF-LPP-C** in den CD-Spektren ein zusätzliches Signal (2) bei niedriger Energie (402 nm), welches im Fall der übrigen Verbindungen nicht auftritt. Dies deutet auf eine Beeinflussung der CD-Spektren durch die Helixbildung hin. Eine helikale Amplifikation des Circular dichroismus mit steigender Kettenlänge konnte für einige Polypeptide^[208-211] nachgewiesen werden, ebenso wie eine Molmassenabhängigkeit der CD-Intensität für gewinkelte Polyacene^[41,116].

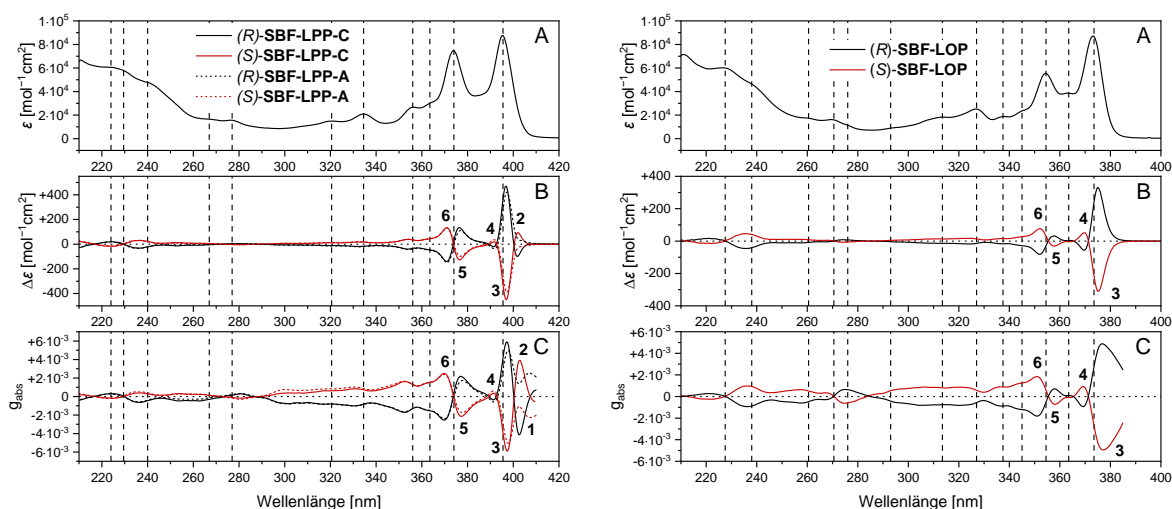


Abbildung 33: Absorption (A), Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **SBF-LPP** (links) und **SBF-LOP** (rechts) in THF bei 25 °C.

Im Folgenden wird die beobachtete Molmassenabhängigkeit der CD-Signale am Beispiel des (*S*)-Enantiomers im Detail untersucht, wie in Abbildung 34 (oben) dargestellt ist. Im Bereich von 420–320 nm zeigt sich für die Signale 3, 5 und 6 eine stetige Intensitätszunahme der $|g_{\text{abs}}|$ -Werte (C) mit steigender Molmasse, wohingegen sich bei den Signalen 1 und 2 ein komplexeres Bild ergibt. Während das Dimer ($n \approx 2$) einen flachen Kurvenverlauf zeigt, ist im Bereich einer Helixwindung ($n \approx 4$) ein stark negatives Signal (1) bei 403 nm von $-6,9 \cdot 10^{-3}$ vorhanden. Ab etwa 1,5 Helixwindungen ($n \approx 6$) bildet sich bei 400 nm ein neu beobachtetes, positives Signal 2 aus, welches mit steigender Molmasse in dessen Intensität stark zunimmt. Durch die Überlagerung der Signale 1 und 2 kommt es in langwelligen Bereich zu einer Inversion des Vorzeichens. Ebenso steigt die energetische Aufspaltung der Signale 2 und 3 bis zu etwa zwei Helixwindungen ($n \approx 9$), wobei sich die ausgebildeten Signale bei 402 (2) und 397 nm (3) befinden. Die Intensitäten der Signale konvergieren zu $+6,1 \cdot 10^{-3}$ (2) und $-6,3 \cdot 10^{-3}$ (3) mit einem isobestischen Punkt bei 398,5 nm, was detailliert in Abbildung 34 oben rechts dargestellt ist.

In Abbildung 34 (unten) sind die g_{abs} -Werte der Signalextrima 2 und 3 der niedrigdispersen sowie der breiter verteilten Soxhlet-Fractionen abgebildet. Es ist zu erkennen, dass bei etwa 20 Wiederholungseinheiten (5 Helixwindungen) eine Sättigung erreicht wird, wie es auch bei dem von Zheng *et al.*^[116] beschriebenen Polyacenen der Fall ist.

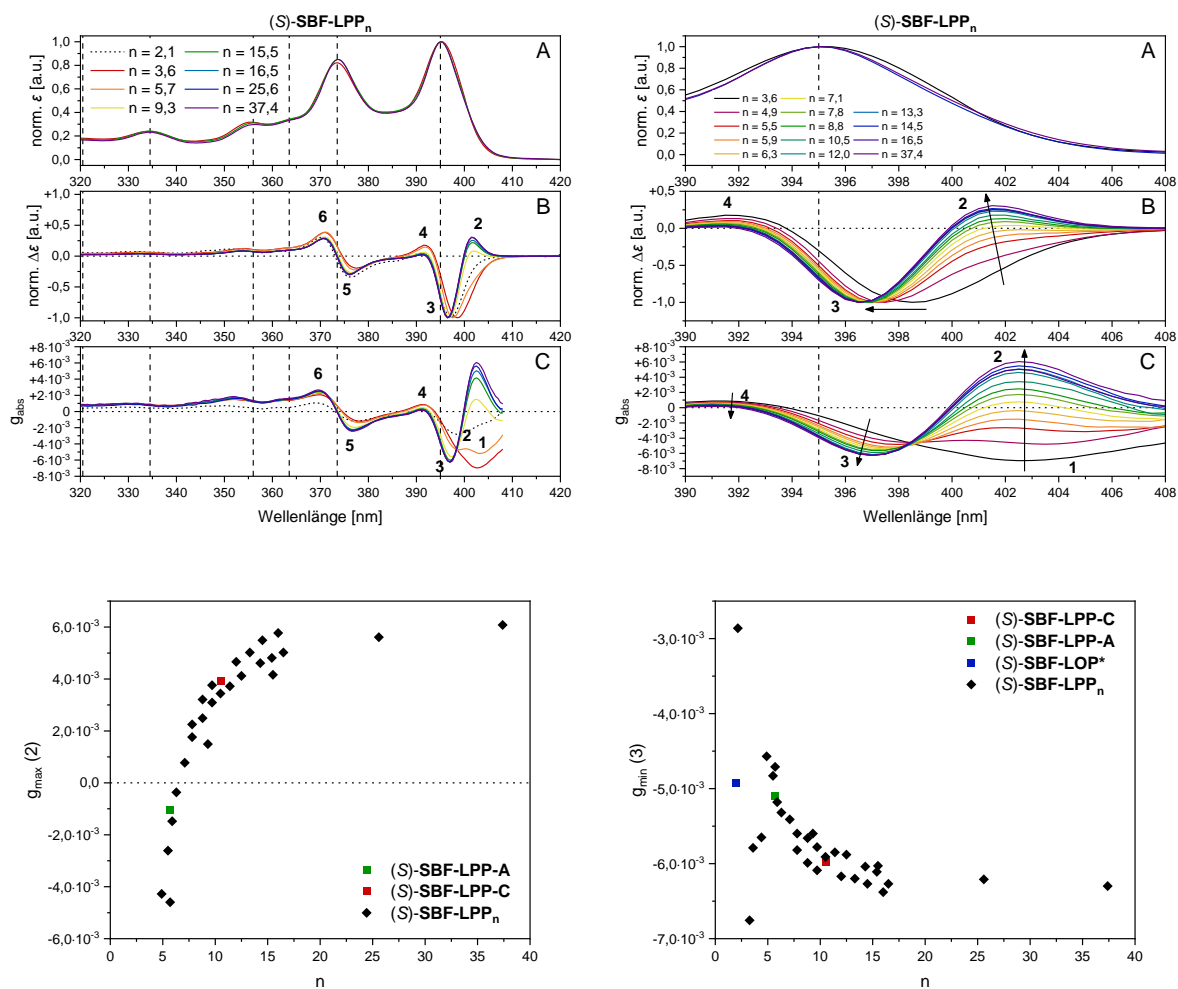


Abbildung 34: **Oben)** Absorption (A), Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **SBF-LPP_n** in THF bei 25 °C. **Unten)** Dissymmetriefaktoren der Signale 2 und 3. *andere Wellenlänge des Maximums. n = Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Um den Einfluss andere Faktoren auf die beobachteten Effekte auszuschließen, wurde zusätzlich die Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur untersucht. Dies ist in Abbildung 35 am Beispiel von **SBF-LPP-A** dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es im Temperaturbereich von 5–45 °C (Abbildung 35, links) keine signifikanten Unterschiede des Kurvenverlaufs gibt. Lediglich die Breite der vibronischen Banden nimmt erwartungsgemäß mit sinkender Temperatur ab, da sich die Beweglichkeit des Systems reduziert.^[198] Die Temperaturstabilität der CD-Spektren verdeutlicht die Starrheit der Sekundärstruktur. Zusätzlich wurden Messungen in einem breiten Konzentrationsbereich (OD = 0,2–4,9) durchgeführt (Abbildung 35, rechts), wobei ebenfalls kein Einfluss auf den Kurvenverlauf zu erkennen ist.

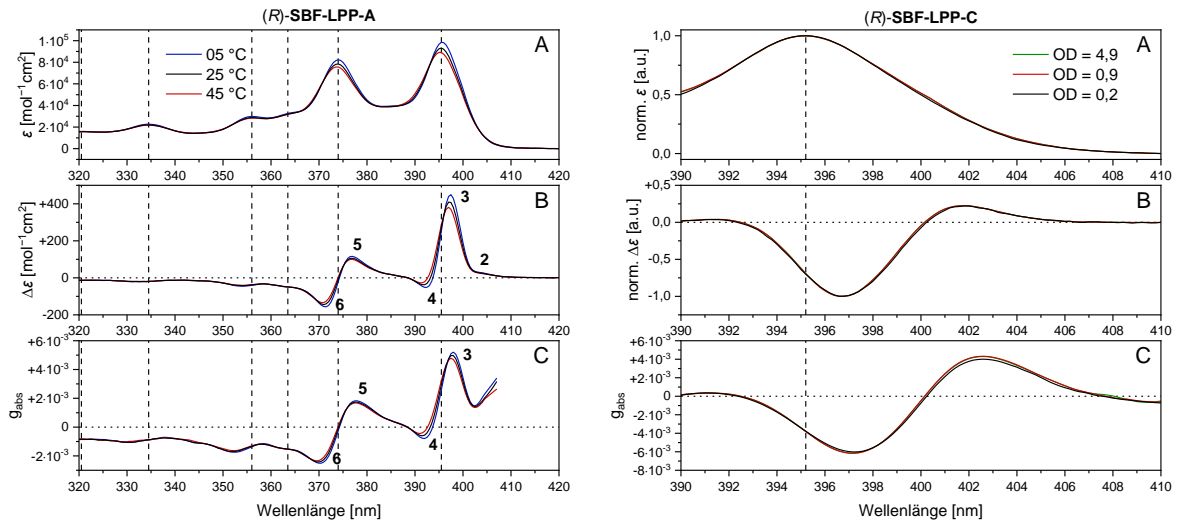


Abbildung 35: **links**) Absorption (A), Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von *(R)*-SBF-LPP in THF bei verschiedenen Temperaturen. **rechts**) normierte Absorption (A), normierter Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von *(R)*-SBF-LPP-A in THF bei 25 °C bei verschiedenen optischen Dichten (OD, normiert auf $d = 10$ cm).

In Abbildung 36 ist der Einfluss des Lösungsmittels und eventuell induzierter Aggregationen auf die Signale 2 und 3 veranschaulicht. Mit steigendem Anteil an Ethanol, und somit zunehmender Aggregation, ist eine Abnahme der Signalintensität sowie eine bathochrome Verschiebung des Signals 3 zu erkennen (Abbildung 36, links). Im Bereich von 40–50 % Ethanolgehalt (grau schraffierter Bereich, Abbildung 36, rechts) tritt eine drastische Veränderung des Systems auf, da hier vermutlich der Umschlagspunkt zwischen Aggregation und Solvataion erreicht wird.

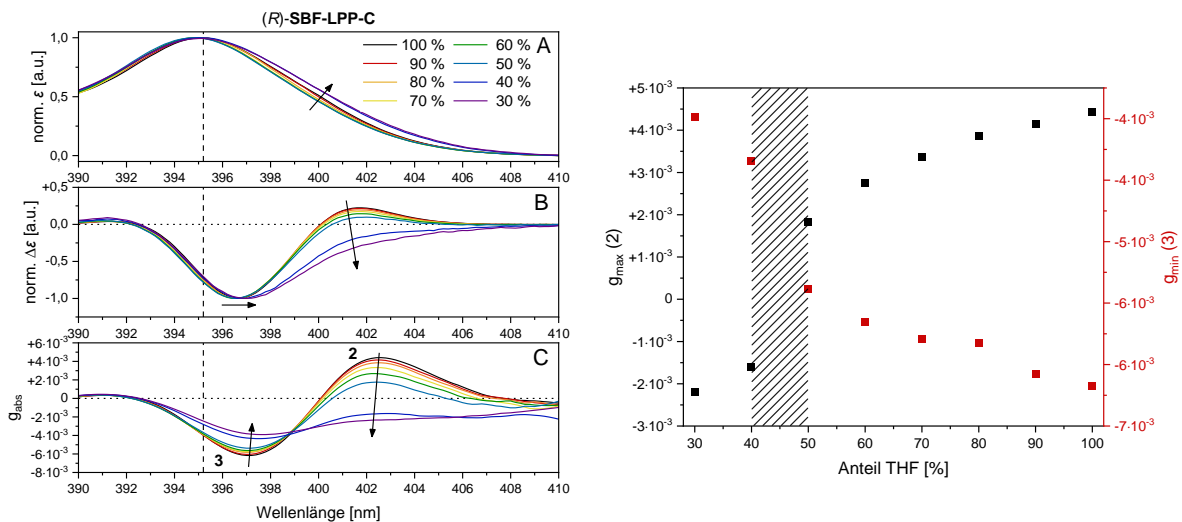


Abbildung 36: **links**) normierte Absorption (A), normierter Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von *(R)*-SBF-LPP-C bei 25 °C in THF/EtOH. **rechts**) Dissymmetriefaktoren der Signale 2 und 3.

Die maximalen $|g_{\text{abs}}|$ -Werte von **SBF-LPP** sind mit $6,3 \cdot 10^{-3}$ höher als bei vergleichbaren helikalen Leiterpolymeren in der Literatur. Sowohl die spiroverbrückten Polyacene von Zheng *et al.*^[116] als auch das Triptycen-basierte Analogon von Ikai *et al.*^[41] zeigen mit $2,7 \cdot 10^{-3}$ respektive $4,1 \cdot 10^{-3}$ geringere Dissymmetriefaktoren. **SBF-LOP** besitzt mit einem Maximum von $4,9 \cdot 10^{-3}$ ebenfalls höhere $|g_{\text{abs}}|$ -Werte als die entsprechenden Modellverbindungen der Literatur^[41,116] ($1,6 \cdot 10^{-3}$ und $1,8 \cdot 10^{-3}$), weshalb ein helikaler Amplifikationseffekt als Ursache nicht in Frage kommt. Die Verleiterung der Phenyleinheiten durch Methylen- statt Ethylenbrücken, wie es in den Polyacenen der Fall ist, scheint somit zu einer Erhöhung der Dissymmetriefaktoren zu führen.

Zusätzlich zu den CD-Messungen wurden CPL-Messungen durch Dr. Stefan C. J. Meskers (Technische Universität Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Diese stellen das Photolumineszenz-Äquivalent der CD-Spektroskopie dar und die Dissymmetriefaktoren (g_{lum}) sind definiert durch Gleichung 5.^[69]

$$g_{\text{lum}} = 2 \frac{\Delta I}{I} \quad (5)$$

Mit ΔI = Differenz zwischen links- und rechts-zirkular polarisierter Emission, I = Gesamtemission.

In Abbildung 37 sind die Dissymmetriefaktoren der Photolumineszenz (g_{lum}) und der Absorption (g_{abs}) gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass g_{lum} und g_{abs} identische Vorzeichen besitzen und im Bereich des 0-0 Übergangs sehr ähnliche Verläufe und Intensitätsprofile aufweisen (Signal 3) mit einem $|g_{\text{lum}}|$ -Maximum von etwa $4 \cdot 10^{-3}$. Allerdings wird die zirkular polarisierte Lumineszenz für die höheren vibronischen Übergänge stark unterdrückt, was auf eine „dynamische Lokalisierung“ des angeregten Zustandes schließen lässt. Während im Bereich des 0-0 Überganges eine Delokalisierung des angeregten Zustandes zwischen den beiden, spiroverknüpften Chromophoren vorliegt, scheint die elektronische Anregung der höheren vibronischen Übergänge stärker auf einzelne Chromophore lokalisiert zu sein. Eine solche Lokalisierung kann durch eine asymmetrische Geometrie der beiden Chromophore infolge der Entkopplung von Molekülschwingungen verursacht werden.^[212-215]

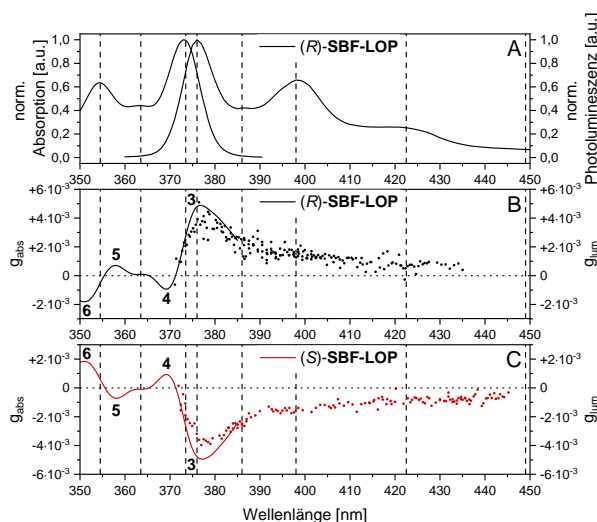


Abbildung 37: Absorption und Photolumineszenz (A), Dissymmetriefaktoren (g_{abs} : Linie, g_{lum} : Punkte) des (R)- (B) und (S)-Enantiomers (C) von **SBF-LOP** in THF bei 25 °C.

Die Ähnlichkeit zwischen den Dissymmetriefaktoren der Absorption und Photolumineszenz zeigt sich auch in den Spektren der Polymere **SBF-LPP** (Abbildung 38). Sowohl für die Aceton-Fraktion **SBF-LPP-A** (links) als auch die Chloroform-Fraktion **SBF-LPP-C** (rechts) zeigt sich ein zu den g_{abs} -Werten ähnlicher Kurvenverlauf, jedoch mit leicht variierenden Intensitätsprofilen. Die bereits beschriebene Molmassenabhängigkeit der Form und Intensität der CD-Signale 1 und 2, welche in der dimeren Modellverbindung **SBF-LOP** nicht auftreten, ist ebenfalls in den g_{lum} -Werten reflektiert. Dies unterstützt die zuvor getroffene Annahme einer delokalisierten Anregung im niedrigsten vibronischen Zustand und zeigt zudem das Ausmaß dieser Delokalisierung über mehrere Wiederholungseinheiten hinweg. In Kontrast dazu zeigen beide Soxhlet-Fractionen der Leiterpolymere (**SBF-LPP-A** und **SBF-LPP-C**) CPL-Signale von nur geringer Intensität für die höheren vibronischen Seitenbanden, wie es auch bei der dimeren Modellverbindung **SBF-LOP** der Fall ist, da hier stärker lokalisierte Anregungen vorliegen sollten.

Die Entstehung des im Vergleich zu **SBF-LOP** zusätzlichen Signals 2 ist vermutlich in sogenannten „long-range“-Kopplungen ($n, n+4$) innerhalb der Helix begründet. Hierbei treten Chromophore untereinander in Wechselwirkung, welche in der Sequenz der Polymerkette vier Wiederholungseinheiten entfernt sind, jedoch aufgrund der 4/1-helikalen Struktur eine räumliche Nähe zueinander aufweisen. Dies ist im dimeren **SBF-LOP** nicht möglich, da hier nur Wechselwirkungen direkt benachbarter, spiroverknüpfter Chromophore ($n, n+1$) möglich sind, welche natürlich ebenfalls in den Polymeren **SBF-LPP-A** und **SBF-LPP-C** auftreten.

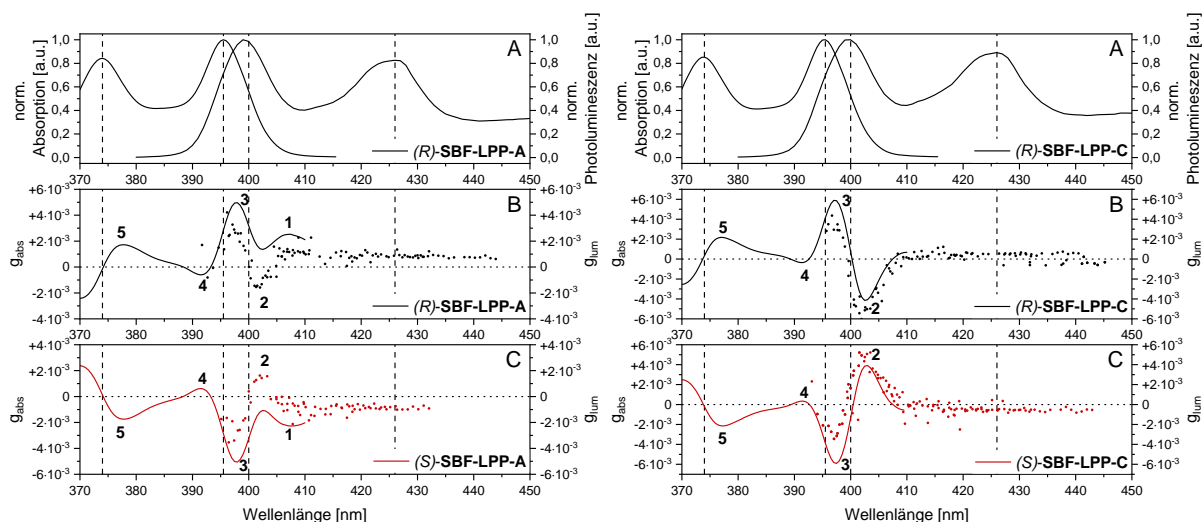


Abbildung 38: Absorption und Photolumineszenz (A), Dissymmetriefaktoren (g_{abs} : Linie, g_{lum} : Punkte) des (R)- (B) und (S)-Enantiomers (C) von **SBF-LPP-A** (links) und **SBF-LPP-C** (rechts) in THF bei 25 °C.

2.7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnten erfolgreich Spirobifluoren-basierte helikale Leiterpolymere mit Indenofluoren-Chromophoren (Abbildung 39, **SBF-LPP**) synthetisiert und charakterisiert werden, ebenso wie eine strukturanaloge Modellverbindung (Abbildung 39, **SBF-LOP**). Beide Verbindungen wurden in jeweils zwei relativen Konfigurationen in hohen Enantiomerenreinheiten von $\geq 99,4\%$ ee, bezogen auf das chirale Spirobifluoren, dargestellt, wobei die absolute Konfiguration der Methylenbrücken unbekannt ist.

Die Synthese des chiralen Monomers 1,2-Diodspirobifluoren (Abbildung 39, **49**) erfolgte ausgehend von Spirobifluoren, welche zunächst nitriert wurde, um nach einer anschließenden Hydrierung in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum Diiodid umgesetzt zu werden. Zur Polymerbildung wurde **49** mit einem borylierten Diketon-Comonomer in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung umgesetzt, um durch anschließende reduktive Methylierung gefolgt von einer intramolekularen Friedel-Crafts Acylierung nach Scherf und Müllen „verleitet“ zu werden.

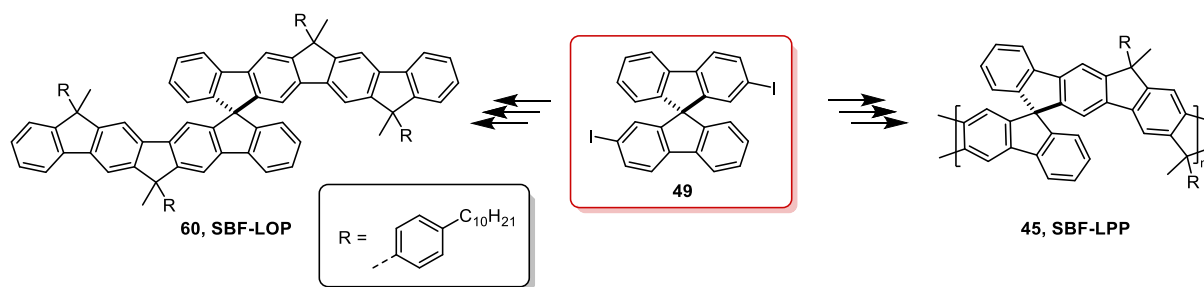


Abbildung 39: Auswahl der in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen.

Die Entwicklung chiraler chromatographischer Methoden stellte einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar, wodurch die Racematspaltung des racemischen Monomers **49** sowie der Modellverbindung mittels chiraler HPLC ermöglicht wurde. Die Verwendung moderner chromatographischer Methoden stellt durch hohe Reproduzierbarkeit sowie Automatisierung eine deutliche Vereinfachung gegenüber der bisher in der Literatur verwendeten Kristallisations-basierten Racematspaltung^[178,180] dar.

Zur genaueren Charakterisierung wurden sowohl die optischen als auch die chiroptischen Eigenschaften der Leiterverbindungen ermittelt. Hierbei zeigen die optischen Spektren charakteristische Eigenschaften starrer Systeme, darunter ausgeprägte vibronische Banden bei Raumtemperatur sowie eine Spiegelsymmetrie zwischen Absorption- und Emissionsspektren. Alle Verbindungen besitzen zudem mittlere Photolumineszenzquantenausbeuten von $\geq 50\%$ in Lösung.

Ferner wurde mittels Einkristallstrukturanalyse die Absolutkonfiguration von **49** bestimmt und hieraus die Konfiguration der resultierenden Polymere **SBF-LPP** ermittelt. Anhand eines Vergleichs der optischen Rotation sowie der CD-Spektren von **SBF-LPP** konnte hieraus die Absolutkonfiguration von **SBF-LOP** abgeleitet werden. In den CD- und CPL-Spektren zeigt sich für die intensiven, bisignaten Signalen eine Zunahme der Dissymmetriefaktoren mit steigender Kettenlänge sowie die Ausbildung eines zusätzlichen Signals, was vermutlich durch „long-range“-Wechselwirkungen in der Polymerhelix verursacht wird. Außerdem deuten die CPL-Spektren auf eine „dynamische Lokalisierung“ der angeregten Zustände hin, welche je nach Vibrationsniveau unterschiedlich stark über mehrere Chromophore delokalisiert oder auf nur ein Chromophor beschränkt sind.

Die $|g_{\text{abs}}|$ -Werte von **SBF-LPP** sind mit maximal $6,3 \cdot 10^{-3}$ höher als bei vergleichbaren helikalen Leiterpolymeren in der Literatur^[41,116]. Durch einen deutlich umfassenderen Datensatz ergänzen die hiesigen Analysen bisher veröffentlichte Untersuchungen zur Molmassenabhängigkeit der CD-Spektren.^[116,190]

Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Fluoreszenz-Depolarisationsmessungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. John Lupton (Universität Regensburg) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden zusammen mit den Erkenntnissen aus Kapitel 2 dieser Arbeit veröffentlicht.^[216]

In zukünftigen Arbeiten könnte der Einfluss der Konjugationslänge auf die chiroptischen Eigenschaften noch näher untersucht werden. Durch Einführung eines Terphenyls als Diketonbaustein ließe sich beispielsweise das konjugierte Segment zwischen zwei Spiroverknüpfungen von fünf auf sieben Phenylringe erweitern (Abbildung 40), was eine bathochrome Verschiebung der Absorption um etwa 20 nm erwarten ließe.^[195]

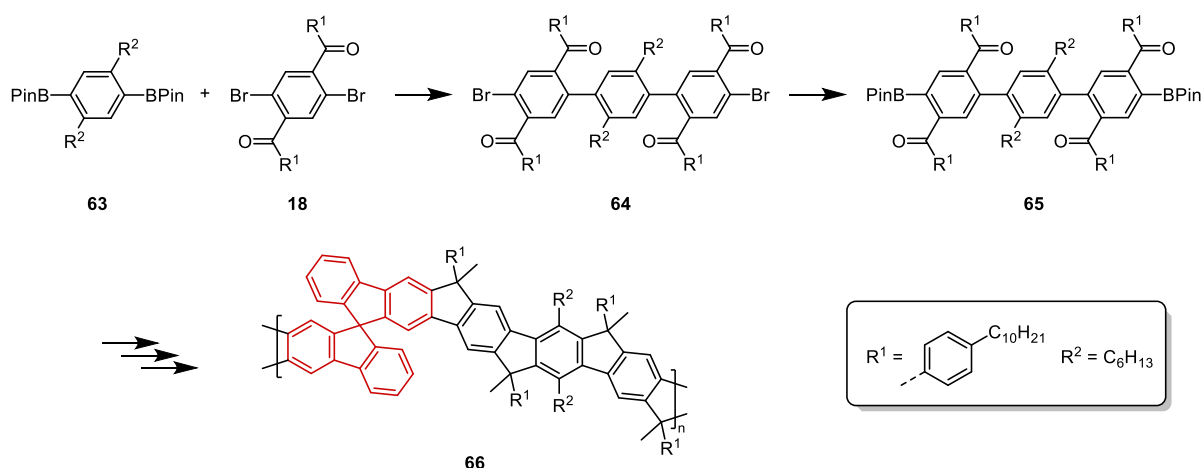


Abbildung 40: Synthesestrategie eines **SBF-LPP**-Derivates mit erweiterter Konjugationslänge.

Aufgrund des bereits beobachteten Einflusses des Lösungsmittels auf die CD-Spektren, sollte dies auch für weitere Lösungsmittel in quantitativer Art und Weise näher untersucht werden. Durch die helikale Kavität der Polymere wären Studien über die Komplexierung chiraler Moleküle und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Polymere im Hinblick einer möglichen Anwendung in chiralen Sensoren ebenso von Interesse.

Weiterhin lässt sich für die helikale Kavität eine intrinsische Mikroporosität vermuten, weshalb Gassorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche in weiteren Untersuchungen in Betracht gezogen werden sollten.

3. Triptycen-basierte, helikale Leiterpolymere

3.1. Einleitung

Das C_3 -symmetrische Triptycen wurde erstmals 1942 durch Bartlet *et al.*^[217] dargestellt und wird aus drei [2.2.2] kondensierten Benzolringen mit einem zentralen Bicyclo-octatrienkern gebildet (Abbildung 41). Als kleinster Vertreter aus der Gruppe der Iptycene vereint Triptycen eine geringe konformative Freiheit mit einem sperrigen, dreidimensionalen Grundgerüst, was in einzigartigen Eigenschaften resultiert.^[190,218] Hierdurch ergeben sich vielfältige Anwendungsfelder von Triptycen-basierten Derivaten wie funktionelle Materialien^[219-221] und Sensoren^[222-224], molekulare Maschinen^[225-227], Katalyse^[228,229] sowie Gasspeicherung und -transport^[230-232].

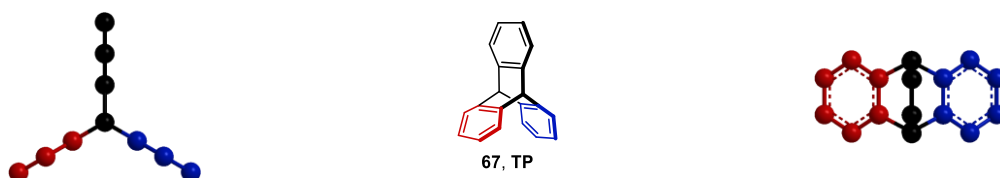


Abbildung 41: Strukturformel (mittig) und geometrische Struktur von Triptycen aus unterschiedlichen Perspektiven.

In polymeren Materialien kann Triptycen als sperriger Abstandhalter zwischen den Ketten im Festkörper fungieren, wodurch die optischen Eigenschaften aufgrund reduzierter Fluoreszenzlöschung verbessert werden können. Ebenso wird durch die reduzierten π - π -Wechselwirkungen die Löslichkeit erhöht, wie beispielsweise durch Swager und Mitarbeiter anhand von Poly(2,6-triptycen)en (Abbildung 42, links) demonstriert wurde. Diese zeigen auch ohne lösungsvermittelnde Alkylketten eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bei gleichzeitiger hoher thermischer Stabilität.^[193,219,233]

Durch die starre dreidimensionale Struktur eignet sich Triptycen als Baustein für poröse Materialien, in welchen eine ineffiziente Materialpackung zu hohen freien Volumina führt. Da die Mikroporen aus der intrinsischen Struktur des Triptycene selbst gebildet werden, sind sie thermisch sowie zeitlich stabil und können durch zusätzliche Derivatisierung auf die gewünschten Gastmoleküle angepasst werden. Zudem besitzt Triptycen gegenüber anderen Strukturbausteinen poröser Materialien, beispielsweise Spirobifluoren oder Spirobiindan, die geringste Torsionsflexibilität.^[185,234-238]

Hierdurch weisen Triptycen-basierte Polymere intrinsischer Mikroporosität (PIMs) häufig eine hohe Gasselektivität bei gleichzeitiger hoher Permeabilität auf und besitzen nicht die üblichen Alterungserscheinungen vieler kommerzieller Membranmaterialien. Dies konnte beispielsweise durch Williams *et al.*^[234] und Ma *et al.*^[235] anhand der Polymere **PIM-Trip-TB** bzw. **DFTTB** (Abbildung 42, rechts) demonstriert werden.^[185,234-238]

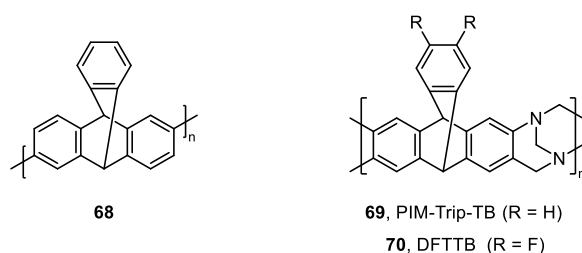


Abbildung 42: links) Poly(2,6-Triptycen)^[193], rechts) Strukturbeispiele verschiedener Polytriptycene mit intrinsischer Mikroporosität.^[234,235]

Die ersten chiralen Triptycene wurde 1962 von Sonoda *et al.*^[239] sowie 1973 von Kuritani *et al.*^[240] synthetisiert, wobei die racemischen Verbindungen durch Derivatisierung zu Diastereomeren umgesetzt und enantiomerenrein aufgetrennt werden konnten. Anschließend wurde chiralen Triptycenen lange Zeit nur geringe Beachtung geschenkt, jedoch erlangten sie in den letzten Jahren wieder zunehmende Aufmerksamkeit.^[41,190,218,241]

Swager und Mitarbeiter beschäftigten sich intensiv mit der Einbettung chiraler Triptycene in konjugierte Polymere, um die vorhandenen optischen mit chiralen Eigenschaften zu kombinieren. So synthetisierten sie optisch aktive, flexible Comonomere aus Triptycen und verschiedenen Arenen, die durch Ethin-Linker verbunden sind (Abbildung 43). Durch Variation der Areneinheiten konnten die optischen Eigenschaften so verändert werden, dass die Polymere blaue, grüne oder rote CPL zeigen. Im Gegensatz zu den Ursprüngen chiraler Triptycene wurden hier moderne chromatographische Methoden zur Racematspaltung verwendet.^[190,241]

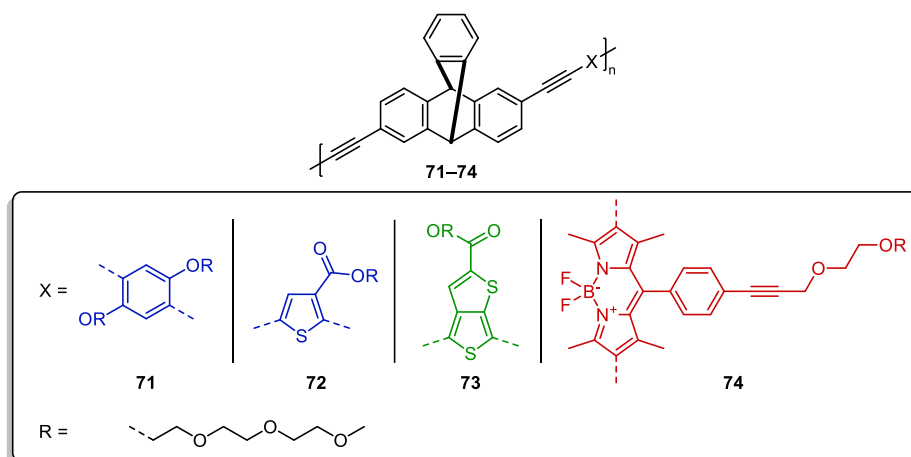


Abbildung 43: Chemische Struktur der von Swager und Mitarbeitern synthetisierten, Triptycen-basierten, helikalen Polymere mit unterschiedlich farbiger CPL durch Variation der Comonomere.^[190]

Während die flexible Struktur der Polymere **71–74** zu einer verdrillten Anordnung führt, lässt sich durch Aufbau einer starren Leiterstruktur eine helikale Sekundärstruktur etablieren. Die von Ikai *et al.*^[41] mittels elektrophiler Zyklisierung synthetisierten, Triptycen-basierten, gewinkelten Polyacene stellen zusammen mit Polyhelicenen^[160] erste Beispiele für helikale Leiterpolymere mit definierter Wiederholungseinheit dar. Durch die Verleitung werden die chiroptischen Eigenschaften verstärkt, weshalb die Leiterpolymere ausgeprägte Cottoneffekte mit hohen g_{abs} -Werten zeigen, wobei auch hier eine Zunahme dieser Werte mit steigender Molmasse festgestellt wurde. Die Annahme einer vorhandenen helikalen Polymerstruktur wird durch die Temperaturunabhängigkeit der CD-Spektren im Bereich von -10 – 55 °C gestützt. Durch die parallel zur Helixachse ausgerichteten Konjugationsebene werden π - π -Wechselwirkungen mit Gastmolekülen innerhalb der helikalen Kavität ermöglicht, was die Polymere für Wirt-Gast-Anwendungen interessant macht.^[41]

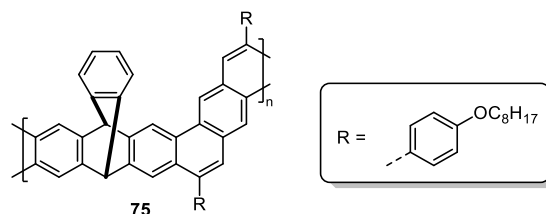


Abbildung 44: Strukturformel der von Ikai *et al.* synthetisierten, Triptycen-basierten helikalen Leiterpolymere.^[41]

3.2. Motivation und Strategie

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen nun starre, helikale Leiterpolymere auf Basis chiraler Triptycene synthetisiert und charakterisiert werden. Ikai *et al.*^[41] konnten 2019 bereits Triptycen-basierte Leiterpolymere darstellen, welche jedoch in ihren Polyacen-Chromophoren eine höhere Flexibilität als die hier angestrebten Indenofluoren-Chromophore besitzen. Im Gegensatz zu Spirobifluorenen sind die Chromophore in Triptycenen über ein kondensiertes Ringsystem miteinander verknüpft, weshalb es sich bei den resultierenden, rigiden Polymeren definitionsgemäß^[101] um echte Leiterpolymere und nicht um Stufenleiterpolymere handelt.

In Abbildung 45 sind die (R,R) -Primärstruktur (links) und die simplifizierte, idealisierte (M) -Sekundärstruktur (rechts) der resultierenden Polymerhelix dargestellt. Aufgrund des Diederwinkels im Triptycenkern (rot) von etwa 120° ist eine hexagonale, 6/1-helikale Struktur^[186-188] mit etwa sechs Wiederholungseinheiten je Helixwindung zu erwarten.

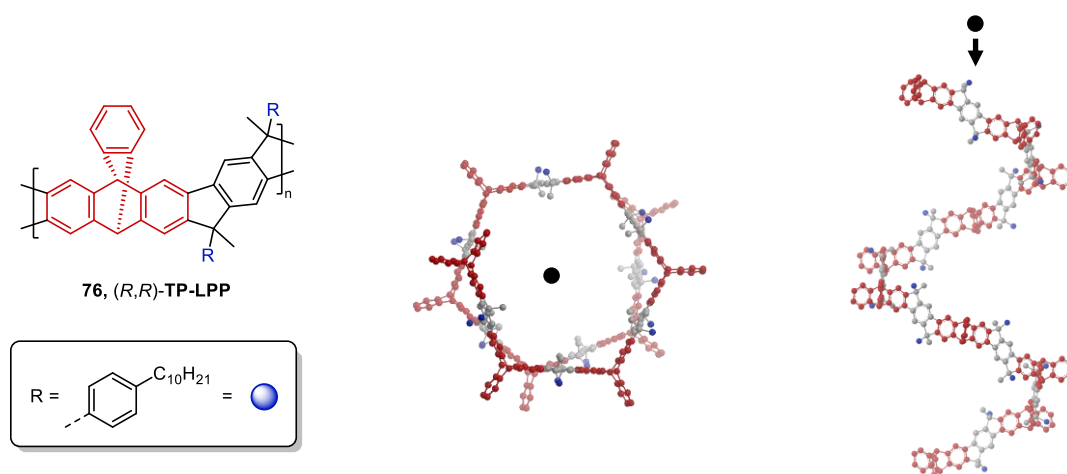


Abbildung 45: Primärstruktur (links) und simplifizierte, idealisierte Sekundärstruktur der postulierten Polymerhelix (R,R) -TP-LPP mit Blick entlang (mittig) und orthogonal zur Helixachse (rechts). Die chirale Monomereinheit ist rot hervorgehoben und die Phenyldecyl-Seitenketten werden durch blau markierte Methylgruppen repräsentiert.

Die Synthesestrategie (Abbildung 46) besteht in der regioselektiven Einführung zweier Funktionalitäten in 2 und 6-Position des Triptycens (TP), um eine zentrale Chiralität im Monomer **78/79** zu generieren. Anschließend soll, analog zu Kapitel 2, eine mehrstufige Synthese der Leiterpolymere TP-LPP sowie der entsprechenden Modellverbindungen auf Grundlage der Arbeiten von Scherf und Müllen^[114,119] erfolgen.

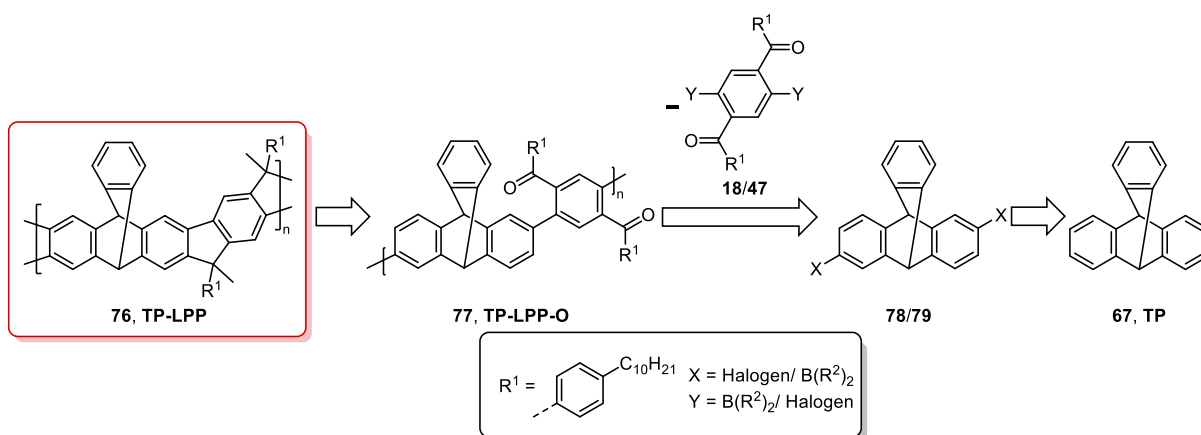


Abbildung 46: Retrosynthese der Leiterpolymere TP-LPP.

Neben der Synthese ist auch in diesem Kapitel die Isolierung enantiomerenreiner Verbindungen durch chromatographische Racematspaltung ein wichtiger Schwerpunkt. Ebenso sollen die synthetisierten Leiterverbindungen umfassend charakterisiert und ihre optischen sowie chiroptischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei wird ein besonderer Fokus auf die CD-Spektren und Dissymmetriefaktoren gelegt, ebenso wie auf mögliche Molmasseneffekte, welche in der Literatur^[41,116,190] bereits mehrfach beobachtet wurden. Durch die Vergrößerung des Diederwinkels der verbrückten Chromophore auf näherungsweise 120° in den Triptycen-basierten Polymeren, im Vergleich zu den spiroverknüpften Systemen (Diederwinkel $\approx 90^\circ$), wird ein Einfluss auf die chiroptischen Eigenschaften (Circulardichroismus) entsprechend Gleichung 4 (Kapitel 1.3) erwartet. Darüber hinaus ist aufgrund der anzunehmenden Homokonjugation^[242–244] über die Triptycenkerne eine veränderte Molmassenabhängigkeit der CD-Effekte im Vergleich zu den spiroverbrückten Analoga (Kapitel 2) zu erwarten.

3.3. Synthese der Monomere

Die Synthese des enantiomerenreinen 2,6-Diodtriptycens (**79**) erfolgte entsprechend der Syntheseroute nach Chen *et al.*^[193] (Abbildung 47). Ausgehend von Triptycen wird dieses zunächst nitriert, wobei ein racemisches Produktgemisch aus dem gewünschten 2,6-Dinitrotriptycen (**80**) sowie den 2,7- und 2-substituierten Nebenprodukten entsteht, dessen Trennung sich auf dieser Reaktionsstufe als unpraktikabel erwies. Deswegen wird das Produktgemisch zunächst hydriert und das Diamin **81** anschließend chromatographisch isoliert, um nachfolgend in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum diiodierten Monomer **79** umgesetzt zu werden.

Die erfolgreiche 2,6-Substitution zeigt sich in den NMR-Spektren durch ein einzelnes Singulett der beiden, aufgrund der Punktsymmetrie des Moleküls chemisch äquivalenten, Brückenkopfprotonen bei 5,31 ppm. Im Fall einer 2,7- und 2-Substitution sind diese chemisch verschieden und erzeugen dementsprechend zwei unterschiedliche Singulets.

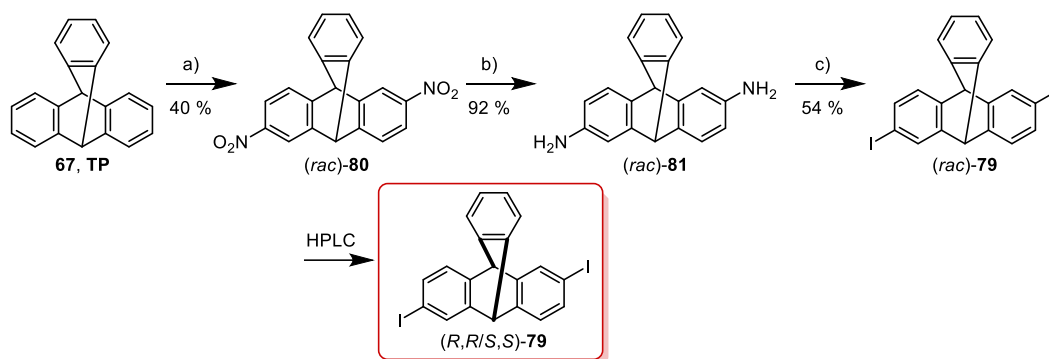


Abbildung 47: Syntheseroute des Monomers **79** (roter Kasten). **a)** HNO_3 , Ac_2O , $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 7 d. **b)** H_2 (2,3 bar), $[\text{Pd}/\text{C}]$, EA/EtOH (10/1), RT, 2–4 d. **c)** 1. NaNO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (3/1), $< 0\text{ }^\circ\text{C}$, 20 min; 2. KI , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (4/1), $< 0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 80\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h.

Im Gegensatz zu den Derivaten des Spirobifluorens (Kapitel 2.3) lassen sich die synthetisierten Racemate der Triptycene auf jeder Substitutionsstufe mittels chiraler HPLC (CHIRALPAK IA) spalten, daher wurde aus Effizienzgründen die letzte, iodierte Synthesestufe **79** für die Trennung ausgewählt. Während in Eluentengemischen aus Heptan/Chloroform nur unzureichende Auflösungen (siehe Kapitel 1.2) erreicht wurden, erwies sich Heptan/Ethanol (96/04) als besser geeignet. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **79** und damit einhergehender Peakverbreiterung bei niedrigen Temperaturen wird die Auflösung mit steigender Temperatur erhöht. Daher wurde die maximale Säulentemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, wodurch eine Auflösung von 1,3 erzielt wird. Trotz fehlender Basislinientrennung ist diese Trennmethode gegenüber einer Auftrennung von **81** zu bevorzugen, da die nachfolgende Iodierung zu **79** einen erheblichen Substanzverlust und somit für die Vorstufen von **79** einen höheren Trennaufwand nach sich zieht.

In Abbildung 48 sind die Chromatogramme der präparativen (links) sowie der analytischen Trennung (rechts) von **79** dargestellt. Bei den analytischen Trennungen sind die Chromatogramme der aufgetrennten Enantiomere sowie eines Racemates (C), welches nachträglich aus diesen gebildet wurde, gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass das (*R,R*)-Enantiomer (A) vor dem (*S,S*)-Enantiomer (B) eluiert und in Reinheiten von ≥ 99 sowie 94 %ee isoliert werden konnte.

Geringe Verunreinigungen des Racemates wurden durch die Auftrennung entfernt. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte anhand der Daten von Ikai *et al.*^[190] durch Vergleich der Drehwinkel und CD-Spektren, wobei die Elutionsreihenfolge der Enantiomere mit der Literatur übereinstimmt.

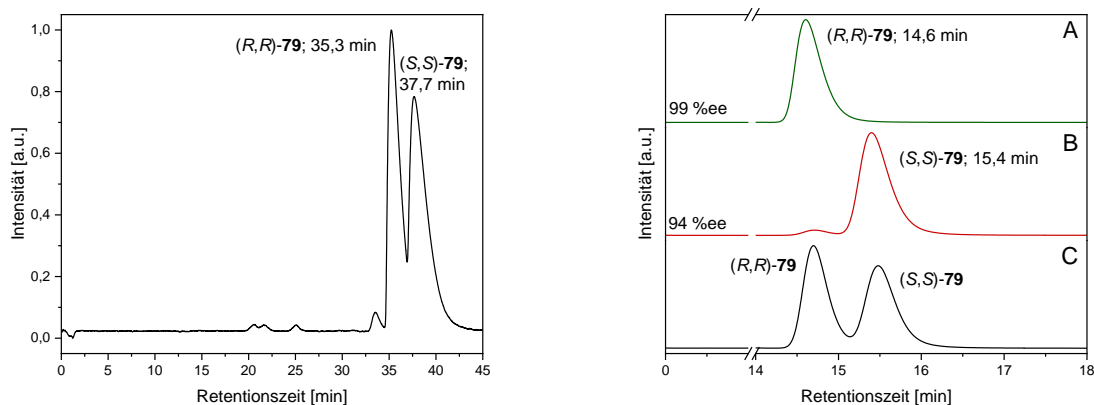


Abbildung 48: links) Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**79** (CHIRALPAK IA in Hexan/Ethanol = 96/04; 4,0 ml/min; 40 °C; $\lambda = 260$ nm, Injektionsmenge: 2 mg). rechts) Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 96/04; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm).

3.4. Synthese der Polymere und Modellverbindungen

3.4.1. Syntheseverlauf

Analog zu Kapitel 2.4.1 wurden drei strukturell verwandte Leiterverbindungen auf Basis des Triptycen-Grundgerüsts dargestellt (Abbildung 49). Neben den Polymeren (**TP-LPP**, rot) wurde eine strukturverwandte Modellverbindung (**TP-LOP**, schwarz) sowie eine simplifizierte Modellverbindung (**84**, grün) zur besseren Analyse synthetisiert.

Für die Modellverbindungen wurde zunächst eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen **79** und dem jeweiligen monofunktionellen Endcapper **54** respektive **53** in Ausbeuten von 79 und 85 % durchgeführt. Zur Polymerbildung wurde anstelle des Endcappers das zweifach funktionalisierte Monomer **47** verwendet, wodurch sich je nach Enantiomer Ausbeuten von 50–60 % für die Chloroform-Fractionen der Soxhlet-Aufarbeitung ergaben. Die Polymerbildung wurde jeweils für die enantiomerenreinen sowie die racemischen Formen von **79** durchgeführt, wohingegen die Modellketone **82** und **TP-LOP-O** zunächst als Racemat synthetisiert und anschließend mittels chiraler HPLC in die jeweiligen Enantiomere aufgetrennt wurden. Durch diese zusätzliche chromatographische Aufreinigung konnte gegenüber einer direkten chiralen Synthese eine gesteigerte Reinheit erzielt werden.

Die jeweiligen Ketone wurden nachfolgend durch Reduktion mit Methyllithium in 86 %iger bis nahezu quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Hydroxyverbindungen umgesetzt, um anschließend durch Bortrifluoriddiethyletherat in 85 %iger bis nahezu quantitativer Ausbeute „verleitet“ zu werden.

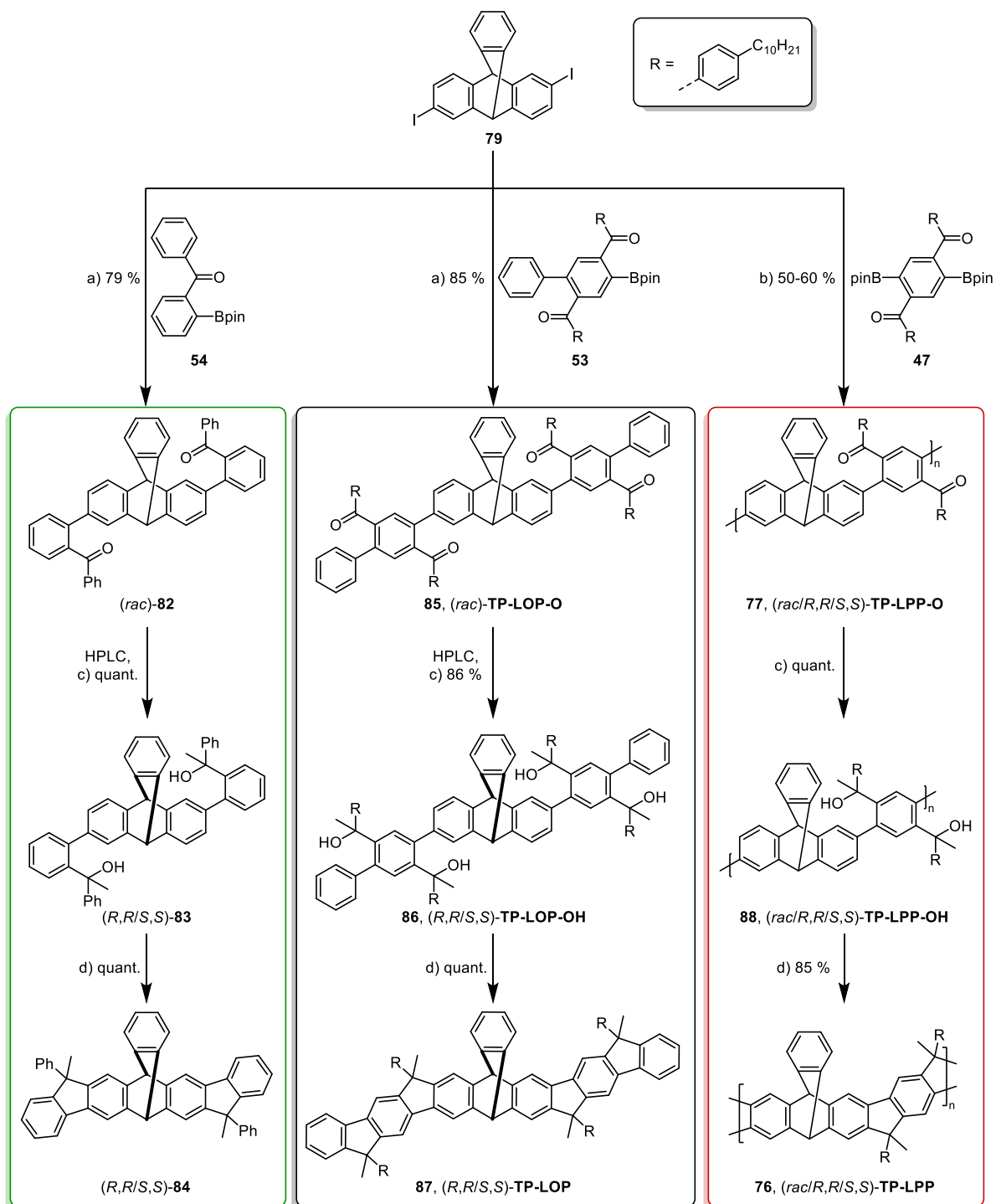


Abbildung 49: Syntheseroute der Polymere (**TP-LPP**, rot) sowie der Modellverbindungen **TP-LOP** (schwarz) und **84** (grün). **a)** K_2CO_3 , $[Pd(PPh_3)_4]$, THF/ H_2O (4/1), 75 °C, 1 d. **b)** K_3PO_4 , $[Pd(PPh_3)_4]$, THF/ H_2O (4/1), 75 °C, 3 d. **c)** MeLi, Toluol, 0 °C \rightarrow RT, 2–16 h. **d)** $BF_3 \cdot OEt_2$, DCM, RT, 16 h. (quant. = quantitativ).

3.4.2. HPLC-Trennung

In Abbildung 50 sind die Chromatogramme der präparativen (links) sowie der analytischen Trennung (rechts) von **82** (1 und 2) und **TP-LOP-O** (3 und 4) dargestellt. Während für **82** in einem Eluentengemisch aus Heptan/Chloroform im Verhältnis von 72/28 und 15 °C eine optimale Trennleistung ($R_s = 6,5$) erzielt wird, ist für **TP-LOP-O** eine erhöhte Temperatur von 40 °C in einem leicht unpolaren Eluenten (Heptan/Chloroform = 74/26, $R_s = 4,4$) erforderlich. Obwohl es sich um strukturverwandte Verbindungen handelt, zeigt **82** ein inverses Retentionsverhalten gegenüber **79** und **TP-LOP-O**, da es sich bei dem zuerst eluierenden Enantiomer um das (S,S)-Enantiomer handelt. Bei beiden Modellverbindungen konnte eine hohe Reinheit von $\geq 99,2$ %ee für alle Enantiomere erreicht werden.

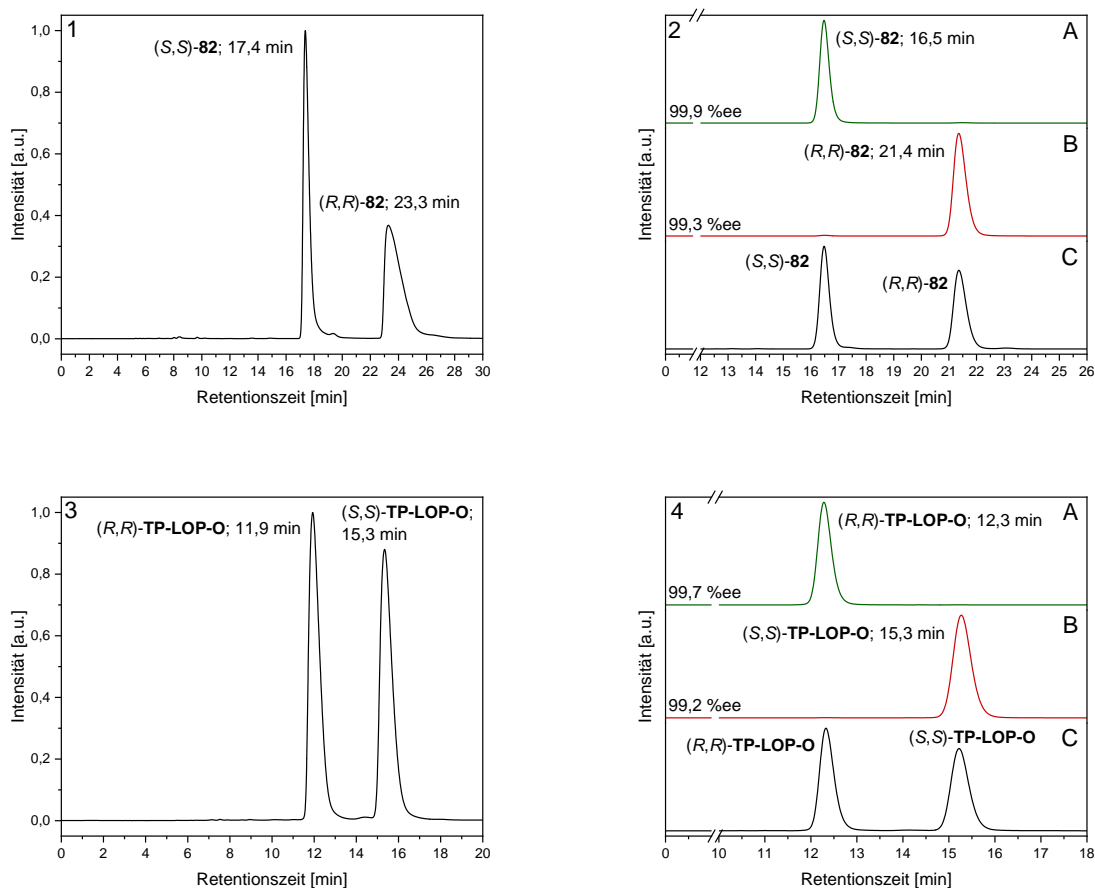


Abbildung 50: **1)** Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**82** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 10 ml/min; 15 °C; $\lambda = 280$ nm; Injektionsmenge: 4 mg). **2)** Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 0,5 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm). **3)** Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**TP-LOP-O** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 10 ml/min; 40 °C; $\lambda = 280$ nm; Injektionsmenge: 3 mg). **4)** Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 270$ nm).

3.4.3. Optimierung der Polymerbildungsparameter

Zur Optimierung der Polymerbildung wurde der Einfluss verschiedener Basen und Katalysatoren auf den Reaktionsverlauf untersucht (Tabelle 5), wobei aufgrund des ähnlich geringen sterischen Anspruchs die übrigen Reaktionsparameter aus Kapitel 2.4.3 verwendet wurden. Es zeigte sich die bereits beschriebene Abhängigkeit von der verwendeten Charge des Diketons **47**, weshalb für alle Optimierungsreaktionen dieselbe Charge verwendet wurde. Die optimalen Reaktionsbedingungen werden unter Verwendung von 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und 5 Äquivalenten Kaliumphosphat als Base in THF/Wasser bei 75 °C erreicht. Hier ergibt sich ein zahlenmittlerer Polymerisationsgrad von 16 Wiederholungseinheiten in einer Ausbeute von 76 % für die Chloroform-Fraktion. Aufgrund der Adsorption der Polyketone am Säulenmaterial sind die GPC-Werte nur relativ miteinander vergleichbar und als Absolutwerte nur bedingt aussagekräftig.

Tabelle 5: Parameter der verschiedenen Polymerbildungsreaktionen.

Ansatz ^a	Base ^b	Katalysator ^c	Ausbeute ^d [%]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	P _n
1	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	46	6,0	9,3	1,5	7
2	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	80	11,0	17,5	1,6	13
3	Cs ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	71	8,6	18,2	2,1	11
4	K ₃ PO ₄	Pd(PPh ₃) ₄	76	12,9	18,1	1,4	16

a) Jeweils 75 °C Reaktionstemperatur in THF/Wasser = 4/1, b) jeweils 5,0 Äq., c) jeweils 5 mol%, d) bezogen auf die Chloroform-Fraktion. P_n = Polymerisationsgrad.

In Tabelle 6 sind die Kenndaten der hergestellten Leiterpolymere zusammengefasst. Da sich für die Polyketone eine ausgeprägte Adsorption des Analyten am Säulenmaterial zeigte, sind lediglich die Messungen der Leiterpolymere aussagekräftig. Aber auch hier zeigt sich ein anhand einer stetigen Verschiebung der Basislinie erkennbares, geringes Adsorptionsverhalten, welches die Elutionsvolumina jedoch nicht signifikant beeinflusst, was durch eine Vergleichsmessung mittels Hochtemperatur-GPC verifiziert wurde. Da für die Polymerbildungsreaktionen eine andere Charge des Diketons **47** verwendet wurde, unterscheiden sich die GPC-Ergebnisse etwas von denen der eben beschriebenen Optimierungsreaktionen.

Die Aceton-Fractionen **TP-LPP-A** wurden in Ausbeuten von 36–40 % erhalten und besitzen jeweils zahlenmittlere molare Massen (M_n) von 5,4–6,7 kg/mol sowie gewichtsmittlere molare Massen (M_w) von 7,7–8,4 kg/mol. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad (P_n) von 7–8 Wiederholungseinheiten und im Fall der helikalen Polymere (*R,R*)-**TP-LPP-A** und (*S,S*)-**TP-LPP-A** ergeben sich hieraus 6/1-Helices mit etwa einer Windung.

Die Chloroform-Fractionen **TP-LPP-C** wurden in Ausbeuten von 50–60 % mit zahlenmittleren molaren Massen von 10,3–11,2 kg/mol sowie gewichtsmittleren molaren Massen von 13,5–16,4 kg/mol erhalten. Hierdurch ergibt sich ein, gegenüber den Aceton-Fractionen etwa verdoppelter, Polymerisationsgrad von 13–14 Wiederholungseinheiten, was im Fall der helikalen Polymere (*R,R*)-**TP-LPP-C** und (*S,S*)-**TP-LPP-C** ungefähr zwei Helixwindungen entspricht.

Tabelle 6: Molmassen von **TP-LPP**.

Polymer	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	P_n	M_w/M_n	[%] ^a
(<i>rac</i>)- TP-LPP-C	11,1	16,4	14	1,5	60
(<i>R,R</i>)- TP-LPP-C	11,2	15,1	14	1,4	58
(<i>S,S</i>)- TP-LPP-C	10,3	13,5	13	1,3	50
(<i>rac</i>)- TP-LPP-A	5,4	8,0	7	1,5	40
(<i>R,R</i>)- TP-LPP-A	6,7	8,4	8	1,2	36
(<i>S,S</i>)- TP-LPP-A	6,4	7,7	8	1,2	37

a) Bezogen auf die Polymerbildungsreaktion. P_n = Polymerisationsgrad.

3.4.4. Spektroskopische Synthesekontrolle

Analog zu Kapitel 2.4.4 lässt sich der Syntheserfolg in den einzelnen Polymerstufen (Vorstufen/ Leiterpolymere) mittels IR-Spektroskopie verfolgen, wie in Abbildung 51 gezeigt ist. Die Keto-Funktionalität von **TP-LPP-O** weist eine für Carbonylgruppen charakteristische^[197] Vibrationsschwingungsbande bei 1660 cm^{-1} auf und die Abwesenheit dieser Bande in den übrigen Spektren verdeutlicht den Erfolg der Reduktion. Das IR-Spektrum von **TP-LPP-OH** zeigt hingegen zwei breite Valenzschwingungsbanden der Hydroxygruppen bei 3556 und 3432 cm^{-1} .

Im Gegensatz dazu enthält das IR-Spektrum von **TP-LPP** keine der genannten Banden, was ein Indiz für eine vollständige „Verleiterung“ ist. Darüber hinaus zeigen die Modellverbindungen ähnliche IR-Spektren, diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt.

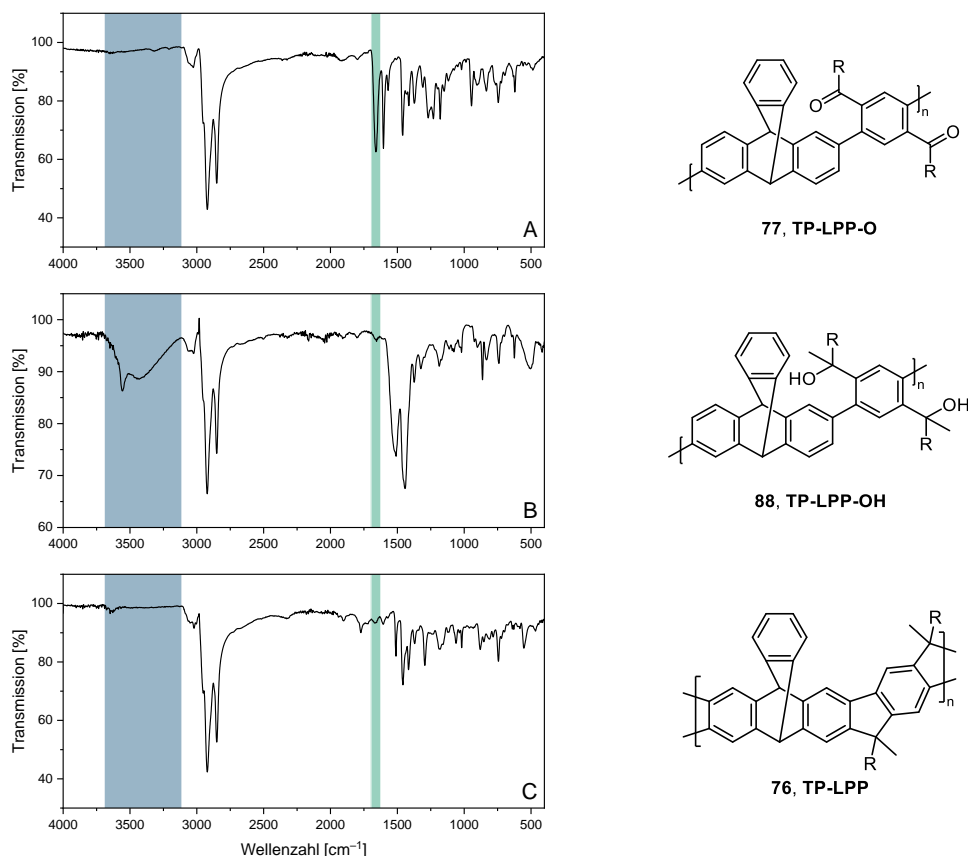


Abbildung 51: IR-Spektren von **TP-LPP-O** (A), **TP-LPP-OH** (B) und **TP-LPP** (C) mit den jeweiligen Strukturformeln, der Bereich der Hydroxy- (blau) und Carbonyl-Valenzschwingungsbanden (türkis) ist jeweils farblich unterlegt. R = Ph-C₁₀H₂₁.

Zusätzlich wird der Syntheserfolg in den ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 52) der Leiterverbindungen deutlich. In allen Spektren sind charakteristische aliphatische Signale für die Protonen der Methylgruppen der Methylenbrücken (grün) zu erkennen.

Während **84** ein Multiplett bei 1,88–1,76 ppm zeigt, ist dieses bei **TP-LOP** und **TP-LPP** zu 1,99–1,79 respektive 2,15–1,70 ppm verbreitert. Die Multiplizität des Signals der Modellverbindungen lässt sich analog zu Kapitel 2.4.4 durch die Entstehung verschiedener Diastereomere im Syntheseverlauf erklären. Ebenso wie bei **SBF-LPP** wird auch bei **TP-LPP** angenommen, dass während der Verleiterung aus sterischen Gründen eine bevorzugte, raumbeanspruchende Orientierung der Aryl-Seitengruppen in die Peripherie der Helices und eine hieraus resultierende, enantioselective Zyklisierung erfolgt.

Jedoch sind über das Ausmaß der Selektivität keine Aussagen möglich. Ein weiteres charakteristisches Signal wird durch die Brückenkopfprotonen des Triptycenkerns (rot) erzeugt, welches aufgrund des Vorliegens eines Diastereomerengemisches als Multipllett im Bereich von 5,55–5,20 ppm erscheint.

Die Protonen in 4- und 5-Position der jeweiligen Fluoreneinheiten (blau) sind am weitesten tieffeldverschoben und zeigen mehrere Signale bei 7,79–7,68 (**84**) beziehungsweise 7,76–7,52 ppm (**TP-LOP**) sowie ein breites Multipllett im ähnlichen Bereich für das Leiterpolymer **TP-LPP**.

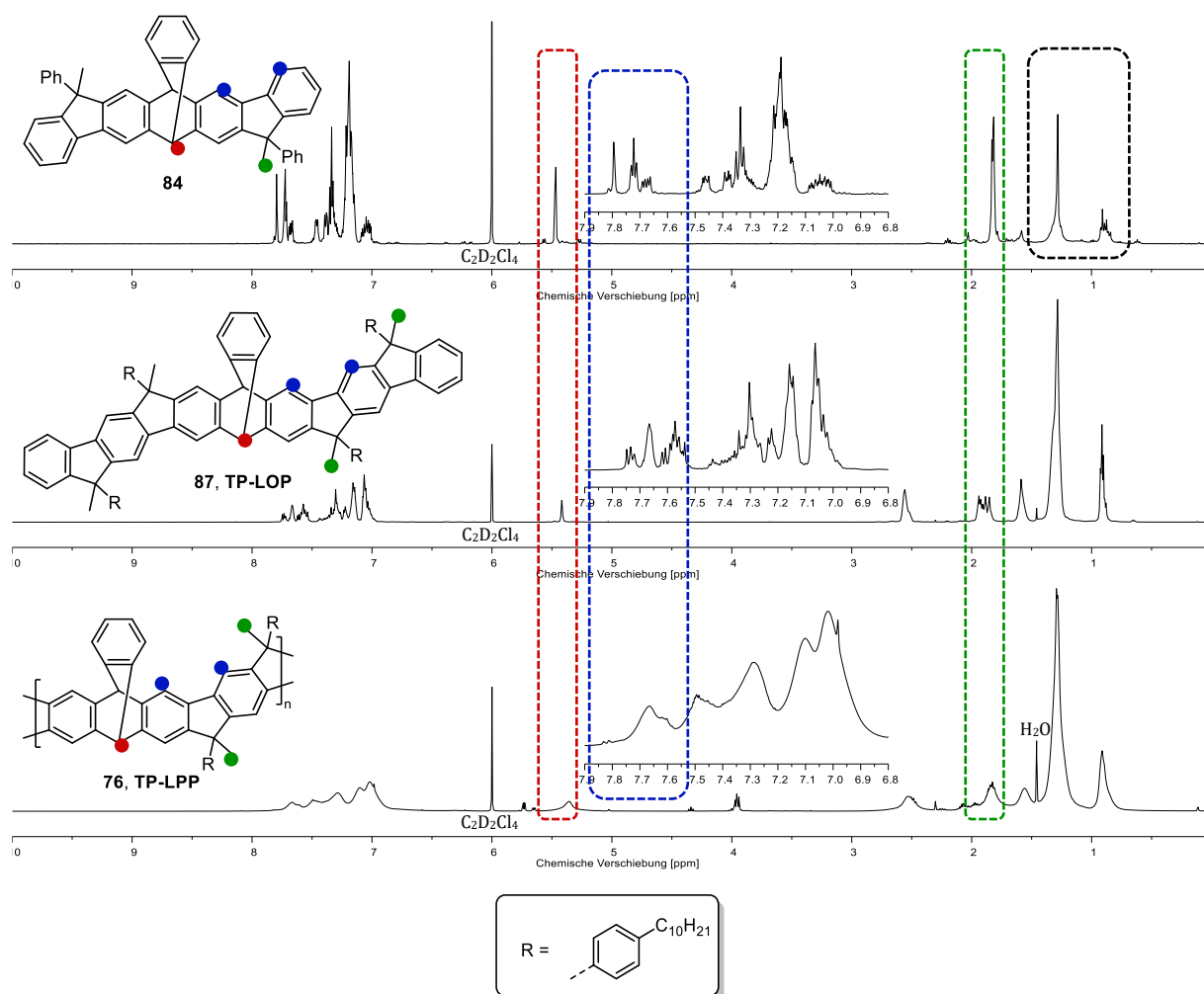


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektren von **84**, **TP-LOP** und **TP-LPP** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, (schwarz-gestrichelter Kasten = nicht entfernbare Verunreinigung des HPLC-Lösungsmittels Heptan).

Die gemessenen Molekülmassen von 611,2737 m/z ($\text{C}_{48}\text{H}_{35}$) für **84** und 1527,0649 m/z ($\text{C}_{116}\text{H}_{134}$) für **TP-LOP** belegen zusätzlich den Syntheserfolg.

3.5. Optische Eigenschaften

In Abbildung 53 sind die normierten optischen Spektren der Polymere sowie der Modellverbindung gegenübergestellt, deren Kurvenform erwartungsgemäß ähnlich ist. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Photolumineszenz werden für die Leiterverbindungen die Photolumineszenz-Anregungsspektren betrachtet, da diese am selben Messgerät aufgenommen wurden. Aus technischen Gründen war dies für die Vorstufen nicht möglich, weshalb hier die Absorptionsspektren herangezogen werden.

Analog zu den Spirobifluoren-basierten Verbindungen (Kapitel 2.5) zeigen **TP-LOP-OH** und **TP-LPP-OH** eine strukturarme Absorption mit einer langwelligsten Schulter bei jeweils 287 nm sowie eine strukturlose Photolumineszenz mit einem Maximum bei 348 respektive 354 nm. Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, sind das charakteristische Spektren flexibler Moleküle, was sich auch in der hohen Stokesverschiebung von 61 nm (0,75 eV) bzw. 67 nm (0,82 eV) widerspiegelt.

Die starre Molekülstruktur der Leiterverbindungen **TP-LOP** und **TP-LPP** führt aufgrund der Planarisierung des Systems zu einer erhöhten π -Konjugation und hieraus resultierender bathochromer Verschiebung der Signale gegenüber **TP-LOP-OH** und **TP-LPP-OH**. Zudem sind ausgeprägte vibronische Banden mit dem 0-0-Übergang als globalem Maximum und einer Spiegelsymmetrie zwischen Photolumineszenz und Photolumineszenz-Anregung zu erkennen. **TP-LOP** zeigt die ersten drei vibronischen π - π^* -Übergänge bei 356, 339 und 314 nm für die Photolumineszenz-Anregung sowie bei 360, 379 und 402 nm für die Photolumineszenz.

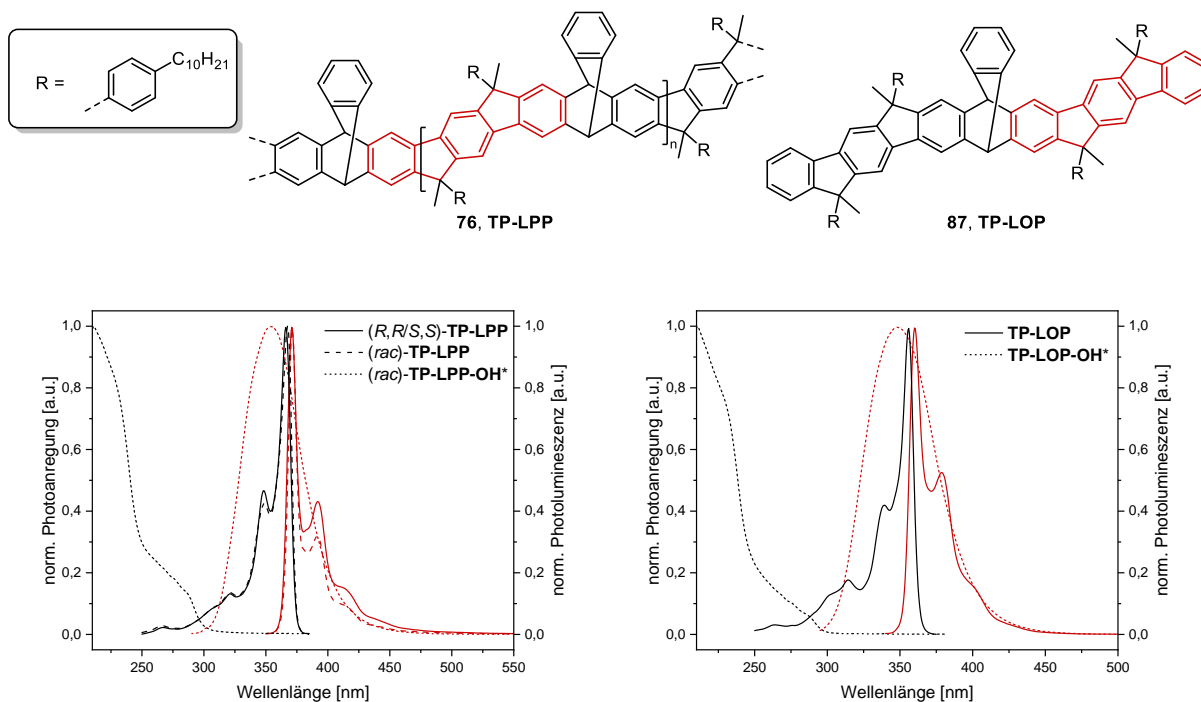


Abbildung 53: **links**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) von **TP-LPP** und **TP-LPP-OH** in THF bei Raumtemperatur. **rechts**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) von **TP-LOP** und **TP-LOP-OH** in THF bei Raumtemperatur. Das ausgedehnteste konjugierte Segment ist in den Strukturformeln jeweils rot hervorgehoben. *Absorption statt Photolumineszenz-Anregung.

Obwohl die Brückenkopf-atome durch ihre sp^3 -Hybridisierung das konjugierte π -System unterbrechen, liegt in starren Triptycenen eine Homokonjugation^[243,244] aufgrund der seitlichen Überlappung der endständigen p_z -Orbitale durch den Raum („through-space“) vor. Dies zeigt sich durch die bathochrome Verschiebung der langwelligen Maxima der Photolumineszenz-Anregungsspektren im Polymer **TP-LPP** von etwa 10 nm zu 366, 348 und 322 nm, sowie zu 371, 392 und 415 nm für die Photolumineszenzmaxima. Ähnlich wie in Kapitel 2.5 ergeben sich geringe Stokesverschiebungen von 4 nm (0,04 eV) für **TP-LOP** und 5 nm (0,05 eV) für **TP-LPP**, da durch die Rigidifizierung des Systems Geometrieänderungen zwischen S_0 - und S_1 -Zustand minimiert werden.

Alle synthetisierten Leiterverbindungen zeigen hohe Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) in Lösung (Tabelle 7). Im Gegensatz zu den Spirobifluoren-basierten Polymeren **SBF-LPP** (Kapitel 2.5) scheint bei den Triptycenen-basierten Polymeren **TP-LPP** die räumliche Struktur der Polymere einen Einfluss auf die Quantenausbeuten zu haben, jedoch nicht die absolute Konfiguration. So zeigt beispielsweise das racemische, geknüllt aufgebaute **TP-LPP-A** mit 91 % eine höhere Quantenausbeute als die helikalen Polymere (R,R) -**TP-LPP-A** und (S,S) -**TP-LPP-A** mit 71 respektive 68 %.

Allerdings zeigen, wie zu erwarten, die helikalen Polymere mit unterschiedlichen Absolutkonfiguration innerhalb der Messungenauigkeit ($\pm 5\%$) identische Werte. Zusätzlich ist, analog zu Kapitel 2.5, eine Zunahme der Quantenausbeute mit abnehmender Kettenlänge zu sehen. So besitzt **TP-LPP-C** (Chloroform-Soxhlet-Fraktion) eine Quantenausbeute von etwa 74 %, welche in **TP-LPP-A** (Aceton-Soxhlet-Fraktion) auf 91 % und in der Modellverbindung **TP-LOP** auf etwa 100 % ansteigt, da die Wahrscheinlichkeit einer Photolumineszenzlöschung durch intramolekularen Transfers der Anregungsenergie auf eine Defektstelle mit abnehmender Kettenlänge sinkt.^[206]

Tabelle 7: Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PLQY) der Polymere und Modellverbindung.

Name	PLQY ^a [%]
<i>(rac)</i> - TP-LPP-C	74
<i>(R,R)</i> - TP-LPP-C / <i>(S,S)</i> - TP-LPP-C	45/56
<i>(rac)</i> - TP-LPP-A	91
<i>(R,R)</i> - TP-LPP-A / <i>(S,S)</i> - TP-LPP-A	71/68
<i>(R,R)</i> - TP-LOP / <i>(S,S)</i> - TP-LOP	100/100

a) Gemessen in Cyclohexan in Lösung bei Raumtemperatur, referenziert auf POPOP, Genauigkeit $\pm 5\%$.

3.6. Chiroptische Eigenschaften

Die jeweiligen chiralen Leiterverbindungen sowie die chiralen Monomere wurden polarimetrisch (Tabelle 8) untersucht. Anhand der Daten von Ikai *et al.*^[190] lässt sich durch Vergleich der Vorzeichen der spezifischen Rotation die Absolutkonfiguration von **79** bestimmen, welche in der *(R,R)*-Konfiguration ein positives und in der *(S,S)*-Konfiguration ein negatives Vorzeichen zeigt. Diese Zuordnung bleibt in den hieraus synthetisierten Polymeren **TP-LPP-C** und **TP-LPP-A** bestehen, weshalb dementsprechend die Absolutkonfiguration der Modellverbindung **TP-LOP** ermittelt werden kann. Die Zuordnung wird durch die später beschriebenen CD-Spektren unterstützt. Im Zuge der Umsetzung zu den korrespondierenden Leiterverbindungen kommt es bei Anwendung der CIP-Regeln zu einer rein formalen Inversion der Konfiguration, weshalb eine *(R,R)*-Konfiguration der Monomereinheit einer *(S,S)*-Konfiguration in den Leiterverbindungen entspricht.

Analog zu Kapitel 2.6 zeigt sich eine Zunahme des Drehwinkelbetrages mit steigender Konjugationslänge des π -Systems. **79** besitzt einen Phenylring pro Konjugationseinheit und eine, mit der Literatur^[190] übereinstimmende, spezifische Rotation ($[\alpha]_D^{20}$) von etwa $\pm 65^\circ$, woraus sich eine molare spezifische Rotation ($[\alpha]_{mol}$) von $\pm 300^\circ$ ergibt. Letztere steigt mit zunehmender Konjugationslänge bis auf etwa -5600 und $+6400^\circ$ für **TP-LPP-C** (3 Phenylringe) an. Zum besseren Vergleich mit den Modellverbindungen wird hierbei die molare Masse zweier Wiederholungseinheiten für die Berechnung der molaren spezifischen Rotation herangezogen, da dies, wie in den Modellverbindungen, zwei vorhandenen Oligophenyl-Chromophoren entspricht.

Tabelle 8: Spezifischer Drehwinkel und molarer spezifischer Drehwinkel in Dichlormethan.

Name	$[\alpha]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]		$[\alpha]_{mol}$ [$^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$]	
	<i>R,R</i>	<i>S,S</i>	<i>R,R</i>	<i>S,S</i>
79	+70	-60	+300	-300
84^a	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
TP-LOP^a	-170	+170	-2600	+2700
TP-LPP-A^a	-280	+280	-4500 ^b	+4600 ^b
TP-LPP-C^a	-340	+390	-5600 ^b	+6400 ^b

a) Formale Inversion der Konfiguration; **b)** Bezogen auf zwei Triptycen-verknüpfte Chromophore, n. b.: nicht bestimmbar.

Für eine umfassendere chiroptische Charakterisierung wurden zusätzlich CD-Spektren aufgenommen, wie in Abbildung 54 für **79** (links) dargestellt ist. Die Absorptionsspektren (A) sind aufgrund der achiralen Wechselwirkungen erwartungsgemäß identisch, jedoch ist zwecks Übersichtlichkeit lediglich das Spektrum eines Enantiomers dargestellt. Es zeigt sich eine breite Absorptionsbande mit gering ausgeprägten lokalen Maxima, wobei sich das langwelligste Maximum bei 290 nm und das absolute Maximum bei 212 nm befindet. Die CD-Spektren (B) sowie der hieraus resultierende Verlauf der Dissymmetriefaktoren (C) zeigen analog zu Kapitel 2.6 eine Spiegelsymmetrie zwischen den korrespondierenden Enantiomeren. (*R,R*)-**79** zeigt hierbei im Bereich des langwelligsten Absorptionsmaximums einen bisignaten Cottoneseffekt mit einem Maximum bei 290 nm und einem maximalen g_{abs} -Wert von $+5,2 \cdot 10^{-3}$ bei 246 nm. (*S,S*)-**79** zeigt die hierzu additiv inversen Signale, also die betragsgleichen Signale mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die Spektren stimmen in Kurvenverlauf und Vorzeichen mit der Literatur^[41] überein und verifizieren die anhand des Drehwinkels getroffene Zuordnung der Absolutkonfigurationen.

In Abbildung 54 (rechts) sind die normierten CD-Spektren der Modellverbindung **84** dargestellt, welche ebenfalls die bereits beschriebene Spiegelsymmetrie aufweisen. Die Absorptionsspektren zeigen ein lokales Maximum (0-0 Übergang) bei 322 nm mit vibronischen Banden bei 310 und 306 nm. Darüber hinaus zeigen die CD-Spektren für den 0-0 Übergang einen bisignaten Cottoneffekt mit einem stark verzerrten Couplet, wobei das langwelligere, erste Signal (siehe Kapitel 1.3) des Couplets (322 nm) jeweils das intensivste ist. Es ergibt sich für *(S,S)*-**84** ein maximaler g_{abs} -Wert von $+3,3 \cdot 10^{-3}$ bei 252 nm und für *(S,S)*-**84** der entsprechend additiv inverse Wert.

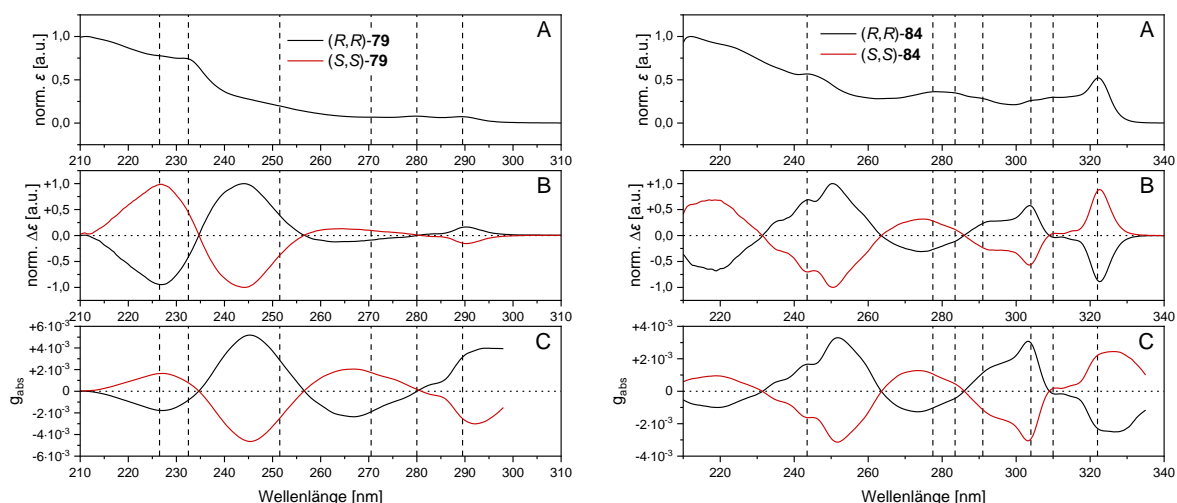


Abbildung 54: Normierte Absorption (A), normierter Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **79** (links) und **84** (rechts) in THF bei 25 °C.

Auch die CD-Spektren der Polymerfraktionen **TP-LPP-C**, **TP-LPP-A** und der Modellverbindung **TP-LOP** (Abbildung 55) zeigen, neben der Spiegelsymmetrie, alle ein stark verzerrtes Couplet im Bereich ihres jeweiligen längstwelligsten 0-0 Überganges mit einem positiven, ersten Cottoneffekt (siehe Kapitel 1.3, Abbildung 5), welcher das intensivste Signal (1) darstellt. Zur Vereinfachung werden stets nur die Spektren der jeweiligen *(S,S)*-Konfiguration diskutiert. Während der 0-1 Übergang für **TP-LOP** einen positiven, bisignaten Cottoneffekt mit einem Wendepunkt am jeweiligen Absorptionsmaximum aufweist, zeigt sich für **TP-LPP-C** und **TP-LPP-A** ebenfalls ein verzerrtes Couplet. Außerdem ist mit zunehmender Kettenlänge ein Anstieg der Signalintensitäten und der daraus resultierenden g_{abs} -Werte erkennbar.

So steigt der maximale g_{abs} -Wert (Signal 1) von $+2,8 \cdot 10^{-3}$ in **TP-LOP** auf $+1,3 \cdot 10^{-2}$ in **TP-LPP-A** und $+1,9 \cdot 10^{-2}$ in **TP-LPP-C** an. Dies deutet auf eine Signalamplifikation durch die helikale Struktur hin, wie es bereits in der Literatur^[41,116,208–211] und Kapitel 2.6 diskutiert wurde.

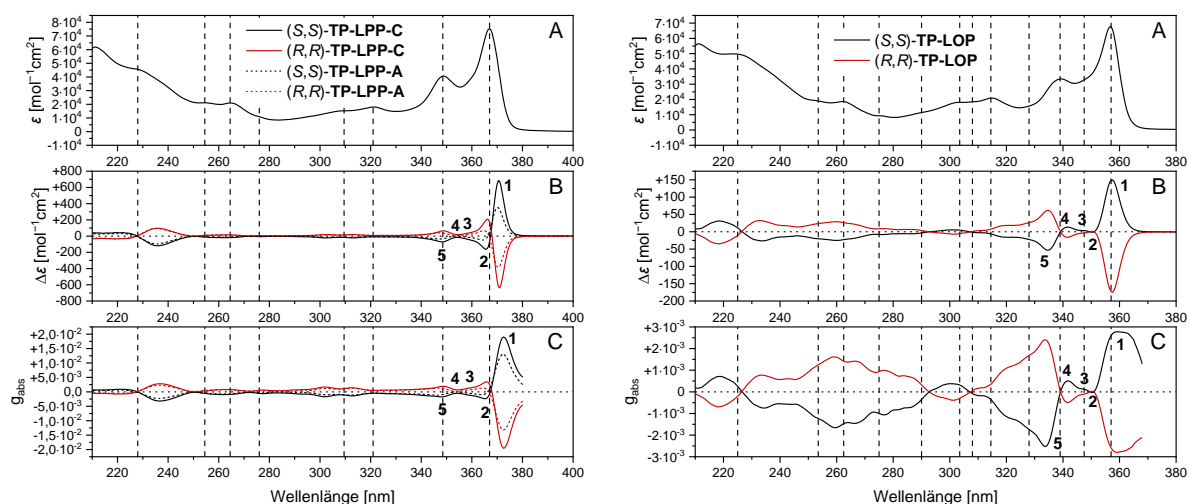


Abbildung 55: Normierte Absorption (A), normierter Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **TP-LPP** (links) und **TP-LOP** (rechts) in THF bei 25 °C.

In Abbildung 56 werden die beobachteten Einflüsse der Molmasse auf die CD-Spektren am Beispiel des (*S,S*)-Enantiomers eingehender untersucht. Im Gegensatz zu Kapitel 2.6 bezieht sich die angegebene Kettenlänge (n) hier auf das Signalmaximum der Molmassenverteilung (M_p) und nicht auf die zahlenmittlere molare Masse (M_n). Dies dient hier der präziseren Vergleichbarkeit, da es mit zunehmender Kettenlänge zu einer abnehmenden Signalasymmetrie in den GPC-Elugrammen kommt, von welcher die Lage des Signalmaximums weniger beeinflusst wird.

Im Bereich von 390–330 nm (Abbildung 56, links) zeigt sich für die Signale 1, 2 und 5 eine stetige Intensitätszunahme der g_{abs} -Werte (C) mit steigender Molmasse. Während im Längenbereich einer Helixwindung ($n \approx 5$) beispielsweise der langwelligste, erste Cottoneneffekt (Signal 1) einen maximalen g_{abs} -Wert von $+5,0 \cdot 10^{-3}$ bei 370,8 nm aufweist, wird dieses Maximum mit steigender Molmasse bis zu etwa 2,5 Helixwindungen ($n \approx 15$) bathochrom zu 372,8 nm verschoben, wobei der maximale g_{abs} -Wert auf $+2,0 \cdot 10^{-2}$ ansteigt.

Eine genauere Betrachtung der molmassenabhängigen, bathochromen Verschiebung in den CD- und Absorptionsspektren der niedrigdispersen Fraktionen (isoliert aus den Aceton- und Chloroform-Soxhlet-Fraktionen) ist in Abbildung 56 (rechts) dargestellt.

In beiden Fällen konvergieren die Werte zu einem Grenzwert, welcher im Bereich von 17–20 Wiederholungseinheiten (etwa 3 Helixwindungen) für die Absorption (ϵ) erreicht wird. Unter Berücksichtigung der im Triptycenkern vorliegenden Homokonjugation ergibt sich eine recht hohe Länge des effektiv konjugierten Segmentes („effektive Konjugationslänge“) von ≥ 50 Phenylringen, welche die Werte planarer, starrer Systeme (etwa 19 Phenylringe^[195]) bei weitem übersteigt. Zusätzlich verdeutlicht die Tatsache, dass sich das CD-Maximum mit 2,4 nm stärker bathochrom verschiebt als das Absorptionsmaximum mit 1,2 nm, eine zunehmende Davydov-Aufspaltung mit steigender Molmasse.

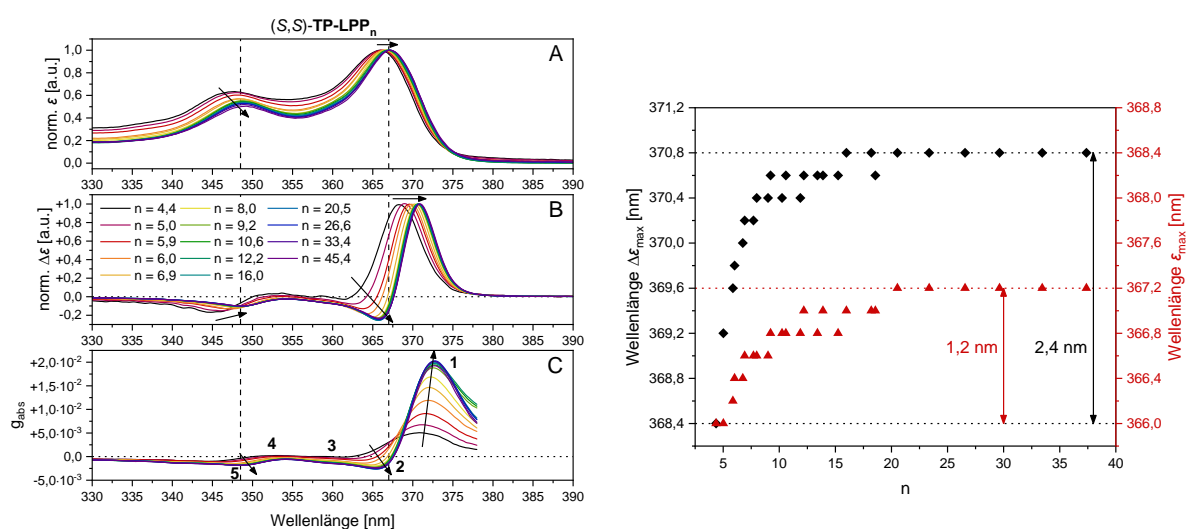


Abbildung 56: links) Absorption (A), Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **TP-LPP_n** in THF bei 25 °C. rechts) Wellenlänge von $\Delta\epsilon_{max}$ und ϵ_{max} von **TP-LPP_n**. n = Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Im Gegensatz zum oben beschriebenen Konjugationsverhalten und Kapitel 2.6 erreichen die maximalen Dissymmetriefaktoren des Circulardichroismus bereits bei etwa 15 Wiederholungseinheiten ihr Maximum, was näherungsweise 2,5 Helixwindungen entspricht. Dieser Effekt kann als helikale Amplifikation gedeutet werden.

Dies ist in Abbildung 57 anhand der g_{abs} -Werte der Signalextrima 1 und 2 (siehe Abbildung 55) der niedrigdispersen sowie der breiter verteilten Soxhlet-Fractionen veranschaulicht. Es fällt auf, dass die aus (S,S)-TP-LPP-A und (S,S)-TP-LPP-C isolierten, niedrigdispersen Fraktionen jeweils zu etwas verschiedenen Grenzwerten konvergieren, welche jedoch bei gleicher Anzahl an Wiederholungseinheiten erreicht werden. Die Fraktionen, welche aus (S,S)-TP-LPP-A isoliert wurden, weisen hierbei stets geringere Grenzwerte auf als ihre massengleichen Pendanten, welche aus (S,S)-TP-LPP-C isoliert wurden.

Verunreinigungen in den Leiterverbindungen oder ein unvollständiger Reaktionsumsatz können als Ursache dieses Effektes aufgrund der Aufreinigung und umfassenden Analytik weitgehend ausgeschlossen werden. Im letzten Aufreinigungsschritt wurden alle Leiterverbindungen mittels präparativer Recycling-GPC gereinigt, wodurch niedermolekulare Verunreinigungen vollständig entfernt wurden. Ein Einfluss von minimalen Unterschieden in der Reaktionsdurchführung ist ebenfalls auszuschließen, da verschiedene Syntheseansätze vergleichbare $|g_{\text{abs}}|$ -Werte für die korrespondierenden Enantiomere zeigen. Der einzig verbleibende Unterschied in der Herstellung von (S,S) -TP-LPP-A und (S,S) -TP-LPP-C ist die zur Synthese verwendete Soxhlet-Fraktion des Vorläuferpolymers TP-LPP-O, wobei es sich um die Aceton- respektive Chloroform-Fraktion handelt.

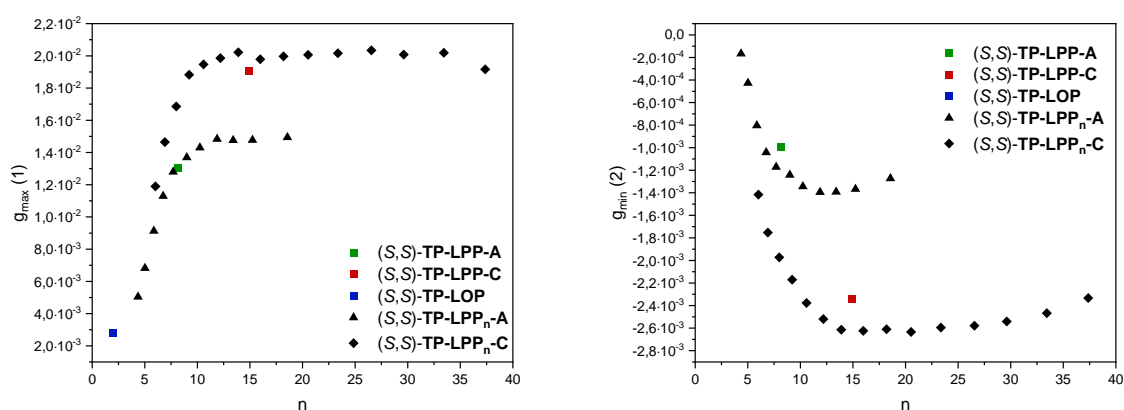


Abbildung 57: Dissymmetriefaktoren von TP-LPP_n der Signale 1 (links) und 2 (rechts) in THF bei 25 °C. Die Soxhlet-Fraktion, aus welcher TP-LPP_n isoliert wurde, ist durch das Suffix -A (Aceton-Fraktion) bzw. -C (Chloroform-Fraktion) angegeben. n = Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Analog zu Kapitel 2.6 wurde der Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die beschriebenen Effekte untersucht, wie in Abbildung 58 am Beispiel von (S,S) -TP-LPP-A dargestellt ist. Im Temperaturbereich von 5–45 °C (Abbildung 58, links) sind, mit Ausnahme der erwarteten^[198] Abnahme der Bandenbreite mit sinkender Temperatur, keine signifikanten Unterschiede der Kurvenform und des -verlaufes zu erkennen. Die Temperaturstabilität der CD-Spektren verdeutlicht die Starrheit der Sekundärstruktur. Zusätzlich wurden Messungen in einem relativen Konzentrationsbereich von OD = 0,1–5,4 durchgeführt (Abbildung 58, rechts), wobei sich ebenfalls kein Einfluss auf den Kurvenverlauf zeigte.

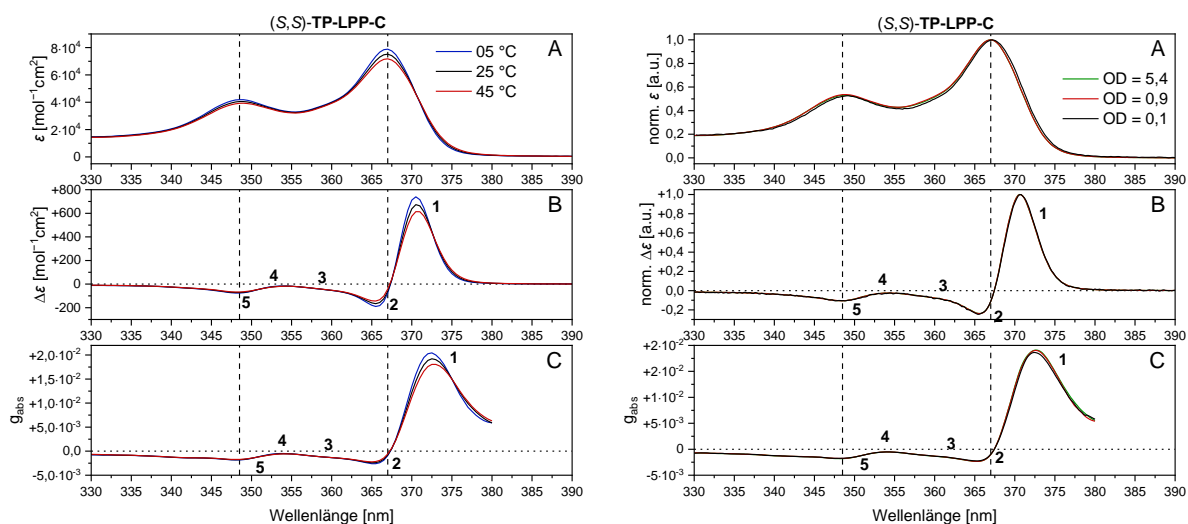


Abbildung 58: Absorption (A), Circulardichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von *(S,S)*-TP-LPP-A in THF bei verschiedenen Temperaturen (links) und bei 25 °C für verschiedene Konzentrationen (rechts), OD = optische Dichte.

Die maximalen $|g_{\text{abs}}|$ -Werte des Triptycen-basierten **TP-LPPs** sind mit $2,0 \cdot 10^{-2}$ etwa dreimal höher als die der spiroverbrückten Analoga **SBF-LPP** ($6,3 \cdot 10^{-3}$, Kapitel 2.6). Dieses Verhalten zeigte sich auch bei den Polyacenen von Zheng *et al.*^[116] und Ikai *et al.*^[41]. Aufgrund des größeren Diederwinkels der verbrückten Chromophore von näherungsweise 120° in Triptycen-basierten^[41] im Vergleich mit spiroverknüpften Systemen ($\approx 90^\circ$)^[245] sollte der Betrag des Circulardichroismus entsprechend Gleichung 4 (Kapitel 1.3) erhöht werden.^[68] Jedoch zeigt die Modellverbindung **TP-LOP** trotz größerem Diederwinkels mit maximal $2,8 \cdot 10^{-3}$ geringere $|g_{\text{abs}}|$ -Werte als das korrespondierende **SBF-LOP** ($4,9 \cdot 10^{-3}$, Kapitel 2.6), wahrscheinlich weil die Chromophore von **TP-LOP** eine geringere Konjugationslänge (3 statt 4 Phenylringe) aufweisen.

Weiterhin führt die „Verleiterung“ der Phényleinheiten durch Methylen- statt Ethylenbrücken, wie es in den gewinkelten Polyacenen der Literatur^[41,116] der Fall ist, zu einer Erhöhung der Dissymmetriefaktoren, wie es auch schon in Kapitel 2.6 beobachtet wurde. So zeigen beispielsweise die Triptycen-basierten Polyacene von Ikai *et al.*^[41] mit lediglich $4,1 \cdot 10^{-3}$ deutlich geringere Dissymmetriefaktoren als das hier synthetisierte Indenofluoren-Pendant **TP-LPP**.

3.7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnten erfolgreich Triptycen-basierte helikale Leiterpolymere aus Indenofluoren-Chromophoren (Abbildung 59, **TP-LPP**) synthetisiert und charakterisiert werden, ebenso wie eine strukturanaloge Modellverbindung (Abbildung 59, **TP-LOP**). Beide Verbindungen wurden in jeweils zwei relativen Konfigurationen in hohen Enantiomerenreinheiten von $\geq 94\%$ ee, bezogen auf das chirale Triptycen, dargestellt, wobei die absolute Konfiguration an den Methylenbrücken unbestimmt bleibt.

Die Synthese des chiralen Monomers 2,6-Diodtriptycen (Abbildung 59, **79**) sowie die Polymerbildung erfolgten entsprechend der bereits in Kapitel 2 beschriebenen Weise. Analog zu Kapitel 2 konnte auch hier die Racematspaltung des racemischen Monomers sowie der Modellverbindungen durch neu entwickelte, chirale chromatographische Methoden realisiert werden.

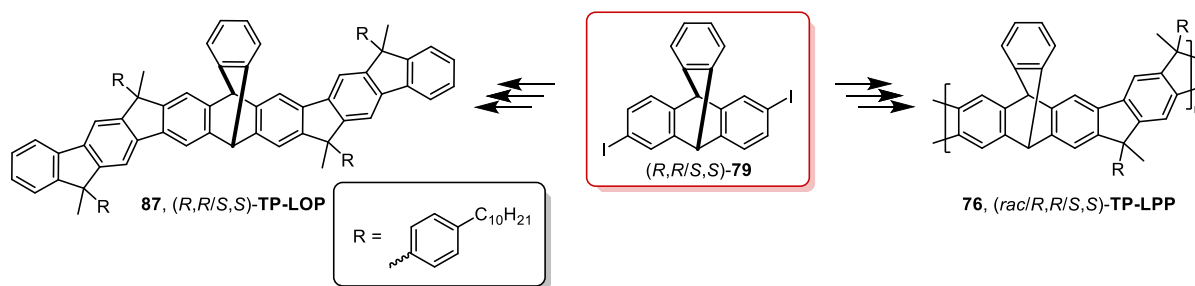


Abbildung 59: Auswahl der in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen.

Zur genaueren Charakterisierung wurden sowohl die optischen als auch die chiroptischen Eigenschaften der Leiterverbindungen ermittelt. Hierbei zeigen die optischen Spektren charakteristische Eigenschaften starrer Systeme, darunter ausgeprägte vibronische Banden bei Raumtemperatur sowie eine Spiegelsymmetrie zwischen Absorption- und Emissionsspektren. Aufgrund der vorhandenen Homokonjugation des Triptycenkerns ist zudem eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten, welche bei 17–19 Wiederholungseinheiten konvergiert. Die hieraus resultierende, effektive Konjugationslänge von ≥ 50 Phenytringen übersteigt die Literaturwerte^[195,246,247] bisher bekannter, leiterartiger Verbindungen deutlich.

Alle Verbindungen zeigen zudem mittlere bis hohe Photolumineszenzquantenausbeuten von 45–100 % in Lösung, wobei die nicht helikalen, racemischen Verbindungen jeweils höhere Werte zeigen und eine starke Zunahme mit sinkender Kettenlänge zu beobachten ist. Durch einen Vergleich der optischen Rotation mit Literaturwerten^[190] konnte die Absolutkonfiguration von **79** bestimmt und daraus die Konfiguration der resultierenden Polymere **TP-LPP** ermittelt werden. Anhand eines Vergleichs der optischen Rotation sowie der CD-Spektren von **TP-LPP** konnte ferner die Absolutkonfiguration von **TP-LOP** abgeleitet werden.

Ebenso wie bei den Spirobifluoren-basierten Systemen (Kapitel 2) zeigt sich in den CD-Spektren neben starken bisignaten Cottoneffekten eine Zunahme der Dissymmetriefaktoren mit steigender Kettenlänge, was auf ein gewisses Ausmaß an helikaler Amplifikation schließen lässt. Aufgrund des größeren Diederwinkels der verbrückten Chromophore von näherungsweise 120° in den Triptycen-basierten Systemen im Vergleich zu den spiroverknüpften Systemen ($\approx 90^\circ$) wird der Circular dichroismus erwartungsgemäß erhöht, was in hohen $|g_{\text{abs}}|$ -Werten von maximal $2,0 \cdot 10^{-2}$ resultiert. Analog zu den Spirobifluoren-basierten Systemen sind die Werte aufgrund der starrereren Indenofluoren-Chromophore größer als bei vergleichbaren helikalen, gewinkelten Polyacen-Leiterpolymeren der Literatur^[41,116].

Durch einen deutlich umfassenderen Datensatz ergänzen die hiesigen Analysen bisherige Untersuchungen zur Molmassen-Abhängigkeit^[41,116,190]. Allerdings zeigen sich unterschiedliche Abhängigkeiten von der Molmasse für verschiedene Soxhlet-Fractionen, dessen Ursache spekulativ bleibt. Die beobachteten Unterschiede in den Dissymmetriefaktoren zwischen den Soxhlet-Fractionen bedürfen weiterer Analysen in zukünftigen Arbeiten. Ebenso wie bei den spiroverbrückten Pendants aus Kapitel 2 ließe sich zudem der Einfluss der Struktur des konjugierten Chromophors zwischen zwei Triptycenkernen auf die chiroptischen Eigenschaften näher untersuchen. Aufgrund der im Triptycengerüst vorhanden Homokonjugation sollten hier der Effekt einer Verlängerung der einzelnen Chromophore eventuell verstärkt werden.

Zusätzlich sollte der grundlegende Einfluss des Lösungsmittels auf die CD-Spektren näher untersucht werden, ebenso wie die Komplexierung chiraler Moleküle und deren Einfluss auf die (chir)optischen Eigenschaften der Polymere.

Weiterhin sollte auch in diesen Systemen durch das Vorhandensein einer helikalen Kavität eine intrinsische Mikroporosität erzeugt werden, weshalb Gassorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche in weiteren Untersuchungen durchgeführt werden sollten.

Aufgrund des positiven Effektes eines großen Diederwinkels von 120° zwischen den verknüpften Chromophoren auf die CD-Spektren ist die Verwendung alternativer Monomere ähnlicher Geometrie von Interesse. Eine Vielzahl weiterer chiraler Monomere wird durch den Grundbaustein der Träger'schen Base eröffnet, welche sich auf einfache Art und Weise in unterschiedlichsten Substitutionsmustern aus funktionalisierten Anilinen synthetisieren lässt,^[248] wovon zwei Beispiele in Abbildung 60 dargestellt sind.

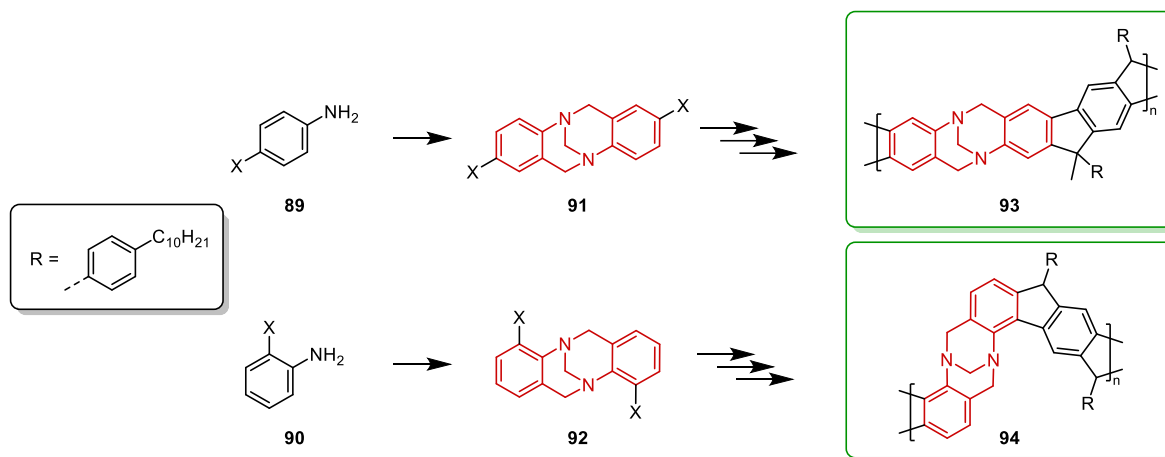


Abbildung 60: Synthesestrategie helikaler Leiterpolymere auf Basis chiraler Träger'schen Basen. R = Ph-C₁₀H₂₁.

4. [2.2]Paracyclophan-basierte, helikale Leiterpolymere

4.1. Einleitung

[2.2]Paracyclophane (**PCP**) sind starre, dreidimensionale aromatische Systeme, in welchen zwei cofacial ausgerichtete Phenylringe durch *para*-ständige Alkylbrücken miteinander verbunden sind (Abbildung 61, links). Der intraannulare Abstand wird dabei durch die Alkylbrücken bestimmt und ist im Fall von Ethylbrücken mit etwa 3,1 Å kleiner als in Graphit, was in einer erhöhten Ringspannung und somit Reaktivität gegenüber aromatischen Substitutionen resultiert. Ebenso führen interchromophorische Interaktionen in Form einer Konjugation durch den Raum („through-space“) zu besonderen optoelektronischen Eigenschaften.^[249–255]

Die Substitutionsmuster in Paracyclophanen werden entsprechend der Regeln zweidimensionaler Arene benannt, jedoch wird im Fall disubstituierter Derivate mit einem Substituenten je Ring zur Abgrenzung ein „pseudo-“ vorangestellt (Abbildung 61, rechts). Aufgrund der aus der räumlichen Nähe resultierenden, sterisch gehinderten Rotation der Phenylringe sind Paracyclophane mit pseudo-*ortho* oder pseudo-*meta* Substitution planar chiral, während pseudo-*para* oder pseudo-*geminal* substituierte Derivate achiral sind.^[254]

Durch die einfache chemische Struktur werden die Vorteile thermischer Stabilität und Starrheit mit multiplen Funktionalisierungsmöglichkeiten und planarer Chiralität vereint.^[42,256] Hierdurch eröffnen sich Anwendungsmöglichkeiten in funktionellen Materialien^[251,257–261] und asymmetrischer Katalyse^[262–266].

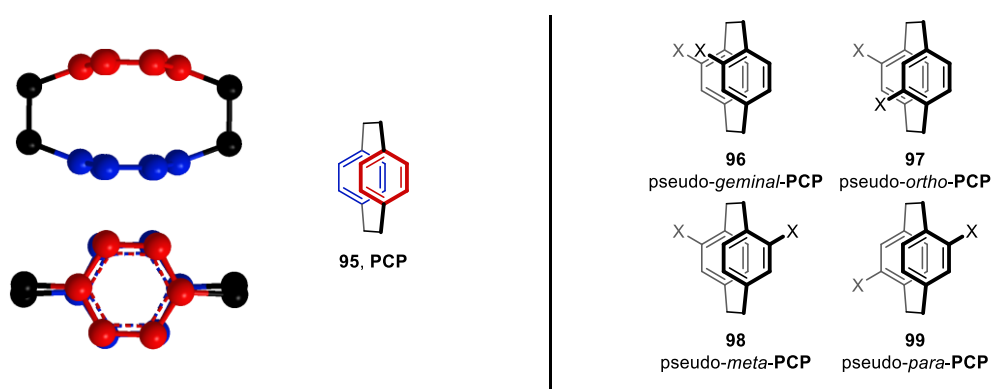


Abbildung 61: links) Geometrische Struktur von [2.2]Paracyclophan aus unterschiedlichen Perspektiven. rechts) Mögliche Substitutionsmuster eines zweifach funktionalisierten [2.2]Paracyclophans mit einem Substituenten je Ring.^[254]

Chujo und Mitarbeiter beschäftigten sich intensiv mit der Erforschung substituierter Paracyclophane und nutzen deren einzigartige Struktur zur Synthese neuartiger chromophorer Systeme, inklusive Paracyclophan-basierter Polymere.^[267-275]

So konnten sie beispielsweise PCP-verbrückte Poly(*para*-arylen-ethynylene) (Abbildung 62, **100**) als „molekulares Kabel“ synthetisieren, in welchen sie anhand der optischen Spektren eine Konjugation durch den Raum nachweisen konnten. Ebenso gelang die Synthese eines löslichen PCP-Fluoren-Copolymers mit blauer Photolumineszenz und hoher thermischer Stabilität.^[268,275]

Darüber hinaus untersuchten Chujo und Mitarbeiter planar chirale [2.2]Paracyclophane. Diese waren zugänglich, indem racemische Vorstufen zu diastereomeren Camphansäureestern derivatisiert wurden, welche sich chromatographisch in die jeweiligen Enantiomere auftrennen ließen. Im Fall von pseudo-*ortho*-PCP zeigen die resultierenden Polymere (Abbildung 62, **101**) CPL mit hohen Dissymmetriefaktoren, weshalb sie beispielsweise in OLEDs für 3D-Display Anwendung finden könnten. Anhand oligomerer Modellverbindungen konnte zudem gezeigt werden, dass die flexiblen, verdrehten Verbindungen im angeregten Zustand eine höher geordnete helikale Struktur annehmen. Durch gezielte Sonogashira-Hagihara-Kupplungen gelang es zusätzlich, eine starre doppelhelikale Struktur (Abbildung 62, **102**) mit hohen g_{abs} - und g_{lum} -Werten zu realisieren.^[270,271]

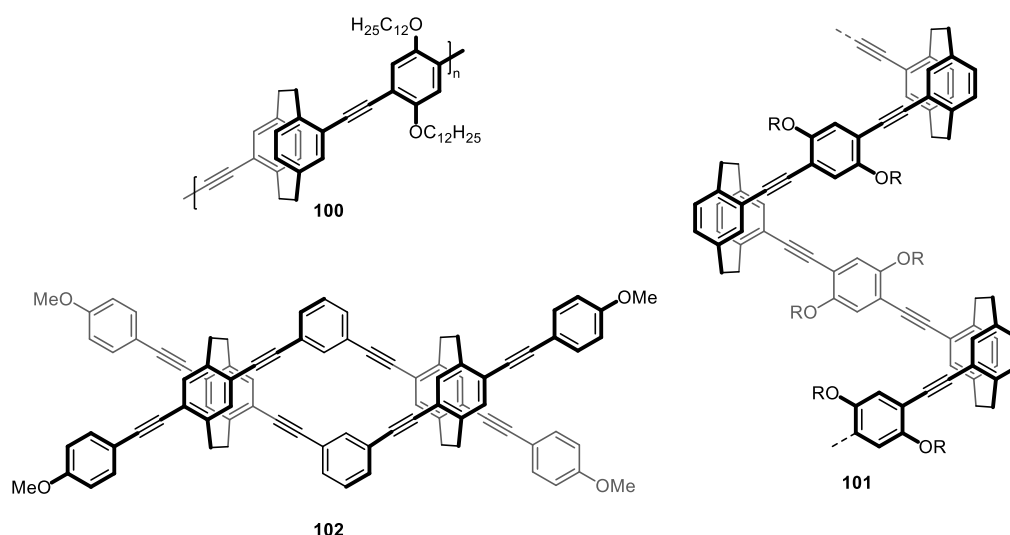


Abbildung 62: Chemische Struktur verschiedener, planar chiraler Paracyclophan-Polymere und -Oligomere, $R = C_{12}H_{25}$.^[270,271,275]

Diese Vielseitigkeit in der Funktionalisierung und Verknüpfung der Paracyclophane nutzen Chujo und Mitarbeiter zur Synthese neuartiger chromophorer Systeme, welche in ihrer dreidimensionalen Struktur einem Propeller ähneln (Abbildung 63). Hierbei ist das zentrale Paracyclophan durch vier Phenyle bzw. Naphthalene substituiert, welche untereinander durch Alkinbrücken so verbunden sind, dass eine verzerrte, propellerartige Struktur generiert wird. Während die fixierten Substituenten in den resultierenden Verbindungen zu hohen Photolumineszenzquantenausbeuten führen, erzeugt die chirale Kernstruktur hohe g_{abs} - und g_{lum} -Wert.^[272,273]

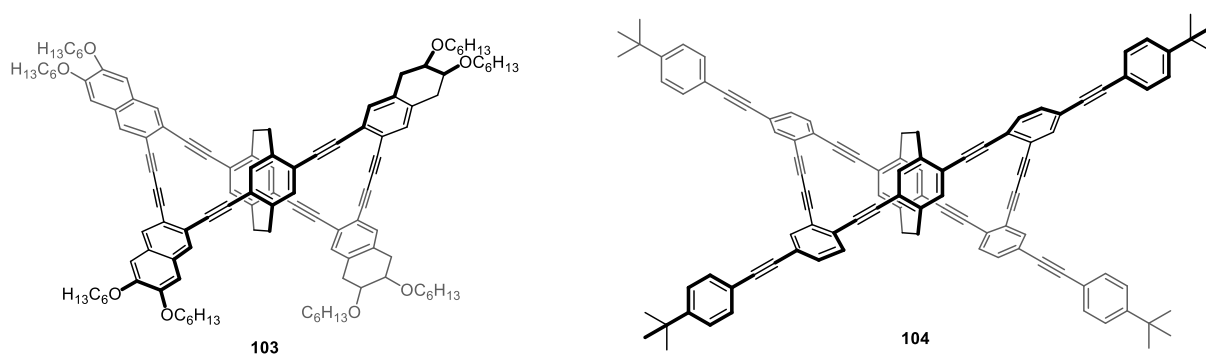


Abbildung 63: Propellerförmige [2.2]Paracyclophane von Gon *et al.*^[272,273]

Meyer-Eppler *et al.* untersuchten die Synthese und Eigenschaften enantiomerenreiner Paracyclophane mit pseudo-*ortho* und pseudo-*meta* Funktionalisierung. Während pseudo-*ortho*-funktionalisierte Paracyclophane bereits zuvor weitreichenden Einsatz fanden, waren ihre pseudo-*meta* Analoga wegen ihrer schlechteren Zugänglichkeit weniger verbreitet. Es gelang ihnen, die jeweiligen Dibromide durch intermediäre Lithiierung in die korrespondierenden Alkohole, Carbonsäuren und Aldehyde zu überführen (Abbildung 64). Diese Racemate konnten anschließend weiter funktionalisiert und mittels chiraler HPLC in die jeweiligen Enantiomere aufgetrennt werden.^[42,276]

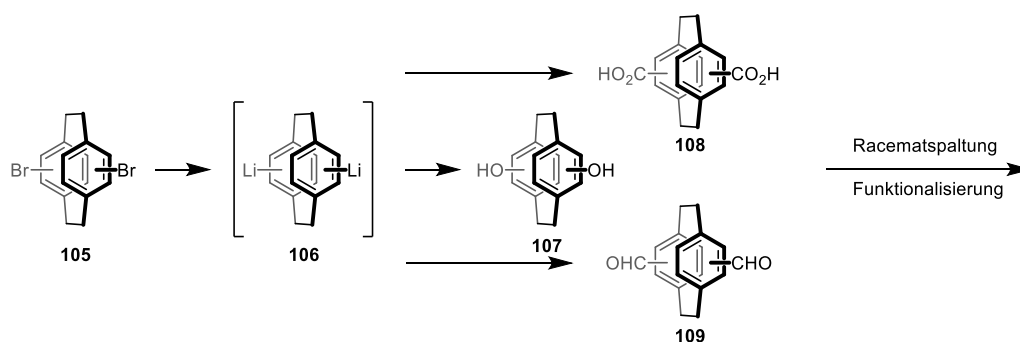


Abbildung 64: Funktionalisierung von pseudo-*ortho* und pseudo-*meta* [2.2]Paracyclophan mit nachfolgender Racematspaltung.^[42,276]

4.2. Motivation und Strategie

Im dritten Teil dieser Arbeit sollen nun auch starre, helikale Leiterpolymere auf Basis chiraler [2.2]Paracyclophane mit Indenofluoren-Chromophoren synthetisiert und charakterisiert werden. Während in den Kapiteln 2 und 3 die aromatischen Systeme eine gewinkelte Ausrichtung zueinander aufweisen, zeigen diese in [2.2]Paracyclophanen eine cofaciale Anordnung mit enger räumlicher Nähe. Ferner besitzt das Paracyclophan-Gerüst mit seinen zwei Ethylenbrücken von vornherein eine eingeschränkte konformative Flexibilität,^[277,278] weshalb dieser Strukturbaustein eine interessante geometrische Ergänzung zu den Arbeiten der bisherigen Kapitel bildet.

In konventionellen Leiterpolymeren liegt gemäß der IUPAC eine doppelsträngige Struktur mit einer unterbrochenen Sequenz an Ringen vor, welche über mindestens zwei gemeinsame Atome miteinander verknüpft sind.^[101] Obwohl in den angestrebten Polymeren aufgrund der Ethylenbrücken eine Unterbrechung der Sequenz der aromatischen Ringe vorhanden ist, bleibt der doppelsträngige Charakter und die hieraus resultierende Rigidität voll erhalten. Daher ähneln die Zielpolymere, auch in Anbetracht ihrer Konjugationsfortführung durch Homokonjugation^[249,261,268,269,279], eher klassischen Leiterpolymeren als den flexibleren Stufenleiterpolymeren mit frei rotierbaren Einfachbindungen und repetitiven Konjugationsbrüchen.

In Abbildung 65 sind die (*R*)-Primärstruktur (links) und die simplifizierte, idealisierte (*P*)-Sekundärstruktur (rechts) der resultierenden Polymerhelix dargestellt. Aufgrund des Diederwinkels im Paracyclophan-Kern (rot) von etwa 120° ist eine „zickzackförmige“, 2/1-helikale Struktur^[186-188] mit etwa zwei Cyclophanen je Helixwindung zu erwarten.

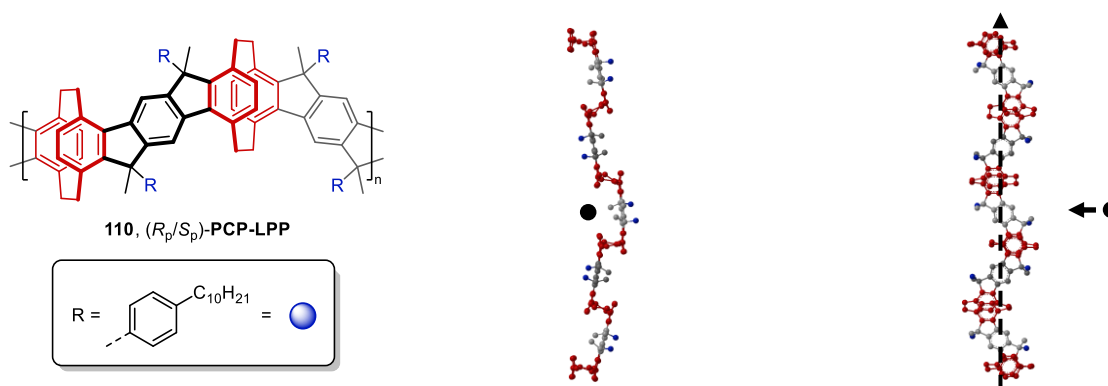


Abbildung 65: Primärstruktur (links) und simplifizierte, idealisierte Sekundärstruktur der postulierten Polymerhelix (*R_p*)-PCP-LPP mit Blick orthogonal zur Helixachse (schwarz gestrichelter Pfeil). Die chirale Monomereinheit ist rot hervorgehoben und die Phenyldecyl-Seitenketten werden durch blau markierte Methylgruppen repräsentiert.

Die Synthesestrategie (Abbildung 66) besteht in der regioselektiven Einführung zweier Funktionalitäten in das Paracyclophan-Gerüst (**PCP**) in pseudo-*meta* Position, um eine planare Chiralität im Monomer **112/113** zu generieren. Anschließend soll, analog zu den Kapiteln 2 und 3, eine mehrstufige Synthese der Leiterpolymere **PCP-LPP** sowie der entsprechenden Modellverbindungen auf Grundlage der Arbeiten von Scherf und Müllen^[114,119] erfolgen.

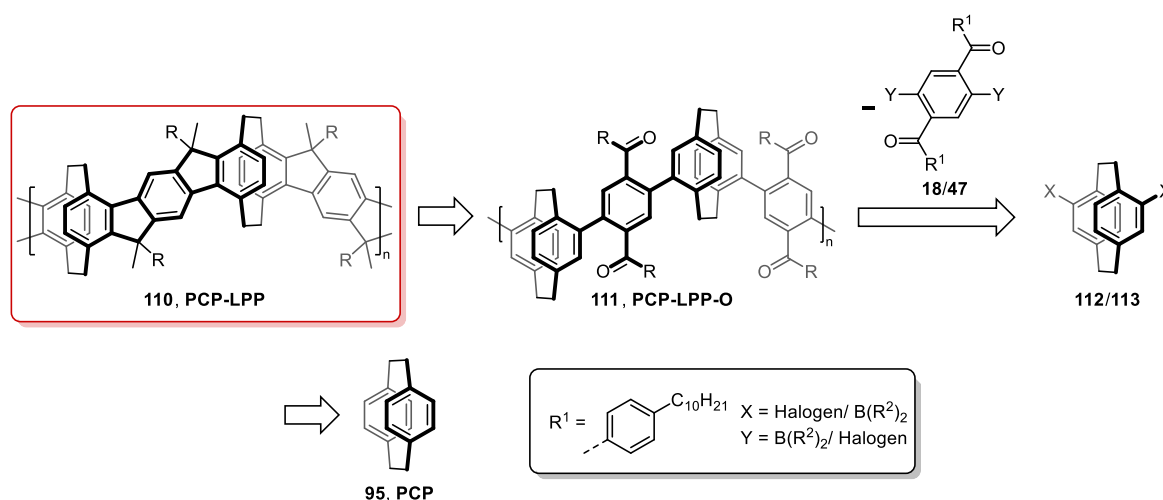


Abbildung 66: Retrosynthese der Leiterpolymere **PCP-LPP**.

Neben der Synthese ist auch in diesem Kapitel die Isolierung enantiomerenreiner Verbindungen durch chromatographische Racematspaltung ein wichtiger Schwerpunkt. Ebenso sollen die synthetisierten Leiterverbindungen umfassend charakterisiert werden, auch in Hinblick auf ihre absolute Konfiguration an den verbindenden Methylenbrücken. Zusätzlich sollen die optischen sowie chiroptischen Eigenschaften untersucht werden, mit besonderem Fokus auf den CD-Spektren und Dissymmetriefaktoren.

4.3. Synthese der Monomere

Die Synthese des enantiomerenreinen 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophans (**113**) erfolgte entsprechend der Syntheseroute nach Bondarenko *et al.*^[280] (Abbildung 67) und konnte im Gegensatz zu den Kapiteln 2.3 und 3.3 in einer einstufigen Synthese verwirklicht werden. Hierbei wird [2.2]Paracyclophan zunächst bromiert, wobei ein racemisches Produktgemisch aus dem gewünschten pseudo-*meta* substituiertem Produkt, sowie den pseudo-*ortho* und pseudo-*para* substituierten Nebenprodukten entsteht, welches durch mehrmalige Umkristallisation sowie chromatographischer Aufreinigung getrennt werden kann.

Das erfolgreiche pseudo-*meta*- bzw. 4,15-Substitutionsmuster zeigt sich in den ^1H -NMR-Spektren durch ein Dublett der zum Bromsubstituent *ortho*-ständigen Protonen bei 6,59 ppm, welche chemisch äquivalent sind und eine 4J -Kopplung zum benachbarten Proton aufweisen. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen zudem charakteristische Signale für die aliphatischen Brückenkopfatom bei 34,7 und 33,6 ppm.

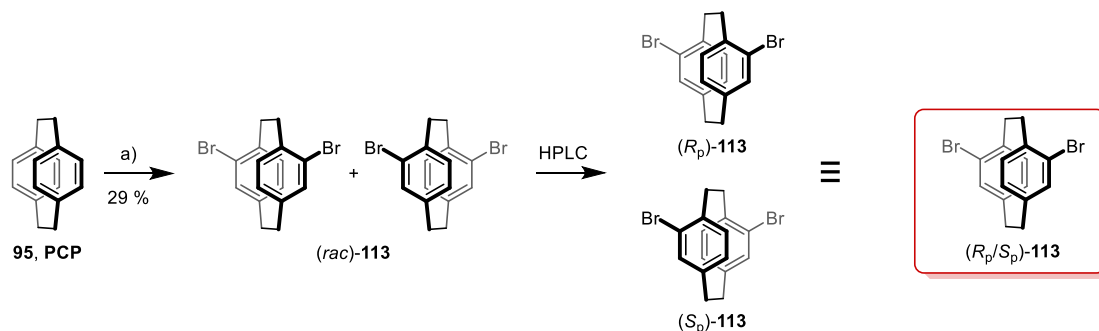


Abbildung 67: Syntheseroute des Monomers **113** (roter Kasten). **a)** Br_2 , CHCl_3 , 60°C , 3 h.

Zur besseren Visualisierung wird in diesem Kapitel stets die stereochemische Darstellung des (R_p) -Enantiomers verwendet, die tatsächliche Konfiguration ist jeweils durch die angegebenen Deskriptoren eindeutig benannt.

Im Gegensatz zu den Derivaten des Spirobifluorens und Triptycens (Kapitel 2.3 und 3.3) wurden die synthetisierten Racemate des Paracyclophans nicht durch eine chirale HPLC, sondern mittels überkritischer Fluidchromatographie (SFC, engl.: supercritical fluid chromatography) gespalten. Die analytischen und präparativen Trennungen wurden durch Cornelia Vermeeren an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) durchgeführt. Als geeignete Trennbedingungen erwies sich ein Eluentengemisch aus $\text{CO}_2/\text{Ethanol}$ (95/05) auf einer CHIRALPAK IA Trennsäule (Abbildung 68) bei 40°C .

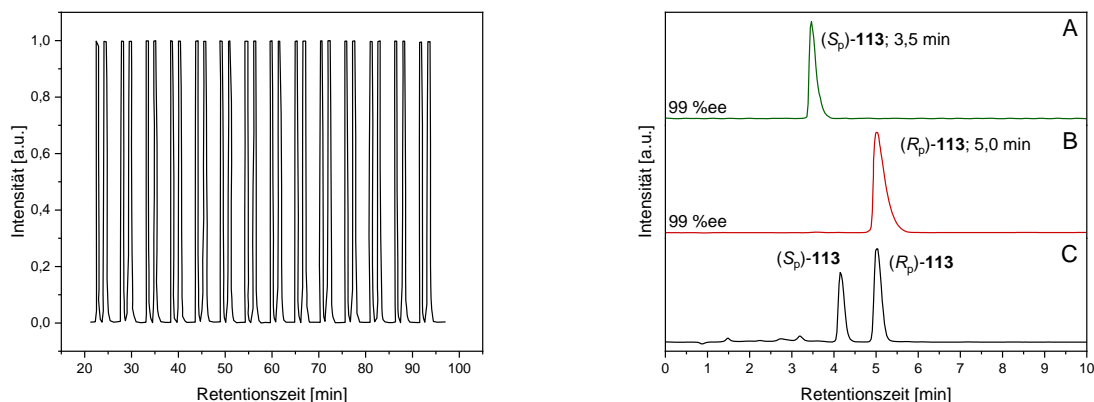


Abbildung 68: **links**) Präparatives Chromatogramm der Trennung (Stackinjektion) von **(rac)-113** (CHIRALPAK IA in $\text{CO}_2/\text{Ethanol} = 95/05$; 60 ml/min; 40°C). **rechts**) Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A,B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in $\text{CO}_2/\text{Ethanol} = 95/05$; 4,0 ml/min; 40°C).

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde eine Einkristallstrukturanalyse des zuerst eluierenden Enantiomers mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die bestimmte Kristallstruktur (Abbildung 69) besitzt entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention eine (S_p)-Konfiguration. Demnach handelt es sich bei dem zuletzt eluierenden Enantiomer um das spiegelbildliche (R_p)-Enantiomer.

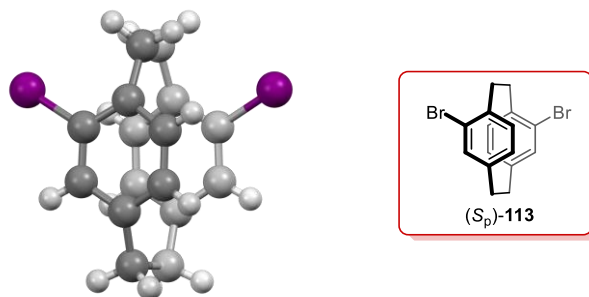


Abbildung 69: Kristallstruktur (links) und Strukturformel von (S_p)-113.

4.4. Synthese der Polymere und Modellverbindungen

4.4.1. Syntheseverlauf

Analog zu Kapitel 2.4.1 und 3.4.1 wurden drei strukturell verwandte Leiterverbindungen auf Basis des [2.2]Paracyclophan-Grundgerüsts dargestellt (Abbildung 70). Neben den Polymeren (**PCP-LPP**, rot) wurde eine strukturnahe Modellverbindung (**PCP-LOP**, schwarz) sowie eine simplifizierte Modellverbindung (**116**, grün), zu einer umfassenden Analyse, synthetisiert.

Für die Modellverbindungen wurde zunächst eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen **113** und dem jeweiligen monofunktionellen Endcapper **54** (respektive **53**) in Ausbeuten von 80 (und 85 %) durchgeführt. Zur Polymerbildung wurde anstelle des Endcappers das zweifach funktionalisierte Monomer **47** verwendet, wodurch sich je nach Enantiomer Ausbeuten von 21–43 % für die Chloroform-Fractionen der Soxhlet-Aufarbeitung ergaben. Die Polymerbildung wurde jeweils in enantiomerenreiner sowie in racemischer Form durchgeführt, wohingegen die Modellketone **114** und **PCP-LOP-O** zunächst als Racemat synthetisiert und anschließend mittels chiraler HPLC in die jeweiligen Enantiomere aufgetrennt wurden. Durch diese zusätzliche chromatographische Aufreinigung konnte gegenüber einer direkten chiralen Synthese eine höhere Reinheit erzielt werden.

Die jeweiligen Ketone wurden nachfolgend durch Reduktion mit Methyllithium in nahezu quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Hydroxyverbindungen umgesetzt, um anschließend durch Bortrifluorid-diethyletherat in ähnlichen Ausbeuten „verleitet“ zu werden.

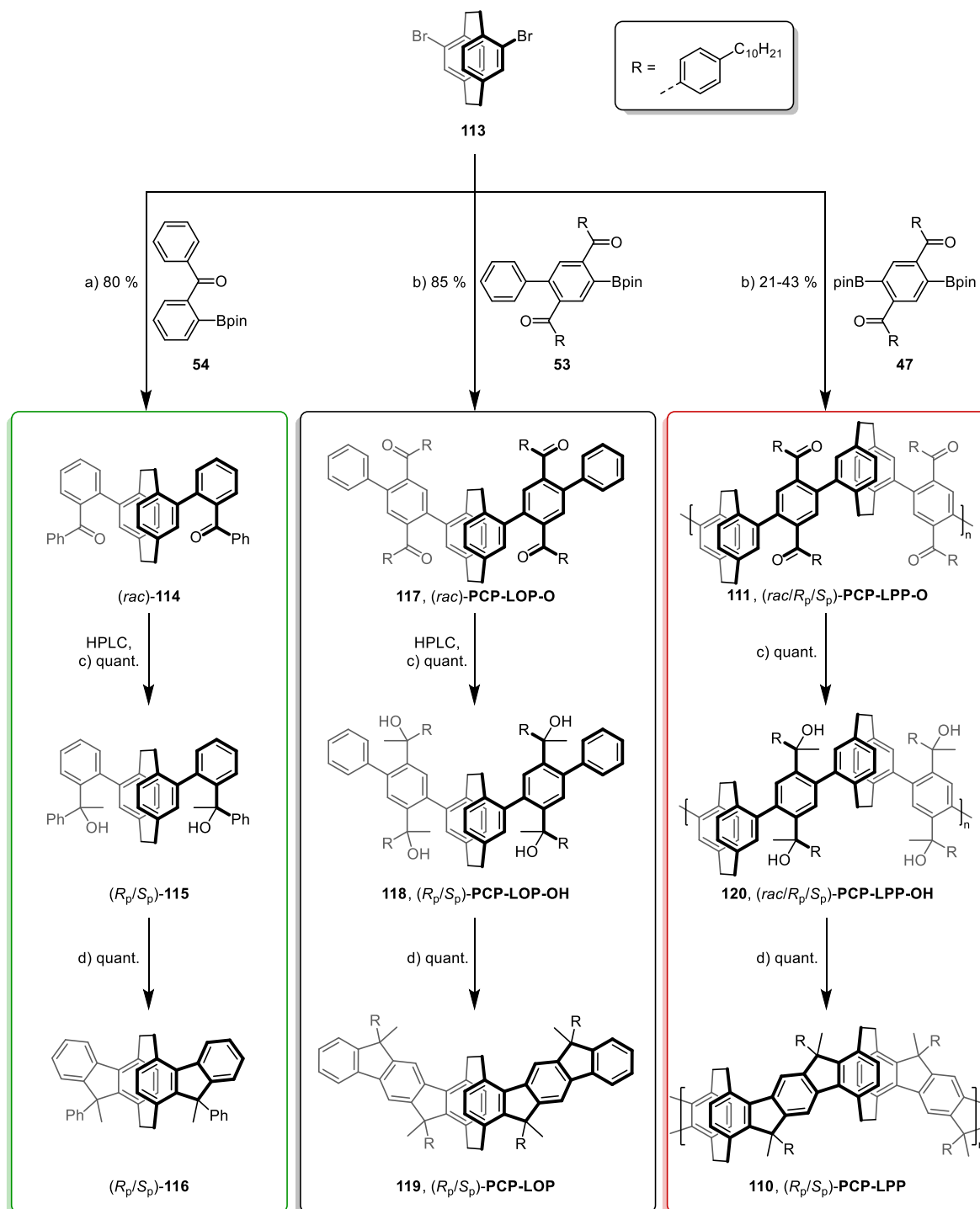


Abbildung 70: Syntheseroute der Polymere (**PCP-LPP**, rot) sowie der Modellverbindungen **PCP-LOP** (schwarz) und **116** (grün). **a)** K₂CO₃, [Pd(PPh₃)₄], THF/H₂O (4/1), 75 °C, 1 d. **b)** K₂CO₃, [Pd(dppf)Cl₂], THF/H₂O (4/1), 75 °C, 1-3 d. **c)** MeLi, Toluol, 0 °C → RT, 2-16 h. **d)** BF₃·OEt₂, DCM, RT, 16 h. (quant. = quantitativ).

4.4.2. HPLC-Trennung

In Abbildung 71 sind die Chromatogramme der präparativen (links) sowie der analytischen Trennung (rechts) der Modellverbindung **114** (1 und 2) und **PCP-LOP-O** (3 und 4) dargestellt. Für beide Modellverbindungen kann die Auflösung (siehe Kapitel 1.2) durch Verwendung von Chloroform an Stelle von Ethanol als polare Komponente des Eluentengemisches gesteigert werden. Während für **114** durch ein Eluentengemisch aus Heptan/Chloroform im Verhältnis von 70/30 bei einer Temperatur von 15 °C eine optimale Trennleistung ($R_s = 15,3$) erzielt wird, ist für **PCP-LOP-O** ein unpolarerer Eluentengemisch aus (Heptan/Chloroform = 83/17, $R_s = 2,8$) erforderlich. Aus technischen Gründen wurde zur präparativen Trennung von **PCP-LOP-O** eine leicht simplifizierte Methode (Hexan/Chloroform = 80/20) mit vergleichbarer Trennleistung verwendet.

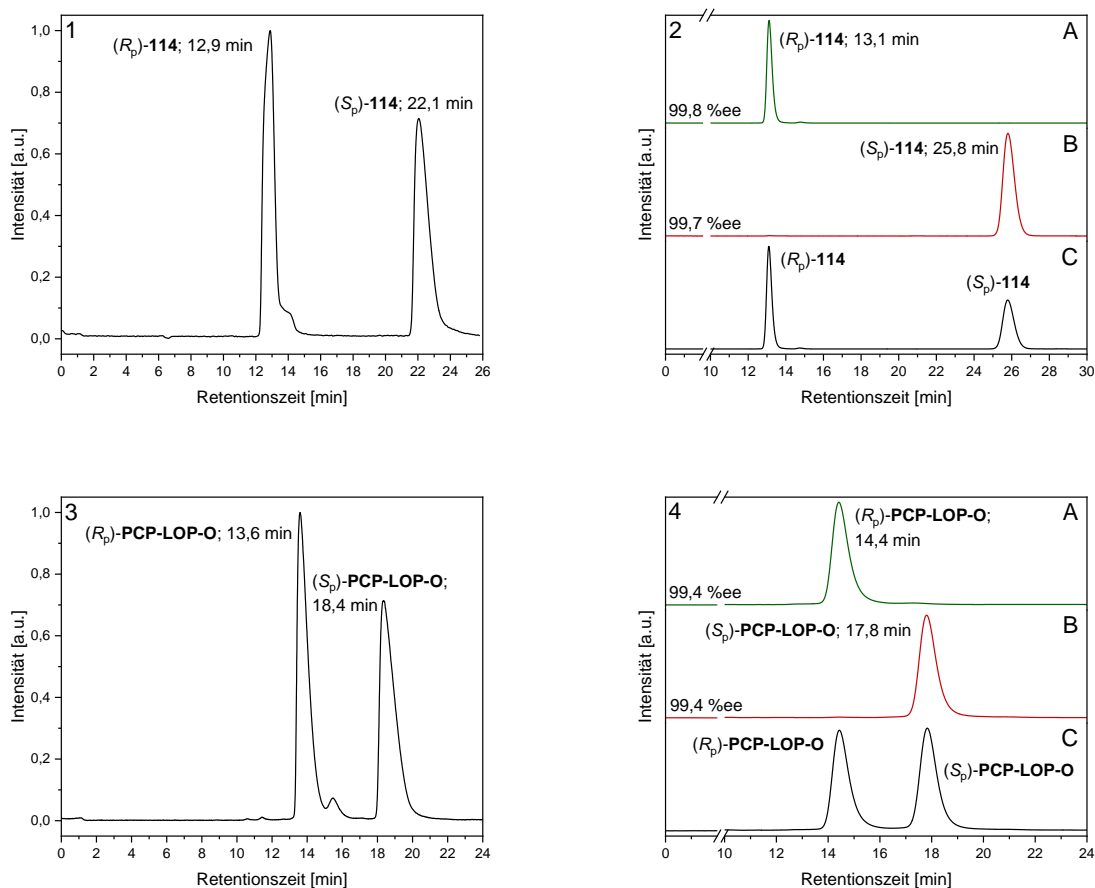


Abbildung 71: **1)** Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**114** (CHIRALPAK IA in Hexan/Chloroform = 70/30; 10 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm; Injektionsmenge: 3 mg). **2)** Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 70/30; 0,5 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm). **3)** Präparatives Chromatogramm der Trennung von (*rac*)-**PCP-LOP-O** (CHIRALPAK IA in Hexan/Chloroform = 80/20; 10 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm; Injektionsmenge: 5 mg). **4)** Analytisches Chromatogramm der aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) im Vergleich (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 83/17; 0,5 ml/min; 15 °C; $\lambda = 270$ nm).

Bei beiden Modellverbindungen konnten eine hohe Reinheit von $\geq 99,4$ %ee für alle Enantiomere erreicht werden.

Wie in den Kapiteln 2 und 3 bereits beschrieben wurde, ist aufgrund der symmetrischen Synthesestrategie von einer undefinierten Absolutkonfiguration der Substituenten der Methylenbrücken in den verleiterten Modellverbindungen auszugehen. Zur genaueren Analyse dieses Sachverhaltes wurden die einzelnen Stereoisomere der Modellverbindung (S_p)-**116** mittels chiraler HPLC isoliert. In Abbildung 72 sind die Chromatogramme der Isomerengemische (R_p)-**116** und (S_p)-**116** (links) sowie der aus (S_p)-**116** (rechts) isolierten Stereoisomere ((S_p)-**116-1** und (S_p)-**116-2**) dargestellt.

Aufgrund der geringen Polarität und Löslichkeit der Leiterverbindungen wurde eine Trennmethode in unpolaren Eluentengemischen (Heptan/Chloroform = 90/10) bei einer erhöhten Temperatur von 40 °C gewählt, um eine ausreichende Trennleistung von $R_s = 2,0$ ((R_p)-**116**) bzw. 10,1 ((S_p)-**116**) zu erzielen.

Durch die zwei Konfigurationsmöglichkeiten an beiden Methylenbrücken ergeben sich vier mögliche Stereoisomere für jedes Isomerengemisch mit gleicher Konfiguration am planar-chiralen Zentrum, wovon zwei Isomere aufgrund ihrer *meso*-Konfiguration ein identisches Retentionsverhalten zeigen sollten. Entgegen den Erwartungen weisen die Chromatogramme der Isomerengemische jedoch lediglich zwei statt drei Hauptsignale auf. In beiden Fällen ((R_p) und (S_p)) besitzen die beiden mehrheitlichen Stereoisomere ein Verhältnis von etwa 40/60, wobei das zuletzt eluierende Isomer stets den größeren Anteil ausmacht.

Dies deutet auf einen gewissen stereodirigierenden Effekt während der Synthese hin, wodurch einzelne Absolutkonfigurationen bevorzugt werden. Die einzelnen Stereoisomere wurden exemplarisch für (S_p)-**116** präparativ aufgetrennt und werden in den nachfolgenden Kapiteln genauer analysiert.

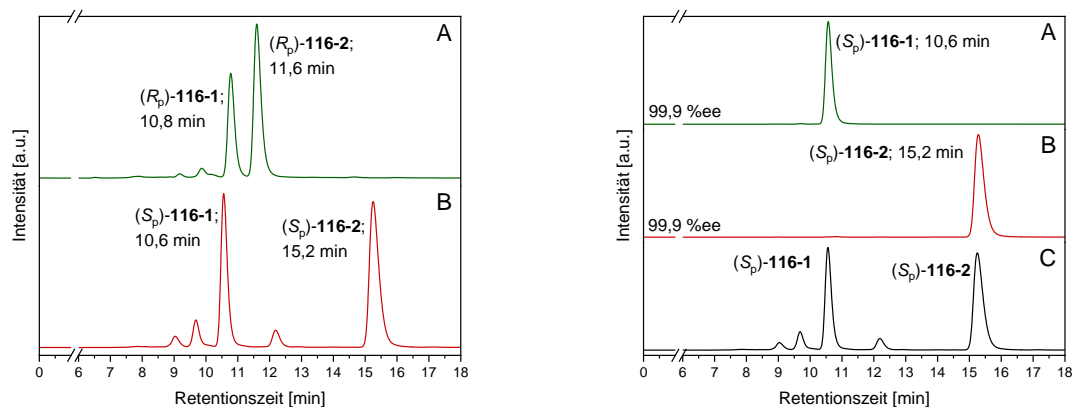


Abbildung 72: **links**) Analytisches Chromatogramm der Stereoisomere von (R_p/S_p)-116 (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm). **rechts**) Analytisches Chromatogramm der aus (S_p)-116 aufgetrennten Enantiomere (A, B) und des Racemates (C) (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm).

4.4.3. Optimierung der Polymerbildungsparameter

Zur Optimierung der Polymerbildung wurde der Einfluss der verwendeten Base und des Katalysators auf den Reaktionsverlauf untersucht, was in Tabelle 9 dargestellt ist. Die übrigen Reaktionsparameter wurden auf Grundlage der in Kapitel 2.4.3 gewonnenen Erkenntnisse gewählt. Auch zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Charge des Diketons **47**, weshalb für alle Optimierungsreaktionen dieselbe Charge verwendet wurde. In Kontrast zu den bisherigen Kapiteln wird die formale Wiederholungseinheit der chiralen Polymere hier aus zwei Konjugationseinheiten (verbrückte Indenofluoren-Einheiten) gebildet, weshalb zur besseren Vergleichbarkeit fortan nur eine Konjugationseinheit als Maß der Kettenlänge betrachtet wird.

Während der Einsatz von Kalium- oder Cäsiumcarbonat als Base die erzielte Kettenlänge nicht signifikant beeinflusst, zeigt die Ligandensphäre des Katalysators einen erheblichen Einfluss auf die Polymerbildungsreaktion. Während die sterisch anspruchsvolle Ligandensphäre in Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu Polymerisationsgraden von 12–13 Konjugationseinheiten führt, kann durch kleinere Ligandensphären wie in Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-dichlorid oder [1,1'-Bis-(diphenylphosphin)-ferrocen]-dichlor-palladium(II) die Kettenlänge auf 18–20 Konjugationseinheiten gesteigert werden.

Die optimalen Reaktionsbedingungen werden unter Verwendung von 5 mol% [1,1'-Bis-(diphenylphosphin)-ferrocen]-dichlor-palladium(II) als Katalysator, 5 Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base in THF/Wasser bei 75 °C gebildet. Hier ergibt sich ein Polymerisationsgrad von 20 Konjugationseinheiten in einer Ausbeute von 74 % für die Chloroform-Fraktion. Zu beachten ist hierbei, dass sich der Polymerisationsgrad zwecks Vergleichbarkeit mit den Kapiteln 2 und 3 auf eine Konjugationseinheit bezieht, welche hier nur eine halbe Wiederholungseinheit repräsentiert.

Tabelle 9: Parameter der verschiedenen Polymerbildungsreaktionen.

Ansatz ^a	Base ^b	Katalysator ^c	[%] ⁴	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	P _{0,5n} ^d
1	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	70	14,7	19,9	1,4	19
2	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	29	9,7	12,1	1,2	13
3	CS ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₄	53	9,1	12,0	1,3	12
5	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	70	13,9	19,4	1,4	18
6	CS ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	70	14,0	19,5	1,4	18
7	K ₂ CO ₃	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	38	14,8	18,8	1,3	19
8	K ₂ CO ₃	Pd(dppf)Cl ₂	74	15,5	22,1	1,4	20

a) Jeweils in THF/Wasser = 4/1, b) Jeweils 5,0 Äq., c) Jeweils 5 mol%, d) Bezogen auf die Chloroform-Fraktion, 5) Polymerisationsgrad bezogen auf eine halbe Wiederholungseinheit oder einer Konjugationseinheiten.

In Tabelle 10 sind die Kenndaten der Leiterpolymere **PCP-LPP** sowie ihrer korrespondierenden Keton-Vorläuferpolymere **PCP-LPP-O** zusammengefasst. Da für die Polymerbildungsreaktionen eine andere Charge des Diketons **47** verwendet wurde, unterschieden sich die Ergebnisse etwas von denen der eben beschriebenen Optimierungsreaktionen. Zwischen Polyketon und Leiterpolymer sind signifikante Unterschiede in ihrer Molmassenverteilung zu erkennen, was auf den Ablauf von Nebenreaktionen während der Synthese hindeutet. Die Molmassenverteilungen der Leiterpolymere zeigen eine höhere Polydispersität sowie etwa verdoppelte, gewichtsmittlere molare Massen im Vergleich zu den korrespondierenden Polyketonen. Dies deutet auf eventuell vorkommende Vernetzungsreaktionen im Syntheseverlauf hin, weshalb nachfolgend als charakteristische Vergleichsgröße die Molmassenverteilung der Polyketone herangezogen wird.

Grundsätzlich sind die GPC-Ergebnisse der Polyketone und Leiterpolymere wegen der unterschiedlichen Flexibilität des Rückgrates aber nur eingeschränkt vergleichbar. Durch die starre Leiterstruktur wird das hydrodynamische Volumen beeinflusst, was aufgrund der relativen Kalibrierung auf Polystyrol zu einem anderen Messwert bei gleicher molarer Masse führen kann.^[41,196] Da jedoch die beobachtete Molmassendifferenz der Spirobifluoren-basierten Pendants (Kapitel 2.4.3) deutlich geringer ausfällt, sind die hiesigen Effekte dennoch ein Indiz für das Auftreten von Vernetzungsreaktionen in der Synthese der Paracyclophan-basierten Polymere während der Verleiterung der einsträngigen Vorläuferpolymere.

Die Aceton-Fractionen **PCP-LPP-A-O** wurden in Ausbeuten von 47–76 % erhalten und besitzen jeweils zahlenmittlere molare Massen (M_n) von 4,3–4,7 kg/mol sowie gewichtsmittlere molare Massen (M_w) von 5,9–7,3 kg/mol. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad (P_n) von 6 Konjugationseinheiten und im Fall der helikalen Leiterpolymere (R_p)-**PCP-LPP-A** und (S_p)-**PCP-LPP-A** ergeben sich hieraus 2/1-Helices mit etwa 3 Windungen.

Die Chloroform-Fractionen **PCP-LPP-C-O** besitzen Ausbeuten von 21–43 % mit zahlenmittleren molaren Massen von etwa 11,4–12,3 kg/mol sowie gewichtsmittleren molaren Massen von 14,7–15,7 kg/mol. Hierdurch ergibt sich ein gegenüber den Aceton-Fractionen mehr als verdoppelter Polymerisationsgrad von 15–16 Konjugationseinheiten, was im Fall der helikalen Leiterpolymere (R_p)-**PCP-LPP-C** und (S_p)-**PCP-LPP-C** etwa 8 Helixwindungen entspricht.

Tabelle 10: Molmassen von **PCP-LPP**.

Polymer ^a	M_n [kg/mol]		M_w [kg/mol]		P_n		M_w/M_n		[%] ^b
	Keton	Leiter	Keton	Leiter	Keton	Leiter	Keton	Leiter	
(<i>rac</i>)- PCP-LPP-C	11,4	14,4	14,7	27,8	15	29	1,3	1,9	43
(R_p)- PCP-LPP-C	11,7	15,8	15,1	26,8	15	21	1,3	1,7	30
(S_p)- PCP-LPP-C	12,3	17,2	15,7	29,3	16	22	1,3	1,7	21
(<i>rac</i>)- PCP-LPP-A	4,3	7,1	5,9	14,0	6	9	1,4	2,0	47
(R_p)- PCP-LPP-A	4,8	8,2	7,3	13,1	6	11	1,5	1,6	64
(S_p)- PCP-LPP-A	4,7	9,3	7,3	18,2	6	12	1,6	2,0	76

a) **PCP-LPP-X-O** im Fall der Polyketone, **b)** Bezogen auf die Polymerbildungsreaktion. P_n = Polymerisationsgrad, bezogen auf eine halbe Wiederholungseinheit.

4.4.4. Spektroskopische Synthesekontrolle

Analog zu den Kapiteln 2.4.4 und 3.4.4 lässt sich der Syntheserfolg der einzelnen Polymerstufen mittels IR-Spektroskopie verfolgen, wie in Abbildung 73 gezeigt ist. Die Keto-Funktionalität von **PCP-LPP-O** weist eine für Carbonylgruppen charakteristische^[197] Vibrationsschwingungsbande bei 1660 cm^{-1} auf. Die Abwesenheit dieser Bande in den übrigen Spektren verdeutlicht den Erfolg der Reduktion. Das IR-Spektrum von **PCP-LPP-OH** besitzt hingegen zwei breite Valenzschwingungsbanden der Hydroxygruppen bei 3535 und 3429 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu zeigt das IR-Spektrum von **PCP-LPP** keine der genannten Banden, was ein Indiz für eine vollständige „Verleiterung“ ist. Die Modellverbindungen weisen die gleichen Charakteristika in ihren IR-Spektren auf und sind zwecks Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

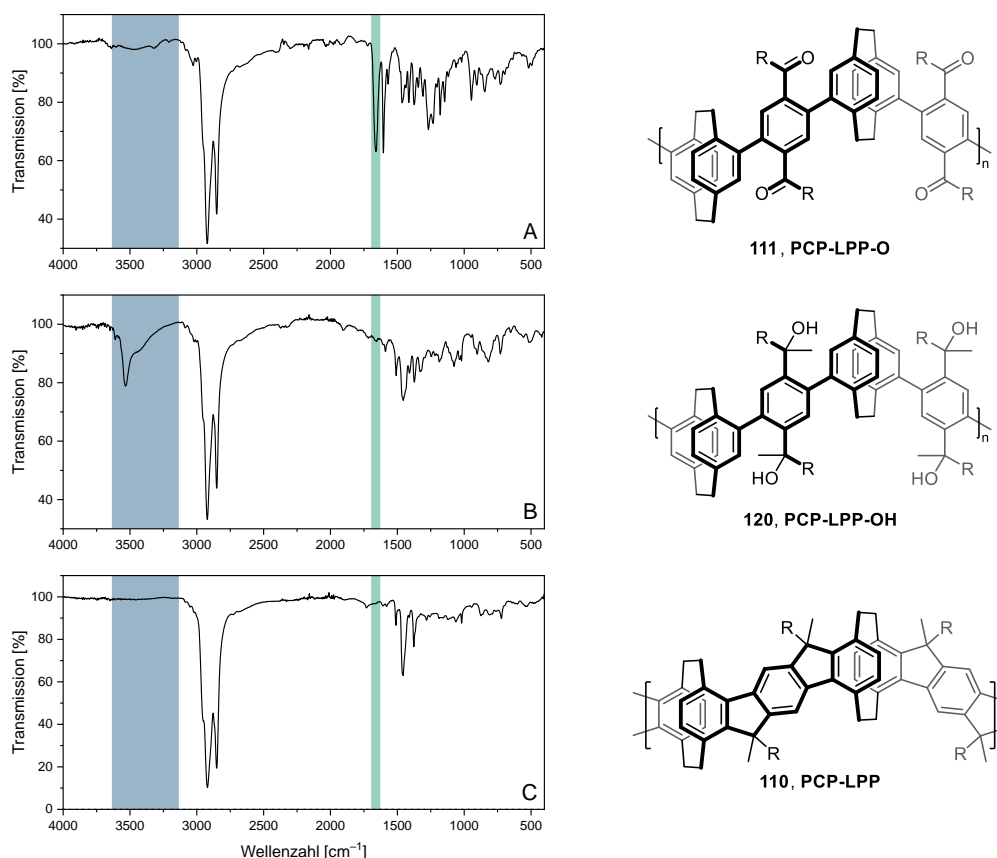


Abbildung 73: IR-Spektren von **PCP-LPP-O** (A), **PCP-LPP-OH** (B) und **PCP-LPP** (C) mit den jeweiligen Strukturformeln, der Bereich der Hydroxy- (blau) und Carbonyl-Valenzschwingungsbanden (türkis) ist jeweils farblich unterlegt. R = Ph-C₁₀H₂₁.

Zusätzlich wird der Syntheserfolg in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abbildung 74) der Leiterverbindungen deutlich. Die Protonen des zentralen Paracyclophans (rot) zeigen mehrere Signale bei 6,22–6,12 und 5,47 ppm (**116**) beziehungsweise 6,30–6,02 und 5,58–5,32 ppm (**PCP-LOP**) sowie Signalhäufungen im ähnlichen Bereich für **PCP-LPP**. Darüber hinaus sind in allen Spektren charakteristische aliphatische Signale für die Protonen der Ethylenbrücken (blau) bei etwa 4,0–2,7 ppm zu erkennen.

Analog zu den Kapiteln 2.4.4 und 3.4.4 wird die Entstehung verschiedener Diastereomere im Syntheseverlauf für die Modellverbindungen **116** und **PCP-LOP** vermutet. Dies zeigt sich besonders durch multiple Singulets der konstitutionell äquivalenten Methylgruppen von **116** bei 2,30; 2,24 und 1,74 ppm. Durch die höhere strukturelle Komplexität in **PCP-LOP** und **PCP-LPP** ist hier lediglich eine Signalansammlung beziehungsweise -häufung im Bereich von 2,7–1,6 ppm zu erkennen. Ebenso wie bei **SBF-LPP** und **TP-LPP** wird bei **PCP-LPP** angenommen, dass während der Verleiterung aus sterischen Gründen eine bevorzugte Orientierung der Seitengruppen zur Peripherie der Helices und hieraus eine gewisse Enantioselektivität in der Zyklisierung resultiert.

Die gemessenen Molekülmassen von 565,2891 m/z ($\text{C}_{44}\text{H}_{37}$) für **116** und 1481,0800 m/z ($\text{C}_{112}\text{H}_{136}$) für **PCP-LOP** belegen zusätzlich den Syntheserfolg.

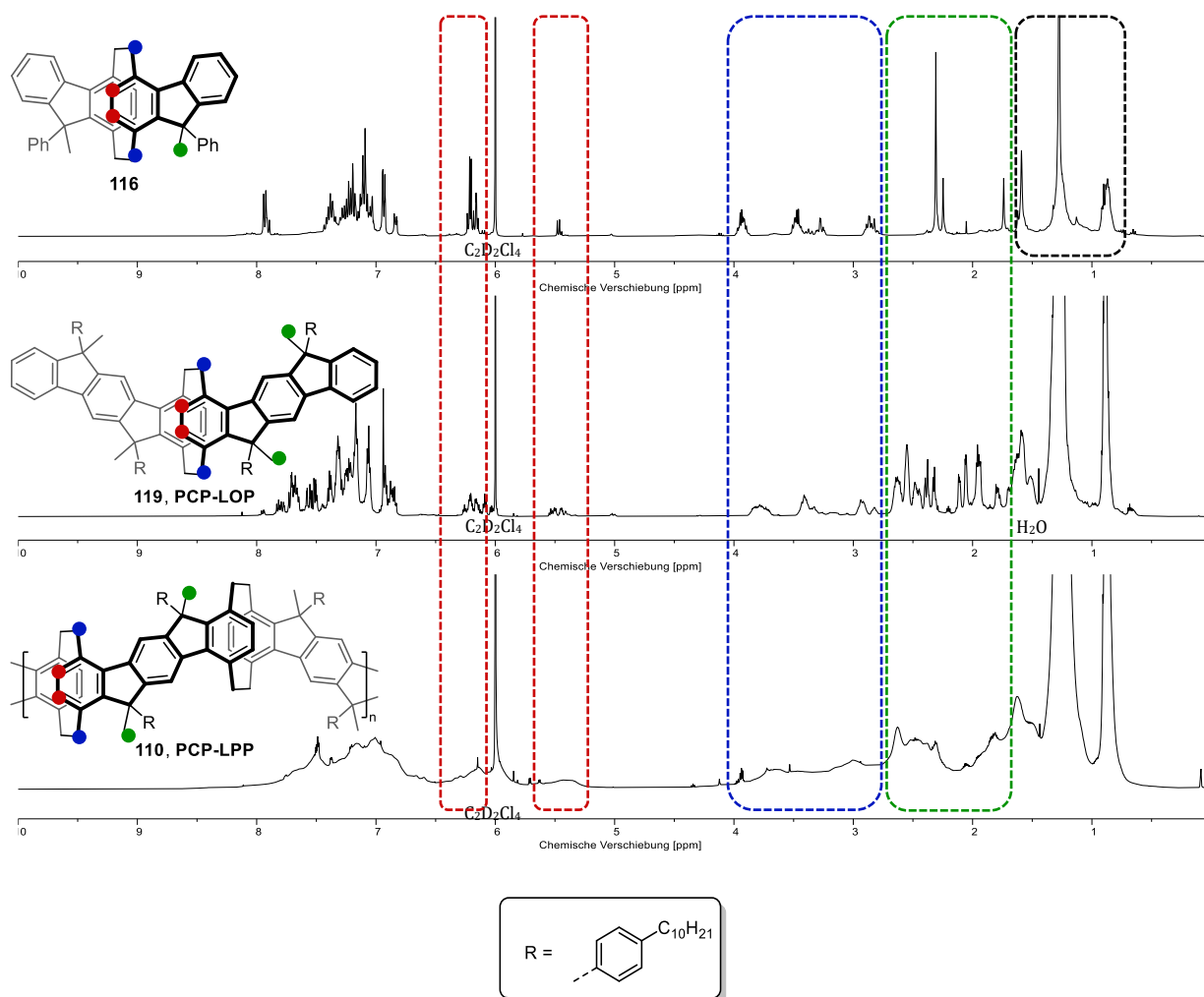


Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektren von **116**, **PCP-LOP** und **PCP-LPP** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, (schwarz-gestrichelter Kasten = nicht entfernbare Verunreinigung des HPLC-Lösungsmittels Heptan/Hexan).

Nachfolgend wird die Isomerie der Modellverbindung anhand von (S_p)-**116** näher untersucht. Durch die zwei Konfigurationsmöglichkeiten an beiden Methylenbrücken ergeben sich vier mögliche Stereoisomere für jedes Isomerengemisch gleicher planar-chiraler Konfiguration, wie in Abbildung 75 exemplarisch für (S_p)-**116** dargestellt ist. Die zwei möglichen *cis*-Anordnungen der Substituenten der Methylenbrücke resultieren in einer identischen *meso*-Konfiguration (S_p)-**116**-(*R,S*) (Abbildung 75, links) mit jeweils einer *exo*-ständigen (grün) sowie einer *endo*-ständigen Methylgruppe (blau). Durch die Anordnung der Phenylsubstituenten sollten zwei aromatische Protonen (rot) eine Hochfeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum aufweisen, da sie einem erhöhten inneren Ringstrom ausgesetzt sind.

Im Gegensatz dazu existieren zwei unterschiedliche Stereoisomere mit einem *trans*-Substitutionsmuster. Während (S_p) -**116**- (R,R) (Abbildung 75, mittig) ausschließlich *exo*-ständige Methylgruppen besitzt, weisen diese in (S_p) -**116**- (S,S) (Abbildung 75, rechts) eine *endo*-Ausrichtung auf. Zusätzlich befinden sich bei (S_p) -**116**- (R,R) die *anti*-ständigen Protonen der substituitionsseitigen Ethylenbrücke (rot) im Inneren des Ringstromes der jeweils benachbarten Phenylringe, wohingegen ihre *syn*-ständigen Nachbarn im äußeren Ringstrombereich liegen.

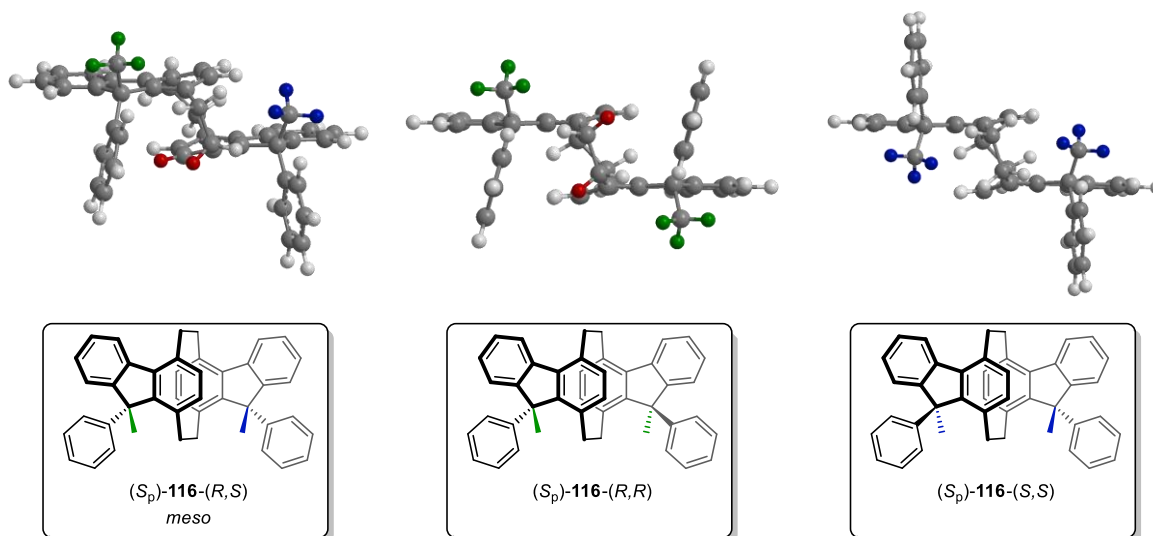


Abbildung 75: Mögliche Stereoisomere von (S_p) -**116** mit ihrer dreidimensionalen Molekülstruktur.

In Abbildung 76 sind die ^1H -NMR-Spektren des Isomerengemisches (S_p) -**116** sowie der hieraus isolierten Stereoisomere (S_p) -**116-1** und (S_p) -**116-2** dargestellt, welche in einem relativen Anteil von 40/60 im Isomerengemisch vorliegen (siehe Kapitel 4.4.2). Die gemessenen Molekülmassen von $565,2890 \pm 0,0001$ m/z ($\text{C}_{44}\text{H}_{37}$) für beide Stereoisomere und das Gemisch bestätigen, dass es sich um Isomere einer konstitutionell identischen Verbindung handelt. Ferner ist zu erkennen, dass das Spektrum von (S_p) -**116** erwartungsgemäß eine Überlagerung der Spektren der einzelnen Stereoisomere darstellt, weshalb nachfolgend nur auf die Einzelspektren eingegangen wird.

(S_p) -**116-1** zeigt zwei unterschiedliche Signale der Methylgruppen bei 2,24 und 1,17 ppm, weshalb es sich hierbei um die *meso*-Konfiguration (S_p) -**116**- (R,S) handeln muss. Anhand eines ^1H - ^1H -NOESY-Experiments lassen sich die Signale der *endo*- (blau) und *exo*-ständigen (grün) Methylgruppe zuordnen.

Erwartungsgemäß zeigt sich eine Hochfeldverschiebung eines Protons (rot) des zentralen Paracyclophan-Kerns aufgrund des Ringstromes der Phenylsubstituenten, wodurch dieses ein Dublett bei 5,47 ppm erzeugt, während die übrigen drei Protonen (violett) ein Multiplett bei 6,19–6,12 ppm aufweisen. Das *anti*-ständige Proton (gelb) der, den Phenylsubstituenten nächstliegenden, Methylengruppe wird durch den Ringstrom gegenüber den übrigen Brückenprotonen zu 1,59–1,53 ppm ebenfalls hochfeldverschoben.

Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum von (*S_p*)-**116-2** kein hochfeldverschobenes, aromatisches Proton (rot) und weist lediglich ein Signal bei 2,30 ppm für beide Methylgruppen auf. Durch Vergleich der chemischen Verschiebung mit dem Spektrum von (*S_p*)-**116-(R,S)** wird die *endo*-Ausrichtung beider Methylgruppen deutlich, was durch ein ¹H-¹H-NOESY-Experiment bestätigt wird. Somit handelt es sich bei diesem Enantiomer um (*S_p*)-**116-(S,S)**, in welchem die sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten eine *exo*-Ausrichtung besitzen.

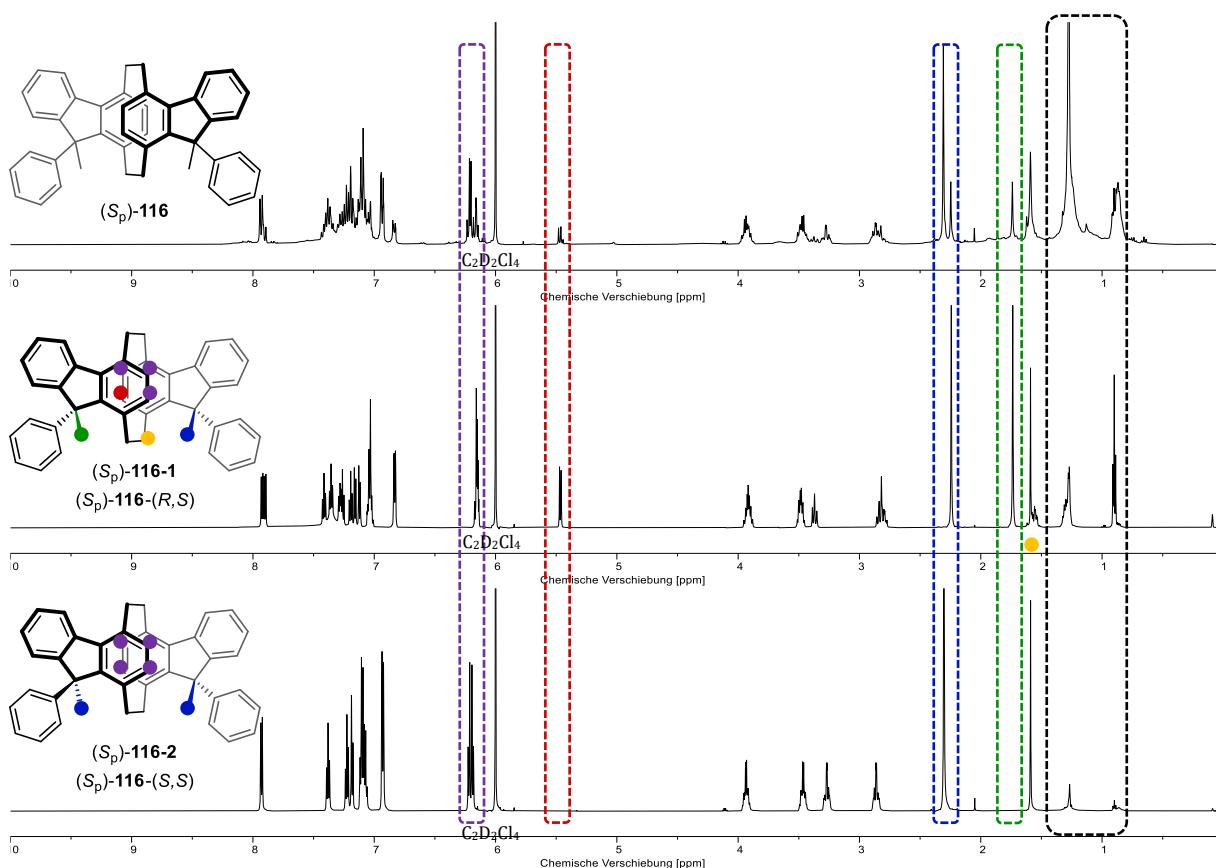


Abbildung 76: ¹H-NMR-Spektren von (*S_p*)-**116**, (*S_p*)-**116-1**/*(S_p)-116-(R,S)* und (*S_p*)-**116-2**/*(S_p)-116-(S,S)* in C₂D₂Cl₄, (schwarz-gestrichelter Kasten = nicht entfernbare Verunreinigung des HPLC-Lösungsmittels Heptan).

Die vorwiegend periphere Ausrichtung der sperrigen Phenyl-Substituenten mit einem statistischen Anteil von 80 % im Isomerengemisch (S_p)-**116** deutet auf stereodirigierende Effekte im Verleitungsschritt hin. Die Tatsache, dass diese selbst in einem kleinen System wie (S_p)-**116** stark ausgeprägt ist, unterstützt die bisher getroffene Annahme, dass die helikalen Polymere aus sterischen Gründen eine bevorzugte Orientierung der Seitengruppen zur Peripherie der Helices aufweisen.

4.5. Optische Eigenschaften

In Abbildung 77 sind die normierten optischen Spektren der Polymere sowie der Modellverbindung gegenübergestellt, deren Kurvenform erwartungsgemäß ähnlich ist. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Photolumineszenz werden für die Leiterverbindungen die Photolumineszenz-Anregungsspektren betrachtet, da diese am selben Messgerät aufgenommen wurden. Aus technischen Gründen war dies für die Vorstufen nicht möglich, weshalb hier die Absorption herangezogen wird. Ähnlich wie die Spirobifluoren- und Triptycen-basierten Verbindungen (Kapitel 2.5 und 3.5) zeigen **PCP-LOP-OH** und **PCP-LPP-OH** eine strukturarme Absorption bei etwa 276 nm sowie eine ebenfalls strukturlose Photolumineszenz mit einem Maximum bei 364 respektive 366 nm. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, sind dies charakteristische Spektren flexibler Molekülstrukturen, was auch in den hohen Stokesverschiebungen von 89 bzw. 90 nm (je 1,1 eV) wiedergespiegelt wird.

Die starre Molekülstruktur der Leiterverbindungen **PCP-LOP** und **PCP-LPP** führt aufgrund der Planarisierung des Systems zu einer erhöhten π -Konjugation und hieraus resultierender bathochromer Verschiebung der Signale gegenüber **PCP-LOP-OH** und **PCP-LPP-OH**. Zudem sind im Fall von **PCP-LOP** ausgeprägte vibronische Banden mit dem 0-0 Übergang als globalem Maximum und einer Spiegelsymmetrie zwischen Photolumineszenz und Photolumineszenz-Anregung zu erkennen. **PCP-LOP** zeigt lediglich für die Photolumineszenz-Anregung eine vibronische Feinstruktur mit den ersten drei vibronischen π - π^* -Übergänge bei 362, 346 und 320 nm. Im Photolumineszenzspektrum ist hingegen eine breite, strukturlose Bande mit einem Maximum bei 382 nm und einer Schulter bei 351 nm vorhanden, was sich teilweise durch eine Excimerbildung erklären lässt.

In Cyclophanen kann es aufgrund der räumlichen Nähe der cofacialen aromatischen Systeme im angeregten Zustand zu Wechselwirkungen beider Chromophore und zur Entstehung von Excimeren kommen. Da Excimere nur im angeregten Zustand stabil sind, erfolgt die Relaxation in einen instabilen Zustand mit repulsiver Potentialkurve, was in einer breiten Energieverteilung der Übergänge und somit breiten, strukturlosen Emissionsbande resultiert.^[249,251,255]

Im Gegensatz zu **PCP-LOP** zeigt **PCP-LPP** die aus den Kapiteln 2.5 und 3.5 bekannte, vibronische Struktur ohne Bildung von Excimeren. Bei größeren Chromophoren liegt der Excimer-Zustand häufig energetisch höher als die chromophoren Zustände, weshalb in diesen Fällen keine Excimer-Photolumineszenz beobachtet wird.^[251,260] Die ersten drei vibronischen π - π^* -Übergänge liegen bei 379, 364 und 344 nm für die Photolumineszenz-Anregung, sowie bei 392, 413 und 440 nm für die Photolumineszenz.

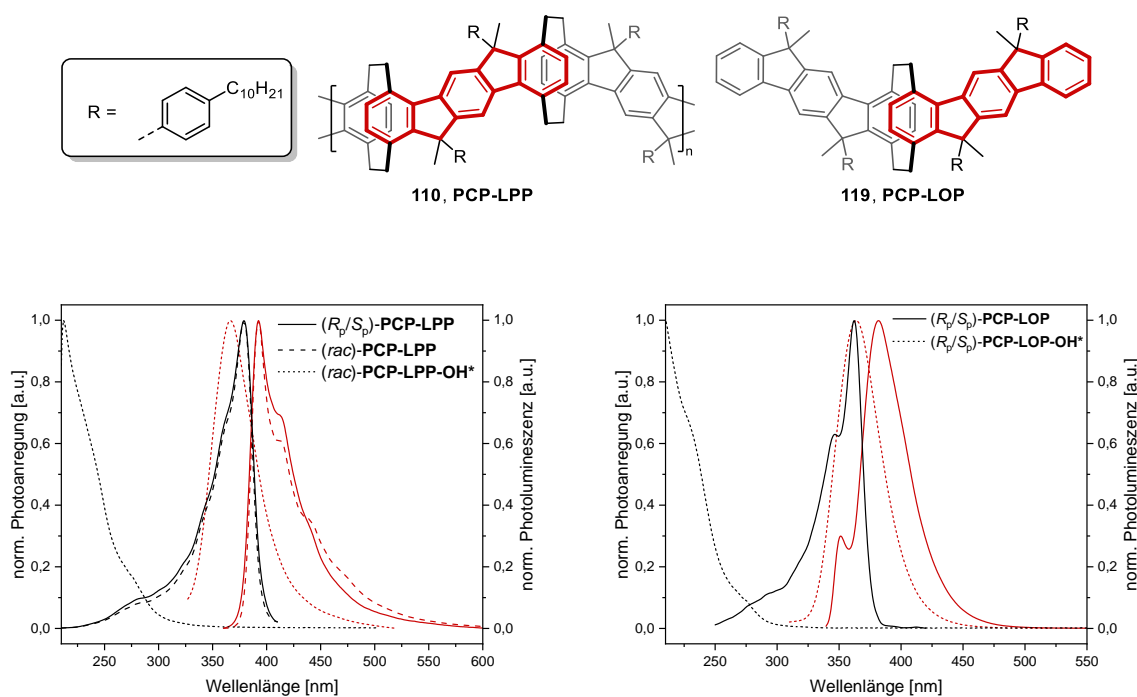


Abbildung 77: **links**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) **PCP-LPP** und **PCP-LPP-OH** in THF bei Raumtemperatur. **rechts**) Normierte Photolumineszenz (rot) und Photolumineszenz-Anregung (schwarz) von **PCP-LOP** und **PCP-LOP-OH** in THF bei Raumtemperatur. Das konjugierte Segment ist in den Strukturformeln jeweils rot hervorgehoben. *Absorption statt Photolumineszenz-Anregung.

Darüber hinaus liegt in **PCP-LPP** für die Paracyclophan-Linker ein räumlicher Abstand der jeweiligen Konjugationsebenen der Indenofluoren-Chromophore von etwa 3,1 Å vor.^[249]

Aufgrund der frontalen Überlappung der p_z -Orbitale und hieraus resultierender Homokonjugation führt dies jedoch nicht zu einem vollständigen Konjugationsbruch.^[249,261,268,269] Dies zeigt sich durch die gegenüber der Modellverbindung **PCP-LOP** bathochromen Verschiebung des 0-0-Übergangs im Polymer **PCP-LPP** von etwa 17 nm im Fall der Photolumineszenz-Anregung, welche aufgrund der ausgeprägteren Homokonjugation etwas größer ist als bei den Triptycenen-basierten Systemen (10 nm).

Wegen der Flexibilität der Ethylenbrücken ergibt sich, anders als in den Kapiteln 2.5 und 3.5, eine für Leiterpolymere ungewöhnlich hohe Stokesverschiebung von etwa 12 nm (0,10 eV), da trotz Rigidifizierung des konjugierten Systems geringe Geometrieänderungen zwischen S_0 - und S_1 -Zustand an den Ethylenbrücken ermöglicht werden.^[198,199,277,278]

Ferner zeigen alle synthetisierten Leiterverbindungen geringe bis mittlere Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) in Lösung (Tabelle 11). Ähnlich wie bei den Triptycenen-basierten Polymeren **TP-LPP** (Kapitel 3.5) scheint bei den Paracyclophan-basierten Polymeren **PCP-LPP** die Kettenkonfiguration einen Einfluss auf die Quantenausbeuten zu haben. So zeigt beispielsweise das racemische **PCP-LPP-C** mit 34 % eine höhere Quantenausbeute als die beiden helikalen Polymere (R_p)-**PCP-LPP-C** und (S_p)-**PCP-LPP-C** mit 15 respektive 25 %. Die helikalen Polymere besitzen leicht abweichende Werte, was auf Messungenauigkeiten und/oder eventuelle Strukturdefekte (siehe Kapitel 4.4.3) zurückzuführen sein könnte. In Kontrast zu den Resultaten der Kapitel 2.5 und 3.5 ist hier keine signifikante Zunahme der Quantenausbeute mit abnehmender Kettenlänge zu sehen. Aufgrund der Überlappung der Photolumineszenz- und Photolumineszenz-Anregungsspektren ist für **PCP-LOP** keine aussagekräftige Bestimmung der Photolumineszenzquantenausbeuten möglich.

Tabelle 11: Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PLQY) der Polymere und Modellverbindung.

Polymer	PLQY ^a [%]
(<i>rac</i>)- PCP-LPP-C	34
(R_p)- PCP-LPP-C / (S_p)- PCP-LPP-C	15/ 25
(<i>rac</i>)- PCP-LPP-A	37
(R_p)- PCP-LPP-A / (S_p)- PCP-LPP-A	25/ 37
(R_p)- PCP-LOP / (S_p)- PCP-LOP	n. b./ n. b.

n. b. = nicht bestimmbar. a) Gemessen in Cyclohexan in Lösung bei Raumtemperatur, referenziert auf POPOP, Genauigkeit ± 5 %.

4.6. Chiroptische Eigenschaften

Die jeweiligen Leiterverbindungen sowie die Monomere wurden zunächst polarimetrisch (Tabelle 12) untersucht. Da die absolute Konfiguration des Monomers **113** aufgrund dessen Kristallstruktur bekannt ist, lässt sich konsekutiv die Konfiguration der hieraus synthetisierten Polymere **PCP-LPP-C** und **PCP-LPP-A** erschließen. Es wird deutlich, dass durch die Verleiterung das Vorzeichen des Drehwinkels nicht beeinflusst wird, weshalb die Konfiguration der Modellverbindungen **PCP-LOP** und **116** anhand der Vorzeichen ihrer Drehwinkel zugeordnet werden kann. Zudem zeigen diese keinen Einfluss durch die Konfiguration der Methylenbrücken und werden demnach maßgeblich durch die planare Chiralität definiert. Die (R_p)-Konfiguration der synthetisierten Verbindungen weist somit stets einen negativen und die (S_p)-Konfiguration den entsprechend positiven Drehwinkel auf, was durch Literaturdaten^[42] strukturverwandter Verbindungen unterstützt wird.

Analog zu den Kapiteln 2.6 und 3.6 zeigt sich eine Zunahme des Drehwinkelbetrages mit steigender Konjugationslänge des π -Systems. **113** besitzt einen Phenylring pro Konjugationseinheit und eine spezifische Rotation ($[\alpha]_D^{20}$) von $\pm 165^\circ$, woraus sich eine molare spezifische Rotation ($[\alpha]_{mol}$) von etwa $\pm 600^\circ$ ergibt. Letztere steigt mit zunehmender Konjugationslänge auf etwa -6600 bis $+8900^\circ$ für **PCP-LPP-C** (3 Phenylringe) an. Zum besseren Vergleich mit den übrigen Verbindungen wird hierbei die molare Masse einer Wiederholungseinheit herangezogen, da dies, analog zu den übrigen Verbindungen, zwei konjugierten Indenofluoren-Chromophoren entspricht. Mit Ausnahme von **PCP-LOP** zeigen die (S_p)-Konfigurationen stets höhere Drehwinkelbeträge als ihre (R_p)-Pendants, was in geringfügigen, nicht detektierbaren Verunreinigungen der (R_p)-Verbindungen begründet sein könnte.

Tabelle 12: Spezifischer Drehwinkel und molarer spezifischer Drehwinkel in Dichlormethan.

Name	$[\alpha]_D^{20}$ [$^{\circ}\cdot\text{ml}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$]		$[\alpha]_{mol}$ [$^{\circ}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{dmol}^{-1}$]	
	R_p	S_p	R_p	S_p
113	-160	+170	-600	+600
116	-320	+430 (<i>R,S</i>)	-1800	+2400 (<i>R,S</i>)
		+340 (<i>S,S</i>)		+1900 (<i>S,S</i>)
PCP-LOP	-210	+170	-3100	+2500
PCP-LPP-A	-440	+500	-6700 ^a	+7600 ^a
PCP-LPP-C	-430	+580	-6600 ^a	+8900 ^a

a) Bezogen auf zwei Paracyclophan-verknüpfte Konjugationseinheiten.

Für eine umfassendere chiroptische Charakterisierung wurden zusätzlich CD-Spektren aufgenommen, wie in Abbildung 78 für **113** (links) dargestellt ist. Die Absorptionsspektren (A) sind aufgrund der achiralen Wechselwirkungen erwartungsgemäß identisch, jedoch ist zwecks Übersichtlichkeit lediglich das Spektrum eines Enantiomers dargestellt. Es zeigt sich eine breite Absorptionsbande mit gering ausgeprägten lokalen Maxima, wobei sich das langwelligste Maximum bei 291 nm und das absolute Maximum bei ≤ 210 nm befindet. Die CD-Spektren (B) sowie die hieraus resultierende Verläufe der Dissymmetriefaktoren (C) zeigen analog zu den Kapiteln 2.6 und 3.6 eine Spiegelsymmetrie zwischen den korrespondierenden Enantiomeren. (R_p)-**113** zeigt hierbei den intensivsten Cottoneneffekt bei 256 nm und einen intensivsten g_{abs} -Wert von $-2,4\cdot 10^{-2}$ bei 274 nm. (S_p)-**113** zeigt die hierzu additiv inversen Signale.

In Abbildung 78 (rechts) sind die normierten Spektren von **116** dargestellt, welche ebenfalls die bereits beschriebene Spiegelsymmetrie aufweisen. Die strukturarmen Absorptionsspektren zeigen ein langwelligstes lokales Maximum bei 306 nm mit einer Schulter bei 336 nm. Die CD-Spektren von (R_p)-**116** besitzen mehrere bisignate Cottoneneffekte mit einem Maximum bei 266 nm und einen intensivsten g_{abs} -Wert von $-6,1\cdot 10^{-3}$ bei 349 nm und (S_p)-**116** zeigt die hierzu additiv inversen Signale. Darüber hinaus sind die CD-Spektren der aus (S_p)-**116** isolierten Enantiomere (S_p)-**116**-(*R,S*) (blau) und (S_p)-**116**-(*S,S*) (grün) größtenteils identisch mit denen des Isomerenmischungs, unterscheiden sich jedoch unterhalb von 260 nm geringfügig. Es ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf von (S_p)-**116** (schwarz) erwartungsgemäß eine Interferenz der Teilspektren der einzelnen Stereoisomere darstellt.

Somit wird der Circular dichroismus hier größtenteils durch das planare Chiralitätselement des Paracyclophans bestimmt, wohingegen die zentrale Chiralität der Substituenten an den Methylengruppen nur einen untergeordneten Einfluss besitzt.

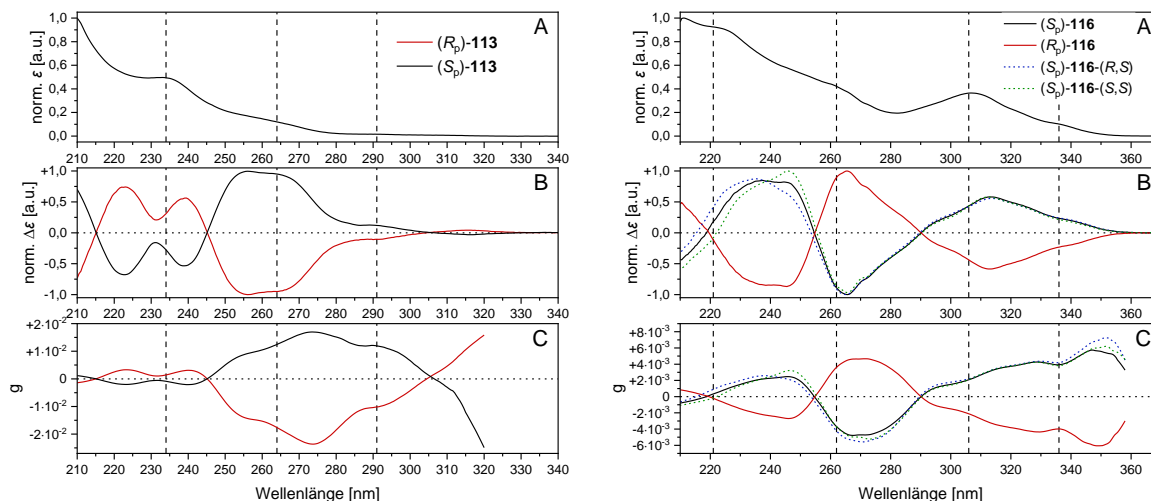


Abbildung 78: Normierte Absorption (A), normierter Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von **113** (links) und **116** (rechts) in THF bei 25 °C.

Die CD-Spektren der Polymerfraktionen **PCP-LPP-C**, **PCP-LPP-A** und der Modellverbindung **PCP-LOP** (Abbildung 79) zeigen, neben der Spiegelsymmetrie, alle ein stark verzerrtes Couplet im Bereich ihres jeweiligen 0-0 Überganges mit einem positiven ersten Cottoneneffekt (siehe Kapitel 1.3, Abbildung 5), welcher das intensivste Signal (1) darstellt. Zur Vereinfachung werden stets nur die Spektren der jeweiligen (S_p)-Konfiguration diskutiert.

Im Gegensatz zu den Kapiteln 2.6 und 3.6 ist kein Anstieg der g_{abs} -Werte mit zunehmender Kettenlänge erkennbar, da sowohl **PCP-LOP** als auch **PCP-LPP-A** und **PCP-LPP-C** maximale g_{abs} -Wert (Signal 1) von $+3,6 \cdot 10^{-3}$ zeigen. Dies könnte darin begründet sein, dass die geometrische Struktur von **PCP-LPP** eine gestreckte 2/1-Helix darstellt, anders als bei den zirkular, helikalen Polymeren **SBF-LPP** (Kapitel 2.6) und **TP-LPP** (Kapitel 3.6). Zusätzlich fällt auf, dass im Gegensatz zu den Kapiteln 2.6 und 3.6 die Polymere **PCP-LPP** geringere $|g_{\text{abs}}|$ -Werte zeigen als das korrespondierende Monomer **113**.

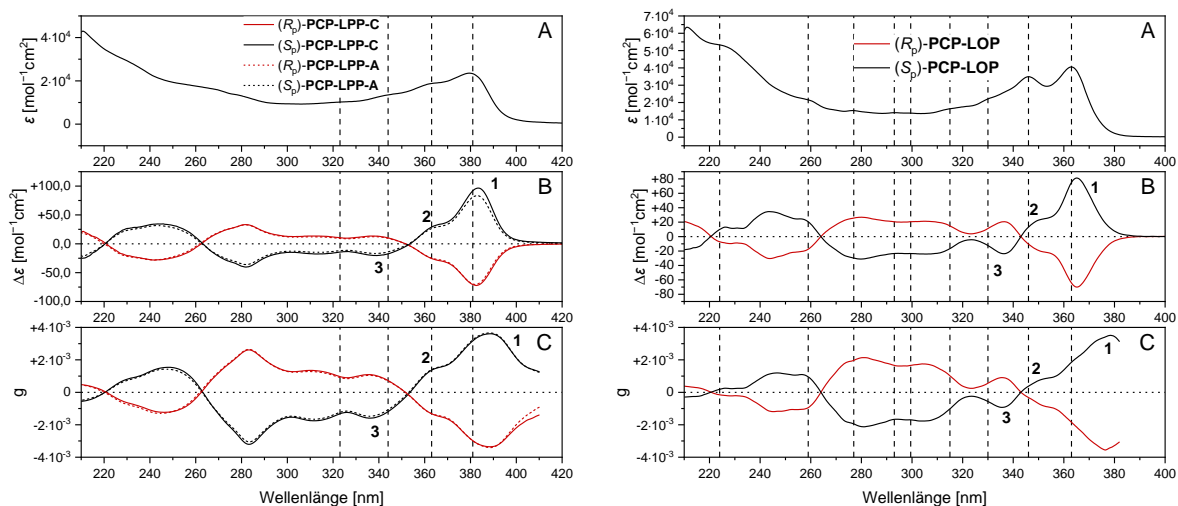


Abbildung 79: Normierte Absorption (A), normierter Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von PCP-LPP (links) und PCP-LOP (rechts) in THF bei 25 °C.

Analog zu den Kapiteln 2.6 und 3.6 wurde der Einfluss der Temperatur auf den Kurvenverlauf der CD-Spektren untersucht, wie in Abbildung 80 am Beispiel von (S_p)-PCP-LPP-A dargestellt ist. Im Temperaturbereich von 5–45 °C sind, mit Ausnahme der erwarteten^[198] Abnahme der Bandenbreite mit sinkender Temperatur, keine signifikanten Unterschiede des Kurvenverlaufs zu erkennen. Die Temperaturstabilität der CD-Spektren verdeutlicht auch hier die Starrheit der Sekundärstruktur.

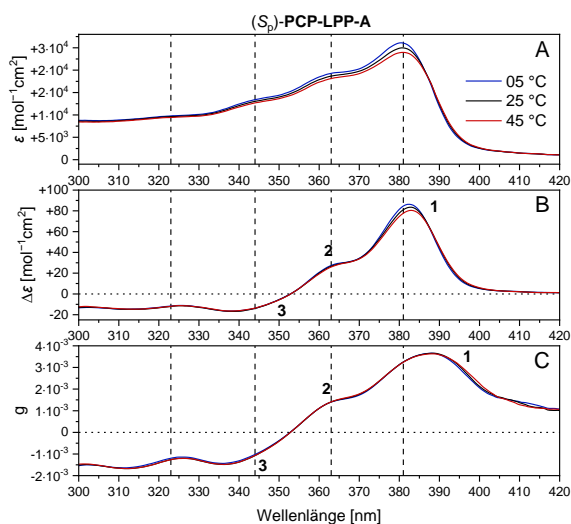


Abbildung 80: Absorption (A), Circular dichroismus (B) und Dissymmetriefaktoren (C) von (S_p)-PCP-LPP-A in THF bei verschiedenen Temperaturen.

Die maximalen $|g_{\text{abs}}|$ -Werte des Paracyclophan-basierten **PCP-LPPs** von $3,6 \cdot 10^{-3}$ sind vergleichbar mit denen der durch Zheng *et al.*^[116] und Ikai *et al.*^[41] synthetisierten, gewinkelten Polyacene ($2,7 \cdot 10^{-3}$ und $4,1 \cdot 10^{-3}$), jedoch geringer als die spiroverbrückten **SBF-LPP** ($6,3 \cdot 10^{-3}$, Kapitel 2.6) und Triptycen-basierten Pendants **TP-LPP** ($2,0 \cdot 10^{-2}$, Kapitel 3.6). Dieses Verhalten zeigt sich auch in den jeweiligen Modellverbindungen.

Wie in den Kapiteln 2.6 und 3.6 bereits festgestellt wurde, führt eine „Verleiterung“ der Phenyleinheiten durch starrere Methylen- statt flexiblere Ethylenbrücken, wie es in den gewinkelten Polyacenen der Fall ist, zu einer Erhöhung der Dissymmetriefaktoren. Hierbei ist der wesentliche Faktor offensichtlich die erhöhte Starrheit der Systeme, weshalb die Verwendung des flexibleren Paracyclophan-Gerüsts wiederum zu einer Erniedrigung der Dissymmetriefaktoren führt.

4.7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnten, analog zu Kapitel 2 und 3, erfolgreich [2.2]Paracyclophan-basierte, helikale Leiterpolymere aus Indenofluoren-Chromophoren (Abbildung 81, **PCP-LPP**) synthetisiert und charakterisiert werden, ebenso wie eine strukturanaloge Modellverbindung (Abbildung 81, **PCP-LOP**). Beide Verbindungen wurden in jeweils zwei relativen Konfigurationen in hohen Enantiomerenreinheiten von ≥ 99 %ee, bezogen auf die planare Chiralität des Paracyclophans, dargestellt, wobei die absolute Konfiguration der Methylenbrücken nicht genau bekannt ist.

Die Synthese des chiralen Monomers 4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (Abbildung 81, **113**) erfolgte in einer einstufigen Bromierungsreaktion und die Polymerbildung wurde entsprechend der bereits in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Weise durchgeführt. Wie in diesen Kapiteln beschrieben, konnte auch hier die Racematspaltung des racemischen Monomers sowie der Modellverbindungen durch neu entwickelte, chirale chromatographische Methoden realisiert werden. Allerdings wurde im Fall des Monomers auf eine externe Trennung an der RWTH Aachen zurückgegriffen.

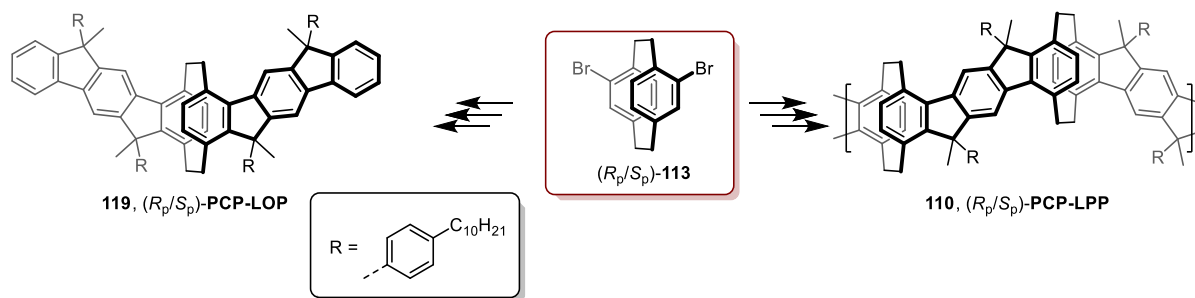


Abbildung 81: Auswahl der in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen.

Zusätzlich wurde für eine einfache Modellverbindung die Isomerenbildung der Leiterverbindungen an ihren Methylenbrücken näher untersucht, indem verschiedene Stereoisomere chromatographisch isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Hierbei konnte eine bevorzugte (4:1), periphere Ausrichtung („exo“) der Arylsubstituenten nachgewiesen werden, wodurch die Annahme einer stereodirigierten Ausrichtung der Seitengruppen in den korrespondierenden Helices bestätigt wird.

Des Weiteren wurden sowohl die optischen als auch die chiroptischen Eigenschaften der Leiterverbindungen untersucht. Hierbei zeigen die optischen Spektren größtenteils charakteristische Eigenschaften starrer Systeme, darunter ausgeprägte vibronische Banden bei Raumtemperatur sowie eine Spiegelsymmetrie zwischen Absorption- und Emissionsspektren. Allerdings zeigt sich im Fall von **PCP-LOP** aufgrund der räumlichen Nähe der cofacialen Chromophore eine Excimerbildung, was in einer strukturlosen und breiten Photolumineszenzbande resultiert. Alle Verbindungen zeigen zudem geringe bis mittlere Photolumineszenzquantenausbeuten von $\geq 15\%$ in Lösung. Ferner zeigt sich wegen der vorhandenen Homokonjugation der Paracyclophan-Einheiten eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Maximums in den Photolumineszenz-Anregungsspektren mit steigender Kettenlänge.

Darüber hinaus wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse die Absolutkonfiguration des Monomers **113** bestimmt und hieraus die Konfiguration der resultierenden Polymere **PCP-LPP** ermittelt. Anhand eines Vergleichs der optischen Rotation sowie der CD-Spektren von **PCP-LPP** konnte hieraus die Absolutkonfiguration von **PCP-LOP** hergeleitet werden. Ähnlich wie bei den Spirobifluoren- (Kapitel 2) und Triptycen-basierten Systemen (Kapitel 3) zeigen sich in den CD-Spektren starke, bisignate Cottoneffekte mit maximalen $|g_{\text{abs}}|$ -Werten von $3,6 \cdot 10^{-3}$, welche jedoch weitgehend unabhängig von der Kettenlänge sind.

Gegenüber den starreren Spirobifluoren- und Triptycen-basierten Pendants führt die höhere Flexibilität des Paracyclophan-Gerüsts zu einer Erniedrigung der Dissymmetriefaktoren, welche mit den Werten literaturbekannter Polyacene vergleichbar sind.^[41,116]

In zukünftigen Arbeiten könnte analog zu Kapitel 2 der grundlegende Einfluss des Lösungsmittels auf die CD-Spektren näher untersucht werden, ebenso wie die Komplexbildung mit chiralen Analytmolekülen und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Polymere. Weiterhin wird auch für diese Systemen mit ihrem gewinkeltem Aufbau eine intrinsische Mikroporosität vermutet, weshalb Gassorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche als weitere Untersuchungen in Betracht gezogen werden sollten.

Aufgrund der besonderen dreidimensionalen Struktur und des hieraus resultierenden Einflusses der Ausrichtung der Seitengruppen auf die NMR-Spektren könnte das [2.2]Paracyclophan-Gerüst als Modellsystem für weitere Studien zur Charakterisierung der Konfiguration der Substituenten an den Methylenbrücken dienen. Hierbei wäre beispielsweise die Verifizierung der anhand des (*S_p*)-Isomers erhaltenen Erkenntnisse durch das korrespondierende (*R_p*)-Isomer von Interesse, sowie die Identifikation der verbleibenden, weiteren Stereoisomere, die mit geringer Häufigkeit gebildet werden.

Wie im Vergleich der Kapitel 2 und 3 gezeigt wurde, werden die chiroptischen Eigenschaften stark durch die Molekülgeometrie beeinflusst, weshalb die Verwendung des pseudo-*ortho* substituierten [2.2]Paracyclophan-Pendants (Abbildung 82) von weiterem Interesse wäre. Dieses besitzt einen Diederwinkel von näherungsweise 60° zwischen den beiden Substituenten und sollte eine zu **PCP-LPP** deutlich verschiedene helikale Geometrie im Leiterpolymer zeigen.

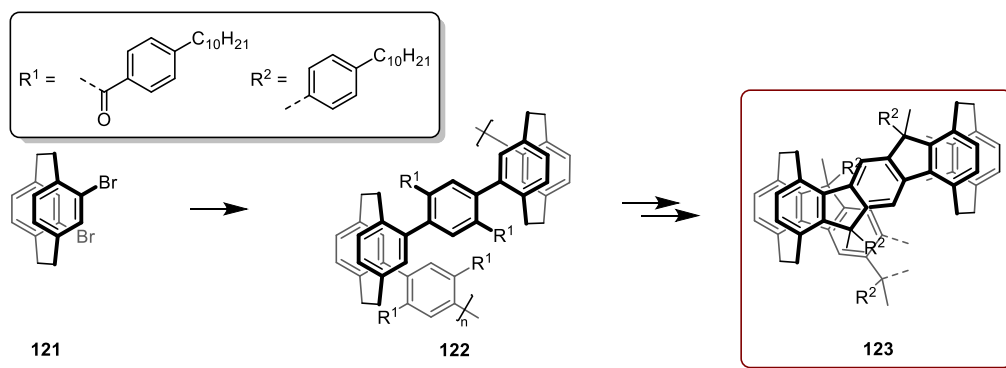


Abbildung 82: Synthesestrategie helikaler Leiterpolymere auf Basis pseudo-*ortho*-substituierter [2.2]Paracyclophane.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Bedingungen

5.1.1. Chemikalien und Lösungsmittel

Alle für die Synthesen verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Firmen abcr GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG, CHEMPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Fisher Scientific GmbH, Merck KGaA, TCI Deutschland GmbH und VWR International GmbH kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für optische Messungen wurde THF in unstabilisierter Form verwendet.

5.1.2. Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden ALUGRAM® SIL G/UV254 Kieselgelplatten der Firma Macherey-Nagel verwendet (Schichtdicke 0,2 mm). Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht bei 254 und 366 nm.

5.1.3. Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Flash-Chromatographie-System Reveleris® X2 mit den vorgefertigten Kartuschen FlashPure ID (Partikelgröße: 35–45 µm, Porengröße: 53–80 Å) der Firma Büchi Labortechnik GmbH verwendet. Die Detektion erfolgte simultan mittels UV-Detektor bei variablen Wellenlängen und ELSD-Detektor.

5.1.4. Inertbedingungen

Luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre und im letzteren Fall mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

5.1.5. Trocknung

Alle Produkte wurden nach erfolgter Aufreinigung mehrere Tage unter Hochvakuum getrocknet.

5.1.6. Allgemeine Synthesevorschriften

Häufige Synthesen sind in allgemeiner Form angegeben, hierbei bezieht sich die angegebene Stoffmengenkonzentration auf das limitierende Reagenz beziehungsweise die Wiederholungseinheit der Polymere.

5.1.7. Nomenklatur

Die Benennung der Verbindungen erfolgte systematisch, jedoch zur besseren Übersichtlichkeit teilweise abweichend der IUPAC-Empfehlungen. Komplexere Verbindungen sind anhand der Kurzformen ihrer Subsysteme benannt.

5.1.8. Stereoisomerie

Enantiomerenreine Verbindungen sind entweder in ihrer absoluten Konfiguration durch entsprechende Keilstriche oder in ihrer relativen Konfiguration durch gerade verlaufende Bindungen angegeben. Im Fall der [2.2]Paracyclophane wird die relative Konfiguration aus Gründen der Übersichtlichkeit durch die (R_p)-Konfiguration symbolisiert. Analysedaten ohne Einfluss der Chiralität der Komponenten sind aufgrund ihrer Gleichwertigkeit jeweils für beide Enantiomere und das Racemat zusammen angegeben.

5.2. Geräte und Parameter

5.2.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Für analytische HPLC-Messungen wurde ein Jasco 2000plus HPLC-System mit zwei PU-2080 Pumpen sowie einem UV-2075 UV-Detektor verwendet. Es wurde eine CHIRALPAK IA Säule (4,6·250 mm, Partikelgröße: 5 μ m) mit einer CHIRALPAK IA Vorsäule (4,6·50 mm, Partikelgröße: 5 μ m) verwendet.

Für präparative HPLC-Trennungen wurde entweder ein Shimadzu Nexera Prep System mit zwei LC-20AR Pumpen und einem SPD-40V UV-Detektor oder ein Jasco 2000plus HPLC-System mit zwei PU-2087 Pumpen sowie einem UV-2075 UV-Detektor verwendet. In beiden Fällen wurde jeweils eine CHIRALPAK IA Säule (20·250 mm, Partikelgröße: 5 μ m) mit einer CHIRALPAK IA Vorsäule (20·50 mm, Partikelgröße: 5 μ m) verwendet.

5.2.2. Superkritische Flüssigkeitschromatographie (SFC)

Für SFC-Messungen wurde ein Thar/Waters-System mit zwei SD-AMDS-2 Pumpen sowie einem DAAD-2998 UV-Detektor und für präparative Trennungen ein Prep-80-System von Thar/Waters verwendet. Es wurden jeweils die den HPLC-Trennungen entsprechenden Säulen verwendet. Die Durchführung erfolgte an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) durch Cornelia Vermeeren.

5.2.3. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für GPC-Analysen wurde ein Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus zwei PSS SDV Linear S (8·300 mm, Partikelgröße: 5 µm) und einer PSS SDV Vorsäule (8·50 mm, Partikelgröße: 5 µm) bei Raumtemperatur in THF als Eluenten und BHT als internen Standard verwendet. Die verwendete Flussrate betrug 1,0 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol kalibriert.

Für präparative Trennungen der Polymere wurde ein Shimadzu LC System mit einer LC-20AD Pumpe sowie einem SPD-20AV UV-Detektor verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus drei PSS Linear S SDV Säulen oder drei PSS SDV 100 Å Säulen (5 µm Partikelgröße, 20·300 mm) und jeweils einer PSS SDV Vorsäule (20·50 mm, Partikelgröße: 5 µm) bei 25 °C in THF als Eluenten bei einer Flussrate von 6,0 ml/min eingesetzt.

Für HT-GPC-Analysen wurde ein Agilent SECurity GPC-System mit einem Verdampfungslichtstredetektor (ELS1300) bei der PSS Polymer Standards Service GmbH in Mainz verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus einer PSS SDV Mikro 10³ Å (4,6·250 mm, Partikelgröße: 10 µm), einer PSS SDV Mikro 10⁵ Å (4,6·250 mm, Partikelgröße: 10 µm), einer PSS SDV Mikro 10⁶ Å (4,6·250 mm, Partikelgröße: 10 µm) und einer PSS SDV Mikro Vorsäule (4,6·30 mm, Partikelgröße: 10 µm) bei 160 °C in Trichlorbenzol als Eluenten eingesetzt. Die verwendete Flussrate betrug 1,0 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol kalibriert.

5.2.4. Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4700 Spektrometer der Firma JASCO mit ATR PRO470-H Einheit in reiner Substanz aufgenommen. Die relativen Intensitäten der Banden sind durch die Deskriptoren s (stark, strong), m (mittel, medium), w (schwach, weak) und br (breit, broad) angegeben.

5.2.5. Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren (FD = Felddesorption) wurden an einem JEOL AccuTOF-GCX Massenspektrometer gemessen. Die MALDI-Massenspektren (MALDI = matrix-assisted laser desorption/ ionization) wurden an einem Bruker-Reflex-TOF am Max-Planck-Institut für Polymer-forschung in Mainz aufgenommen.

ESI- und APCI-Massenspektren (ESI = Elektronensprayionisation, APCI = Atmospheric Pressure Chemical Ionization) wurden an einem Bruker microTOF aufgenommen.

5.2.6. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden bei 300 K entweder mit einem Avance III 600 oder einem Avance 400 NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Spektren wurden auf das jeweilige Lösungsmittel referenziert, wobei die Daten von Fulmer *et al.*^[281] und im Fall von Tetrachlorethan von O'Neil *et al.*^[282] verwendet wurden. Die Multiplizität der Protonensignale wird durch die Deskriptoren s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), quint (Quintett), m (Multiplett), dd (Dublett von Dubletts), dt (Dublett von Triplets), td (Triplett von Dubletts), tt (Triplett von Triplets) angegeben.

5.2.7. Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektren (PL) und Photolumineszenz-Anregungsspektren (PA) wurden an einem FluroMax-4 Spektrofluorometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messungen erfolgten in THF bei einer optischen Dichte $< 0,1$. Es sind jeweils die lokalen Maxima angegeben, wobei das absolute Maximum in kursiver Schrift angegeben ist. Zur Bestimmung der Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) wurde das Spektrometer mit einer Ulbricht-Kugel (Quanta- ϕ) ausgestattet und eine optische Dichte $< 0,05$ eingestellt. Die Messungen erfolgten in Cyclohexan bei Raumtemperatur und wurden auf 1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol (POPOP) referenziert.

5.2.8. UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem JASCO V-670 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten in THF bei Raumtemperatur und einer optischen Dichte $< 1,0$. Es sind jeweils die lokalen Maxima angegeben, wobei das absolute Maximum (sofern erkennbar) in kursiver Schrift angegeben ist.

5.2.9. CD-Spektroskopie

Der Circular dichroismus (CD-Spektren) wurde an einem Jasco J-810 Spektropolarimeter mit PTC-423S Peltier-Element und 150 W Xenon-Lampe bei 25 °C in THF gemessen. Das Spektrometer wurde auf (1S)-(+)-10-Camphersulfonat kalibriert. Angegeben sind jeweils die Wellenlänge mit der dazugehörigen CD-Intensität ($\Delta\epsilon$) in $[\text{mol}^{-1} \text{cm}^2]$.

5.2.10. CPL-Spektroskopie

CPL-Messungen wurden durch Dr. Stefan C. J. Meskers (Technische Universität Eindhoven, Niederlande) an einem selbstgebauten Spektrometer mit photoelastischer Modulation bei 50 kHz, paralleler Mehrkanaldetektion und Einzelphotonenzählung durchgeführt. Als Anregungsquelle wurde eine Hg-Lampe mit einer Wellenlänge von 313 nm eingesetzt. Die Anregungs- und Emissionsstrahlengänge waren orthogonal angeordnet und in der horizontalen Ebene polarisiert, welche durch beide Strahlengänge aufgespannt wurde, um lineare Polarisation der Emission durch Photo Selektion bei der Anregung zu unterdrücken.

5.2.11. Polarimetrie

Zur Bestimmung der Drehwinkel wurde ein P8000-T Polarimeter der Firma A. Krüss Optronics GmbH verwendet. Die Konzentration (c) des Analyten ist jeweils als Massenkonzentration in g/100 ml angegeben.

5.2.12. Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstrukturen von **113** wurden an einem Bruker AXS Enraf-Nonius Diffraktometer mit FR591 Mo-Drehanode (0,2·2 mm²) am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim bestimmt. Im Fall von **49** wurde das „P11 Beamline PETRA III“ Diffraktometer mit Pilatus 6M Detektor am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg verwendet.

5.3. Allgemeine Synthesevorschriften

5.3.1. Allgemeine Vorgehensweise zur Racematspaltung

Die Racemate wurden mittels chiraler HPLC unter den angegebenen Konditionen gespalten, wobei die Auftrennung in mehreren Durchläufen erfolgte und die zugehörigen Fraktionen jeweils vereint wurden. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die isolierten Enantiomere unter den genannten Bedingungen umkristallisiert.

5.3.2. Allgemeine Vorschrift zur Miyaura-Borylierung

Das jeweilige bromierte Edukt (1,0 Äq.), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (1,5 Äq. je Funktionalität) und Kaliumacetat (2,2 Äq. je Funktionalität) wurden vorgelegt und bei 100 °C ausgeheizt.

Anschließend wurde [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]dichlorpalladium(II) (2,5 mol% je Funktionalität) hinzugegeben und das Gemisch unter Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan gelöst (140 mmol/l). Die Reaktionsmischung wurde einen Tag bei 90 °C unter Lichtausschluss gerührt und die Reaktion anschließend durch Wasserzugabe beendet. Es wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt, das erhaltene Öl unter den jeweils angegebenen Bedingungen verfestigt.

5.3.3. Allgemeine Vorschrift zur Hydrierung

Das jeweilige nitrierte Edukt (1,0 Äq.) wurde zusammen mit Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd; 0,3 Äq.) in einem Autoklav unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurden Ethylacetat (70 ml) sowie Ethanol (7 ml) hinzugegeben und die Suspension 2–4 Tage unter einer Wasserstoffatmosphäre von 2,3 bar gerührt.

Hierbei wurde regelmäßig Wasserstoff nachgefüllt, bis eine Druckkonstanz und somit vollständiger Umsatz erreicht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrates unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Trocknung wurde als Produkt ein Feststoff in schaumiger Form erhalten.

5.3.4. Allgemeine Synthese der Oligoketone

Unter Argonatmosphäre wurden das jeweilige Monomer (1,0 Äq.; 37–47 mmol/l) mit **54** oder **47** (2,2 Äq.), Kaliumcarbonat (5,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (5 mol%) in entgastem Lösungsmittel (THF/Wasser = 4/1) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 1–4 Tage bei 75 °C in einem verschlossenen Mikrowellengefäß unter Lichtausschluss gerührt und anschließend mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde unter den jeweils angegebenen Bedingungen aufgereinigt.

5.3.5. Allgemeine Vorschrift der reduktiven Methylierung

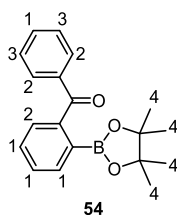
Unter Argonatmosphäre wurden das jeweilige Keton (1,0 Äq.; 5–7 mmol/l) in Toluol gelöst und bei 0 °C mit Methyllithium (10 Äq. je Keton-Funktionalität) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden (Oligomere) beziehungsweise über Nacht (Polymere) bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt und die Reaktion anschließend durch tropfenweise Zugabe von Ethanol bei 0 °C beendet. Die Lösung wurde mit Dichlormethan verdünnt und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Im Fall der Modellverbindungen wurde anschließend mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In jedem Fall wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt unter den jeweils angegebenen Bedingungen aufgereinigt.

5.3.6. Allgemeine Vorschrift der Friedel-Crafts Zyklisierung

Unter Argonatmosphäre wurden der jeweilige Alkohol (1,0 Äq.; 1 mmol/l) in Dichlormethan gelöst und mit Bortrifluoriddiethyletherat (15 Äq. je Hydroxy-Funktionalität) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Ethanol beendet. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen. Im Fall der Modellverbindungen wurde anschließend mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In jedem Fall wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt unter den jeweils angegebenen Bedingungen aufgereinigt.

5.4. Synthese der Benzoylbenzole

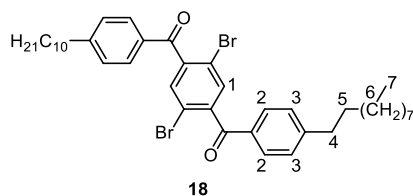
5.4.1. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzophenon (54)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.2 wurde 2-Brombenzophenon (3,0 g; 11 mmol; 1,0 Äq.) zu **54** umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (CH/EA = 100/00 → 97/3) wurde als Produkt ein gelber, harziger Feststoff erhalten, welcher sich nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur verfestigte und zu einem farblosen Pulver zerkleinert wurde (2,47 g; 8 mmol; 72 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,80–7,73 (m, 3H, H-2); 7,57–7,47 (m, 4H, H-1); 7,46–7,40 (m, 2H, H-3); 1,18 (s, 12H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 198,3; 143,9; 138,3; 134,0; 132,5; 130,4; 130,2; 129,8; 129,0; 128,3; 84,1; 24,7. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 331,1481; berechnet für C₁₉H₂₁BNaO₃: 331,1479.

5.4.2. 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (18)



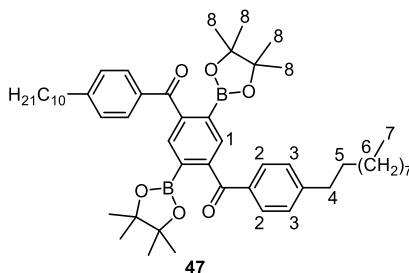
Unter Argonatmosphäre wurden 10,0 g (31 mmol; 1,0 Äq.) 2,5-Dibromterephthalsäure mit Toluol (24,0 ml) und wenigen Tropfen DMF versetzt. Bei 0 °C wurden Thionylchlorid (11,0 ml; 154 mmol; 5,0 Äq.) hinzugegeben und die Suspension über Nacht unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden Toluol und verbleibendes Thionylchlorid unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand wurde mit Dichlormethan (150 ml) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 16,72 g (124 mmol; 4,0 Äq.) Aluminiumchlorid hinzugegeben und die Suspension 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Dann wurden *n*-Decylbenzol (24,1 ml; 93 mmol; 3,0 Äq.), gelöst in Dichlormethan (50 ml), hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ein Gemisch aus Eis und wässriger 2M Salzsäure gegossen.

Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und ein farbloser Feststoff (17,03 g; 24 mmol; 76 %) als Produkt erhalten.

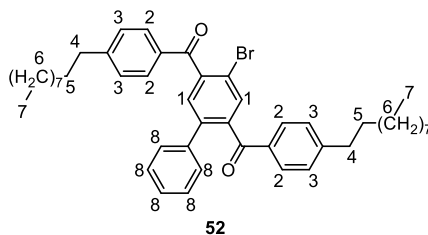
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,79–7,72 (m, 4H, H-2); 7,58 (s, 2H, H-1); 7,34–7,29 (m, 4H, H-3); 2,73–2,64 (m, 4H, H-4); 1,72–1,60 (m, 4H, H-5); 1,42–1,19 (m, 28H, H-6); 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 193,4; 150,7; 143,5; 133,1; 133,0; 130,6; 129,1; 118,6; 36,3; 32,0; 31,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,4; 22,8; 14,2. **HRMS** (FD): *m/z* [M]⁺ gefunden: 722,2313; berechnet für C₄₀H₅₂O₂Br₂: 722,2334.

5.4.3. 1,4-Di(4-decylbenzoyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (47)



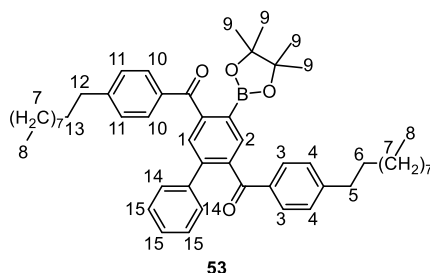
Entsprechend der Vorschrift 5.3.2 wurde **18** (4,0 g; 6 mmol; 1,0 Äq.) zu **47** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (CH/EA = 100/00 → 90/10) wurde als Produkt ein gelber, harziger Feststoff erhalten, welcher aus Methanol zu einem farblosen Feststoff umkristallisiert wurde (2,38 g; 3 mmol; 52 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,88 (s, 2H, H-1); 7,71 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, H-2); 7,24 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H-3); 2,66 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-4); 1,66–1,58 (m, 4H, H-5); 1,36–1,22 (m, 28H, H-6); 1,09 (s, 24H, H-8); 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 197,9; 148,7; 145,7; 135,8; 133,4; 130,5; 128,5; 84,4; 36,2; 32,0; 31,4; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 24,7; 24,6; 22,8; 14,2. **HRMS** (FD): *m/z* [M]⁺ gefunden: 818,5763; berechnet für C₅₂H₇₆B₂O₆: 818,5822.

5.4.4. 5-Brom-1,4-di(4-decylbenzoyl)-2-(phenyl)benzol (52)


Unter Argonatmosphäre wurden **18** (12,0 g; 17 mmol; 1,0 Äq.), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan (3,45 g; 17 mmol; 1,0 Äq.), Kaliumcarbonat (4,62 g; 33 mmol; 2,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (958 mg; 828 μ mol; 5 mol%) in THF (280 ml) und entgastem Wasser (70 ml) gelöst und 16 Stunden bei 75 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung (1. CH/DCM = 90/10 \rightarrow 60/40; 2. CH/DCM = 100/00 \rightarrow 60/40) wurde als Produkt ein gelber, harziger Feststoff erhalten, welcher durch Überschütten mit Acetonitril verfestigt wurde. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen, um einen farblosen Feststoff (4,61 g; 6 mmol; 39 %) als Produkt zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,81 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H-2); 7,77 (s, 1H, H-1); 7,61 (d, J = 8,0 Hz, 2H, H-2); 7,45 (s, 1H, H-1); 7,33 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H-3); 7,28–7,19 (m, 5H, H-8); 7,16 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H-3); 2,70 (t, J = 7,8 Hz, 2H, H-4); 2,61 (t, J = 7,7 Hz, 2H, H-4); 1,65 (quint, J = 7,4 Hz, 2H, H-5); 1,58 (quint, J = 7,4 Hz, 2H, H-5); 1,39–1,21 (m, 28H, H-6); 0,91–0,87 (m, 6H, H-7). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 195,9; 194,7; 150,3; 149,5; 142,2; 141,3; 140,0; 138,0; 133,8; 133,1; 132,8; 130,3; 130,2; 130,0; 128,8; 128,6; 128,4; 128,4; 127,9; 118,1; 36,0; 35,8; 31,8; 31,8; 30,9; 30,7; 29,5; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,3; 29,2; 29,0; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): m/z [M]⁺ gefunden: 720,3453; berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{O}_2\text{Br}$: 720,3542. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3317 (w), 3042 (m), 2954 (m), 2918 (s), 2849 (s), 1665 (s), 1604 (s), 1573 (m).

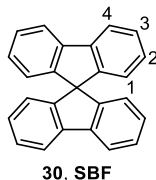
5.4.5. 1,4-Di(4-decylbenzoyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-(phenyl)benzol (53)

Entsprechend der Vorschrift 5.3.2 wurde **52** (500 mg; 693 μmol ; 1,0 Äq.) zu **53** umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (CH/EA = 100/00 \rightarrow 95/5) wurde als Produkt ein gelber, harziger Feststoff erhalten, welcher sich nach einiger Zeit zu einem gelben Feststoff verfestigte (387 mg; 503 μmol ; 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,86 (s, 1H, H-2); 7,75 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H-10); 7,63 (s, 1H, H-1); 7,56 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, H-3); 7,30–7,29 (m, 2H, H-11); 7,28 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H; H-14); 7,25–7,16 (m, 3H, H-15); 7,11 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, H-4); 2,67 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-12); 2,58 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, H-5); 1,65–1,59 (m, 2H, H-13); 1,59–1,53 (m, 2H, H-6); 1,39–1,20 (m, 28H, H-7); 1,09 (s, 12H, H-9); 0,92–0,87 (m, 6H, H-8). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 198,0; 197,4; 149,0; 148,9; 146,2; 142,4; 140,0; 139,0; 135,3; 134,3; 133,9; 130,1; 129,9; 129,4; 128,8; 128,4; 128,3; 128,2; 127,7; 84,2; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 35,9; 35,8; 31,8; 31,1; 30,7; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 29,2; 29,1; 29,0; 24,3; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): m/z [M] $^+$ gefunden: 768,5161; berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{69}\text{BO}_4$: 768,5283. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3308 (w), 3059 (w), 3029 (w), 2956 (m), 2922 (s), 2851 (s), 1656 (s), 1603 (s), 1568 (m), 1536 (m), 1504 (m).

5.5. Synthese der Spirobifluoren-Monomere und -Modellverbindungen

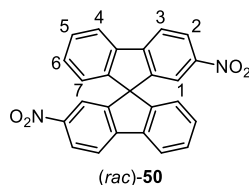
5.5.1. 9,9'-Spirobifluoren (30)



Unter Argonatmosphäre wurde Magnesium (3,69 g; 152 mmol; 1,4 Äq.) mit Iod aktiviert und langsam in THF (35 ml) gelöstes 2-Brom-1,1'-biphenyl (20,0 ml; 114 mmol; 1,0 Äq.) hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nachfolgend wurde in THF (88 ml) gelöstes Fluoren-9-on (19,70 g; 108 mmol; 1,0 Äq.) langsam bei Raumtemperatur zugetropft und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zwei Stunden in kalter, gesättigter Ammoniumchloridlösung gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde so lange in heißer, konzentrierter Essigsäure (130 ml) zusammen mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure gerührt, bis sich die Suspension verfestigte. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert, um einen farblosen Feststoff als Produkt (26,31 g; 83 mmol; 77 %) zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,86 (dt, *J* = 7,7; 1,0 Hz, 4H, H-4); 7,38 (td, *J* = 7,5; 1,1 Hz, 4H, H-3); 7,12 (td, *J* = 7,5; 1,2 Hz, 4H, H-2); 6,75 (dt, *J* = 7,6; 1,0 Hz, 4H, H-1).
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 148,9; 141,9; 128,0; 127,8; 124,2; 120,1; 66,1.
HRMS (APCI): *m/z* [M]⁺ gefunden: 316,1246; berechnet für C₂₅H₁₆: 316,1247.

5.5.2. (*rac*)-2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren (50)

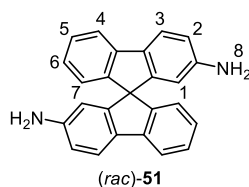


30 (3,0 g; 9 mmol; 1,0 Äq.) wurde in Essigsäure (105 ml) gelöst und bei 120 °C innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus Essigsäure (30 ml) und konzentrierter Salpetersäure (30 ml) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 5,5 Stunden bei 120 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf Eiswasser gegossen.

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 → 90/10) gereinigt. Als Produkt wurde ein blassgelber Feststoff (2,80 g; 7 mmol; 73 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8,34 (dd, *J* = 8,5; 2,1 Hz, 2H, H-2); 8,01 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H-3); 7,98 (dt, *J* = 7,8; 0,9 Hz, 2H, H-4); 7,56 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H, H-1); 7,50 (td, *J* = 7,5; 1,0 Hz, 2H, H-5); 7,27 (dd, *J* = 7,5; 1,1 Hz, 2H, H-6); 6,79 (dt, *J* = 7,7; 0,9 Hz, 2H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 148,5; 148,4; 148,3; 147,8; 139,6; 130,5; 129,2; 124,8; 124,4; 122,0; 120,8; 119,7; 65,8. **HRMS** (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ gefunden: 429,0836; berechnet für C₂₅H₁₄N₂NaO₄: 429,0846.

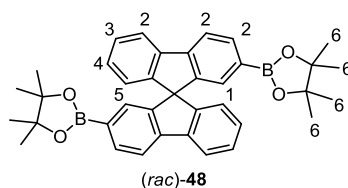
5.5.3. (*rac*)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-diamin (**51**)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.3 wurde (*rac*)-**50** (11,82 g; 29 mmol; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-**51** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (CH/EA = 100/00 → 60/40) wurde als Produkt ein braungelber Schaum (7,10 g; 20 mmol; 70 %) erhalten. Das Produkt enthielt leichte Verunreinigungen, welche in der nachfolgenden Racemat-spaltung entfernt wurden. Für analytische Zwecke wurde ein kleiner Teil des Racemates aus Cyclohexan/Ethylacetat umkristallisiert.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 7,68 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-4); 7,58 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,25 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-5); 6,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-6); 6,55 (dd, *J* = 8,2; 2,1 Hz, 2H, H-2); 6,51 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-7); 5,87 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, H-1); 5,11 (s, 4H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 150,9; 149,1; 148,0; 142,4; 129,0; 127,3; 125,1; 123,2; 120,8; 118,2; 113,3; 108,6; 64,9. **HRMS** (ESI): *m/z* [M+H]⁺ gefunden: 347,1544; berechnet für C₂₅H₁₉N₂: 347,1543. **HPLC** (CHIRALPAK IA in (Heptan + 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* (*R*) = 23,2 min; *t_R* (*S*) = 28,4 min; racemisch, *R_S* = 5,1.

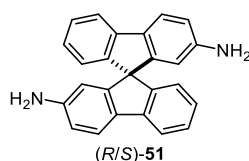
5.5.4. (*rac*)-2,2'-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (48)



Unter Argonatmosphäre wurden (*rac*)-**51** (200 mg; 577 μ mol; 1,0 Äq.) und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (386 mg; 1 mmol; 2,5 Äq.) in Acetonitril (2,6 ml) gelöst. Anschließend wurde *tert*-Butylnitrit (230 μ l; 2 mmol; 3,0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung 4,5 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Ethylacetat gelöst und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (CH/EA = 100/00 \rightarrow 95/5) wurde als Produkt ein farbloser Feststoff (67 mg; 118 μ mol; 20 %) erhalten.

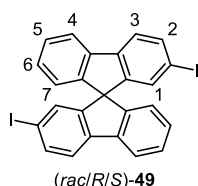
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,89–7,84 (m, 6H, H-2); 7,35 (td, J = 7,6; 0,8 Hz, 2H, H-3); 7,18 (s, 2H, H-1); 7,10 (td, J = 7,5; 0,8 Hz, 2H, H-4); 6,67 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H-5); 1,26 (s, 24H, H-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 149,7; 147,7; 145,2; 141,6; 134,9; 130,6; 128,4; 127,7; 124,2; 120,5; 119,5; 83,8; 66,1; 25,0. **HRMS** (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ gefunden: 569,3050; berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{O}_4$: 569,3029.

5.5.5. (*R/S*)-9,9'-Spirobifluoren-2,2'-diamin (51)



Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan (+ 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 10,0 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm; Injektionsmenge: 4 mg) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als beige Feststoffe zu erhalten.

(R): HPLC (CHIRALPAK IA in (Heptan + 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): t_R = 23,2 min; 99,4 %ee. **(S):** HPLC (CHIRALPAK IA in (Heptan + 0,2 % DEA)/Chloroform = 64/36; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): t_R = 28,4 min; 99,6 %ee.

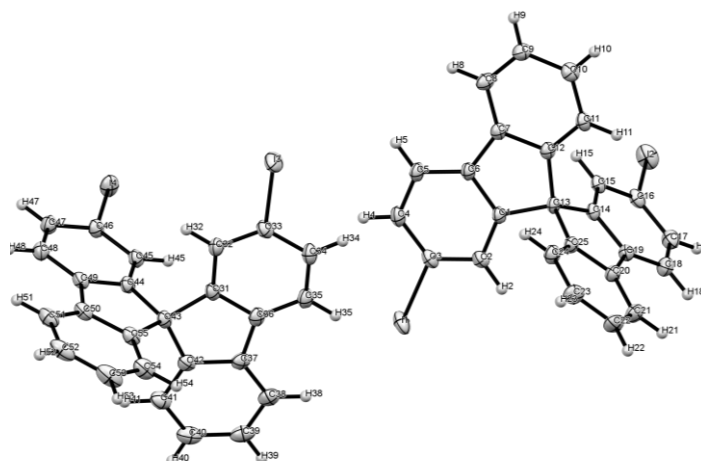
5.5.6. (*rac/R/S*)-2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren (49)


51 (230 mg; 664 μmol ; 1,0 Äq.) wurde mit Wasser (6,0 ml) und konzentrierter Salzsäure (3,0 ml) vorgelegt und mit einem Eis-Kochsalzbad gekühlt. Unter Rühren wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten langsam Natriumnitrit (111 mg; 2 mmol; 2,4 Äq.), gelöst in Wasser (3,0 ml), zugetropft und die Reaktionslösung weitere 20 Minuten gerührt. Nachfolgend wurde Kaliumiodid (445 mg; 3 mmol; 4,0 Äq.), gelöst in Wasser (3 ml), innerhalb von 30 Minuten unter starker Gasentwicklung zugetropft. Die Reaktion wurde erst auf Raumtemperatur erwärmt, drei Stunden bei 80 °C gerührt und dann durch Zugabe von Natriumthiosulfat abgebrochen. Es wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH) gereinigt und aus Acetonitril/Dichlormethan umkristallisiert. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff (214 mg; 376 μmol ; 56 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7,81 (dt, $J = 7,7$; 0,9 Hz, 2H, H-4); 7,71 (dd, $J = 8,1$; 1,6 Hz, 2H, H-2); 7,59 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-3); 7,39 (td, $J = 7,5$; 1,1 Hz, 2H, H-5); 7,15 (td, $J = 7,5$; 1,1 Hz, 2H, H-6); 7,03 (d, $J = 1,6$ Hz, 2H, H-1); 6,70 (dt, $J = 7,6$; 0,9 Hz, 2H, H-7). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 150,2; 147,7; 141,5; 140,8; 137,2; 133,2; 128,7; 128,3; 124,2; 121,9; 120,4; 93,1; 65,6. **HRMS** (APCI): m/z $[\text{M}]^+$ gefunden: 567,9188; berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{I}_2$: 567,9179. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3058 (w), 3041 (w), 3016 (w), 2922 (w), 1948 (w), 1918 (w), 1897 (w), 1876 (w), 1807 (w), 1731 (w), 1652 (w), 1591 (w), 1561 (w), 1459 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 316, 304, 282, 274, 224.

(R): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +123$ (c 0,693; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 318 (+0,39); 305 (+0,44); 296 (+0,51); 292 (+0,55); 284 (-0,01); 280 (+0,41); 272 (+0,37); 268 (+0,27); 263 (+0,10); 254 (-0,03); 243 (+0,17); 235 (-0,01); 226 (+0,68); 216 (+1,00).

(S): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -117$ (c 0,944; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 318 (-0,42); 305 (-0,43); 296 (-0,50); 292 (-0,55); 284 (+0,03); 280 (-0,40); 272 (-0,36); 268 (-0,25); 263 (-0,09); 254 (+0,01); 242 (-0,19); 235 (-0,01); 227 (-0,67); 214 (-1,00).


Tabelle 13: Kristallstrukturdaten und Messparameter von **(R)-49**.

Identifikationscode	13822
empirische Formel	C ₂₅ H ₁₄ I ₂
Farbe	farblos
molare Masse [g/mol]	568,16
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,563600
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
<i>a</i> [Å]	11,501(2)
<i>b</i> [Å]	18,490(4)
<i>c</i> [Å]	19,058(4)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	4052,8(14)
Z	8
ρ_{calc} [mg/m ³]	1,862
μ [mm ⁻¹]	1,626
F (000) [e]	2160
Kristallgröße [mm]	0,17·0,07·0,02
θ -Bereich [°]	1,217–22,630
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 25, -25 \leq l \leq 26$
gesammelte Reflexionen	72895
unabhängige Reflexionen	10747 [R _{int} = 0,0243]
Reflexionen mit $I > 2 \sigma(I)$	10641
Vollständigkeit zu $\theta = 19,765^\circ$ [%]	99,5
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	10747/0/487
Anpassungsgüte gegen F ²	1,093
finale R Indizes [$I \geq 2 \sigma(I)$]	R ₁ = 0,0191, wR ² = 0,0507
finale R Indizes [alle Daten]	R ₁ = 0,0193, wR ² = 0,0508
Absolute Strukturparameter	-0,020(5)
Max. diff. Berg/Tal [eÅ ³]	0,6/-1,12

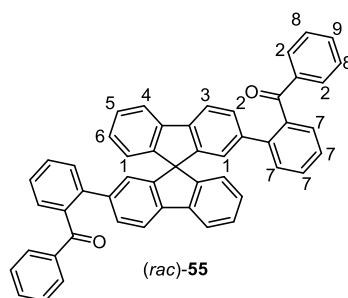
Experimenteller Teil

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **(R)**-49.

I(1)-C(3)	2,100(3)	I(2)-C(16)	2,094(3)
C(1)-C(2)	1,383(4)	C(1)-C(6)	1,403(4)
C(1)-C(13)	1,532(4)	C(2)-C(3)	1,397(4)
C(3)-C(4)	1,392(4)	C(4)-C(5)	1,396(5)
C(5)-C(6)	1,397(4)	C(6)-C(7)	1,464(4)
C(7)-C(8)	1,396(4)	C(7)-C(12)	1,400(4)
C(8)-C(9)	1,397(4)	C(9)-C(10)	1,395(5)
C(10)-C(11)	1,393(4)	C(11)-C(12)	1,383(4)
C(12)-C(13)	1,519(4)	C(13)-C(14)	1,533(4)
C(13)-C(25)	1,524(4)	C(14)-C(15)	1,384(4)
C(14)-C(19)	1,404(4)	C(15)-C(16)	1,398(4)
C(16)-C(17)	1,403(5)	C(17)-C(18)	1,389(5)
C(18)-C(19)	1,396(4)	C(19)-C(20)	1,467(4)
C(20)-C(21)	1,394(4)	C(20)-C(25)	1,406(4)
C(21)-C(22)	1,392(5)	C(22)-C(23)	1,391(5)
C(23)-C(24)	1,400(4)	C(24)-C(25)	1,377(4)
I(3)-C(33)	2,094(3)	I(4)-C(46)	2,105(3)
C(31)-C(32)	1,387(4)	C(31)-C(36)	1,405(4)
C(31)-C(43)	1,523(4)	C(32)-C(33)	1,395(4)
C(33)-C(34)	1,399(4)	C(34)-C(35)	1,394(5)
C(35)-C(36)	1,394(4)	C(36)-C(37)	1,469(4)
C(37)-C(38)	1,395(5)	C(37)-C(42)	1,407(4)
C(38)-C(39)	1,393(5)	C(39)-C(40)	1,394(6)
C(40)-C(41)	1,392(5)	C(41)-C(42)	1,388(4)
C(42)-C(43)	1,523(4)	C(43)-C(44)	1,520(4)
C(43)-C(55)	1,527(4)	C(44)-C(45)	1,390(4)
C(44)-C(49)	1,401(4)	C(45)-C(46)	1,393(4)
C(46)-C(47)	1,399(4)	C(47)-C(48)	1,388(5)
C(48)-C(49)	1,394(4)	C(49)-C(50)	1,475(4)
C(50)-C(51)	1,392(4)	C(50)-C(55)	1,400(5)
C(51)-C(52)	1,396(5)	C(52)-C(53)	1,393(6)
C(53)-C(54)	1,385(5)	C(54)-C(55)	1,384(5)
C(2)-C(1)-C(6)	121,4(3)	C(2)-C(1)-C(13)	127,8(3)
C(6)-C(1)-C(13)	110,8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	117,5(3)
C(2)-C(3)-I(1)	119,2(2)	C(4)-C(3)-I(1)	118,5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	122,2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119,6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118,9(3)	C(1)-C(6)-C(7)	108,3(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120,3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	131,4(3)
C(8)-C(7)-C(6)	130,6(3)	C(8)-C(7)-C(12)	120,5(3)
C(12)-C(7)-C(6)	108,9(3)	C(7)-C(8)-C(9)	118,4(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120,6(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120,8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118,8(3)	C(7)-C(12)-C(13)	110,9(3)
C(11)-C(12)-C(7)	120,8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	128,3(3)
C(12)-C(13)-C(1)	101,1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	115,3(2)
C(12)-C(13)-C(25)	115,6(2)	C(14)-C(13)-C(1)	110,6(2)
C(25)-C(13)-C(1)	113,5(2)	C(25)-C(13)-C(14)	101,2(2)
C(15)-C(14)-C(13)	128,3(3)	C(15)-C(14)-C(19)	121,1(3)
C(19)-C(14)-C(13)	110,6(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118,0(3)

C(15)-C(16)-I(2)	119,4(2)	C(15)-C(16)-C(17)	121,6(3)
C(17)-C(16)-I(2)	119,0(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119,7(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119,3(3)	C(14)-C(19)-C(20)	108,7(3)
C(18)-C(19)-C(14)	120,2(3)	C(18)-C(19)-C(20)	131,1(3)
C(21)-C(20)-C(19)	131,1(3)	C(21)-C(20)-C(25)	120,4(3)
C(25)-C(20)-C(19)	108,5(3)	C(22)-C(21)-C(20)	118,3(3)
C(23)-C(22)-C(21)	121,3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120,1(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119,0(3)	C(20)-C(25)-C(13)	110,9(3)
C(24)-C(25)-C(13)	128,3(3)	C(24)-C(25)-C(20)	120,8(3)
C(32)-C(31)-C(36)	121,5(3)	C(32)-C(31)-C(43)	127,8(3)
C(36)-C(31)-C(43)	110,6(3)	C(31)-C(32)-C(33)	117,5(3)
C(32)-C(33)-I(3)	119,9(2)	C(32)-C(33)-C(34)	122,2(3)
C(34)-C(33)-I(3)	117,9(2)	C(35)-C(34)-C(33)	119,4(3)
C(36)-C(35)-C(34)	119,4(3)	C(31)-C(36)-C(37)	108,7(3)
C(35)-C(36)-C(31)	119,9(3)	C(35)-C(36)-C(37)	131,4(3)
C(38)-C(37)-C(36)	131,5(3)	C(38)-C(37)-C(42)	120,2(3)
C(42)-C(37)-C(36)	108,2(3)	C(39)-C(38)-C(37)	118,6(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120,8(3)	C(41)-C(40)-C(39)	120,9(3)
C(42)-C(41)-C(40)	118,5(3)	C(37)-C(42)-C(43)	110,8(3)
C(41)-C(42)-C(37)	120,9(3)	C(41)-C(42)-C(43)	128,3(3)
C(31)-C(43)-C(55)	111,7(3)	C(42)-C(43)-C(31)	101,6(2)
C(42)-C(43)-C(55)	115,4(3)	C(44)-C(43)-C(31)	113,0(2)
C(44)-C(43)-C(42)	114,1(2)	C(44)-C(43)-C(55)	101,5(2)
C(45)-C(44)-C(43)	128,1(3)	C(45)-C(44)-C(49)	121,1(3)
C(49)-C(44)-C(43)	110,8(3)	C(44)-C(45)-C(46)	117,8(3)
C(45)-C(46)-I(4)	118,4(2)	C(45)-C(46)-C(47)	121,8(3)
C(47)-C(46)-I(4)	119,8(2)	C(48)-C(47)-C(46)	119,9(3)
C(47)-C(48)-C(49)	119,1(3)	C(44)-C(49)-C(50)	108,6(3)
C(48)-C(49)-C(44)	120,4(3)	C(48)-C(49)-C(50)	131,0(3)
C(51)-C(50)-C(49)	131,1(3)	C(51)-C(50)-C(55)	120,7(3)
C(55)-C(50)-C(49)	108,2(3)	C(50)-C(51)-C(52)	117,9(3)
C(53)-C(52)-C(51)	121,1(3)	C(54)-C(53)-C(52)	120,6(3)
C(55)-C(54)-C(53)	118,8(4)	C(50)-C(55)-C(43)	110,8(3)
C(54)-C(55)-C(43)	128,4(3)	C(54)-C(55)-C(50)	120,8(3)

5.5.7. (*rac*)-2,2'-Di(benzophenon-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (55)

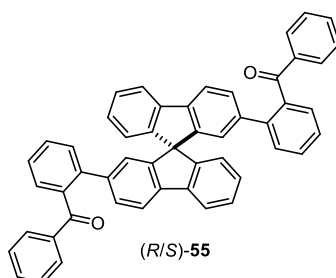


Entsprechend der Vorschrift 5.3.4 wurde (*rac*)-**49** (200 mg; 352 μ mol; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-**55** umgesetzt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 → 90/10) gereinigt und aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert, um einen farblosen Feststoff (192 mg; 283 μmol; 80 %) als Produkt zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,72 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-4); 7,62 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 7,55–7,50 (m, 2H, H-7); 7,47–7,39 (m, 6H, H-7); 7,35 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-5); 7,30–7,23 (m, 6H, H-2); 7,16 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-9); 7,10 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-6); 7,03–6,98 (m, 4H, H-8); 6,45–6,40 (m, 4H, H-1). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 198,7; 148,3; 148,0; 140,8; 140,7; 140,6; 139,4; 138,6; 136,6; 132,5; 130,3; 129,7; 129,5; 128,7; 128,6; 127,8; 127,6; 127,5; 127,1; 124,4; 123,9; 120,0; 119,8; 65,3. **HRMS** (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ gefunden: 699,2299; berechnet für C₅₁H₃₂NaO₂: 699,2295. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3025 (w), 2925 (w), 1968 (w), 1911 (w), 1823 (w), 1673 (m), 1653 (m), 1595 (m), 1578 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 320, 286, 249, 213. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* (*R*) = 8,4 min; *t_R* (*S*) = 14,0 min; racemisch, *R_S* = 10,4.

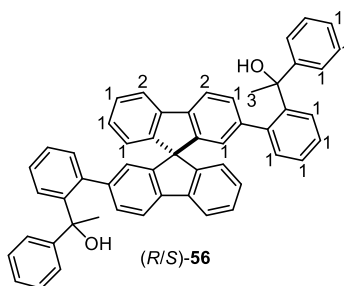
5.5.8. (*R/S*)-2,2'-Di(benzophenon-2-yl)-9,9'-spirobifluoren (55)



Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 10 ml/min; 15 °C; λ = 280 nm; Injektionsmenge: 3 mg) gespalten und die isolierten Enantiomere aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, um jeweils einen farblosen Feststoff als Produkt zu erhalten.

(*R*): HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* = 8,4 min; 99,8 %ee. **(*S*):** HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 60/40; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* = 14,0 min; 99,8 %ee.

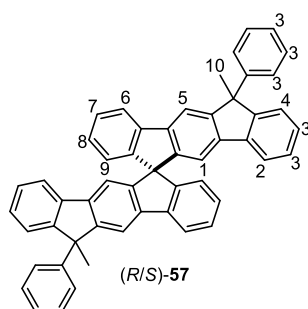
5.5.9. (R/S)-2,2'-Bis(2-(1-hydroxy-1-phenylethyl)phenyl)-9,9'-spirobifluoren (56)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **55** (45 mg; 67 μmol ; 1,0 Äq.) ohne erforderliche Aufreinigung zum farblosen Feststoff **56** (48 mg; 67 μmol ; quant.) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,84–7,55 (m, 4H, H-2); 7,54–6,09 (m, 28H, H-1); 1,73–1,54 (m, 6H, H-3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 148,5; 148,4; 147,6; 144,6; 141,9; 141,5; 141,4; 141,3; 141,1; 140,6; 140,1; 140,0; 132,3; 132,1; 129,2; 127,8; 127,8; 127,7; 127,7; 127,5; 127,0; 127,0; 126,8; 126,6; 126,3; 126,2; 124,8; 124,5; 123,9; 123,7; 120,0; 119,9; 119,1; 118,9; 77,4; 77,0; 76,8; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 65,6; 33,3; 31,8. **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden: 731,2925; berechnet für $\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{NaO}_2$: 731,2921. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3558 (w, br), 3443 (w, br), 3055 (w), 3022 (w), 2968 (w), 2924 (m), 2851 (w), 1950 (w), 1897 (w), 1716 (w), 1598 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 315, 302, 281, 211. **PL** (λ_{exc} [nm] = 303): λ_{max} [nm] = 335.

5.5.10. (R/S)-12,12'-Dimethyl-12,12'-diphenyl-6,6'-spirobi[indeno[1,2-*b*]fluoren] (57)

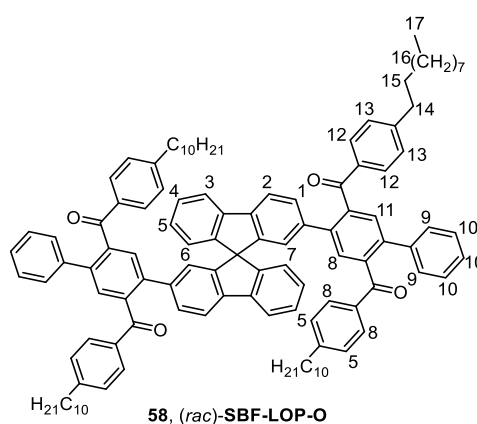


Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **56** (24 mg; 34 μmol ; 1,0 Äq.) zum farblosen Feststoff **57** (23 mg; 34 μmol ; quant.) umgesetzt und aus Hexan/Dichlormethan umkristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-6); 7,77 (s, 1H, H-5); 7,75 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, H-4); 7,53–7,46 (m, 2H, H-2); 7,42–7,35 (m, 2H, H-7); 7,35–7,17 (m, 17H, H-1/H-3/H-4/H-5); 7,16 (s, 1H, H-1); 7,16–7,07 (m, 2H, H-8); 6,80 (td, *J* = 7,3; 2,3 Hz, 2H, H-9); 2,08–1,93 (m, 6H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 153,8; 153,8; 153,7; 153,7; 149,4; 149,4; 149,2; 148,3; 148,3; 148,2; 148,1; 145,2; 145,2; 141,7; 141,6; 141,6; 141,5; 141,5; 141,4; 139,8; 139,7; 139,7; 139,6; 139,3; 139,3; 139,2; 128,3; 127,6; 127,5; 127,5; 127,4; 127,0; 126,6; 126,5; 126,3; 124,0; 123,9; 120,0; 119,9; 119,8; 115,9; 115,9; 115,7; 115,5; 115,4; 65,3; 54,3; 25,6; 25,5; 25,5; 25,4. **HRMS** (APCI): *m/z* [M+H]⁺ gefunden: 673,2891; berechnet für C₅₃H₃₇: 673,2890. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3054 (w), 3029 (w), 3008 (w), 2964 (m), 2925 (m), 2868 (w), 2853 (w), 2723 (w), 2634 (w), 1949 (w), 1900 (w), 1802 (w), 1737 (w), 1685 (w), 1598 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 344, 336, 329, 310, 298, 256, 225. **PL** (λ_{exc} [nm] = 310): λ_{max} [nm] = 348, 366, 386, 408. **PA** (λ_{em} [nm] = 365): λ_{max} [nm] = 344, 336, 328, 310, 298, 284, 256.

(R): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +149$ (*c* 0,155; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 346 (+1,00); 342 (-0,06); 338 (+0,09); 331 (+0,10); 326 (-0,07); 314 (+0,08); 305 (-0,09); 294 (-0,12); 258 (+0,19); 252 (-0,05); 245 (-0,22); 232 (-0,45); 218 (+0,13). **(S)**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -151$ (*c* 0,149; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 346 (-1,00); 342 (+0,06); 338 (-0,08); 331 (-0,10); 326 (+0,08); 314 (-0,08); 304 (+0,10); 294 (+0,13); 258 (-0,18); 252 (+0,07); 245 (+0,23); 232 (+0,43); 218 (-0,15).

5.5.11. (*rac*)-SBF-LOP-O (58)

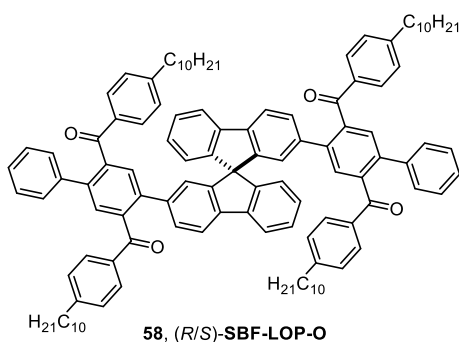


Entsprechend der Vorschrift 5.3.4 wurde (*rac*)-**49** (54 mg; 93 μmol ; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-**SBF-LOP-O** umgesetzt.

Das Rohprodukt wurde zweifach säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 → 95/5) gereinigt und die erhaltenen Fraktionen jeweils mittels HPLC hinsichtlich ihrer Reinheit überprüft. Als Produkt wurde ein gelber, harziger Feststoff (81 mg; 50 μmol; 53 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,72 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-3); 7,67 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-2); 7,59–7,55 (m, 6H, H-8); 7,48 (s, 2H, H-11); 7,36 (dd, *J* = 8,0; 1,6 Hz, 2H, H-1); 7,34 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-4); 7,30 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H-12); 7,27–7,23 (m, 4H, H-9); 7,21–7,13 (m, 6H, H-10); 7,10 – 7,04 (m, 6H, H-5); 6,93 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H-13); 6,56 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H, H-7); 6,39 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-6); 2,59–2,47 (m, 8H; H-14); 1,52 (quint, *J* = 7,4 Hz, 8H, H-15); 1,37–1,15 (m, 56H, H-16); 0,89 (t, *J* = 7,0 Hz, 12H, H-17). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 197,5; 197,2; 148,9; 148,7; 148,3; 148,0; 141,1; 140,7; 140,5; 140,4; 139,5; 139,3; 138,7; 138,2; 134,2; 133,8; 129,9; 129,9; 129,7; 128,8; 128,6; 128,2; 128,2; 128,1; 127,7; 127,6; 127,5; 124,4; 123,8; 120,1; 120,0; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 65,4; 35,8; 35,8; 31,8; 31,8; 30,8; 30,7; 29,5; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 29,0; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): *m/z* [M]⁺ gefunden: 1596,9893; berechnet für C₁₁₇H₁₂₈O₄: 1596,9813. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3356 (w), 3204 (w), 3057 (w), 3028 (w), 2922 (s), 2851 (s), 1660 (s), 1604 (s), 1577 (w), 1507 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 321, 269, 212. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm): *t_R* (*R*) = 9,6 min; *t_R* (*S*) = 12,1 min; racemisch, *R_s* = 4,6.

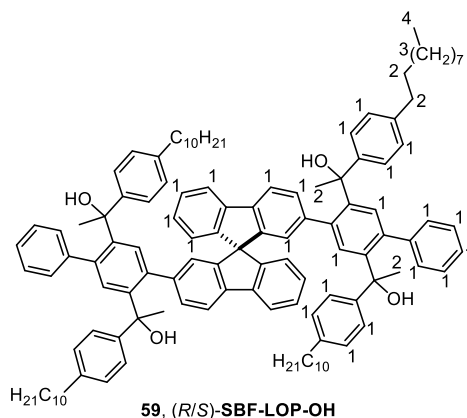
5.5.12. (*R/S*)-SBF-LOP-O (58)



Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 10,0 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm; Injektionsmenge: 3 mg) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als farblosen, harzigen Feststoff zu erhalten.

(R): HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): $t_R = 9,6$ min; 99,7 %ee. **(S): HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 88/12; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): $t_R = 12,1$ min; 98,7 %ee.

5.5.13. (R/S)-SBF-LOP-OH (59)



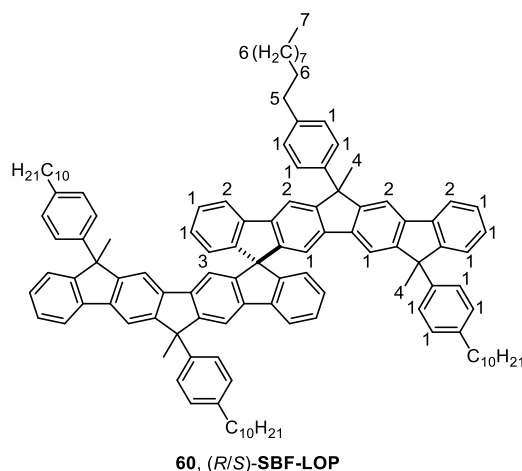
Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **SBF-LOP-O** (24 mg; 15 μ mol; 1,0 \ddot{A} q.) ohne erforderliche Aufreinigung zum blassgelben, harzigen Feststoff **SBF-LOP-OH** (25 mg; 15 μ mol; quant.) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,97–6,20 (m, 44H, H-1); 2,73–1,51 (m, 28H, H-2); 1,50–1,17 (m, 56H, H-3); 0,97–0,77 (m, 12H, H-4). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 148,8; 146,2; 143,3; 141,8; 141,7; 141,2; 141,0; 140,9; 140,7; 139,3; 139,1; 130,0; 129,7; 129,4; 127,7; 127,2; 126,6; 125,1; 125,0; 124,7; 124,4; 124,0; 123,4; 122,5; 120,0; 119,1; 107,8; 98,3; 76,4; 67,8; 67,6; 67,3; 35,4; 35,3; 33,3; 31,8; 31,8; 31,6; 31,4; 29,7; 29,6; 29,6; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 29,1; 25,5; 23,8; 23,3; 22,6; 22,6; 14,1; 14,1.

HRMS (FD): m/z [M]⁺ gefunden: 1661,0878; berechnet für $\text{C}_{121}\text{H}_{144}\text{O}_4$: 1661,1059. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3564 (m, br), 3437 (m, br), 3053 (w), 3023 (w), 2954 (m), 2922 (s), 2851 (s), 2730 (w), 2678 (w), 1903 (w), 1773 (w), 1727 (w), 1603 (w), 1508 (w).

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] = 316, 303, 276, 214. **PL** (λ_{exc} [nm] = 303): λ_{max} [nm] = 352.

5.5.14. (R/S)-SBF-LOP (60)

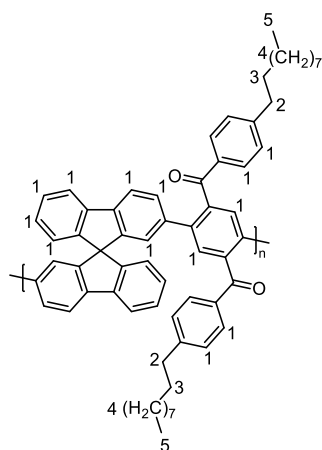


Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **SBF-LOP-OH** (34 mg; 20 μmol ; 1,0 Äq.) ohne erforderliche Aufreinigung zum gelben Feststoff **SBF-LOP** (32 mg; 20 μmol ; quant.) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,87–7,77 (m, 2H, H-2); 7,76–7,71 (m, 2H, H-2); 7,71–7,63 (m, 2H, H-2); 7,62–7,52 (m, 2H, H-2); 7,43–6,90 (m, 30H, H-1); 6,85–6,68 (m, 2H, H-3); 2,70–2,56 (m, 4H, H-5); 2,53–2,39 (m, 4H, H-5); 2,09–1,97 (m, 6H, H-4); 1,85–1,73 (m, 6H, H-4); 1,72–0,99 (m, 64H, H-6); 0,95–0,77 (m, 12H, H-7). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 154,4; 153,6; 153,2; 142,4; 141,9; 141,7; 140,8; 140,6; 139,7; 139,6; 139,4; 139,2; 128,2; 128,2; 128,1; 128,1; 128,1; 127,5; 127,4; 127,2; 126,9; 126,7; 126,5; 126,5; 126,5; 126,2; 126,2; 124,2; 124,1; 124,0; 123,9; 119,7; 115,6; 115,5; 115,3; 53,9; 53,9; 53,8; 35,5; 35,4; 35,3; 31,8; 31,8; 31,7; 31,2; 31,1; 29,6; 29,5; 29,5; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,3; 29,2; 22,6; 22,5; 14,1; 14,1. **HRMS** (MALDI): m/z [M]⁺ gefunden: 1589,0671; berechnet für $\text{C}_{121}\text{H}_{136}$: 1589,0642. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3206 (w), 3052 (w), 3025 (w), 3002 (w), 2954 (m), 2921 (s), 2850 (s), 2728 (w), 2675 (w), 1943 (w), 1902 (w), 1726 (w), 1603 (w), 1510 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 374, 363, 354, 345, 338, 327, 314, 270, 260, 227. **PL** (λ_{exc} [nm] = 354): λ_{max} [nm] = 376, 398, 422, 449. **PA** (λ_{em} [nm] = 398): λ_{max} [nm] = 372, 363, 354, 344, 337, 326, 313, 270. **PLQY** (CH): [%] = 86.

(R): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +261$ (c 0,046; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 375 (+331); 370 (–56); 364 (+3); 358 (+32); 352 (–81); 345 (–29); 338 (–17); 325 (–18); 274 (+8); 267 (–5); 258 (–11); 236 (–46); 220 (+17). **(S)**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -245$ (c 0,050; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 375 (–310); 370 (+51); 364 (–3); 358 (–31); 352 (+77); 345 (+27); 338 (+16); 324 (+17); 274 (–7); 268 (+5); 258 (+11); 236 (+46); 222 (–15).

5.5.15. (*rac/R/S*)-SBF-LPP-O (46)



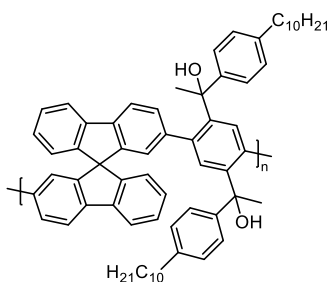
46, (*rac/R/S*)-SBF-LPP-O

Unter Argonatmosphäre wurden das jeweilige Stereoisomer von **49** (1,0 Äq.) mit **47** (1,0 Äq.), Cäsiumcarbonat (5,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%) in entgastem Lösungsmittel (THF/Wasser = 4/1; $c_{\text{Monomer}} = 35 \text{ mmol/l}$) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage bei 75 °C in einem verschlossenen Mikrowellengefäß unter Lichtausschluss gerührt und anschließend mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger EDTA-Lösung gewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt. Es folgte eine Soxhlet-Extraktion (1 Tag Methanol, 1 Tag Aceton, mehrere Stunden Chloroform). Das Lösungsmittel jeder Fraktion wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt, die Produkte mit kaltem Methanol ausgefällt und die entstandenen, beigen Feststoffe getrocknet.

(rac): (*rac*)-2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren (100 mg; 173 μmol), (*rac*)-SBF-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 103 mg; 117 μmol ; 68 %), (*rac*)-SBF-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 47 mg; 51 μmol ; 29 %). **(R):** (*R*)-2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren (40 mg; 70 μmol), (*R*)-SBF-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 38 mg; 43 μmol ; 61 %), (*R*)-SBF-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 18 mg; 20 μmol ; 29 %). **(S):** (*S*)-2,2'-Diiod-9,9'-spirobifluoren (40 mg; 70 μmol), (*S*)-SBF-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 53 mg; 61 μmol ; 86 %), (*S*)-SBF-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 6 mg; 7 μmol ; 10 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,94–6,18 (m, 24H, H-1); 2,60–2,37 (m, 4H, H-2); 1,57–1,38 (m, 4H, H-3); 1,37–1,08 (m, 28H, H-4); 0,98–0,83 (m, 6H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 197,3; 148,9; 148,6; 148,4; 148,2; 148,0; 147,9; 147,6; 141,5; 140,9; 140,7; 140,4; 140,3; 139,2; 138,4; 138,2; 133,6; 131,8; 131,8; 129,8; 129,4; 128,6; 128,2; 127,9; 127,6; 124,3; 123,8; 120,0; 65,3; 35,7; 31,8; 30,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,4; 29,3; 29,3; 29,2; 29,0; 22,6; 14,1. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3317 (w), 3208 (w), 3058 (w), 2922 (s), 2851 (s), 1908 (w), 1802 (w), 1718 (w), 1661 (m), 1604 (m), 1568 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 321, 307, 272, 214. **(rac)**: **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,6; M_w [kg/mol] = 6,9; M_p [kg/mol] = 5,1; M_w/M_n = 1,5; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 8,7; M_w [kg/mol] = 12,2; M_p [kg/mol] = 12,4; M_w/M_n = 1,4. **(R)**: **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 5,0; M_w [kg/mol] = 7,9; M_p [kg/mol] = 7,4; M_w/M_n = 1,6; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 10,6; M_w [kg/mol] = 14,8; M_p [kg/mol] = 15,6; M_w/M_n = 1,4. **(S)**: **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,4; M_w [kg/mol] = 7,1; M_p [kg/mol] = 4,2; M_w/M_n = 1,6; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 12,1; M_w [kg/mol] = 16,1; M_p [kg/mol] = 16,6; M_w/M_n = 1,3.

5.5.16. (rac/R/S)-SBF-LPP-OH (61)

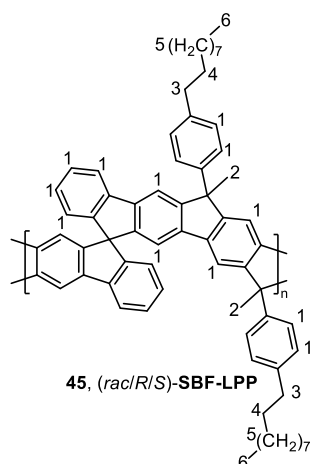


61, (rac/R/S)-SBF-LPP-OH

Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **SBF-LPP-O** (38 mg; 43 μ mol; 1,0 Äq.) zu **SBF-LPP-OH** umgesetzt. Das Produkt wurde durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt und als farbloser Feststoff (40 mg; 43 μ mol; quant.) erhalten.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3562 (w, br), 3464 (w, br), 3054 (w), 3024 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2728 (w), 2680 (w), 1907 (w), 1796 (w), 1725 (w), 1606 (w), 1508 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 316, 303, 283, 216. **PL** (λ_{exc} [nm] = 303): λ_{max} [nm] = 366.

5.5.17. (*rac/R/S*)-SBF-LPP (45)



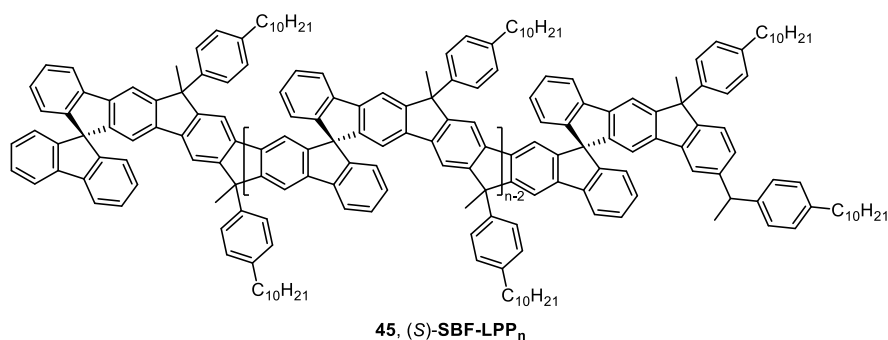
Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **SBF-LPP-OH** (30 mg; 33 μ mol; 1,0 Äq.) zu **SBF-LPP-O** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels Recycling-GPC aufgereinigt, durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt und als gelber Feststoff (29 mg; 33 μ mol; quant.) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,03–6,57 (m, 22H, H-1); 2,73–2,37 (m, 4H, H-3); 2,07–1,76 (m, 6H, H-2); 1,72–1,51 (m, 4H, H-4); 1,44–1,06 (m, 28H, H-5); 1,03–0,72 (m, 6H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,6; 154,4; 153,6; 149,6; 149,5; 149,3; 149,0; 148,8; 148,2; 148,0; 147,8; 147,7; 147,5; 141,9; 141,7; 141,2; 141,0; 140,6; 139,7; 139,1; 138,9; 128,1; 127,5; 126,5; 124,1; 119,9; 119,6; 115,5; 115,4; 65,3; 53,6; 35,4; 32,6; 31,9; 31,8; 31,8; 31,1; 29,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 25,8; 22,6; 14,1. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3054 (w), 2920 (s), 2851 (s), 2728 (w), 1603 (w), 1511 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 395, 374, 356, 334, 320, 308, 276, 266, 239, 225. **PL** (λ_{exc} [nm] = 356): λ_{max} [nm] = 400, 426, 453, 484. **PA** (λ_{em} [nm] = 426): λ_{max} [nm] = 395, 373, 355, 334, 320, 308, 276.

(rac): PLQY (CH): [%] = 63 (Aceton-Fraktion), 54 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,6; M_w [kg/mol] = 7,0; M_p [kg/mol] = 5,8; M_w/M_n = 1,5; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 8,7; M_w [kg/mol] = 12,0; M_p [kg/mol] = 11,1; M_w/M_n = 1,4.

(R): PLQY (CH): [%] = 56 (Aceton-Fraktion), 53 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 5,2; M_w [kg/mol] = 7,1; M_p [kg/mol] = 4,9; M_w/M_n = 1,4; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 12,2; M_w [kg/mol] = 18,9; M_p [kg/mol] = 20,9; M_w/M_n = 1,5. $[\alpha]_D^{20} = +471$ (c 0,048; DCM; Aceton-Fraktion); +416 (c 0,041; DCM; Chloroform-Fraktion). **CD** (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 397 (+423); 392 (-39); 377 (+109); 371 (-149); 354 (-44); 332 (-22); 320 (-14); 301 (-9); 279 (+5); 253 (-9); 236 (-34); 224 (+19). **CD** (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 402 (-100); 397 (+469); 392 (-20); 376 (+134); 371 (-141); 354 (-41); 332 (-19); 318 (-12); 300 (-7); 280 (+4); 252 (-14); 236 (-33); 224 (+20).

(S): PLQY (CH): [%] = 59 (Aceton-Fraktion), 52 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 5,0; M_w [kg/mol] = 6,7; M_p [kg/mol] = 5,0; M_w/M_n = 1,4; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 9,6; M_w [kg/mol] = 12,3; M_p [kg/mol] = 11,7; M_w/M_n = 1,3. $[\alpha]_D^{20} = -396$ (c 0,059; DCM; Aceton-Fraktion); -448 (c 0,044; DCM; Chloroform-Fraktion). **CD** (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 398 (-390); 392 (+36); 377 (-100); 371 (+133); 354 (+40); 333 (+19); 320 (+13); 301 (+7); 280 (-5); 253 (+8); 236 (+31); 224 (-17). **CD** (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 402 (+94); 397 (-452); 392 (+19); 376 (-128); 371 (+133); 354 (+38); 332 (+18); 318 (+11); 300 (+5); 280 (-4); 254 (+13); 236 (+31); 224 (-17).

5.5.18. (S)-SBF-LPP_n (45)

 Tabelle 15: GPC-Daten von (S)-SBF-LPP_n

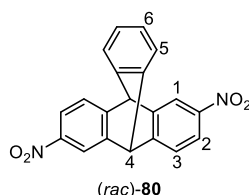
Polymer	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _p [kg/mol]	P _n	M _w /M _n
(S)-SBF-LPP _{2,1}	1,88	1,90	1,90	2,1	1,01
(S)-SBF-LPP _{3,3}	2,86	2,89	2,84	3,3	1,01
(S)-SBF-LPP _{3,6}	3,14	3,25	3,39	3,6	1,03
(S)-SBF-LPP _{4,4}	3,84	3,90	3,87	4,4	1,02
(S)-SBF-LPP _{4,9}	4,30	4,38	4,40	4,9	1,02
(S)-SBF-LPP _{5,5}	4,81	4,94	5,01	5,5	1,03
(S)-SBF-LPP _{5,7}	4,95	5,16	5,13	5,7	1,04
(S)-SBF-LPP _{5,9}	5,17	5,29	5,43	5,9	1,02
(S)-SBF-LPP _{6,3}	5,51	5,62	5,59	6,3	1,02
(S)-SBF-LPP _{7,1}	6,19	6,33	6,25	7,1	1,02
(S)-SBF-LPP _{7,8a}	6,85	7,00	6,97	7,8	1,02
(S)-SBF-LPP _{7,8b}	6,85	7,01	6,95	7,8	1,02
(S)-SBF-LPP _{8,8a}	7,66	7,86	7,88	8,8	1,03
(S)-SBF-LPP _{8,8b}	7,69	7,87	7,96	8,8	1,03
(S)-SBF-LPP _{9,3}	8,16	8,58	8,15	9,3	1,05
(S)-SBF-LPP _{9,7a}	8,45	8,67	8,82	9,7	1,03
(S)-SBF-LPP _{9,7b}	8,48	8,71	8,80	9,7	1,03
(S)-SBF-LPP _{10,5}	9,22	9,53	9,49	10,5	1,03
(S)-SBF-LPP _{11,4}	9,94	10,5	10,4	11,4	1,06
(S)-SBF-LPP _{12,0}	10,5	10,8	10,7	12,0	1,03
(S)-SBF-LPP _{12,5}	10,9	11,6	11,6	12,5	1,07
(S)-SBF-LPP _{13,3}	11,6	11,9	11,8	13,3	1,03
(S)-SBF-LPP _{14,3}	12,5	13,0	13,0	14,3	1,04
(S)-SBF-LPP _{14,5}	12,7	13,1	13,2	14,5	1,04
(S)-SBF-LPP _{15,4}	13,5	14,3	14,5	15,4	1,06
(S)-SBF-LPP _{15,5}	13,6	14,2	13,6	15,5	1,05
(S)-SBF-LPP _{16,0}	14,0	14,6	14,8	16,0	1,04
(S)-SBF-LPP _{16,5}	14,4	15,1	14,8	16,5	1,05
(S)-SBF-LPP _{25,6}	22,4	23,7	23,1	25,6	1,06
(S)-SBF-LPP _{37,4}	32,7	35,1	35,3	37,4	1,07

 P_n = Polymerisationsgrad.

(*S*)-**SBF-LPP**_{4,4}: **HRMS** (MALDI): m/z [M]⁺, **n = 4**: gefunden: 3501,683; berechnet für C₂₆₈H₂₈₄: 3502,222; **n = 5**: gefunden: 4376,355; berechnet für C₃₃₅H₃₅₄: 4376,770; **n = 6**: gefunden: 5251,011; berechnet für C₄₀₂H₄₂₄: 5251,318. (*S*)-**SBF-LPP**_{5,9}: **HRMS** (MALDI): m/z [M]⁺, **n = 4**: gefunden: 3500,688; berechnet für C₂₆₈H₂₈₄: 3502,222; **n = 5**: gefunden: 4376,355; berechnet für C₃₃₅H₃₅₄: 4376,770; **n = 6**: gefunden: 5251,987; berechnet für C₄₀₂H₄₂₄: 5251,318; **n = 7**: gefunden: 6126,628; berechnet für C₄₆₉H₄₉₄: 6125,866. (*S*)-**SBF-LPP**_{7,1}: **HRMS** (MALDI): m/z [M]⁺, **n = 8**: gefunden: 7004,045; berechnet für C₅₃₆H₅₆₄: 7000,413; **n = 9**: gefunden: 7971,589; berechnet für C₆₀₃H₆₃₄: 7874,961; **n = 10**: gefunden: 8752,932; berechnet für C₆₇₀H₇₀₄: 8749,509.

5.6. Synthese der Triptycen-Monomere und -Modellverbindungen

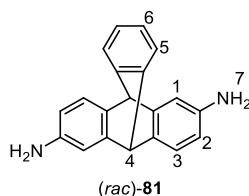
5.6.1. (*rac*)-2,6-Dinitrotriptycen (**80**)



Triptycen (4,0 g; 16 mmol; 1,0 Äq.) wurde in Essigsäureanhydrid (80 ml) vorgelegt, unter Rühren bei 0 °C konzentrierte Salpetersäure (3,1 ml; 46 mmol; 3,0 Äq.) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und 30 Minuten gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel Wasser und wenig Methanol gewaschen. Als Produkt wurde ein blass-gelber Feststoff (2,15 g; 6 mmol; 40 % via ¹H-NMR) erhalten. Das Produkt wurde als Isomerengemisch erhalten, bestehend aus (*rac*)-2,6-Dinitrotriptycen (41 %), 2,7-Dinitrotriptycen (45 %) und 2-Nitrotriptycen (14 %), welches aus präparationstechnischen Gründen erst nach der Folgereaktion aufgetrennt wurde. Für analytische Zwecke wurde eine kleine Menge des Gemisches säulenchromatographisch (Hex/EA = 100/000 → 70/30) aufgereinigt.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 8,37 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H, H-1); 7,99 (dd, *J* = 8,1; 2,3 Hz, 2H, H-2); 7,75 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, H-3); 7,55 (dd, *J* = 5,4; 3,2 Hz, 2H, H-5); 7,10 (dd, *J* = 5,5; 3,1 Hz, 2H, H-6); 6,18 (s, 2H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 151,6; 145,9; 145,2; 142,9; 126,0; 125,0; 124,5; 121,7; 119,0; 51,7. **HRMS** (ESI): *m/z* [M+Na]⁺ gefunden: 367,0690; berechnet für C₂₀H₁₂N₂NaO₄: 367,0689.

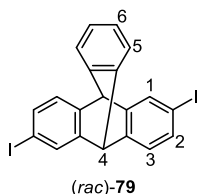
5.6.2. (*rac*)-Triptycen-2,6-diamin (**81**)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.3 wurde (*rac*)-**80** zu (*rac*)-**81** umgesetzt. Hierbei wurde ein Produktgemisch (10,0 g; 29 mmol; 1,0 Äq.) bestehend aus (*rac*)-2,6-Dinitrotriptycen (41 %; 12 mmol; via ¹H-NMR), 2,7-Dinitrotriptycen (45 %) und 2-Nitrotriptycen (14 %) verwendet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (CH/EA = 70/30 → 50/50) wurde als Produkt ein grau-gelber Feststoff (3,11 g; 11 mmol; 92 %) erhalten.

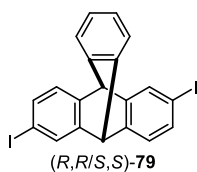
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 7,30 (dd, *J* = 5,3; 3,2 Hz, 2H, H-5); 6,99 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-3); 6,93 (dd, *J* = 5,4; 3,1 Hz, 2H, H-6); 6,64 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H, H-1); 6,11 (dd, *J* = 7,8; 2,2 Hz, 2H, H-2); 5,12 (s, 2H, H-4); 4,81 (s, 4H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 146,9; 146,4; 145,7; 132,9; 124,3; 123,5; 122,7; 110,2; 108,6; 52,1. **HRMS** (ESI): *m/z* [M+H]⁺ gefunden: 285,1387; berechnet für C₂₀H₁₇N₂: 285,1386.

5.6.3. (*rac*)-2,6-Diiodtriptycen (79)



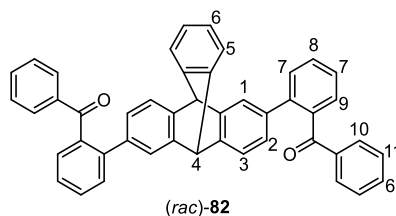
(*rac*)-**81** (400 mg; 1 mmol; 1,0 Äq.) wurde mit Wasser (8,0 ml) sowie konzentrierter Salzsäure (4,0 ml) vorgelegt und mit einem Eis-Kochsalzbad gekühlt. Unter Rühren wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten langsam Natriumnitrit (235 mg; 3 mmol; 2,4 Äq.), gelöst in Wasser (4,0 ml), zugetropft und die Reaktionslösung weitere 20 Minuten gerührt. Nachfolgend wurde Kaliumiodid (943 mg; 6 mmol; 4,0 Äq.), gelöst in Wasser (4 ml), innerhalb von 30 Minuten unter starker Schaumentwicklung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde erst auf Raumtemperatur erwärmt, drei Stunden bei 80 °C gerührt und die Reaktion dann mit Natriumthiosulfat beendet. Es wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH) gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff (381 mg; 753 μmol; 54 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,72 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-1); 7,37 (dd, *J* = 5,4; 3,2 Hz, 2H, H-5); 7,34 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 2H, H-2); 7,12 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-3); 7,02 (dd, *J* = 5,4; 3,1 Hz, 2H, H-6); 5,31 (s, 2H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 147,4; 144,6; 144,1; 134,5; 132,8; 125,8; 125,7; 124,0; 90,3; 53,2. **HRMS** (APCI): *m/z* [M]⁺ gefunden: 505,9039; berechnet für C₂₀H₁₂I₂: 505,9023. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3058 (w), 3041 (w), 3013 (w), 2970 (w), 1916 (w), 1878 (w), 1846 (w), 1805 (w), 1742 (w), 1637 (w), 1589 (w), 1562 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 290, 280, 232. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 96/04; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm): *t_R* (*R,R*) = 14,7 min; *t_R* (*S,S*) = 15,5 min; racemisch, *R_s* = 1,3.

5.6.4. (R,R/S,S)-2,6-Diiodtriptycen (79)


Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 96/04; 4,0 ml/min; 40 °C; $\lambda = 260$ nm, Injektionsmenge: 2 mg) gespalten und die isolierten Enantiomere aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert, um jeweils einen farblosen Feststoff als Produkt zu erhalten.

(R,R): $[\alpha]_D^{20} = +69$ (c 0,420; DCM). **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 96/04; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): $t_R = 14,6$ min; ≥ 99 %. **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 290 (+0,16); 263 (-0,12); 244 (+1,00); 227 (-0,95). **(S,S):** $[\alpha]_D^{20} = -63$ (c 0,528; DCM). **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Ethanol = 96/04; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): $t_R = 15,4$ min; ≥ 94 %. **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 290 (-0,16); 264 (+0,13); 244 (-1,00); 227 (+0,99).

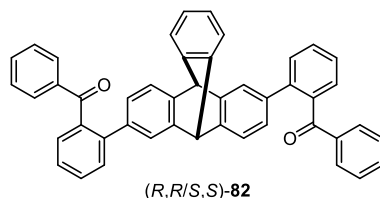
5.6.5. (rac)-2,6-Di(benzophenon-2-yl)triptycen (82)


Entsprechend der Vorschrift 5.3.4 wurde (rac)-79 (88 mg; 174 μ mol; 1,0 Äq.) mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator zu (rac)-82 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 \rightarrow 90/10) gereinigt, um einen farblosen Feststoff (84 mg; 174 μ mol; 79 %) als Produkt zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,59 (td, $J = 7,6$; 1,4 Hz, 2H, H-8); 7,54 (dd, $J = 7,6$; 1,4 Hz, 2H, H-9); 7,49–7,44 (m, 4H, H-7); 7,39–7,36 (m, 4H, H-10); 7,33 (dd, $J = 5,3$; 3,2 Hz, 2H, H-5); 7,18 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H, H-1); 7,12 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, H-3); 7,07–7,02 (m, 4H, H-6); 6,93 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H, H-11); 6,82 (dd, $J = 7,5$; 1,7 Hz, 2H, H-2); 5,17 (s, 2H, H-4). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 199,0; 144,5; 144,5; 143,7; 141,2; 138,8; 137,4; 137,0; 132,3; 130,6; 129,9; 129,1; 128,8; 127,6; 126,8; 125,8; 125,0; 124,6; 123,6; 123,2; 53,1. **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden: 637,2133; berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{NaO}_2$: 637,2138.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3314 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2954 (w), 2927 (w), 2847 (w), 2750 (w), 1733 (w), 1656 (m), 1595 (m), 1578 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 312, 295, 252, 240. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): t_{R} (*S,S*) = 16,5 min; t_{R} (*R,R*) = 21,4 min; racemisch, R_{S} = 6,5.

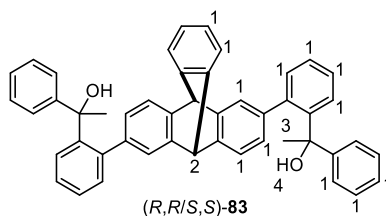
5.6.6. (*R,R/S,S*)-2,6-Di(benzophenon-2-yl)tritypcen (**82**)



Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 10,0 ml/min; 15 °C; λ = 280 nm; Injektionsmenge: 4 mg) gespalten und die isolierten Enantiomere aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, um jeweils einen farblosen Feststoff als Produkt zu erhalten.

(*R,R*): **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): t_{R} = 21,4 min; 99,3 %ee. **(*S,S*)**: **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 72/28; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): t_{R} = 16,5 min; 99,9 %ee.

5.6.7. (*R,R/S,S*)-2,6-Bis(2-(1-hydroxy-1-phenylethyl)phenyl)tritypcen (**83**)

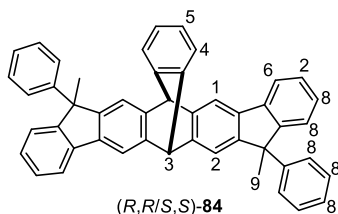


Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **82** (36 mg; 59 μmol ; 1,0 Äq.) zu **83** umgesetzt. Das Produkt wurde aus Hexan/Dichlormethan umkristallisiert und als farbloser Feststoff (38 mg; 59 μmol ; quant.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,53–6,66 (m, 28H, H-1); 5,34–4,61 (m, 2H, H-2); 2,41 (s, 2H, H-4); 1,97–1,66 (m, 6H, H-3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 144,8; 144,1; 144,0; 143,6; 140,7; 138,6; 132,2; 127,8; 127,0; 126,9; 126,0; 124,9; 123,8; 123,7; 122,8; 76,9; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 53,2; 31,5. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 646,2865; berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_2$: 646,2866.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3550 (m, br), 3439 (w, br), 3055 (w), 3022 (w), 2955 (w), 2927 (w), 2871 (w), 2855 (w), 1599 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 285. **PL** (λ_{exc} [nm] = 265): λ_{max} [nm] = 326.

5.6.8. (R,R/S,S)-8,16-Dimethyl-8,16-diphenyl-6,8,14,16-tetrahydro-6,14-[1,2]benzenodiindeno[1,2-b:1',2'-i]anthracen (84)



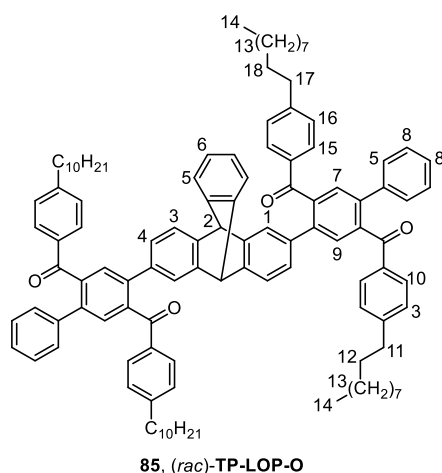
Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **83** (38 mg; 59 μmol ; 1,0 $\text{\AA}q.$) zum farblosen Feststoff **84** (36 mg; 59 μmol ; quant.) umgesetzt und aus Hexan/Dichlormethan zu einem beigen Feststoff umkristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,79 (s, 1H, H-1); 7,75–7,69 (m, 2H, H-1/H-6); 7,68 (dd, J = 7,5; 3,6 Hz, 1H, H-6); 7,49–7,43 (m, 1H, H-4); 7,42–7,36 (m, 1H, H-4); 7,37–7,28 (m, 4H, H-2); 7,25–7,13 (m, 14H, H-8); 7,10–6,99 (m, 2H, H-5); 5,53–5,41 (m, 2H, H-3); 1,88–1,76 (m, 6H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,0; 153,9; 153,9; 153,8; 150,8; 150,8; 150,7; 145,7; 145,5; 145,4; 145,2; 144,9; 144,8; 144,7; 144,4; 144,1; 139,5; 139,5; 139,5; 139,4; 136,5; 136,5; 136,5; 136,4; 128,2; 128,2; 127,0; 127,0; 126,9; 126,5; 126,5; 126,5; 126,4; 126,2; 126,1; 125,0; 123,9; 123,8; 123,8; 123,7; 123,6; 123,6; 119,7; 119,6; 119,5; 115,6; 115,5; 115,4; 115,4; 74,1; 73,8; 73,5; 54,3; 54,3; 25,5; 25,4.

HRMS (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 611,2737; berechnet für C₄₈H₃₅: 611,2733.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3206 (w), 3056 (w), 3018 (w), 2954 (m), 2923 (m), 2851 (m), 2725 (w), 1948 (w), 1903 (w), 1801 (w), 1675 (w), 1598 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 322, 310, 306, 290, 278, 244, 212. **PL** (λ_{exc} [nm] = 304): λ_{max} [nm] = 327, 340, 359. **PA** (λ_{em} [nm] = 340): λ_{max} [nm] = 321, 309, 303, 290, 284, 247.

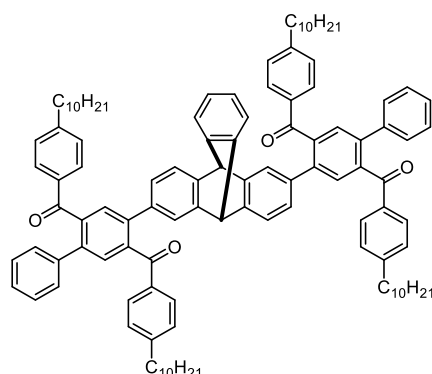
(R,R): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \pm 0$ (c 0,171; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 322 (-0,86); 304 (+0,57); 274 (-0,31); 250 (+1,00); 244 (+0,69); 236 (+0,29); 219 (-0,68). **(S,S)**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \pm 0$ (c 0,166; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 322 (+0,89); 315 (+0,09); 310 (+0,04); 304 (-0,57); 275 (+0,32); 250 (-1,00); 244 (-0,70); 218 (+0,68).

5.6.9. (*rac*)-TP-LOP-O (85)


Entsprechend der Vorschrift 5.3.4 wurde (*rac*)-**79** (50 mg; 99 μmol ; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-**TP-LOP-O** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 \rightarrow 95/5) gereinigt, um als Produkt einen rotgelben, harzigen Feststoff (130 mg; 84 μmol ; 85 %) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,65 (d, J = 8,0 Hz, 4H, H-10); 7,61 (s, 2H, H-7); 7,54 (s, 2H, H-9); 7,44 (d, J = 8,1 Hz, 4H, H-15); 7,34–7,29 (m, 6H, H-5); 7,29 (s, 2H, H-1); 7,28–7,19 (m, 6H, H-8); 7,18–7,12 (m, 6H, H-3); 7,06–7,02 (m, 2H, H-6); 6,89 (d, J = 7,7 Hz, 2H, H-4); 6,85 (d, J = 8,1 Hz, 4H, H-16); 5,21 (s, 2H, H-2); 2,59 (t, J = 7,6 Hz, 4H, H-11); 2,36 (t, J = 7,7 Hz, 4H, H-17); 1,57 (quint, J = 7,7 Hz, 4H, H-12); 1,40 (quint, J = 7,7 Hz, 4H, H-18); 1,35–1,16 (m, 56H, H-13); 0,93–0,84 (m, 12H, H-14). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 197,8; 197,3; 149,1; 148,6; 144,7; 144,3; 144,2; 140,5; 140,4; 139,5; 139,5; 138,8; 135,8; 134,5; 134,3; 130,3; 130,0; 129,6; 128,8; 128,3; 128,3; 128,0; 127,5; 125,7; 125,0; 124,5; 123,6; 123,4; 53,2; 35,8; 35,6; 31,8; 31,8; 30,8; 30,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,2; 29,1; 29,1; 29,1; 22,6; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): m/z $[\text{M}]^+$ gefunden: 1534,9687; berechnet für $\text{C}_{112}\text{H}_{126}\text{O}_4$: 1534,9651. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3318 (w), 3057 (w), 3028 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2852 (s), 2730 (w), 2680 (w), 1802 (w), 1660 (m), 1604 (m), 1568 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 328, 266. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 270 nm): t_{R} (*R,R*) = 12,3 min; t_{R} (*S,S*) = 15,2 min; racemisch, R_s = 4,4.

5.6.10. (*R,R/S,S*)-TP-LOP-O (85)

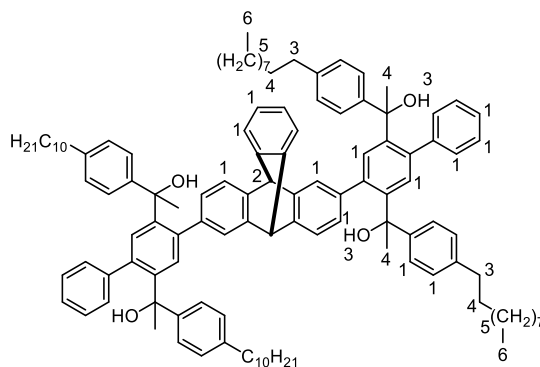


85, (*R,R/S,S*)-TP-LOP-O

Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 10,0 ml/min; 40 °C; $\lambda = 280$ nm; Injektionsmenge: 3 mg) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als gelbe, harzige Feststoffe zu erhalten.

(*R,R*): HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 270$ nm): $t_R = 12,3$ min; 99,7 %ee. **(*S,S*):** HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 74/26; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 270$ nm): $t_R = 15,3$ min; 99,2 %ee.

5.6.11. (*R,R/S,S*)-TP-LOP-OH (86)



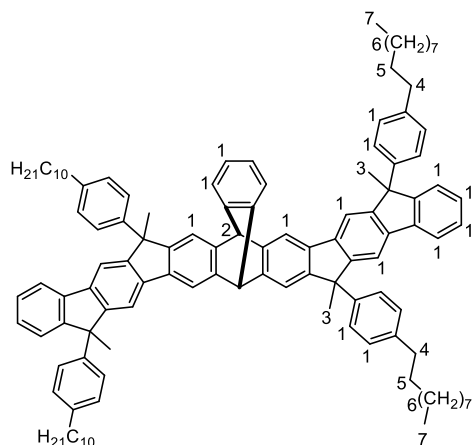
86, (*R,R/S,S*)-TP-LOP-OH

Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **TP-LOP-O** (59 mg; 38 μ mol; 1,0 Äq.) zum farblose, harzigen Feststoff **TP-LOP-OH** (53 mg; 33 μ mol; 86 %) umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,79–6,10 (m, 40H, H-1); 5,46–4,80 (m, 2H, H-2); 2,88–2,26 (m, 12H, H-3); 1,86–1,59 (m, 20H, H-4); 1,56–1,18 (m, 56H, H-5); 0,98–0,74 (m, 12H, H-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 146,7; 146,5; 144,9; 144,0; 143,4; 143,1; 141,8; 141,7; 141,0; 140,7; 139,3; 139,2; 138,7; 130,1; 129,5; 127,9; 127,4; 126,8; 126,2; 125,1; 124,9; 123,7; 123,0; 76,7; 76,6; 53,5; 35,5; 35,3; 31,8; 31,8; 31,5; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 29,1; 22,6; 14,1.

HRMS (FD): m/z $[M]^+$ gefunden: 1600,1172; berechnet für $C_{116}H_{142}O_4$: 1600,0942. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ $[cm^{-1}]$ = 3607 (w), 3559 (m, br), 3459 (w, br), 3052 (w), 3022 (w), 2922 (s), 2851 (m), 2728 (w), 2683 (w), 1905 (w), 1794 (w), 1670 (w), 1602 (w), 1575 (w), 1508 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} . [nm] = 287, 276, 267. **PL** (λ_{exc} . [nm] = 267): λ_{max} . [nm] = 348.

5.6.12. (R,R/S,S)-TP-LOP (87)



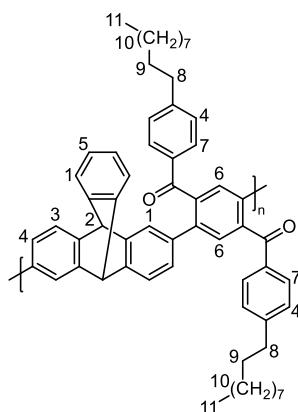
87, (R,R/S,S)-TP-LOP

Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **TP-LOP-OH** (37 mg; 23 μ mol; 1,0 Äq.) zu **TP-LOP** umgesetzt. Nach einer Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan wurde als Produkt ein farbloser Feststoff (35 mg; 23 μ mol; quant.) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ [ppm] = 7,76–7,52 (m, 8H, H-1); 7,46–7,11 (m, 18H, H-1); 7,10–6,96 (m, 10H, H-1); 5,44–5,38 (m, 2H, H-2); 2,62–2,47 (m, 8H, H-4); 1,99–1,79 (m, 12H, H-3); 1,65–1,52 (m, 8H, H-5); 1,42–1,19 (m, 56H, H-6); 0,99–0,76 (m, 12H, H-7). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (151 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ [ppm] = 154,1; 154,0; 153,7; 153,2; 153,0; 151,4; 151,3; 145,4; 145,0; 144,9; 144,5; 144,4; 144,0; 142,2; 142,1; 141,9; 140,7; 139,5; 139,4; 139,4; 138,9; 138,9; 138,7; 136,4; 128,2; 127,1; 126,9; 126,4; 126,4; 126,3; 125,0; 124,0; 123,5; 119,6; 115,5; 115,3; 115,1; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 54,3; 54,0; 53,9; 53,8; 35,4; 31,8; 31,3; 31,2; 31,1; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,2; 26,2; 25,9; 25,7; 25,6; 25,5; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): m/z $[M]^+$ gefunden: 1527,0649; berechnet für $C_{116}H_{134}$: 1527,0480. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ $[cm^{-1}]$ = 3086 (w), 3052 (w), 3021 (w), 2954 (m), 2922 (s), 2851 (s), 2725 (w), 2678 (w), 1902 (w), 1684 (w), 1604 (w), 1509 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} . [nm] = 356, 340, 315, 302, 276, 262, 223. **PL** (λ_{exc} . [nm] = 315): λ_{max} . [nm] = 360, 379, 402, 427. **PA** (λ_{em} . [nm] = 380): λ_{max} . [nm] = 356, 339, 314, 302, 276, 264. **PLQY** (CH): [%] = 100.

(R,R): $[\alpha]_D^{20} = -172$ (*c* 0,081; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 358 (-175); 350 (+1); 342 (-16); 334 (+61); 320 (+18); 302 (-7); 286 (+7); 276 (+9); 260 (+29); 232 (+32); 218 (-35). **(S,S):** $[\alpha]_D^{20} = +174$ (*c* 0,073; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 357 (+150); 350 (-1); 342 (+13); 335 (-53); 320 (-16); 301 (+5); 286 (-6); 276 (-8); 260 (-25); 234 (-26); 219 (+31).

5.6.13. (*rac*/*R,R/S,S*)-TP-LPP-O (77)



77, (*rac*/*R,R/S,S*)-TP-LPP-O

Unter Argonatmosphäre wurden das jeweilige Stereoisomer von **79** (1,0 Äq.) mit **47** (1,0 Äq.), Kaliumphosphat (5,0 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%) in entgastem Lösungsmittel (THF/Wasser = 4/1; $c_{\text{Monomer}} = 39 \text{ mmol/l}$) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage bei 75 °C in einem verschlossenen Mikrowellengefäß unter Lichtausschluss gerührt und anschließend mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die entstandene Mischung wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt. Es folgte eine Soxhlet-Extraktion (1 Tag Methanol, 1 Tag Aceton, mehrere Stunden Chloroform). Das Lösungsmittel jeder Fraktion wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt, die Produkte in kaltes Methanol ausgefällt, wodurch ein rotbrauner Feststoff entstand.

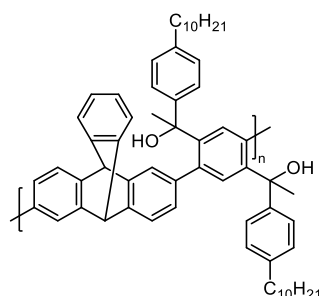
(rac): (*rac*)-2,6-Diodtriptycen (100 mg; 196 μmol), (*rac*)-TP-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 64 mg; 78 μmol ; 40 %), (*rac*)-TP-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 96 mg; 117 μmol ; 60 %). **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,53 (s, 2H, H-6); 7,47–7,34 (m, 4H, H-7); 7,32–7,25 (m, 4H, H-1); 7,18–7,10 (m, 2H, H-3); 7,03 (s, 2H, H-5); 6,93–6,78 (m, 6H, H-4); 5,19 (s, 2H, H-2); 2,35 (s, 4H, H-8); 1,43–1,35 (m, 4H, H-9); 1,34–1,15 (m, 28H, H-10); 0,89 (t, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 6H, H-11).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 197,6; 148,5; 144,7; 144,3; 144,1; 140,5; 139,4; 135,8; 134,5; 130,1; 129,5; 128,0; 125,7; 125,0; 124,4; 123,5; 123,3; 53,2; 35,6; 31,8; 30,6; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 29,1; 22,6; 14,1. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3029 (w, br), 2952 (m), 2921 (s), 2851 (s), 2728 (w), 2682 (w), 1921 (w), 1801 (w), 1660 (m), 1631 (m), 1604 (m), 1568 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 336, 268.

(R,R): (*R,R*)-2,6-Diodtriptycylen (74 mg; 145 μmol), (*R,R*)-**TP-LPP-OA** (Aceton-Fraktion; 43 mg; 52 μmol ; 36 %), (*R,R*)-**TP-LPP-OC** (Chloroform-Fraktion; 68 mg; 84 μmol ; 58 %).

(S,S): (*S,S*)-2,6-Diodtriptycylen (78 mg; 152 μmol), (*S,S*)-**TP-LPP-OA** (Aceton-Fraktion; 46 mg; 57 μmol ; 37 %), (*S,S*)-**TP-LPP-OC** (Chloroform-Fraktion; 62 mg; 75 μmol ; 50 %).

5.6.14. (*rac/R,R/S,S*)-**TP-LPP-OH** (**88**)

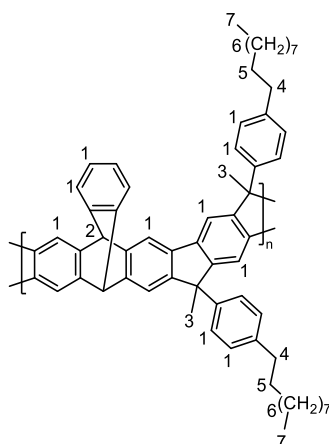


88, (*rac/R,R/S,S*)-**TP-LPP-OH**

Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **TP-LPP-O** (34 mg; 41 μmol ; 1,0 Äq.) zu **TP-LPP-OH** umgesetzt. Das Produkt wurde durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt und als beiger Feststoff (35 mg; 41 μmol ; quant.) erhalten.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3556 (w, br), 3432 (w, br), 3065 (w), 3024 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2730 (w), 1509 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 287, 276, 268. **PL** (λ_{exc} [nm] = 276): λ_{max} [nm] = 354.

5.6.15. (*rac/R,R/S,S*)-**TP-LPP** (**76**)



76, (*rac/R,R/S,S*)-**TP-LPP**

Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **TP-LPP-OH** (67 mg; 78 μmol ; 1,0 Äq.) zu **TP-LPP** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels Recycling-GPC aufgereinigt, durch Überschütten mit kaltem Methanol verfestigt und als rotbrauner Feststoff (54 mg; 67 μmol ; 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,88–6,67 (m, 18H, H-1); 5,55–5,20 (m, 2H, H-2); 2,73–2,39 (m, 4H, H-4); 2,15–1,70 (m, 6H, H-3); 1,66–1,49 (m, 4H, H-5); 1,43–1,11 (m, 28H, H-6); 1,00–0,76 (m, 6H, H-7). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 153,6; 153,5; 151,3; 151,2; 145,7; 145,3; 145,0; 144,7; 144,3; 143,9; 141,9; 140,6; 138,8; 136,3; 128,1; 126,4; 125,0; 123,4; 119,6; 115,1; 54,3; 53,8; 35,4; 31,8; 31,2; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,2; 26,0; 22,6; 14,1. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3063 (w), 3050 (w), 3021 (w), 3005 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2850 (m), 2725 (w), 2675 (w), 1900 (w), 1772 (w), 1670 (w), 1605 (w), 1509 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 368, 349, 322, 308, 264, 254. **PL** (λ_{exc} [nm] = 308): λ_{max} [nm] = 371, 392, 415, 441. **PA** (λ_{em} [nm] = 391): λ_{max} [nm] = 366, 348, 322, 307, 266.

(rac): PLQY (CH): [%] = 91 (Aceton-Fraktion), 74 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 5,4; M_w [kg/mol] = 8,0; M_p [kg/mol] = 7,4; M_w/M_n = 1,5; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 11,1; M_w [kg/mol] = 16,4; M_p [kg/mol] = 15,1; M_w/M_n = 1,5.

(R,R): PLQY (CH): [%] = 71 (Aceton-Fraktion), 45 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 6,7; M_w [kg/mol] = 8,4; M_p [kg/mol] = 7,2; M_w/M_n = 1,2; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 11,2; M_w [kg/mol] = 15,1; M_p [kg/mol] = 13,2; M_w/M_n = 1,4. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -278 (c 0,058; DCM; Aceton-Fraktion); -342 (c 0,065; DCM; Chloroform-Fraktion). **CD** (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$]) = 370 (-391); 365 (+67); 348 (+42); 312 (+18); 303 (+15); 276 (+5); 262 (+15); 235 (+93); 219 (-32). **CD** (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$]) = 371 (-640); 366 (+208); 348 (+65); 313 (+18); 303 (+18); 278 (+5); 264 (+14); 236 (+97); 220 (-35).

(S,S): PLQY (CH): [%] = 68 (Aceton-Fraktion), 56 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 6,4; M_w [kg/mol] = 7,7; M_p [kg/mol] = 6,6; M_w/M_n = 1,2; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 10,3; M_w [kg/mol] = 13,5; M_p [kg/mol] = 12,1; M_w/M_n = 1,3. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +285 (c 0,042; DCM; Aceton-Fraktion); +393 (c 0,057; DCM; Chloroform-Fraktion). **CD** (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$]) = 370 (+353); 364 (-50); 347 (-37); 313 (-18); 304 (-14); 262 (-15); 236 (-97); 222 (+32).

CD (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 370 (+684); 366 (-165); 348 (-73); 313 (-23); 302 (-23); 263 (-20); 236 (-120); 220 (+44).

5.6.16. (S,S)-TP-LPP_n (76)

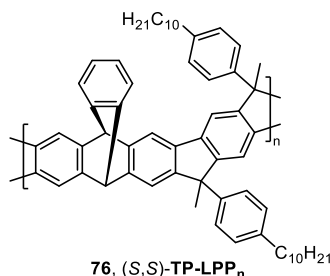


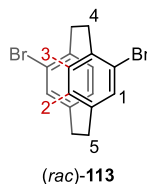
Tabelle 16: GPC-Daten von (S,S)-TP-LPP_n-A/C.

Fraktion	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _p [kg/mol]	P _p	M _w /M _n
(S,S)-TP-LPP _{4,4} -A	3,51	3,71	3,54	4,4	1,06
(S,S)-TP-LPP _{5,0} -A	4,05	4,19	4,08	5,0	1,03
(S,S)-TP-LPP _{5,9} -A	4,66	4,91	4,77	5,9	1,05
(S,S)-TP-LPP _{6,0} -C	4,87	5,12	4,89	6,0	1,05
(S,S)-TP-LPP _{6,8} -A	5,28	5,51	5,49	6,8	1,04
(S,S)-TP-LPP _{6,9} -C	5,51	5,76	5,62	6,9	1,05
(S,S)-TP-LPP _{7,7} -A	6,13	6,41	6,29	7,7	1,05
(S,S)-TP-LPP _{8,0} -C	6,35	6,58	6,50	8,0	1,04
(S,S)-TP-LPP _{9,0} -A	6,91	7,31	7,32	9,0	1,06
(S,S)-TP-LPP _{9,2} -C	7,34	7,61	7,50	9,2	1,04
(S,S)-TP-LPP _{10,2} -A	7,72	8,20	8,33	10,2	1,06
(S,S)-TP-LPP _{10,6} -C	8,30	8,69	8,61	10,6	1,05
(S,S)-TP-LPP _{11,9} -A	9,24	9,57	9,66	11,9	1,04
(S,S)-TP-LPP _{12,2} -C	9,52	9,97	9,91	12,2	1,05
(S,S)-TP-LPP _{13,4} -A	9,73	10,6	10,9	13,4	1,09
(S,S)-TP-LPP _{13,9} -C	10,8	11,3	11,3	13,9	1,05
(S,S)-TP-LPP _{15,2} -A	10,7	11,8	12,4	15,2	1,10
(S,S)-TP-LPP _{16,0} -C	12,0	12,8	13,0	16,0	1,07
(S,S)-TP-LPP _{18,2} -C	13,7	14,5	14,8	18,2	1,06
(S,S)-TP-LPP _{18,6} -A	12,7	15,0	15,1	18,6	1,08
(S,S)-TP-LPP _{20,5} -C	15,4	16,5	16,7	20,5	1,07
(S,S)-TP-LPP _{23,4} -C	17,4	18,8	19,0	23,4	1,08
(S,S)-TP-LPP _{26,6} -C	20,4	21,8	21,6	26,6	1,07
(S,S)-TP-LPP _{29,6} -C	21,1	23,6	24,1	29,6	1,12
(S,S)-TP-LPP _{33,4} -C	24,9	27,5	27,2	33,4	1,10
(S,S)-TP-LPP _{37,4} -C	26,7	29,4	30,4	37,4	1,10
(S,S)-TP-LPP _{41,6} -C	27,5	33,2	33,8	41,6	1,16
(S,S)-TP-LPP _{45,4} -C	29,0	34,5	36,9	45,4	1,17

P_p = Polymerisationsgrad am Signalmaximum M_p.

5.7. Synthese der Paracyclophan-Monomere und -Modellverbindungen

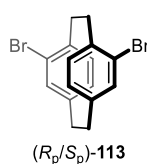
5.7.1. (*rac*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (113)



[2.2]Paracyclophan (10,0 g; 48 mmol; 1,0 Äq.) wurde in Chloroform (180 ml) gelöst und unter Lichtausschluss mit Brom (14,8 ml; 288 mmol; 6,0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 Stunden bei 60 °C gerührt, anschließend auf 0 °C abgekühlt und überschüssiges Brom mit Natriumhydrogensulfit entfernt. Das ausgefallene Nebenprodukt (4,16-Dibrom[2.2]paracyclophan) wurde abfiltriert und das Filtrat weiter aufgereinigt. Dazu wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, säulenchromatographisch gereinigt (Hex) und aus Ethanol umkristallisiert, wodurch ein farbloser Feststoff als Produkt (5,17 g; 14 mmol; 29 %) erhalten wurde.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,18 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-3); 6,59 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H, H-1); 6,48 (dd, *J* = 7,8; 1,9 Hz, 2H, H-2); 3,36–3,29 (m, 2H, H-4); 3,11–3,02 (m, 4H, H-4/H-5); 2,94–2,88 (m, 2H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 141,2; 139,1; 136,9; 131,0; 130,4; 127,7; 34,7; 33,6. **HRMS** (APCI): *m/z* [M]⁺ gefunden: 363,9471; berechnet für C₁₆H₁₄Br₂: 363,9457. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3074 (w), 3041 (w), 3015 (w), 2952 (m), 2927 (s), 2889 (m), 2849 (m), 2766 (w), 1916 (w), 1900 (w), 1877 (w), 1732 (w), 1584 (m), 1541 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 291, 264, 234. **SFC** (CHIRALPAK IA in CO₂/Ethanol = 95/05; 4,0 ml/min; 40 °C): *t_R* (*S_p*) = 4,1 min; *t_R* (*R_p*) = 5,0 min; racemisch.

5.7.2. (*R_p/S_p*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (113)



Das Racemat wurde mittels SFC (CHIRALPAK IA in CO₂/Ethanol = 95/05; 60 ml/min; 40 °C) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als farblosen Feststoff zu erhalten.

(R_p): SFC (CHIRALPAK IA in CO₂/Ethanol = 95/05; 4,0 ml/min; 40 °C): t_R (R_p) = 5,0 min; ≥ 99 %ee. [α]_D²⁰ = -159 (c 1,071; DCM). CD (THF): λ [nm] (Δε [a.u.]) = 316 (+0,04); 292 (-0,10); 256 (-1,00); 239 (+0,56); 223 (+0,74). **(S_p):** SFC (CHIRALPAK IA in CO₂/Ethanol = 95/05; 4,0 ml/min; 40 °C): t_R (S_p) = 3,5 min; ≥ 99 %ee. [α]_D²⁰ = +172 (c 1,181; DCM). CD (THF): λ [nm] (Δε [a.u.]) = 317 (-0,03); 290 (+0,12); 256 (+1,00); 239 (-0,53); 223 (-0,68).

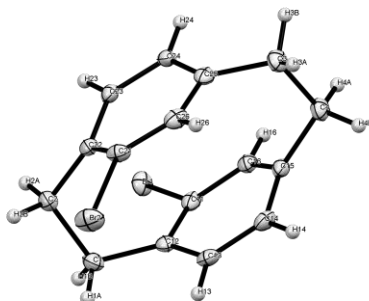


Tabelle 17: Strukturdaten und Messparameter von (S_p)-113.

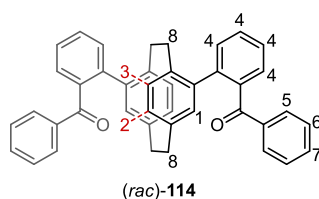
Identifikationscode	13821
empirische Formel	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂
Farbe	farblos
molare Masse [g/mol]	366,09
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	P3 ₁ (Nr. 144)
a [Å]	11,5384(6)
b [Å]	11,5384(6)
c [Å]	8,6358(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Volumen [Å ³]	995,69(12)
Z	3
ρ _{calc.} [mg/m ³]	1,832
μ [mm ⁻¹]	6,084
F (000) [e]	540
Kristallgröße [mm]	0,14·0,11·0,08
θ-Bereich [°]	3,118–33,072
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 11

gesammelte Reflexionen	28379
unabhängige Reflexionen	4912 [$R_{\text{int}} = 0,0432$]
Reflexionen mit $I > 2\sigma(I)$	4594
Vollständigkeit zu $\theta = 19.765^\circ$ [%]	99,8
Absorptionskorrektur	Gauß
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Daten/Beschränkungen/Parameter	4912/1/163
Anpassungsgüte gegen F^2	1,072
finale R Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0252$, $wR^2 = 0,0500$
finale R Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0,0300$, $wR^2 = 0,0518$
Absolute Strukturparameter	0,013(5)
Max. diff. Berg/Tal [$e\text{Å}^3$]	0,4/-0,6

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (*S_p*)-113.

Br(1)-C(11)	1,907(3)	Br(2)-C(21)	1,908(3)
C(1)-C(2)	1,590(4)	C(1)-C(12)	1,518(4)
C(2)-C(22)	1,515(4)	C(3)-C(4)	1,590(4)
C(3)-C(25)	1,515(4)	C(4)-C(15)	1,511(4)
C(11)-C(12)	1,393(4)	C(11)-C(16)	1,389(4)
C(12)-C(13)	1,398(4)	C(13)-C(14)	1,392(4)
C(14)-C(15)	1,392(4)	C(15)-C(16)	1,400(4)
C(21)-C(22)	1,394(4)	C(21)-C(26)	1,392(4)
C(22)-C(23)	1,397(4)	C(23)-C(24)	1,392(4)
C(24)-C(25)	1,400(4)	C(25)-C(26)	1,392(4)
C(12)-C(1)-C(2)	112,3(2)	C(22)-C(2)-C(1)	111,3(2)
C(25)-C(3)-C(4)	112,8(2)	C(15)-C(4)-C(3)	112,4(2)
C(12)-C(11)-Br(1)	120,0(2)	C(16)-C(11)-Br(1)	117,1(2)
C(16)-C(11)-C(12)	122,3(3)	C(11)-C(12)-C(1)	123,2(3)
C(11)-C(12)-C(13)	115,2(3)	C(13)-C(12)-C(1)	120,3(3)
C(14)-C(13)-C(12)	122,0(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120,1(3)
C(14)-C(15)-C(4)	122,2(3)	C(14)-C(15)-C(16)	117,3(3)
C(16)-C(15)-C(4)	119,1(3)	C(11)-C(16)-C(15)	119,9(3)
C(22)-C(21)-Br(2)	119,9(2)	C(26)-C(21)-Br(2)	117,4(2)
C(26)-C(21)-C(22)	121,9(3)	C(21)-C(22)-C(2)	123,9(3)
C(21)-C(22)-C(23)	115,6(3)	C(23)-C(22)-C(2)	119,1(3)
C(24)-C(23)-C(22)	121,8(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119,8(3)
C(24)-C(25)-C(3)	120,7(3)	C(26)-C(25)-C(3)	120,4(3)
C(26)-C(25)-C(24)	117,7(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120,0(3)

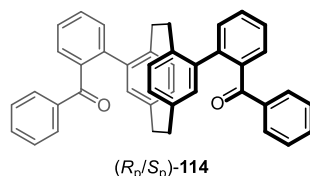
5.7.3. (*rac*)-4,15-Di(benzophenon-2-yl)[2.2]paracyclophan (114)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.4 wurde (*rac*)-**113** (50 mg; 137 μ mol; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-**114** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 \rightarrow 95/5) gereinigt und durch Überschütten mit kaltem Methanol verfestigt, um einen farblosen Feststoff (62 mg; 109 μ mol; 80 %) als Produkt zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 7,73–7,67 (m, 4H, H-4); 7,53–7,46 (m, 4H, H-4); 7,33–7,29 (m, 4H, H-5); 7,24 (tt, $J = 7,3; 1,3$ Hz, 2H, H-7); 7,10–7,05 (m, 4H, H-6); 6,58 (d, $J = 1,9$ Hz, 2H, H-1); 6,23 (dd, $J = 7,8; 1,9$ Hz, 2H, H-2); 6,08 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, H-3); 3,04–2,99 (m, 4H, H-8); 2,45–2,35 (m, 4H, H-8). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 198,1; 140,3; 139,9; 139,9; 138,7; 138,4; 136,8; 132,4; 132,1; 131,4; 131,1; 130,6; 129,5; 129,1; 128,6; 127,5; 127,0; 34,8; 33,5. **HRMS** (ESI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden: 591,2299; berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{NaO}_2$: 591,2295. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3319 (w), 3084 (w), 3054 (w), 3015 (w), 2999 (w), 2928 (m), 2918 (m), 2849 (m), 1928 (w), 1820 (w), 1770 (w), 1733 (w), 1659 (s), 1594 (m), 1580 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 320, 276, 248. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 70/30; 0,5 ml/min; 15 $^\circ\text{C}$; $\lambda = 270$ nm): $t_{\text{R}}(R_{\text{p}}) = 13,1$ min; $t_{\text{R}}(S_{\text{p}}) = 25,8$ min; racemisch, $R_{\text{S}} = 15,3$.

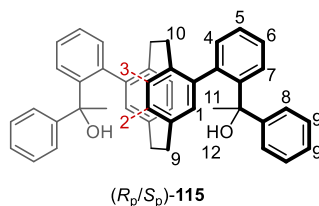
5.7.4. ($R_{\text{p}}/S_{\text{p}}$)-4,15-Di(benzophenon-2-yl)[2.2]paracyclophan (**114**)



Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Hexan/Chloroform = 70/30; 10,0 ml/min; 15 $^\circ\text{C}$; $\lambda = 270$ nm; Injektionsmenge: 3 mg) gespalten und die isolierten Enantiomere aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert, um jeweils einen farblosen Feststoff als Produkt zu erhalten.

(R_{p}): HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 70/30; 0,5 ml/min; 15 $^\circ\text{C}$; $\lambda = 270$ nm): $t_{\text{R}} = 13,1$ min; 99,8 %ee. **(S_{p}):** HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 70/30; 0,5 ml/min; 15 $^\circ\text{C}$; $\lambda = 270$ nm): $t_{\text{R}} = 25,8$ min; 99,7 %ee.

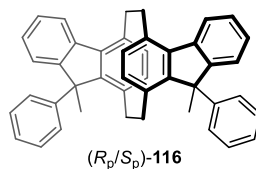
5.7.5. (*R_p/S_p*)-4,15-Bis(2-(1-hydroxy-1-phenylethyl)phenyl)[2.2]paracyclophan (115)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **114** (60 mg; 106 μmol ; 1,0 Äq.) zu **115** umgesetzt. Das Produkt wurde durch Überschütten mit kaltem Methanol verfestigt und als farbloser Feststoff (63 mg; 106 μmol ; quant.) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,76 (dd, J = 7,9; 1,4 Hz, 2H, H-7); 7,62 (dd, J = 7,5; 1,5 Hz, 2H, H-4); 7,52 (td, J = 7,5; 1,4 Hz, 2H, H-5); 7,46 (td, J = 7,7; 1,5 Hz, 2H, H-6); 7,02–6,93 (m, 6H, H-9); 6,74–6,69 (m, 4H, H-8); 6,45 (d, J = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,21 (dd, J = 7,9; 1,9 Hz, 2H, H-2); 5,97 (d, J = 1,9 Hz, 2H, H-1); 2,92–2,86 (m, 2H, H-9); 2,74–2,67 (m, 2H, H-9); 2,56 (s, 2H, H-12); 2,25–2,17 (m, 2H, H-10); 2,16–2,08 (m, 2H, H-10); 1,53 (s, 6H, H-11). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 148,2; 145,9; 140,2; 139,6; 138,7; 137,1; 132,6; 131,9; 131,1; 130,4; 127,3; 127,3; 126,9; 126,8; 126,3; 125,8; 124,8; 76,4; 34,1; 32,5; 30,2. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 623,2920; berechnet für C₄₄H₄₀NaO₂: 623,2921. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3518 (m, br), 3082 (w), 3055 (w), 3023 (w), 2920 (s), 2850 (m), 1944 (w), 1886 (w), 1806 (w), 1717 (w), 1670 (w), 1590 (w), 1566 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 314, 270, 230. **PL** (λ_{exc} [nm] = 275): λ_{max} [nm] = 364.

5.7.6. (*R_p/S_p*)-19,49-Dimethyl-19,49-diphenyl-1,4(1,4)-difluorenacyclohexaphan (116)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **115** (122 mg; 203 μmol ; 1,0 Äq.) zu **116** umgesetzt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als beiger Feststoff (115 mg; 203 μmol ; quant.) erhalten.

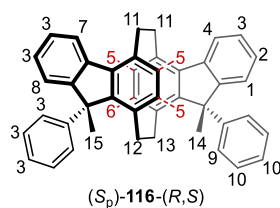
HRMS (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 565,2891; berechnet für C₄₄H₃₇: 565,2890. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 3018 (w), 2953 (m), 2920 (s), 2851 (m), 2725 (w), 2678 (w), 1943 (w), 1900 (w), 1799 (w), 1731 (w), 1597 (w), 1580 (w).

UV/Vis (THF): λ_{\max} [nm] = 336, 306, 262, 221. **PL** (λ_{exc} [nm] = 306): λ_{\max} [nm] = 372. **PA** (λ_{em} [nm] = 372): λ_{\max} [nm] = 334, 321, 310, 272.

(R_p): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -319$ (*c* 0,075; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 313 (-0,59); 266 (+1,00); 246 (-0,87); 238 (-0,85). **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): t_{R} (1) = 10,8 min; t_{R} (2) = 11,6 min; 38/62, $R_{\text{S}} = 2,0$. **(S_p)**: **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 313 (+0,58); 266 (-1,00); 244 (+0,82); 238 (+0,85). **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): t_{R} (1) = 10,6 min; t_{R} (2) = 15,2 min; 41/59, $R_{\text{S}} = 10,1$.

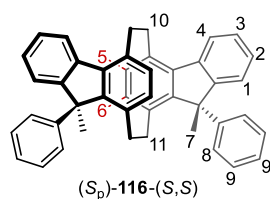
(S_p)-116 wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 10,0 ml/min; 40 °C; $\lambda = 270$ nm; Injektionsmenge: 2 mg) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als farblosen Feststoff zu erhalten.

(S_p)-116-(R,S):



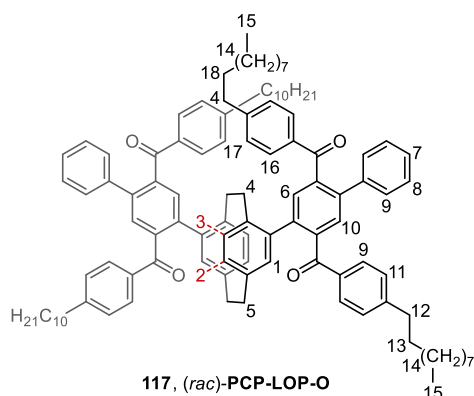
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,93 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-7); 7,90 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, H-4); 7,45–7,22 (m, 8H, H-3); 7,19 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H, H-2); 7,16 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H, H-8); 7,12 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H, H-1); 7,07–7,01 (m, 3H, H10); 6,85–6,81 (m, 2H; H-9); 6,19–6,12 (m, 3H, H-5); 5,47 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H-6); 3,96–3,87 (m, 2H, H-11-*syn*); 3,52–3,45 (m, 2H, H-11-*anti*); 3,40–3,34 (m, 1H, H-12/13); 2,87–2,76 (m, 2H, H-12/13); 2,24 (s, 3H, H-14); 1,74 (s, 3H, H-15); 1,59–1,53 (m, 1H, H-13-*anti*). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,7; 154,4; 149,5; 149,4; 146,4; 144,1; 140,8; 140,3; 139,4; 138,6; 134,8; 134,6; 134,2; 134,2; 133,1; 132,9; 131,9; 131,4; 127,8; 127,0; 126,9; 126,7; 126,5; 126,2; 125,9; 125,6; 124,1; 123,4; 122,1; 121,8; 74,0; 74,0; 73,8; 73,6; 55,5; 54,2; 31,9; 31,5; 27,8; 24,3. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 565,2890; berechnet für C₄₄H₃₇: 565,2890. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; $\lambda = 254$ nm): $t_{\text{R}} = 10,6$ min; 99,9 %ee. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +428$ (*c* 0,083; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [a.u.]) = 314 (+0,56); 265 (-1,00); 235 (+0,88).

(*S_p*)-**116**-(*S,S*):



¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,93 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-4); 7,38 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H, H-3); 7,22 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-2); 7,18 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-1); 7,13–7,04 (m, 6H, H-9); 6,95–6,89 (m, 4H, H-8); 6,22 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-5); 6,19 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-6); 3,98–3,88 (m, 2H, H-10-*syn*); 3,52–3,41 (m, 2H, H-10-*anti*); 3,31–3,22 (m, 2H, H-11-*syn*); 2,93–2,80 (m, 2H, H-11-*anti*); 2,30 (s, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,5; 149,6; 146,5; 140,2; 139,8; 134,9; 134,6; 133,0; 131,7; 127,9; 127,0; 126,3; 126,0; 125,7; 123,5; 122,2; 54,5; 32,6; 32,0; 24,4. **HRMS** (APCI): *m/z* [M+H]⁺ gefunden: 565,2889; berechnet für C₄₄H₃₇: 565,2890. **HPLC** (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 90/10; 0,5 ml/min; 40 °C; λ = 254 nm): *t_R* = 15,2 min; 99,9 %ee. [α]_D²⁰ = +338 (*c* 0,056; DCM). **CD** (THF): λ [nm] (Δε [a.u.]) = 312 (+0,58); 266 (−0,97); 246 (+1,00).

5.7.7. (*rac*)-PCP-LOP-O (**117**)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.4, jedoch mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)dichlorid als Katalysator, wurde (*rac*)-**113** (30 mg; 79 μmol; 1,0 Äq.) zu (*rac*)-PCP-LOP-O umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 → 96/04) gereinigt, um einen farblosen, harzigen Feststoff als Produkt (100 mg; 67 μmol; 85 %) zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 7,79 (s, 2H, H-6); 7,72 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H, H-16); 7,61 (s, 2H, H-10); 7,39–7,32 (m, 8H, H-9); 7,28–7,24 (m, 4H, H-8); 7,23–7,20 (m, 2H, H-7); 7,17 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H-17); 6,95 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H, H-11); 6,60 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H, H-1); 6,17 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,07 (dd, *J* = 7,8; 1,8 Hz, 2H, H-2); 2,97–2,90 (m, 4H, H-5); 2,67–2,57 (m, 8H, H-4); 2,49 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-12); 1,58 (quint, *J* = 7,5 Hz, 4H, H-18); 1,47 (quint, *J* = 7,5 Hz, 4H, H-13); 1,37–1,15 (m, 56H, H-14); 0,95–0,83 (m, 12H, H-15).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 197,6; 196,9; 149,1; 148,3; 142,2; 140,5; 139,7; 139,0; 138,9; 138,8; 138,6; 138,4; 134,5; 134,0; 132,5; 131,5; 131,1; 130,2; 130,0; 129,4; 128,9; 128,3; 128,3; 127,9; 127,5; 35,8; 35,7; 34,7; 33,9; 31,8; 31,8; 30,8; 30,7; 29,5; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 29,2; 29,2; 29,0; 29,0; 22,6; 22,6; 14,1; 14,1.

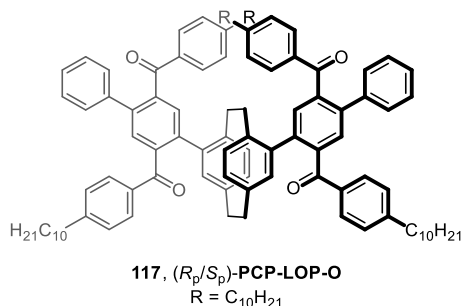
HRMS (FD): *m*/*[M]*⁺ gefunden: 1488,9746; berechnet für C₁₀₈H₁₂₈O₄: 1488,9807.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3316 (w), 3206 (w), 3111 (w), 3082 (w), 3027 (w), 3006 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2730 (w), 2682 (w), 1912 (w), 1802 (w), 1734 (w), 1660 (m), 1604 (s), 1568 (m).

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] = 266.

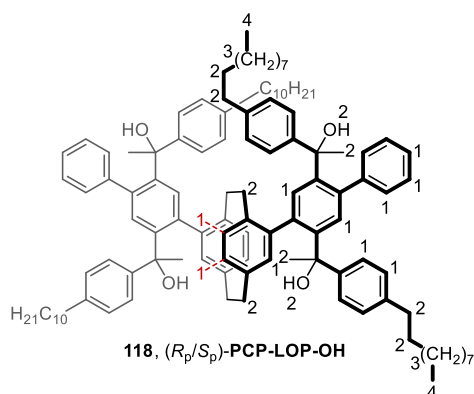
HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 83/17; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* (*R_p*) = 14,4 min; *t_R* (*S_p*) = 17,8 min; racemisch, *R_s* = 2,8.

5.7.8. (*R_p*/*S_p*)-PCP-LOP-O (117)



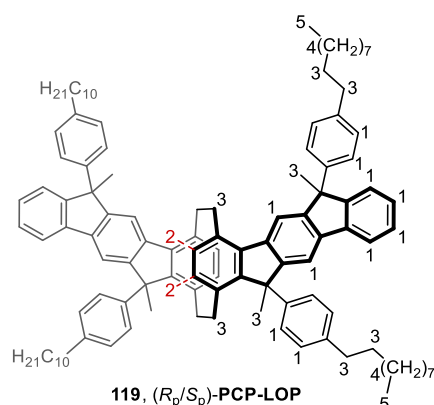
Das Racemat wurde mittels HPLC (CHIRALPAK IA in Hexan/Chloroform = 80/20; 10,0 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm; Injektionsmenge: 5 mg) gespalten, um die isolierten Enantiomere jeweils als farblosen, harzigen Feststoff zu erhalten.

(*R_p*): HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 83/17; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* = 14,4 min; 99,4 %ee. **(*S_p*):** HPLC (CHIRALPAK IA in Heptan/Chloroform = 83/17; 0,5 ml/min; 15 °C; λ = 270 nm): *t_R* = 17,8 min; 99,4 %ee.

5.7.9. (R_p/S_p)-PCP-LOP-OH (118)


Entsprechend der Vorschrift 5.3.5, jedoch mit [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)dichlorid als Katalysator, wurde **PCP-LOP-O** (25 mg; 17 μ mol; 1,0 Äq.) ohne zusätzliche Aufreinigung zum farblosen Feststoff **PCP-LOP-OH** (27 mg; 17 μ mol; quant.) umgesetzt.

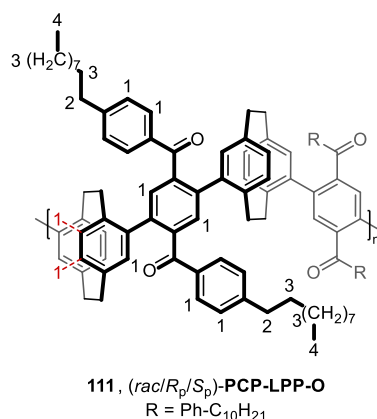
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 8,08–7,83 (m, 2H, H-1); 7,54–6,12 (m, 32H, H-1); 6,06–5,89 (m, 2H, H-1); 3,13–1,44 (m, 40H, H-2); 1,43–1,11 (m, 56H, H-3); 0,97–0,74 (m, 12H, H-4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] = 146,5; 145,7; 145,6; 144,4; 144,1; 143,2; 142,9; 142,2; 141,8; 141,5; 141,2; 140,4; 140,3; 139,7; 139,5; 139,0; 138,8; 138,6; 136,9; 132,9; 132,8; 131,7; 131,6; 131,1; 130,8; 130,1; 129,6; 129,0; 128,1; 128,1; 127,6; 127,5; 127,3; 127,0; 126,8; 125,5; 124,9; 124,5; 124,4; 77,1; 77,0; 76,8; 76,1; 76,1; 75,9; 35,5; 35,4; 35,3; 34,2; 31,8; 31,7; 31,6; 31,5; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,2; 22,6; 14,1. **HRMS** (MALDI): m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden: 1576,0950; berechnet für $\text{C}_{112}\text{H}_{144}\text{NaO}_4$: 1576,0962. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3610 (w), 3565 (w), 3534 (m, br), 3082 (w), 3050 (w), 3021 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2851 (s), 2730 (w), 2678 (w), 1902 (w), 1795 (w), 1719 (w), 1673 (w), 1601 (w), 1591 (w), 1577 (w), 1508 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 275, 230. **PL** (λ_{exc} [nm] = 275): λ_{max} [nm] = 364.

5.7.10. (*R_p*/*S_p*)-PCP-LOP (119)


Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **PCP-LOP-OH** (27 mg; 17 μ mol; 1,0 Äq.) zu **PCP-LOP** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (CH/EA = 100/00 \rightarrow 95/05) gereinigt, um einen farblosen Feststoff als Produkt (25 mg; 17 μ mol; quant.) zu erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,02–6,75 (m, 28H, H-1); 6,30–6,02 (m, 3H, H-2); 5,58–5,32 (m, 1H, H-2); 3,92–1,47 (m, 36H, H-3); 1,41–1,14 (m, 56H, H-4); 0,95–0,80 (m, 12H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,1; 153,6; 153,0; 150,4; 150,0; 143,7; 142,6; 142,3; 142,1; 141,2; 141,1; 140,9; 140,7; 140,3; 139,8; 134,4; 134,1; 133,0; 132,8; 128,3; 128,2; 128,2; 128,1; 127,8; 127,8; 127,7; 127,0; 126,9; 126,9; 126,3; 126,2; 126,0; 126,0; 125,9; 125,9; 125,9; 124,1; 124,0; 119,7; 115,1; 54,2; 54,1; 54,1; 54,1; 53,9; 35,4; 35,3; 35,3; 31,8; 31,3; 31,2; 31,2; 31,1; 31,0; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,3; 29,2; 22,6; 14,1. **HRMS** (FD): *m/z* [M]⁺ gefunden: 1481,0800; berechnet für C₁₁₂H₁₃₆: 1481,0637. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3204 (w), 3086 (w), 3052 (w), 3020 (w), 3000 (w), 2954 (m), 2922 (s), 2851 (s), 2730 (m), 2675 (w), 1901 (w), 1738 (w), 1708 (w), 1670 (w), 1604 (w), 1582 (w), 1509 (m). **UV/Vis** (THF): λ_{\max} . [nm] = 363, 346, 330, 314, 294, 277, 258, 224. **PL** (λ_{exc} . [nm] = 330): λ_{\max} . [nm] = 351, 382. **PA** (λ_{em} . [nm] = 430): λ_{\max} . [nm] = 362, 346, 320, 300, 392, 277.

(*R_p*): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -209$ (*c* 0,048; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [mol⁻¹ cm²]) = 365 (–70); 336 (+21); 306 (+21); 280 (+27); 243 (–30); 228 (–10). **(*S_p*)**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +169$ (*c* 0,044; DCM). **CD** (THF): λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [mol⁻¹ cm²]) = 365 (+81); 336 (–24); 305 (–24); 280 (–31); 244 (+34); 226 (+13).

5.7.11. (*rac*/*R_p*/*S_p*)-PCP-LPP-O (111)


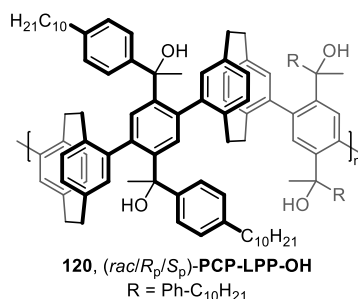
Unter Argonatmosphäre wurden das jeweilige Stereoisomer von **113** (1,0 Äq.) mit **47** (1,0 Äq.), Kaliumcarbonat (5,0 Äq.) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)dichlorid (5 mol%) in entgastem Lösungsmittel (THF/Wasser = 4/1; $c_{\text{Monomer}} = 35 \text{ mmol/l}$) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 4 Tage bei 75 °C in einem verschlossenen Mikrowellengefäß unter Lichtausschluss gerührt und anschließend mit Wasser und Dichlormethan verdünnt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit Wasser und gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt. Es folgte eine Soxhlet-Extraktion (1 Tag Methanol, 1 Tag Aceton, mehrere Stunden Chloroform). Das Lösungsmittel jeder Fraktion wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und die Produkte in kaltes Methanol zu einem beigen Feststoff ausgefällt.

(*rac*): (*rac*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (76 mg; 200 μmol), (*rac*)-PCP-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 72 mg; 94 μmol ; 47 %), (*rac*)-PCP-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 66 mg; 86 μmol ; 43 %). **(*R_p*)**: (*R_p*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (26 mg; 70 μmol), (*R_p*)-PCP-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 34 mg; 45 μmol ; 64 %), (*R_p*)-PCP-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 16 mg; 21 μmol ; 30 %). **(*S_p*)**: (*S_p*)-4,15-Dibrom[2.2]paracyclophan (26 mg; 70 μmol), (*S_p*)-PCP-LPP-OA (Aceton-Fraktion; 41 mg; 53 μmol ; 76 %), (*S_p*)-PCP-LPP-OC (Chloroform-Fraktion; 12 mg; 15 μmol ; 21 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,11–6,06 (m, 16H, H-1); 3,20–2,38 (m, 4H, H-2); 1,80–1,02 (m, 32H, H-3); 1,01–0,75 (m, 6H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 197,4; 197,1; 197,0; 197,0; 148,5; 142,4; 142,2; 139,3; 139,1; 138,7; 138,3; 134,1; 132,5; 131,9; 131,7; 131,3; 130,3; 129,5; 128,0; 35,8; 34,7; 34,0; 31,8; 30,7; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 29,1; 28,8; 22,6; 14,1. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3082 (w), 3027 (w), 3006 (w), 2922 (s), 2851 (s), 2728 (w), 2680 (w), 1920 (w), 1802 (w), 1660 (m), 1604 (m), 1568 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 346, 266, 213.

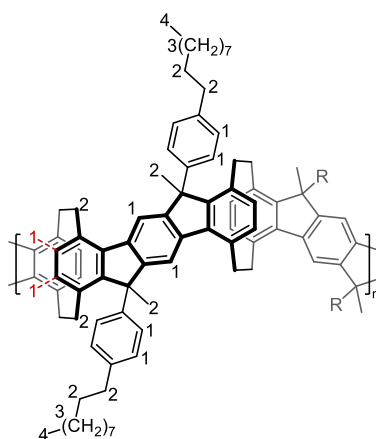
(rac): GPC (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,3; M_w [kg/mol] = 5,9; M_p [kg/mol] = 4,6; M_w/M_n = 1,4; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 11,4; M_w [kg/mol] = 14,7; M_p [kg/mol] = 12,7; M_w/M_n = 1,3. **(Rp): GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,8; M_w [kg/mol] = 7,3; M_p [kg/mol] = 6,8; M_w/M_n = 1,5; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 11,7; M_w [kg/mol] = 15,1; M_p [kg/mol] = 13,5; M_w/M_n = 1,3. **(Sp): GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 4,7; M_w [kg/mol] = 7,3; M_p [kg/mol] = 7,3; M_w/M_n = 1,6; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 12,3; M_w [kg/mol] = 15,7; M_p [kg/mol] = 14,7; M_w/M_n = 1,3.

5.7.12. (rac/Rp/Sp)-PCP-LPP-OH (120)



Entsprechend der Vorschrift 5.3.5 wurde **PCP-LPP-O** (95 mg; 123 μ mol; 1,0 Äq.) ohne weitere Aufreinigung zum farblosen Feststoff **PCP-LPP-OH** (99 mg; 123 μ mol; quant.) umgesetzt.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3535 (m, br), 3429 (w, br), 3086 (w), 3045 (w), 3020 (w), 3002 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2851 (s), 2730 (w), 2671 (w), 1904 (w), 1655 (w), 1588 (w), 1508 (w). **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 276, 212. **PL** (λ_{exc} [nm] = 275): λ_{max} [nm] = 366.

5.7.13. (*rac*/*R_p*/*S_p*)-PCP-LPP (110)


110, (*rac*/*R_p*/*S_p*)-PCP-LPP
R = Ph-C₁₀H₂₁

Entsprechend der Vorschrift 5.3.6 wurde **PCP-LPP-OH** (40 mg; 50 μ mol; 1,0 Äq.) zu **PCP-LPP** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mittels Recycling-GPC aufgereinigt, durch Überschütten mit kaltem Methanol ausgefällt und als gelber Feststoff (39 mg; 50 μ mol; quant.) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 8,76–5,15 (m, 14H, H-1); 4,10–1,43 (m, 22H, H-2); 1,42–1,01 (m, 28H, H-3); 1,00–0,61 (m, 6H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] = 154,2; 153,9; 150,2; 149,7; 141,1; 140,1; 139,4; 134,2; 131,4; 127,9; 127,7; 126,0; 54,8; 35,3; 31,8; 31,2; 31,0; 29,5; 29,2; 22,6; 14,1. **UV/Vis** (THF): λ_{\max} . [nm] = 380, 364, 344, 322. **PL** (λ_{exc} . [nm] = 344): λ_{\max} . [nm] = 392, 413, 440, 468. **PA** (λ_{em} . [nm] = 410): λ_{\max} . [nm] = 379, 363, 343, 323, 301, 282, 268. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 (w), 3052 (w), 3020 (w), 2952 (s), 2921 (s), 2851 (s), 2725 (w), 2678 (w), 2329 (w), 1732 (w), 1580 (w), 1509 (w).

(rac): PLQY (CH): [%] = 37 (Aceton-Fraktion), 34 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 7,1; M_w [kg/mol] = 14,0; M_p [kg/mol] = 8,6; M_w/M_n = 2,0; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 14,4; M_w [kg/mol] = 27,8; M_p [kg/mol] = 16,3; M_w/M_n = 1,9.

(R_p): PLQY (CH): [%] = 25 (Aceton-Fraktion), 15 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 8,2; M_w [kg/mol] = 13,1; M_p [kg/mol] = 9,7; M_w/M_n = 1,6; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 15,8; M_w [kg/mol] = 26,8; M_p [kg/mol] = 18,6; M_w/M_n = 1,7. **[α]_D²⁰** = -438 (*c* 0,071; DCM; Aceton-Fraktion); -428 (*c* 0,055; DCM; Chloroform-Fraktion).

CD (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 382 (-71); 337 (+12); 310 (+12); 282 (+33); 242 (-28). **CD** (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 382 (-72); 337 (+13); 311 (+13); 282 (+33); 242 (-28).

(S_p): PLQY (CH): [%] = 37 (Aceton-Fraktion), 25 (Chloroform-Fraktion). **GPC** (THF): Aceton-Fraktion: M_n [kg/mol] = 9,3; M_w [kg/mol] = 18,2; M_p [kg/mol] = 11,4; $M_w/M_n = 2,0$; Chloroform-Fraktion: M_n [kg/mol] = 17,2; M_w [kg/mol] = 29,3; M_p [kg/mol] = 20,1; $M_w/M_n = 1,7$. $[\alpha]_D^{20} = +495$ (c 0,066; DCM; Aceton-Fraktion); +583 (c 0,046; DCM; Chloroform-Fraktion). **CD** (THF): Aceton-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 383 (+83); 339 (-17); 314 (-15); 282 (-36); 244 (+31). **CD** (THF): Chloroform-Fraktion: λ [nm] ($\Delta\epsilon$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^2$]) = 384 (+97); 339 (-20); 314 (-18); 282 (-40); 244 (+34).

6. Anhang

6.1. Abkürzungsverzeichnis

$[\alpha]_D^{20}$	spezifische Rotation
$[\alpha]_{mol}$	molare spezifische Rotation
3D	dreidimensional
a.u.	arbitrary units
Ac	Acetyl-
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl-
ATR	attenuated total reflection
B-Feld	magnetische Flussdichte
BHT	Butylhydroxytoluol (2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol)
br	broad
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i>	Massenkonzentration in g/100 ml
calc.	calculated
CD	Circulardichroismus
CIP	Cahn, Ingold und Prelog
cLP	conjugated ladder polymer
CPEL	circularly polarized electro luminescence
CPL	circularly polarized light/luminescence
CSP	chiral stationary phase
CTA	Cellulosetriacetat

CTB	Cellulosetribenzoat
d	Dublett, day
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
DEA	Diethylamin
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DFB	distributed feedback laser
diff.	Differenz
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen
dt	Dublett von Tripletts
dt.	deutsch
EA	Ethylacetat
ee	enantiomeric excess
E-Feld	elektrische Feldstärke
ELSD	evaporative light scattering detector
em.	Emission
engl.	englisch
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	et alii
exc.	excitation

FD	Felddesorption
FT	Fourier-Transformation
g_{abs}	Dissymmetriefaktor der Absorption
g_{lum}	Dissymmetriefaktor der Lumineszenz
CH	Cyclohexan
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	hour
Hex	<i>n</i> -Hexan
HT	Hochtemperatur
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LOP	„leiterartiges“ Oligophenylen
LOPP	„leiterartiges“ Oligo(<i>para</i> -phenylen)
LPP	„leiterartiges“ Polyphenylen
LPPP	„leiterartiges“ Poly(<i>para</i> -phenylen)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett, medium
M	Molekülsignal, molar
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionization

max.	Maximum, maximal
Me	Methyl-
min	Minuten
M _n	zahlenmittlere molare Masse
M _p	molare Masse am Signalmaximum
M _w	gewichtsmittlere molare Masse
n. b.	nicht bestimmbar
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
Nr.	Nummer
OD	optische Dichte/Extinktion
OLED	organic light-emitting diode
PA	Photolumineszenz-Anregung
PCP	[2.2]Paracyclophan
PFBT	Poly(fluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
Ph	Phenyl-
PIM	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität
pin	Pinakol
PL	Photolumineszenz
PLQY	photoluminescence quantum yield
P _n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
POPOP	1,4-Bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzol
ppm	parts per million
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)

PQL	Polyquinoxalin
PTHP	Poly(tetrahydropyren)
quant.	quantitativ
quin.	Quintett
<i>rac</i>	racemisch
rec	recycling
R_s	chromatographische Auflösung
RT	Raumtemperatur
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
s	Singulett, strong
SBF	9,9'-Spirobifluoren
SFC	supercritical fluid chromatography
t	Triplet
TB	Tröger'sche Base
td	Triplet von Dubletts
<i>tert</i>	tertiär
TFA	trifluoroacetic acid
THF	Tetrahydrofuran
TOF	time of flight
TP/ Trip	Triptycen
tt	Triplet von Triplets
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
VIS	visible

VUV	vakuumultraviolett
w	weak
ε	molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

6.2. Literaturverzeichnis

- [001] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631.
- [002] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [003] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193–2222.
- [004] A. Rodger in *Encyclopedia of analytical chemistry. Applications, theory and instrumentation* (Hrsg.: R. A. Meyers), Wiley, Chichester, **2000**, S. 1–34.
- [005] J. Chautard, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1853**, *37*, 166–167.
- [006] P. Cintas, *Biochirality*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [007] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys. Sér. 3* **1848**, *24*, 442–459.
- [008] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys. Sér. 3* **1853**, *38*, 437–483.
- [009] J.-B. Biot, *Bull. Sci. Soc. Philom. Paris* **1815**, 190–192.
- [010] J. H. Van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exact. Nat.* **1874**, *9*, 445–454.
- [011] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1874**, *22*, 337–347.
- [012] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1836–1845.
- [013] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 2683–2687.
- [014] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1541–1556.
- [015] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [016] S. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8690–8696.
- [017] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, *281*, 672–674.
- [018] D. G. Blackmond, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4831–4847.
- [019] W. A. Bonner, *Orig. Life Evol. Biosph.* **1991**, *21*, 59–111.
- [020] J. R. Cronin, S. Pizzarello, *Science* **1997**, *275*, 951–955.
- [021] T. Fukue, M. Tamura, R. Kandori, N. Kusakabe, J. H. Hough, J. Bailey, D. C. B. Whittet, P. W. Lucas, Y. Nakajima, J. Hashimoto, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2010**, *40*, 335–346.
- [022] T. Fukue, M. Tamura, R. Kandori, N. Kusakabe, J. H. Hough, P. W. Lucas, J. Bailey, D. C. B. Whittet, Y. Nakajima, J. Hashimoto, T. Nagata, *Astrophys. J.* **2009**, *692*, L88–L91.
- [023] D. P. Glavin, J. P. Dworkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 5487–5492.
- [024] J. Kwon, M. Tamura, P. W. Lucas, J. Hashimoto, N. Kusakabe, R. Kandori, Y. Nakajima, T. Nagayama, T. Nagata, J. H. Hough, *Astrophys. J. Lett.* **2013**, *765*, L6.
- [025] J. Takahashi, K. Kobayashi, *Symmetry* **2019**, *11*, 919.
- [026] K. Tamura, *J. Mol. Evol.* **2019**, *87*, 143–146.
- [027] W. Kuhn, E. Braun, *Sci. Nat.* **1929**, *17*, 227–228.

- [028] Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, *Orig. Life Evol. Biosph.* **2002**, *32*, 447–448.
- [029] H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, H. Shitomi, H. Onuki, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 921–924.
- [030] J. Eames, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 885–888.
- [031] R. Noyori, T. Ikeda, T. Ohkuma, M. Widhalm, M. Kitamura, H. Takaya, S. Akutagawa, N. Sayo, T. Saito, T. Taketomi, H. Kumobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9134–9135.
- [032] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3769–3802.
- [033] M. Shapira-Levinger, A. Fishman, *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2000**, *9*, 251–257.
- [034] T. Buhse, D. K. Kondepudi, B. Hoskins, *Chirality* **1999**, *11*, 343–348.
- [035] A. Grandeury, L. Renou, F. Dufour, S. Petit, G. Gouhier, G. Coquerel, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *77*, 377–390.
- [036] G. Springuel, T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3374–3378.
- [037] S. Allenmark, V. Schurig, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1955–1963.
- [038] T. Zhang, C. Kientzy, P. Franco, A. Ohnishi, Y. Kagamiharb, H. Kurosawa, *J. Chrom. A* **2005**, *1075*, 65–75.
- [039] A. Ghanem, H. Hoenen, H. Y. Aboul-Enein, *Talanta* **2006**, *68*, 602–609.
- [040] C. Stobe, R. Seto, A. Schneider, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6513–6518.
- [041] T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696–4703.
- [042] G. Meyer-Eppler, R. Sure, A. Schneider, G. Schnakenburg, S. Grimme, A. Lützen, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6679–6687.
- [043] P. B. Myrdal, B. S. Angersbach, K. Karlage, P. J. Kuehl, *J. Chrom. A* **2006**, *1132*, 315–319.
- [044] L. R. Snyder, *Introduction to modern liquid chromatography*, 3. Aufl., Wiley, Hoboken, N.J., **2010**.
- [045] G. Blaschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 13–24.
- [046] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763–4765.
- [047] Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5357–5359.
- [048] Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Yamamoto, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 739–742.

- [049] Y. Okamoto, R. Aburatani, S.-I. Miura, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1987**, *10*, 1613–1628.
- [050] Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2593–2608.
- [051] P. Franco, A. Senso, L. Oliveros, C. Minguillón, *J. Chrom. A* **2001**, *906*, 155–170.
- [052] Y. Okamoto, Y. Kaida, *J. Chrom. A* **1994**, *666*, 403–419.
- [053] M. Kotake, T. Sakan, N. Nakamura, S. Senoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2973–2974.
- [054] C. E. Dent, *Biochem. J.* **1948**, *43*, 169–180.
- [055] I. Ali, K. Saleem, I. Hussain, V. D. Gaitonde, H. Y. Aboul-Enein, *Sep. Purif. Rev.* **2009**, *38*, 97–147.
- [056] G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann.* **1976**, *1976*, 996–1008.
- [057] G. Hesse, R. Hagel, *Chromatographia* **1973**, *6*, 277–280.
- [058] K.-H. Rimböck, F. Kastner, A. Mannschreck, *J. Chrom. A* **1986**, *351*, 346–350.
- [059] E. Francotte, R. M. Wolf, *J. Chrom. A* **1992**, *595*, 63–75.
- [060] E. Yashima, H. Iida, Y. Okamoto, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *340*, 41–72.
- [061] A. Ghanem, C. Wang, *J. Chrom. A* **2018**, *1532*, 89–97.
- [062] G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, *Drug Res.* **1979**, *29*, 1640–1642.
- [063] Y. Zhang, D.-R. Wu, D. B. Wang-Iverson, A. A. Tymiak, *Drug Discov. Today* **2005**, *10*, 571–577.
- [064] C. Roussel, A. Del Rio, J. Pierrot-Sanders, P. Piras, N. Vanthuyne, *J. Chrom. A* **2004**, *1037*, 311–328.
- [065] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chrom. A* **2001**, *906*, 3–33.
- [066] S. S. Andrews, J. Tretton, *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 4370–4376.
- [067] A. Rodger, B. Nordén, *Circular dichroism and linear dichroism*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1997**.
- [068] N. Berova (Hrsg.) *Circular dichroism. Principles and applications*, Wiley-VCH, New York, Weinheim, **2000**.
- [069] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386–402.
- [070] N. Berova, N. Harada, K. Nakanishi in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (Hrsg.: J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal), Elsevier AP Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg, **2017**, S. 539–557.
- [071] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Usp.* **1964**, *7*, 145–178.
- [072] N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257–263.
- [073] N. Harada, S.-M. L. Chen, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5345–5352.

- [074] S. F. Mason, K. Schofield, R. J. Wells, J. S. Whitehurst, G. W. Vane, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 137–141.
- [075] S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 349–372.
- [076] S. F. Mason, G. W. Vane, K. Schofield, R. J. Wells, J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc. B* **1967**, *0*, 553–556.
- [077] N. Harada, H. Ono, T. Nishiwaki, H. Uda, *Chem. Commun.* **1991**, *52*, 1753–1755.
- [078] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914–931.
- [079] T. Bruhn, G. Pescitelli, S. Jurinovich, A. Schaumlöffel, F. Witterauf, J. Ahrens, M. Bröring, G. Bringmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14592–14595.
- [080] U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, J. H. Bredehöft, J. Takahashi, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7799–7802.
- [081] S. M. Kelly, N. C. Price, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1338*, 161–185.
- [082] D. S. Studdert, M. Patroni, R. C. Davis, *Biopolymers* **1972**, *11*, 761–779.
- [083] N. J. Greenfield, *Nat. Protoc.* **2006**, *1*, 2876–2890.
- [084] G. Holzwarth, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 218–228.
- [085] M. Samiullah, D. Moghe, U. Scherf, S. Guha, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205211.
- [086] K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 364–370.
- [087] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676–1702.
- [088] J. Lee, B. B. Rajeeva, T. Yuan, Z.-H. Guo, Y.-H. Lin, M. Al-Hashimi, Y. Zheng, L. Fang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881–889.
- [089] Y. Wu, J. Zhang, Z. Fei, Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7192–7193.
- [090] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, T. J. Savenije, S. Patil, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 45204.
- [091] F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7791–7795.
- [092] L. Wang, X. He, W. Sun, J. Li, J. Gao, G. Tian, J. Wang, S. Fan, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3227–3231.
- [093] J. Wu, X. Rui, C. Wang, W.-B. Pei, R. Lau, Q. Yan, Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402189.
- [094] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920–923.

- [095] G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 185–189.
- [096] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *MRS Proc.* **1995**, *413*, 71–76.
- [097] T. Kitao, X. Zhang, T. Uemura, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5003–5018.
- [098] K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149–7154.
- [099] J. A. Bjorgaard, M. E. Köse, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3869–3876.
- [100] F.-C. Tsai, C.-C. Chang, C.-L. Liu, W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1958–1966.
- [101] R. G. Jones, E. S. Wilks, W. V. Metanomski, J. Kahovec, M. Hess, R. Stepto, T. Kitayama, *Compendium of polymer terminology and nomenclature. IUPAC Recommendations 2008*, RSC Publ, Cambridge, **2009**.
- [102] B. C. Streifel, P. A. Peart, J. F. Martínez Hardigree, H. E. Katz, J. D. Tovar, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7339–7349.
- [103] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503–2521.
- [104] Z. Cao, M. Leng, Y. Cao, X. Gu, L. Fang, *J. Polym. Sci.* **2022**, *60*, 298–310.
- [105] K. Müllen, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, *224*, 2200337.
- [106] R. Ammenhäuser, *Masterarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2018**.
- [107] K. J. Kass, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2018**.
- [108] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211–214.
- [109] J. K. Stille, E. Mainen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 39–41.
- [110] M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, *7*, 407–414.
- [111] M. C. Bonifacio, C. R. Robertson, J.-Y. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522–8526.
- [112] J. D. Debad, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2476–2477.
- [113] Z. Yuan, Y. Xiao, Y. Yang, T. Xiong, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1788–1791.
- [114] U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489–497.
- [115] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895–7896.
- [116] W. Zheng, T. Ikai, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11294–11299.
- [117] F. Trilling, M.-K. Ausländer, U. Scherf, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3115–3122.
- [118] W. Zheng, K. Oki, R. Saha, Y. Hijikata, E. Yashima, T. Ikai, *ChemRxiv* **2022**, 10.26434/chemrxiv-2022-2qnp0.
- [119] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127–1133.

- [120] U. Scherf, K. Muellen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546–3548.
- [121] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864.
- [122] U. Scherf, K. Müllen, *Polymer* **1992**, *33*, 2443–2446.
- [123] K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7816–7820.
- [124] A. Rudnick, K.-J. Kass, E. Preis, U. Scherf, H. Bässler, A. Köhler, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 174903.
- [125] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1090–1092.
- [126] J. Grüner, P. J. Hamer, R. H. Friend, H.-J. Huber, U. Scherf, A. B. Holmes, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 748–752.
- [127] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244–247.
- [128] J. Stehr, J. Crewett, F. Schindler, R. Sperling, G. von Plessen, U. Lemmer, J. M. Lupton, T. A. Klar, J. Feldmann, A. W. Holleitner, M. Forster, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1726–1729.
- [129] R. Hildner, U. Lemmer, U. Scherf, J. Köhler, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 213–217.
- [130] A. V. Zasedatelev, A. V. Baranikov, D. Urbonas, F. Scafirimuto, U. Scherf, T. Stöferle, R. F. Mahrt, P. G. Lagoudakis, *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 378–383.
- [131] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, R. F. Mahrt, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 247–252.
- [132] F. Scafirimuto, D. Urbonas, U. Scherf, R. F. Mahrt, T. Stöferle, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 85–89.
- [133] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **1951**, *37*, 205–211.
- [134] Y.-Z. Ke, Y. Nagata, T. Yamada, M. Suginome, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9333–9337.
- [135] Y. Li, L. Bouteiller, M. Raynal, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5212–5226.
- [136] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5461–5466.
- [137] L. M. S. Takata, H. Iida, K. Shimomura, K. Hayashi, A. A. dos Santos, E. Yashima, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 2047–2054.
- [138] T. Ikai, T. Yoshida, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8537–8540.
- [139] A. Accetta, R. Corradini, R. Marchelli, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *300*, 175–216.
- [140] Y. Yang, R. C. da Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 634–638.

- [141] M. Grell, M. Oda, K. S. Whitehead, A. Asimakis, D. Neher, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 577–580.
- [142] D. Di Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, E. W. Meijer, R. H. Friend, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713–12722.
- [143] T. Ikai, M. Okubo, Y. Wada, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3254–3261.
- [144] M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, D. Neher, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 362–365.
- [145] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710.
- [146] Q.-S. Hu, D. Vitharana, G.-Y. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. R. Lee, L. Pu, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1082–1084.
- [147] B. Zhao, K. Pan, J. Deng, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7104–7111.
- [148] R. P. Megens, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8514–8523.
- [149] T. Ikai, S. Shimizu, S. Awata, K. Shinohara, *Macromolecules* **2018**, *51*, 2328–2334.
- [150] T. Iwasaki, Y. Kohinata, H. Nishide, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 755–758.
- [151] H. Ito, M. Ikeda, T. Hasegawa, Y. Furusho, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3419–3432.
- [152] K. Miki, T. Noda, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, K. Ohe, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9211–9216.
- [153] L. Mei, S.-W. An, K.-Q. Hu, L. Wang, J.-P. Yu, Z.-W. Huang, X.-H. Kong, C.-Q. Xia, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16061–16068.
- [154] M. Li, S.-H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M.-K. Fung, C.-F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2889–2893.
- [155] C. L. Maupin, J. P. Riehl in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (Hrsg.: J. C. Lindon, G. E. Tranter, D. W. Koppenaal), Elsevier AP Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg, **2017**, S. 305–311.
- [156] M. Oda, H.-G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstien, D. Neher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6792–6798.
- [157] M. Daigle, J.-F. Morin, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9257–9264.
- [158] Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2109–2111.
- [159] B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. J. Brauer, C. W. Lehmann, U. Scherf, T. Farrell, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5533–5545.
- [160] Y. Dai, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1274–1285.

- [161] R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2881–2891.
- [162] C.-H. Chen, C.-F. Shu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3314–3322.
- [163] R. Seto, Y. Koyama, K. Xu, S. Kawauchi, T. Takata, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5486–5488.
- [164] R. Seto, T. Sato, T. Kojima, K. Hosokawa, Y. Koyama, G.-I. Konishi, T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3658–3667.
- [165] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334–6335.
- [166] M. A. Karim, Y.-R. Cho, J. S. Park, K.-J. Yoon, S. J. Lee, S.-H. Jin, G.-D. Lee, Y.-S. Gal, *Macromol. Res.* **2008**, *16*, 337–344.
- [167] F. Laquai, D. Hertel, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 142109.
- [168] Y. Mo, L. Du, L. Liu, J. Huang, Y. Pan, B. Yang, Z. Xie, Y. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 27081–27087.
- [169] J. Wang, S. Dai, Y. Yao, P. Cheng, Y. Lin, X. Zhan, *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 16–25.
- [170] M. Wang, C. Li, A. Lv, Z. Wang, Z. Bo, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3017–3022.
- [171] E. Al-Hetlani, M. O. Amin, C. G. Bezzu, M. Carta, *R. Soc. Open Sci.* **2020**, *7*, 200741.
- [172] A. Modak, Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1290–1296.
- [173] M. M. Trandafir, L. Pop, N. D. Hădăde, I. Hristea, C. M. Teodorescu, F. Krumeich, J. A. van Bokhoven, I. Grosu, V. I. Parvulescu, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 538–549.
- [174] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871–1876.
- [175] V. Prelog, D. Bedekovi, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 2285–2302.
- [176] G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1202–1218.
- [177] G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog, G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 491–509.
- [178] F. Thiemann, T. Piehler, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 1991–2001.
- [179] X. Cheng, G.-H. Hou, J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2381–2383.
- [180] F. Toda, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3607–3609.
- [181] Y. Wu, J. Li, Y. Fu, Z. Bo, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3485–3487.
- [182] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 209–215.
- [183] B. Wang, M. Forster, E. Preis, H. Wang, Y. Ma, U. Scherf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5137–5143.

- [184] Z. Yi, H. Okuda, Y. Koyama, R. Seto, S. Uchida, H. Sogawa, S. Kuwata, T. Takata, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10423–10426.
- [185] R. Swaidan, M. Al-Saeedi, B. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, *Macromolecules* **2014**, 47, 5104–5114.
- [186] U. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2017**, 73, 443–452.
- [187] E. S. Clark, *Polymer* **1999**, 40, 4659–4665.
- [188] P. Corradini, F. Auriemma, C. de Rosa, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 314–323.
- [189] C. Friedel, J. M. Crafts, *C. R. Acad. Sci.* **1877**, 84, 1392–1395.
- [190] T. Ikai, T. Yoshida, S. Awata, Y. Wada, K. Maeda, M. Mizuno, T. M. Swager, *ACS Macro Lett.* **2018**, 7, 364–369.
- [191] J. Pei, J. Ni, X.-H. Zhou, X.-Y. Cao, Y.-H. Lai, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4924–4936.
- [192] R. Tamura, T. Kawata, Y. Hattori, N. Kobayashi, M. Kimura, *Macromolecules* **2017**, 50, 7978–7983.
- [193] Z. Chen, T. M. Swager, *Macromolecules* **2008**, 41, 6880–6885.
- [194] Di Qiu, L. Jin, Z. Zheng, H. Meng, F. Mo, X. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1923–1933.
- [195] R. Ammenhäuser, A. Helfer, U. Scherf, *Org. Mater.* **2020**, 02, 159–164.
- [196] H. W. H. Lai, S. Liu, Y. Xia, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 3075–3081.
- [197] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher (Hrsg.) *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [198] J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 173–191.
- [199] J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, U. Scherf, *J. Lumin.* **1995**, 63, 117–123.
- [200] M. Forster, K. O. Annan, U. Scherf, *Macromolecules* **1999**, 32, 3159–3162.
- [201] E. List, J. Partee, J. Shinar, U. Scherf, K. Müllen, E. Zojer, W. Graupner, G. Leising, *Synth. Met.* **2000**, 111-112, 509–513.
- [202] M. G. Harrison, S. Möller, G. Weiser, G. Urbasch, R. F. Mahrt, H. Bässler, U. Scherf, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 8650–8658.
- [203] S. Baderschneider, U. Scherf, J. Köhler, R. Hildner, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 233–240.
- [204] I. Fleming, *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [205] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6193–6204.

- [206] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 14695–14700.
- [207] Y. Wu, J. Zhang, Z. Bo, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4435–4438.
- [208] L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1525–1528.
- [209] C. C. Chow, C. Chow, V. Raghunathan, T. J. Huppert, E. B. Kimball, S. Cavagnero, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7090–7099.
- [210] A. Hetényi, I. M. Mándity, T. A. Martinek, G. K. Tóth, F. Fülöp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 547–553.
- [211] C. W. Wu, T. J. Sanborn, R. N. Zuckermann, A. E. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2958–2963.
- [212] A. F. Fidler, V. P. Singh, P. D. Long, P. D. Dahlberg, G. S. Engel, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3286.
- [213] J. Hall, T. Renger, R. Picorel, E. Krausz, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2016**, *1857*, 115–128.
- [214] W. T. Simpson, D. L. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 588–593.
- [215] A. Troisi, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 245202.
- [216] R. Ammenhäuser, P. Klein, E. Schmid, S. Streicher, J. Vogelsang, C. W. Lehmann, J. M. Lupton, S. C. J. Meskers, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202211946.
- [217] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649–2653.
- [218] M. N. Khan, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7059–7068.
- [219] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181–1189.
- [220] J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301–3315.
- [221] L. Zhao, Z. Li, T. Wirth, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 658–667.
- [222] B. Esser, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8872–8875.
- [223] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321–5322.
- [224] D. Zhao, T. M. Swager, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377–9384.
- [225] Z. Meng, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8241–8244.
- [226] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081–10206.
- [227] Z. Meng, J.-F. Xiang, C.-F. Chen, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1520–1525.
- [228] F. K.-C. Leung, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Nishikawa, R. Takeda, Y. Nagata, M. Sugimoto, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, T. Fukushima, *ACS Omega* **2017**, *2*, 1930–1937.

- [229] Q. Wen, T.-Y. Zhou, Q.-L. Zhao, J. Fu, Z. Ma, X. Zhao, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 413–418.
- [230] J. H. Chong, S. J. Ardakani, K. J. Smith, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11824–11828.
- [231] B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67–69.
- [232] S. Luo, J. R. Wiegand, B. Kazanowska, C. M. Doherty, K. Konstas, A. J. Hill, R. Guo, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3395–3405.
- [233] S. A. Sydlik, Z. Chen, T. M. Swager, *Macromolecules* **2011**, *44*, 976–980.
- [234] R. Williams, L. A. Burt, E. Esposito, J. C. Jansen, E. Tocci, C. Rizzuto, M. Lanč, M. Carta, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5661–5667.
- [235] X. Ma, Z. Zhu, W. Shi, W. Ji, J. Li, Y. Wang, I. Pinnau, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 5404–5414.
- [236] M. Carta, M. Croad, R. Malpass-Evans, J. C. Jansen, P. Bernardo, G. Clarizia, K. Friess, M. Lanč, N. B. McKeown, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3526–3531.
- [237] M. Ansari, S. Mallik, S. Mondal, R. Bera, A. Jana, A. Nayak, N. Das, *Polym. Int.* **2019**, *68*, 481–493.
- [238] J. R. Weidman, R. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 4220–4236.
- [239] A. Sonoda, F. Ogura, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 853–857.
- [240] M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 605–610.
- [241] T. Ikai, Y. Wada, S. Awata, C. Yun, K. Maeda, M. Mizuno, T. M. Swager, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8440–8447.
- [242] N. Harada, Y. Tamai, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 506–511.
- [243] K. Jana, J. N. Moorthy, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 1416–1422.
- [244] S. M. Elbert, T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Mater.* **2021**, *03*, 97–102.
- [245] B. Kobin, J. Schwarz, B. Braun-Cula, M. Eyer, A. Zykov, S. Kowarik, S. Blumstengel, S. Hecht, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1704077.
- [246] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1520–1525.
- [247] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384.

- [248] A. Hansson, J. Jensen, O. F. Wendt, K. Wärnmark, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 3179–3188.
- [249] R. Gleiter (Hrsg.) *Modern cyclophane chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [250] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6430–6437.
- [251] G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30–39.
- [252] J. W. Hong, H. Y. Woo, B. Liu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7435–7443.
- [253] S. Wang, G. C. Bazan, S. Tretiak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1289–1297.
- [254] Z. Hassan, E. Spuling, D. M. Knoll, J. Lahann, S. Bräse, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6947–6963.
- [255] N. Hara, M. Shizuma, T. Harada, Y. Imai, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 11335–11338.
- [256] J.-M. Teng, D.-W. Zhang, C.-F. Chen, *ChemPhotoChem* **2021**, *6*, e202100228.
- [257] G. C. Bazan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8615–8635.
- [258] E. Elacqua, L. R. MacGillivray, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 6883–6894.
- [259] H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9808–9812.
- [260] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1070–1082.
- [261] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1249–1257.
- [262] S. E. Gibson, J. D. Knight, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1256–1269.
- [263] J. Paradies, *Synthesis* **2011**, 2011, 3749–3766.
- [264] G. J. Rowlands, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 60–75.
- [265] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6207–6208.
- [266] S. Felder, S. Wu, J. Brom, L. Micouin, E. Benedetti, *Chirality* **2021**, *33*, 506–527.
- [267] Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7872–7877.
- [268] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 288–293.
- [269] Y. Morisaki, R. Hifumi, L. Lin, K. Inoshita, Y. Chujo, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2727–2730.
- [270] Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3350–3353.
- [271] Y. Morisaki, R. Sawada, M. Gon, Y. Chujo, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2524–2527.
- [272] M. Gon, Y. Morisaki, Y. Chujo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 521–529.
- [273] M. Gon, H. Kozuka, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 353–359.
- [274] R. Sawada, M. Gon, J. Nakamura, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Chirality* **2018**, *30*, 1109–1114.

- [275] Y. Morisaki, S. Ueno, A. Saeki, A. Asano, S. Seki, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4216–4224.
- [276] G. Meyer-Eppler, E. Vogelsang, C. Benkhäuser, A. Schneider, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4523–4532.
- [277] H. Wolf, D. Leusser, R. V. J. Mads, R. Herbst-Irmer, Y.-S. Chen, E.-W. Scheidt, W. Scherer, B. B. Iversen, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7048–7053.
- [278] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1972**, *28*, 1733–1743.
- [279] A. Braendle, A. Perevedentsev, N. J. Cheetham, P. N. Stavrinou, J. A. Schachner, N. C. Mösch-Zanetti, M. Niederberger, W. R. Caseri, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2017**, *55*, 707–720.
- [280] L. Bondarenko, I. Dix, H. Hinrichs, H. Hopf, *Synthesis* **2004**, *2004*, 2751–2759.
- [281] 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.
- [282] M. J. O'Neil (Hrsg.) *Merck handbooks*, Merck, Whitehouse Station, NJ, **2006**.

6.3. Publikationen

R. Ammenhäuser, P. Klein, E. Schmid, S. Streicher, J. Vogelsang, C. W. Lehmann, J. M. Lupton, S. C. J. Meskers, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202211946.
„Circularly polarized light probes excited-state delocalization in rectangular ladder-type pentaphenyl helices“

6.4. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die spannende Themenstellung. Für seine Hilfe bei komplexen Fragestellungen, die Diskussionsbereitschaft und den ermöglichten Freiraum zur wissenschaftlichen Selbstentfaltung bin ich ihm sehr dankbar. Weiterhin danke ich den übrigen Gutachtern für die freundliche Übernahme der weiteren Gutachten.

Dr. Michael Forster und *Dr. Sybille Allard* danke ich für die administrative Unterstützung und fachlichen Ratschläge.

Bei meinem Labor- und Bürokollegen *Dr. Jannis Tent* bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit, die vielen angeregten Diskussionen zu verschiedensten Themen, die morgendlichen Kaffeerunden, die gute Musik und die schöne Zeit. Auch danke ich ihm für das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt auch *Anke Helfer*, welche mir oft mit Rat und Tat zur Seite stand und die vielzähligen Geräte der Arbeitsgruppe am Leben gehalten hat. Sie war stets eine nette Gesprächspartnerin und ermöglichte mir die fachliche und auch persönliche Weiterentwicklung, wofür ich ihr sehr dankbar bin.

Dr. Patrick Klein danke ich für die produktive Zusammenarbeit, die netten fachlichen und persönlichen Gespräche und sein herzliches Engagement für seine Kollegen. Zudem danke ich ihm für das freundliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Florian Körber gilt mein Dank für die kompetente Betreuung in meiner Bachelorarbeit, seine fachlichen Ratschläge und die vielen lustigen Momente.

Meinem nachgezogenen Laborkollegen *Felix Niebisch* danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die netten Gespräche.

Dr. Stefan Meskers von der Universität Eindhoven danke ich für die Durchführung der CPL-Messungen und seine fachliche Unterstützung bei der Interpretation der CD-Spektren.

Prof. Dr. Christian Lehmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung danke ich für seine Hilfsbereitschaft und die Durchführung der Röntgendiffraktometrie.

Weiterhin danke ich *Cornelia Vermeeren* von der RWTH Aachen für ihre Unterstützung bei der Auftrennung einzelner Racemate.

Kerstin Müller danke ich für die organisatorische Unterstützung und die freundlichen Gespräche.

Marcus Hallbauer danke ich für die vielen netten Gespräche und Kaffeerunden sowie seine herzliche Art.

Ein weiterer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs für die gemeinsame Zeit. Im Besonderen möchte ich hier *Tobias Mensak, Christin Barron, Marvin Unruh, Dr. Isabell Geisler, Yazhou Xu* und *Sylwia Adamczyk* nennen.

Bedanken möchte ich mich auch bei *meinen Eltern, meiner Familie* und *meinen Freunden*, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen.