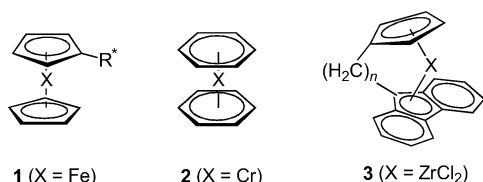


Hinweise auf einen Sauerstoff-Anthracen-Sandwichkomplex**

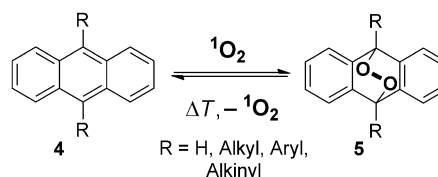
Matthias Klaper und Torsten Linker*

Sandwichkomplexe **1** und **2** sind seit vielen Jahren bekannt, ihre Entdeckung wurde 1973 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[1] In jüngster Zeit fanden verschiedene chirale Ferrocene **1** Anwendungen als asymmetrische Katalysatoren.^[2] Andererseits katalysieren Ansa-Metalloocene vom Typ **3** effizient die Polymerisation von Propylen.^[3] Allerdings waren Sauerstoff-Sandwichkomplexe ($X = O_2$) bisher unbekannt, obwohl die O-O-Doppelbindung oder die freien Elektronenpaare mit dem π -System des Arens wechselwirken könnten.^[4] Tatsächlich spielen solche π -Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei Elektronentransferprozessen^[5] und bei der Bindung von Wasser an aromatische Reste von Proteinen.^[6]



Die Wechselwirkung von Singulett-Sauerstoff (1O_2), dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand von molekularem Sauerstoff,^[7] mit organischen Verbindungen ist von großem Interesse für Chemie, Biologie, Materialwissenschaften und Medizin.^[8] Zudem ist die Bildung von Charge-Transfer(CT)-Komplexen zwischen molekularem Sauerstoff und Arenen gut untersucht^[9] und wurde für die Erzeugung von 1O_2 durch Einstrahlung in die CT-Absorptionsbande genutzt.^[10] Erst kürzlich wurde ein deutlicher Effekt der lokalen Umgebung auf die Reaktionsgeschwindigkeit von 1O_2 mit Tryptophan in einem Protein gefunden.^[11] Allerdings waren Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare von Endoperoxiden **5** mit dem π -System von Arenen bisher unbekannt, obwohl sie zu einem Sandwichkomplex führen sollten. Solche Endoperoxide **5** können durch formale [4+2]-Cycloaddition von 1O_2 an Anthracen **4** in guten Ausbeuten einfach synthetisiert werden (Schema 1),^[12] eine Reaktion die wir in den Materialwissenschaften angewendet haben.^[13]

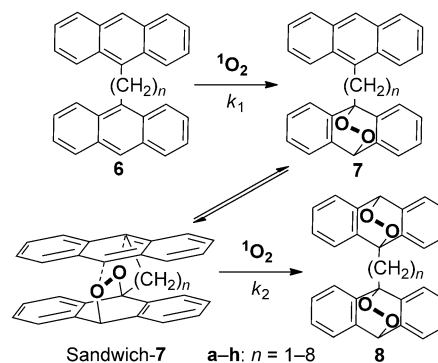
Interessanterweise ist die Bildung der Endoperoxide **5** mit geeigneten Substituenten (z. B. $R = Ph$) vollständig reversibel, unter thermischer Abspaltung von Sauerstoff, z. T. in



Schema 1. Oxidation von Anthracenen **4** mit 1O_2 zu Endoperoxiden **5**.

seinem Singulettzustand.^[14] Somit könnte eine Übertragung von Singulett-Sauerstoff zwischen zwei Anthracen-Einheiten möglich sein. Da die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit einem anderen Anthracen aber sehr schwach sein sollte,^[6] würden Bisanthryle vom Ansa-Typ **3** besser geeignete Substrate sein. Hier beschreiben wir unsere Ergebnisse zur Oxidation solcher Acene, die Hinweise auf einen Sauerstoff-Anthracen-Sandwichkomplex als Intermediat geben.

Bis(anthryl)alkane **6** sind ausgehend von Dihydroanthracen^[15] oder Anthron^[16] in nur zwei Stufen zugänglich. Wir verbesserten durch direkte Birch-Reduktion und Alkylierung von Anthracen die Synthese im Hinblick auf Ausbeuten und Ausgangsverbindung geringfügig (siehe die Hintergrundinformationen). Somit wurden die Bisanthryle **6a–h** mit Kettenlängen von $n = 1–8$ im Gramm-Maßstab erhalten. Während die intramolekulare [4+4]-Cycloaddition solcher Verbindungen bereits früher untersucht worden war,^[17] war die Reaktion mit 1O_2 bisher unbekannt. Wir erwarteten zwei aufeinanderfolgende Photooxygenierungen zu Mono- und Bisendoperoxiden **7** bzw. **8** mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k_1 beziehungsweise k_2 . Falls ein Sauerstoff-Sandwichkomplex Sandwich-**7** im Gleichgewicht mit dem Monoendoperoxid **7** existiert, sollte sich eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des zweiten Oxidationsschrittes von der Kettenlänge n ergeben (Schema 2).



Schema 2. Photooxygenierung der Bis(anthryl)alkane **6** zu Mono- und Bisendoperoxiden **7** bzw. **8**.

[*] Dipl.-Chem. M. Klaper, Prof. Dr. T. Linker
Institut für Chemie, Universität Potsdam
Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: linker@uni-potsdam.de

[**] Wir danken der Universität Potsdam für großzügige finanzielle Unterstützung und Dr. Fudickar für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304768> zu finden.

Erste Experimente erfolgten in Chloroform als Lösungsmittel, das für Photooxygenierungen gut geeignet ist,^[7,18] außerdem haben Anthracene eine gute Löslichkeit in diesem Solvens.^[19] $^1\text{O}_2$ wurde mit Tetraphenylporphin (TPP) als Sensibilisator durch externe Bestrahlung mit einer Natriumdampflampe (500 W) erzeugt. Aufgrund der Wellenlänge von 589 nm konnten photochemische [4+4]-Cycloadditionen vollständig unterdrückt werden, da sie bei 366 nm ablaufen. Im präparativen Maßstab wurden so die Bisanthryle **6** (0.25 mmol, 3 mM Lösungen) für 3–6 min photooxygeniert. Nach dieser Zeit zeigte ein Dünnschichtchromatogramm etwa 60–80 % Umsatz und die Bildung der Mono- und Bisendoperoxide **7** bzw. **8**, die durch Säulenchromatographie in reiner Form isoliert wurden (siehe die Hintergrundinformationen). Vollständiger Umsatz konnte durch Bestrahlung für mehr als 40 min erzielt werden, was die Bisendoperoxide **8** als einzige Produkte in > 97 % Ausbeute lieferte.

Für kinetische Messungen stellten wir hoch verdünnte Lösungen der Bisanthryle **6** in Chloroform her (5.0×10^{-5} M), um *intermolekulare* Wechselwirkungen der Endoperoxide mit nicht oxidiertem Anthracen zu vermeiden und um die *intramolekulare* Bildung eines Sauerstoff-Sandwichkomplexes Sandwich-**7** zu belegen. Unter solchen Bedingungen vereinfachen sich zudem die Kinetiken der Photooxygenierungen zu Reaktionen pseudo-erster Ordnung,^[18] womit k_1 und k_2 einfach ermittelt werden konnten (siehe die Hintergrundinformationen). Derselbe Wert für k_2 wurde auch durch einstufige Photooxygenierung der reinen Monoendoperoxide **7** erhalten, die aus den Reaktionen im präparativen Maßstab isoliert wurden. Wir bestimmten zusätzlich k_1 und k_2 in Konkurrenzkinetiken mit 9-Methyl- und 9-*n*-Butyl-Anthracen als internen Standards und verglichen die Daten mit literaturbekannten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten.^[20] Somit konnten Effekte der $^1\text{O}_2$ -Konzentrationen oder ein Löschen durch das Lösungsmittel vollständig ausgeschlossen werden. Für die Kinetiken war HPLC die Analysenmethode der Wahl, da alle Verbindungen einfach getrennt und anhand ihrer charakteristischen Retentionszeiten und UV-Absorptionen nachgewiesen werden konnten (siehe die Hintergrundinformationen). Die Standardabweichungen vom Mittelwert mehrerer Messungen waren sehr niedrig ($\sigma < 1.4\%$), die normalisierten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in Abhängigkeit von der Kettenlänge n sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Für Bis(anthryl)alkane **6a** und **6b** mit kurzer Kettenlänge ($n = 1$ – 2) sind beide Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 klein (Tabelle 1, Nr. 3 und 4), was durch sterische Hinderung der beiden Anthracen-Einheiten erklärt werden kann. Die Bedeutung sterischer Wechselwirkungen wird bei 9-*n*-Butylanthracen offensichtlich, das deutlich langsamer als 9-Methylan-

thracen reagiert (Nr. 1 und 2). Mit größerer Kettenlänge ($n = 3$ – 8) wird sterische Hinderung nach und nach minimiert, wodurch die Oxidationsgeschwindigkeiten leicht ansteigen (k_2) oder annähernd konstant bleiben (k_1) (Nr. 5–10). Der Grund warum sich k_1 kaum ändert kann auf intramolekulare Wechselwirkungen der beiden Anthracenringe, selbst für größere Kettenlängen n , zurückgeführt werden. Deshalb verglichen wir die Photooxygenierungen der Bis(anthryl)alkane **6** mit ihren intramolekularen [4+4]-Cycloadditionen. Die Kinetiken wurden durch Bestrahlung hoch verdünnter Lösungen der Verbindungen **6a–h** in Chloroform bei 366 nm unter Ausschluss von Sauerstoff gemessen (siehe die Hintergrundinformationen und Tabelle 1). Jetzt zeigt die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_3 ein Maximum für $n = 2$ (Nr. 4), in guter Übereinstimmung zu Literaturwerten in Methylcyclohexan^[17] oder Ethanol.^[21] Dies kann durch die optimale Kettenlänge für eine Überlappung der beiden Anthracenringe erklärt werden, was zu einer schnellen Cyclisierung und Produkten mit geringerer Ringspannung führt. Allerdings beobachteten wir sogar etwas Cyclisierung für die Homologen **6e–h** ($n = 5$ – 8), womit hier π - π -Stapelung immer noch möglich ist und kleinere Werte k_1 im Vergleich zu k_2 resultieren (Nr. 7–10).

Der Grund, warum wir keine Hinweise auf einen Sauerstoff-Anthracen-Sandwichkomplex Sandwich-**7** in unseren ersten Experimenten fanden, kann am Lösungsmittel liegen. Da die Löslichkeit von Anthracenen in Chloroform sehr gut ist,^[19] sind die aromatischen Ringe vom Lösungsmittel umgeben, was sogar einen π - π -Komplex im Lösungsmittelkäfig stabilisieren kann. Somit ist die erwartete Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Monoendoperoxide **7** mit dem π -System^[4] zu schwach, um Chloroform zu verdrängen. Wir wiederholten deshalb alle Messungen mit internen Standards in Acetonitril, das für Photooxygenierungen geeignet, aber ein schlechtes Lösungsmittel für Anthracene ist^[19] (siehe die Hintergrundinformationen und Tabelle 1). Erneut ist die [4+4]-Cycloaddition mit Bis(anthryl)ethan **6b** ($n = 2$, Nr. 4) am schnellsten. Anders als in Chloroform cyclisieren nun aber die höheren Homologe **6e–h**

Tabelle 1: Kinetische Daten der Photooxygenierungen und [4+4]-Cycloadditionen der Bis(anthryl)alkane **6**.

Nr.	Anthracen	n	in Chloroform			in Acetonitril		
			k_1 ^[a]	k_2 ^[a]	k_3 ^[b]	k_1 ^[a]	k_2 ^[a]	k_3 ^[b]
1	9-Me	–	8.10 ^[20]	–	–	6.98	–	–
2	9- <i>n</i> Bu	–	5.16	–	–	4.78	–	–
3	6a	1	2.16	2.34	4.51	1.33	2.61	3.58
4	6b	2	3.88	4.46	9.24	2.73	2.32	11.53
5	6c	3	7.60	6.36	1.88	6.26	3.05	6.26
6	6d	4	7.44	9.43	1.58	6.78	5.85	4.91
7	6e	5	7.44	9.94	0.51	7.56	3.19	0.06
8	6f	6	7.42	10.42	0.45	7.38	3.27	0.09
9	6g	7	7.25	11.41	0.46	7.15	3.33	0.08
10	6h	8	7.05	12.20	0.48	6.97	3.63	0.09

[a] Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ($10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) der Photooxygenierungen, bestimmt durch HPLC-Analytik. Die Standardabweichungen vom Mittelwert mehrerer Messungen waren sehr niedrig ($\sigma < 1.4\%$). [b] Unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_3 (10^7 s^{-1}) für intramolekulare [4+4]-Cycloadditionen durch Bestrahlung bei 366 nm, bestimmt durch UV-Messung der Änderung der Konzentration von **6**.

($n=5-8$) viel langsamer, wenn überhaupt (Nr. 7–10), was zeigt, dass die π - π -Stapelung keine Rolle mehr spielt und beide Anthracenringe unabhängig voneinander mit $^1\text{O}_2$ reagieren. Diese Annahme wird zusätzlich durch die schnellere Bildung von Mono- im Vergleich zu Bisendoperoxiden ($k_1 > k_2$) durch einen statistischen Faktor gestützt.

Am wichtigsten ist, dass nun der zweite Oxidationsschritt (k_2) ein außergewöhnliches Maximum für $n=4$ (Nr. 6) zeigt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit $^1\text{O}_2$ ist fast doppelt so schnell wie alle anderen Oxidationen von Monoendoperoxiden **7**. Dies gibt deutliche Hinweise auf einen Sauerstoff-Sandwichkomplex Sandwich-**7d** als Zwischenstufe der Photooxygenierung. Aufgrund der günstigen Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des Endoperoxids mit dem π -System, wird die Elektronendichte des Anthracens und somit seine HOMO-Energie angehoben. Die Bedeutung der lokalen Umgebung für die Reaktionsgeschwindigkeit von $^1\text{O}_2$ wurde erst kürzlich bei Tryptophan-Oxidationen ebenfalls erkannt.^[11] Obwohl dieser Effekt durch den Raum viel schwächer als bei direkt oder entfernt verknüpften funktionellen Gruppen ist, beschleunigen Elektronendonoren Photooxygenierungen von Anthracenen generell.^[18,22] Die Kettenlänge von $n=4$ passt gut zur vorgeschlagenen Ansastruktur Sandwich-**7d** (Schema 2), da aufgrund der beiden Sauerstoffatome der Abstand zwischen den Anthracen-Einheiten größer sein muss als bei der intramolekularen [4+4]-Cycloaddition, die bevorzugt bei $n=2$ abläuft (Tabelle 1).

Um die Bildung eines Sauerstoff-Sandwichkomplexes für eine definierte Kettenlänge von $n=4$ weiter zu stützen, führten wir quantenchemische Rechnungen mit B3LYP/6-31 + G** und empirischer Dispersion (GD2) durch (siehe die Hintergrundinformationen). Wir gingen von derselben Geometrie der Monoendoperoxide **7c–e** ($n=3-5$) aus und berechneten drei verschiedene lokale Minima (Abbildung 1).

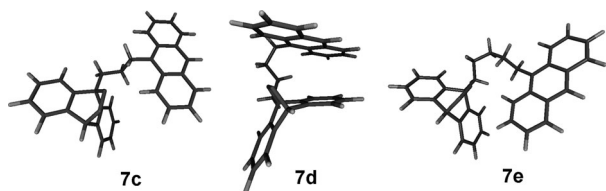


Abbildung 1. Berechnete bevorzugte Geometrien der Monoendoperoxide **7c–e** (B3LYP/6-31 + G**).

Tatsächlich fanden wir nur für $n=4$ eine bevorzugte Sandwich-Struktur **7d** mit einem angemessenen Sauerstoff-Anthracen-Abstand von 3.2 Å. Die anderen Homologe **7c** und **7e** ergaben Minima mit keiner π -Wechselwirkung zu den freien Elektronenpaaren.

Die kinetischen Daten in Tabelle 1 müssen durch statistische Faktoren der reaktiven Seiten korrigiert werden, von denen $^1\text{O}_2$ die Arene angreifen kann. So können der interne Standard 9-Methylantracen und die Monoendoperoxide **7** von zwei Seiten reagieren, während die Bis(anthryl)alkane **6** vier Möglichkeiten der Oxidation haben. Deshalb müssen zum Vergleich der Reaktivität nur einer Anthracen-Einheit die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 gegenüber k_2 halbiert werden. Diese Korrektur ist für Chloroform als Lö-

sungsmittel nicht gegeben, da beide Anthracene durch π - π -Stapelung miteinander wechselwirken, was die möglichen reaktiven Seiten und damit k_1 reduziert. Allerdings passen die Kinetiken in Acetonitril sehr gut zu diesem Modell (Abbildung 2), wo deutlich wird, dass das Monoendoperoxid **7d**

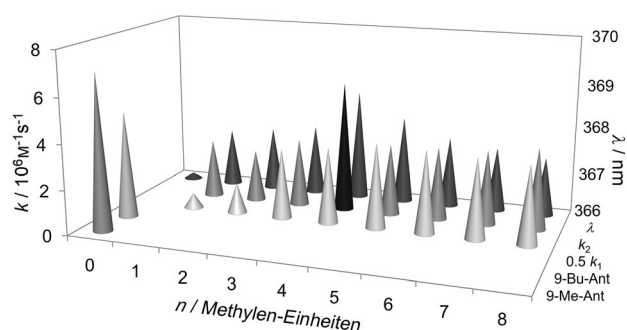


Abbildung 2. Korrigierte kinetische Daten der Photooxygenierungen der Bis(anthryl)alkane **6** und UV/Vis-Absorptionsmaxima (λ_{max}) der Monoendoperoxide **7** in Acetonitril.

aufgrund der π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am schnellsten mit $^1\text{O}_2$ reagiert. Dies ist umso bedeutender, da eine Seite des Anthracens durch das Endoperoxid im Komplex Sandwich-**7d** blockiert ist, eine korrigierte Geschwindigkeitskonstante k_2 wäre sogar noch größer. Eine andere Erklärung könnte die reversible Bindung von $^1\text{O}_2$ an Anthracene liefern.^[14] Somit wäre im Komplex Sandwich-**7d** eine Übertragung des Sauerstoffs vom Endoperoxid zum Anthracen möglich, der dadurch genau in der Mitte zwischen den beiden Anthracen-Einheiten lokalisiert sein könnte, woraus die für Sandwichkomplexe typische gleichartige Bindung zu beiden Seiten erfüllt wäre. Dies würde den beschleunigten Angriff von $^1\text{O}_2$ von den Außenseiten erlauben.

Schließlich sollte in einem Sauerstoff-Sandwichkomplex Sandwich-**7d** die UV-Absorption des verbleibenden Anthracenrings durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit dem π -System beeinflusst werden oder sogar eine CT-Absorptionsbande zeigen. Direkt oder entfernt verknüpfte Elektronendonoren an Anthracenen führen zu Absorptionen bei höheren Wellenlängen (bathochrome Verschiebung).^[22,23] Deshalb nahmen wir UV/Vis-Spektren aller Monoendoperoxide **7a–h** in Acetonitril auf (siehe die Hintergrundinformationen). Tatsächlich beobachteten wir die größte bathochrome Verschiebung erneut für Monoendoperoxid **7d** ($n=4$, Abbildung 2). Leider ist dieser Effekt nur gering, da die Wechselwirkung durch den Raum erfolgt und ein Gleichgewicht zur offenen Form **7d** vorliegt. Um mögliche Rotationen zu minimieren, wiederholten wir die UV/Vis-Messung des Monoendoperoxids **7d** bei -45°C , fast am Gefrierpunkt von Acetonitril. Jetzt zeigt das UV/Vis-Spektrum sogar eine Charge-Transfer(CT)-Absorptionsbande, die typisch für Sauerstoff- π -Wechselwirkungen ist (Abbildung 3).^[10b] Zum Vergleich lässt sich bei den Monoendoperoxiden **7c** und **7e** bei derselben Temperatur keinerlei CT-Bande erkennen (siehe die Hintergrundinformationen), was erneut die Bedeutung einer definierten Kettenlänge von $n=4$ für eine π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar

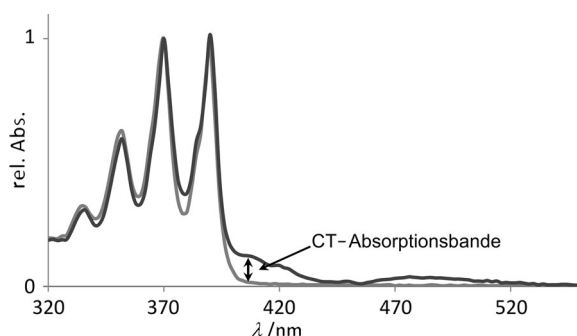


Abbildung 3. UV/Vis-Spektren des Monoendoperoxids **7d** in Acetonitril bei 25 °C (grau) und -45 °C (schwarz).

unterstreicht. Zusammengefasst liefern diese spektroskopischen Daten in Kombination mit den kinetischen Messungen und theoretischen Rechnungen deutliche Hinweise auf die Existenz eines Sauerstoff-Sandwichkomplexes.

Zusammenfassend haben wir Hinweise auf einen Sauerstoff-Sandwichkomplex während der Photooxygenierung von Bis(anthryl)alkanen gefunden. Unsere kinetischen Studien zeigten eine Beschleunigung des zweiten Oxidationsschrittes nur für eine Kettenlänge von $n=4$ in Acetonitril, während intramolekulare [4+4]-Cycloadditionen mit $n=2$ am schnellsten waren. Dies passt gut zu Abständen der beiden Anthracen-Einheiten für einen Sandwichkomplex beziehungsweise für eine direkte Cyclisierung. Wir konnten unsere kinetischen Studien durch quantenchemische Rechnungen stützen. So wurde ein lokales Minimum für einen Sandwichkomplex nur für $n=4$ gefunden, mit einem angemessenen Sauerstoff-Anthracen-Abstand von 3.2 Å. Da in Chloroform kein Hinweis auf einen Sauerstoff-Sandwichkomplex vorliegt, muss die Stabilisierung durch die π -Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar schwach aber tatsächlich vorhanden sein. Schließlich fanden wir einen weiteren Hinweis auf einen Sauerstoff-Sandwichkomplex durch die bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorption für nur ein Monoendoperoxid ($n=4$), mit einer zusätzlichen CT-Absorptionsbande bei niedriger Temperatur. Insgesamt ergeben die spektroskopischen und kinetischen Daten in Kombination mit Rechnungen deutliche Hinweise für das Vorliegen eines Sauerstoff-Sandwichkomplexes. Da die Reaktionen von Singulett-sauerstoff mit organischen Verbindungen eine wichtige Rolle bei biologischen Prozessen, der Zersetzung organischer Elektronik und bei medizinischen Anwendungen spielt, sollten unsere Studien von generellem Interesse für das Verständnis von Sauerstoff-Acen- oder Elektronenpaar- π -Wechselwirkungen sein.

Experimentelles

Bis(anthryl)alkane **6** wurden durch Birch-Reduktion von Anthracen, Alkylierung und nachfolgende Oxidation mit DDQ synthetisiert. Präparative Photooxygenierungen wurden im 0.25-mmol-Maßstab in Chloroform mit TPP als Sensibilisator und externer Bestrahlung mit einer Natriumdampflampe (500 W) durchgeführt. Die Ausbeuten der

Mono- und Bisendoperoxide **7** bzw. **8** können über die Reaktionszeiten kontrolliert werden. Detaillierte Vorschriften für die Photooxygenierungen und [4+4]-Cycloadditionen, analytische Daten, kinetische Gleichungen und Auswertungen, Rechnungen, UV/Vis-Spektren und HPLC-Chromatogramme sind als Hintergrundinformationen zugänglich.

Eingegangen am 3. Juni 2013

Online veröffentlicht am 17. September 2013

Stichwörter: Arene · Peroxide · Sandwichkomplexe · Singulett-sauerstoff · π -Wechselwirkungen

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040; b) P. Stepnicka, *Ferrocenes*, Wiley, Chichester, **2008**; c) Erinnerungen eines der Nobelpreisträger: E. O. Fischer, R. Jira, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 7–12.
- [2] L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [3] a) J. C. W. Chien, *Top. Catal.* **1999**, 7, 23–36; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 455–465.
- [4] M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 197–205.
- [5] G. A. DiLabio, E. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6199–6203.
- [6] A. Jain, V. Ramanathan, R. Sankararamakrishnan, *Protein Sci.* **2009**, 18, 595–605.
- [7] E. L. Clennan, A. Pace, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6665–6691.
- [8] a) R. B. Cundall, *Nature* **1977**, 270, 15–16; b) P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3181–3209.
- [9] H. Tsubomura, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5966–5974.
- [10] a) R. D. Scurlock, P. R. Ogilby, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 640–641; b) R. D. Scurlock, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5493–5500; c) M. Kristiansen, R. D. Scurlock, K.-K. Iu, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5190–5197; d) P.-G. Jensen, J. Arnbjerg, L. P. Tolbod, R. Toftegaard, P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9965–9973.
- [11] R. L. Jensen, J. Arnbjerg, P. R. Ogilby, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9820–9826.
- [12] C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 104–110.
- [13] a) W. Fudickar, A. Fery, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9386–9387; b) D. Zehm, W. Fudickar, T. Linker, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7833–7836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7689–7692; c) W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15071–15082.
- [14] J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 668–675.
- [15] D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 446–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 444–446.
- [16] W. Rettig, B. Paepow, H. Herbst, K. Müllen, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *New J. Chem.* **1999**, 23, 453–460.
- [17] H. Bouas-Laurent, A. Castellán, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2633–2648.
- [18] J.-M. Aubry, B. Mandard-Cazin, M. Rougee, R. V. Bensasson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9159–9164.
- [19] H. K. Hansen, C. Riverol, W. E. , Acree, *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, 78, 1168–1174.
- [20] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 663–1021.
- [21] A. Castellán, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 390–397.
- [22] W. Fudickar, T. Linker, *Chem. Commun.* **2008**, 1771–1773.
- [23] R. N. Jones, *Chem. Rev.* **1947**, 41, 353–371.