

Optisch reine, monodisperse *cis*-Oligodiacylene: Chiralitätsverstärkung durch Aggregation**

Erin T. Chernick, Gabor Börzsönyi, Christian Steiner, Maximilian Ammon, David Gessner, Sabine Frühbeißer, Franziska Gröhn, Sabine Maier und Rik R. Tykwinski*

Abstract: Konformationsänderungen des konjugierten Rückgrats von Poly- und Oligodiacylenen (PDAs und ODAs) spielen bei der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen eine wichtige Rolle. Gleichzeitig können Konformationsänderungen auch zu gefalteten Strukturen führen, die helikale Chiralität aufweisen. Durch Verwendung von D-Campher als chiraler Baustein konnten monodisperse, optisch reine *cis*-Oligodiacylene (ODAs) in hoher Ausbeute erhalten werden. *cis*-ODAs bis zur Länge des Tridecamers wurden synthetisiert, was dem längsten bisher bekannten monodispersen *cis*-ODA entspricht. UV/Vis-Spektroskopie deutet auf eine hohe effektive Konjugationslänge in THF hin, vermutlich aufgrund einer linearen planaren Konformation in diesem Lösungsmittel. Hochauflösende STM/AFM-Messungen von Filmen des Nonamers, abgeschieden aus einer THF-Lösung auf HOPG, zeigen eine lineare Struktur. In iPrOH gemessene Zirkulardichroismus(CD)-Spektren legen die Bildung chiraler Aggregate der ODAs mit mindestens neun D-Campher-Einheiten nahe. Die CD-Resonanz ist konzentrations- und temperaturabhängig.

Polydiacylene (PDAs) sind ausgiebig untersucht worden,^[1] während Oligodiacylene (ODAs) häufig als hilfreiche Modelle für die Untersuchung oder Vorhersage von Eigenschaften der PDAs herangezogen werden.^[2] Es ist beispielsweise bekannt, dass *trans*-PDAs chromatische Eigenschaften aufweisen, ein Merkmal das zum Aufbau molekulärer Schalter und Sensoren genutzt werden kann.^[1] Die

elektronischen Eigenschaften von PDAs sind häufig von der effektiven Konjugationslänge („effective conjugation length“, ECL) abhängig,^[3] wodurch Konformationseinflüsse, z.B. die helikale Faltung des π-konjugierten Rückgrats, ausschlaggebend sind.^[4] *trans*-PDAs/ODAs zeigen üblicherweise eine höhere ECL als *cis*-ODAs, bedingt durch die gefaltete Struktur der *cis*-ODAs in Lösung.^[5] Eine helikale Konformation kann zwar die ECL einschränken, vermittelt jedoch „Händigkeit“, also Chiralität. Lässt sich die Drehrichtung des helikalen „Foldamers“ kontrollieren, so kann man auf die Chiralität Einfluss nehmen, wodurch Anwendungen als chirale molekulare Sensoren und Schalter^[6] oder chirale leitende Polymere^[7] zugänglich werden.

trans-PDAs/ODAs sind seit der bahnbrechenden Arbeit von Wegner ausführlich studiert worden,^[8] wohingegen über *cis*-PDAs/ODAs sehr viel weniger bekannt ist.^[9] Bisher wurden *cis*-ODAs ausschließlich über iterative Synthesewege hergestellt.^[5,10] Für eine effiziente *cis*-ODA-Synthese muss die *cis-trans*-Isomerisierung unterbunden werden, was durch die Verwendung eines Ringsystems ermöglicht wird, das eine *cis*-Geometrie erzwingt. Beispiele für diese Strategie beinhalten die Verwendung von Cyclopentenringen, wie von Hirsch und Mitarbeitern berichtet,^[5] oder die Verwendung eines Arylrings, was zu einer strukturell artverwandten Klasse von Oligomeren, den *ortho*-Arylenethinylenen, führt.^[11]

Für die Entwicklung monodisperser, optisch reiner ODAs sahen wir einen chiralen Kohlenwasserstoffring vor, dessen Konformation dynamisch durch solvophobe Wechselwirkung kontrolliert werden kann.^[12,13] Um dieses Ziel zu erreichen, mussten die Bausteine diversen Kriterien entsprechen: 1) Verhindern von *cis-trans*-Isomerisierung des Olefins, 2) Chiralität und gute Löslichkeit aufweisen und 3) nicht in Konjugation mit dem Rückgrat stehen, sodass nur die Eigenschaften der Enin-Grundstruktur widergespiegelt werden. Schließlich sollte der Baustein hydrophober Natur sein, um eine lösungsmittelabhängige Anordnung in chirale Sekundärstrukturen zu ermöglichen. D-Campher stellte sich als geeigneter Baustein heraus, und wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung optisch reiner monodisperser *cis*-ODAs mit einzigartigen und schaltbaren, chiroptischen Eigenschaften (Abbildung 1).

Einfach zugänglicher (+)-3-Bromcampher ist die Ausgangsverbindung für die gewünschten ODAs (Schema 1) und wurde durch Adaption bekannter Synthesevorschriften in Bromvinyltriflat **1** überführt.^[14] Anfängliche Versuche, Triflat **1** in einer Sonogashira-Kreuzkupplung^[15] mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) zu verwenden, blieben überraschenderweise erfolglos. Die Durchführung einer Negishi-Kupplung^[16] führte hingegen zur selektiven Funktionalisierung am Vinyl-

[*] Dr. E. T. Chernick, Dr. G. Börzsönyi, Prof. Dr. R. R. Tykwinski
Department für Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center of Molecular Materials (ICMM), Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: rik.tykwinski@fau.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/tykwinski>
M. Ammon, D. Gessner, Prof. Dr. S. Maier
Department für Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
S. Frühbeißer, Prof. Dr. F. Gröhn
Department für Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center of Molecular Materials (ICMM), Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde großzügig durch das Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ der Universität Erlangen-Nürnberg, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG – SFB 953, „Synthetic Carbon Allotropes“), das Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM) und die Bayerische Akademie der Wissenschaften finanziert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307904> zu finden.

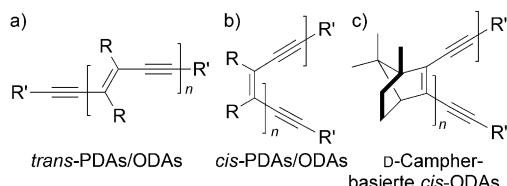
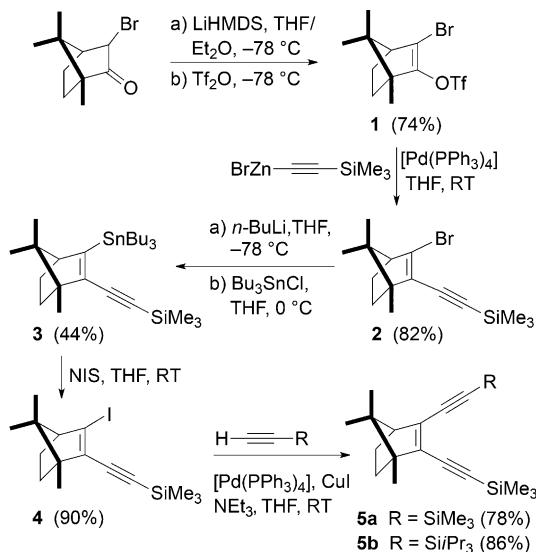


Abbildung 1. Allgemeine Strukturen von a) *trans*-Polydiacetylenen (*trans*-PDAs) und *trans*-Oligodiacylenen (*trans*-ODAs), b) *cis*-PDAs und *cis*-ODAs, und c) von D-Campher abgeleitete *cis*-ODAs.



Schema 1. Syntheseweg zu den ODA-Monomeren 5a,b. LiHMDS = Lithiumhexamethyldisilazid, NIS = N-Iodosuccinimid.

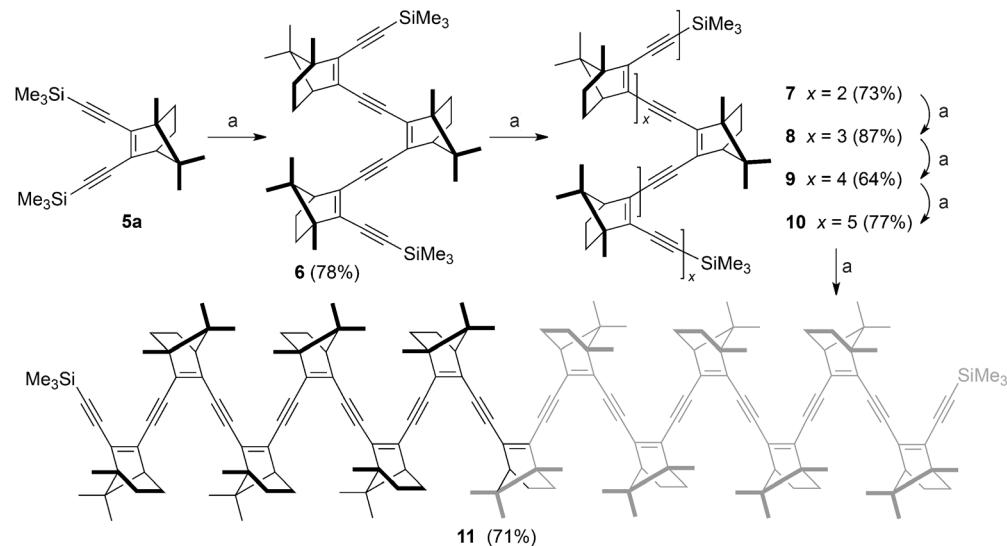
triflat, wodurch **2** in 82% Ausbeute erhalten wurde. Kreuzkupplungen von **2** mit TMSA oder Triisopropylsilylacetylen (TIPSA) unter Sonogashira- oder Negishi-Bedingungen lieferte das gewünschte Endiin-Produkt nur in Spuren. Daher wurde Vinylbromid **2** in das Vinylstannat **3** und schließlich in das Vinyliodid **4** nach einem Protokoll von Knochel überführt.^[17] Vinyliodid **4** reagierte unter Pd-Katalyse ohne weiteres mit TMSA oder TIPSA und lieferte **5a** (78%) und **5b** (86%) in guter Ausbeute.

Das ursprüngliche Protokoll zur Kettenverlängerung fügte zwei Camphereinheiten pro Kupplungsschritt dem fortwachsenden Oligomergerüst an (Schema 2). Vollständige Desilylierung von **5a** führte

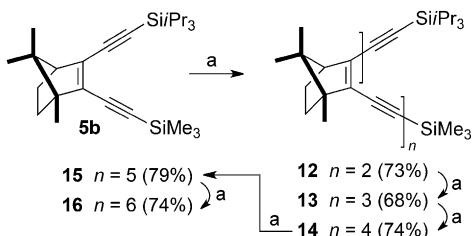
zum terminalen Acetylen, welches erfolgreich mit Vinyliodid **4** unter Sonogashira-Kupplungsbedingungen zu Trimer **6** umgesetzt wurde. Abermalige Desilylierungs- und Pd-katalysierte Kreuzkupplungssequenzen führten in befriedigenden Ausbeuten zum Pentamer **7** (73%), Heptamer **8** (87%), Nonamer **9** (64%), Undecamer **10** (77%) und Tridecamer **11** (71%). Die Verbindungen **6–11** aus Reihe A der optisch reinen *cis*-ODAs, sowie die Verbindungen **8–11** sind unseres Wissens die längsten monodispersen *cis*-ODAs, über die bisher berichtet wurde.^[18]

Das Syntheseprotokoll für die ODA-Reihe A führt zu Oligomeren, die ausschließlich aus einer ungeraden Zahl an Wiederholungselementen bestehen. Oligomere der Reihe A weisen außerdem eine regiochemische „Trennstelle“ an der zentralen Camphereinheit auf, welche auf die ursprüngliche Entschützungs- und Kupplungssequenz mit **5a** zurückgeführt werden kann. Zunächst war unklar, ob einer oder sogar beide Faktoren die Konjugation über das ODA-Grundgerüst beeinflussen würden. Daher folgte ODA-Reihe B, in der die Kettenlänge bei jedem Desilylierungs-/Kreuzkupplungsschritt um nur eine Camphereinheit verlängert wurde (Schema 3). Die Trimethylsilylgruppe von Verbindung **5b** wurde entfernt und das Produkt in einer Kreuzkupplung mit Vinyliodid **4** zum Dimer **12** umgesetzt. Die Verlängerung des Oligomers führte anschließend zum Trimer **13** (68%), Tetramer **14** (74%), Pentamer **15** (79%) und Hexamer **16** (74%). Bei Erreichen des Hexamers **16** wurde ersichtlich, dass das elektronische Absorptionsverhalten der Reihen A und B sehr ähnlich ist, weswegen die aufwändige Kettenverlängerung der Reihe B aufgegeben wurde.

In einer THF-Lösung (ca. > 1 mM) sind die elektronischen Absorptionseigenschaften in Abhängigkeit der Länge der ODAs klar ersichtlich: vom farblosen Dimer (**12**) über die orangefarbenen Tri- und Tetramere (**6, 13, 14**) zu den roten Pentameren (**7** und **15**) und darüber hinaus. Die UV/Vis-Absorptionen der ODA-Reihe A (THF) sind in Abbildung 2



Schema 2. Synthese von ODAs **6–11** (Reihe A). Reagenzien und Bedingungen: a) 1. K₂CO₃, MeOH/THF, RT; 2. 4, [Pd(PPh₃)₄], Cul, NEt₃, THF, RT. Die graue und schwarze Farbe kennzeichnet für Tridecamer **11** die „Hälften“ des Moleküls, welche durch die regiochemische Trennstelle an der zentralen Camphereinheit entsteht (Diskussion siehe Text).



Schema 3. Synthese von ODAs **12–16** (Reihe B). Reagenzien und Bedingungen: a) 1. K_2CO_3 , MeOH/THF, RT; 2. 4, $[Pd(PPh_3)_4]$, CuI , NEt_3 , THF, RT.

dargestellt (für Reihe B siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen), und die λ_{max} -Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Verlauf der Absorptionen in Abhängigkeit der Moleküllänge ist in den Reihen A und B ähnlich, was

Tabelle 1: Elektronische Absorptionen der ODAs **6–16** gemessen in THF.

Verbindung	$n^{[a]}$	λ_{max1} [nm] ([eV])	λ_{max2} [nm] ([eV])
12	2	357 (3.5)	382 (3.2)
6	3	399 (3.1)	430 (2.9)
13	3	400 (3.1)	430 (2.9)
14	4	432 (2.9)	465 (2.7)
7	5	453 (2.7)	492 (2.5)
15	5	454 (2.7)	492 (2.5)
16	6	471 (2.6)	510 (2.4)
8	7	480 (2.6)	524 (2.4) ^[b]
9	9	496 (2.5)	538 (2.3) ^[b]
10	11	502 (2.5)	545 (2.3) ^[b]
11	13	504 (2.5)	553 (2.2) ^[b]

[a] n ist die Zahl der D-Campher-Enin-Einheiten in den ODAs. [b] Abgeschätzt von der Absorptionsschulter durch Dekonvolution der Spektren.

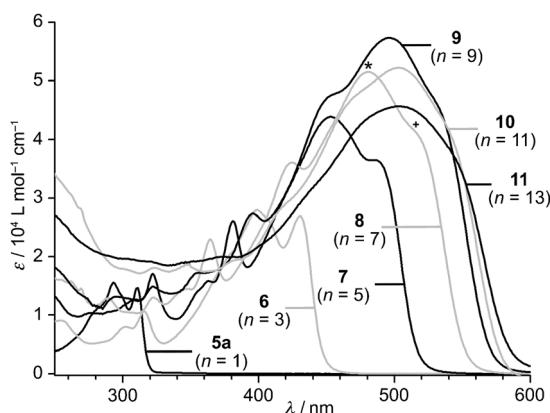


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren der ODA-Reihe A gemessen in THF, n kennzeichnet die Zahl der Enin-Einheiten (λ_{max1} und λ_{max2} für Heptamer **8** sind jeweils mit * und + gekennzeichnet; Diskussion siehe Text).

wiederum auf einen geringen elektronischen Einfluss der regiochemischen Trennstelle in Reihe A schließen lässt.^[19] Bei den kürzeren Oligomeren ($n \leq 6$) können zwei ausgeprägte λ_{max} -Werte ausgemacht werden: λ_{max1} bei hoher Energie und λ_{max2} bei niedriger Energie (jeweils mit * und + ge-

kennzeichnet, für Heptamer **8** siehe Abbildung 2). Die Werte für λ_{max1} und λ_{max2} zeigen eine beständige Abnahme der Energie in Abhängigkeit zunehmender Oligomerlänge, bis hin zu einem Wert von $\lambda_{max2} = 553$ nm (2.2 eV) für das Tridecamer **11**.^[20] In Anbetracht der Spektren in Abbildung 2 ist es offensichtlich, dass die λ_{max} -Werte die ECL erreichen, d.h. die Länge, bei der zusätzliche Wiederholungseinheiten die Energie λ_{max} nicht weiter absenken. Meier und Mitarbeiter haben eine empirische Methode zur Abschätzung des Sättigungswertes für die optische Absorption in konjugierten Polymeren und die ECL vorgeschlagen.^[3a] Die λ_{max2} -Werte für **6–16** wurden anhand des Meier-Protokolls untersucht, welches ein $\lambda_\infty = (556 \pm 1.0)$ nm (2.2 eV) bei einer ECL von $n_{ECL} = 17$ vorhersagt (siehe Abbildung S2). Dieses Ergebnis ist überraschend, da λ_∞ bei sehr viel niedrigerer Energie liegt als beispielsweise bei Takayama und Mitarbeitern, die ein λ_∞ bei *cis*-ODAs bei ca. 345 nm mit $n_{ECL} \leq 5$ vorhersagen (vermutlich aufgrund der gefalteten Struktur in Lösung).^[10] Andererseits sind in der Literatur Werte für *trans*-ODAs vorhanden, die von $\lambda_\infty = 494$ nm ($n_{ECL} \approx 8$),^[2d] $\lambda_\infty = 532$ nm (n_{ECL} nicht verfügbar),^[21] bis $\lambda_\infty = 551$ nm ($n_{ECL} = 10$) reichen.^[22]

Brédas und Mitarbeiter untersuchten die Ursache der n_{ECL} -Werte in Abhängigkeit der Rotationsbarriere um die $C_{sp}-C_{sp2}$ Bindung (Torsionsbarriere) in *trans*-ODAs.^[4] Diese Arbeit sagt ein $n_{ECL} = \text{ca. } 6$ für *trans*-ODAs voraus, was einer Rotationsbarriere von ca. $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht. Im Vergleich deuten die Werte für $n_{ECL} = 17$ für **6–16** darauf hin, dass die ODAs in THF eine planare, konjugierte Konformation mit einer relative hohen $C_{sp}-C_{sp2}$ -Rotationsbarriere von ca. $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufweisen.^[4] Prinzipiell sind drei Faktoren für ein Abweichen von einer planaren Struktur in **6–16** verantwortlich: 1) die Rotationsbarriere um die $C_{sp}-C_{sp2}$ -Bindung, 2) die Stärke der Wechselwirkung zwischen den jeweils verknüpften Camphereinheiten und dem Lösungsmittel in einer planaren Struktur und 3) begünstigte intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Camphereinheiten in einer gefalteten, nicht planaren Struktur. Somit sollte der Wechsel von THF zu einem hydrophileren Lösungsmittel eine nicht planare, und eventuell sogar helikale Konformation, begünstigen. Basierend auf dieser Hypothese wurden UV/Vis-Absorptionsprofile für ODAs in *iPrOH* untersucht. ODAs mit $n \geq 9$ zeigen eine ausgeprägte Blauverschiebung der λ_{max} -Werte im Vergleich zu solchen, die in THF gemessen wurden; so zeigt das Nonamer **9** ein $\lambda_{max} = 438$ nm in *iPrOH* (Abbildung S3). Diese Verschiebung im Absorptionsprofil ist ebenfalls konzentrationsabhängig; für **9** tritt es bei Konzentrationen größer als ca. 0.01 mM in *iPrOH* auf, was auf intermolekulare Wechselwirkungen (Aggregation) schließen lässt. Temperaturabhängige (VT-) UV/Vis-Experimente für **9** wurden bei $20\text{--}70^\circ\text{C}$ (Abbildung 3a) durchgeführt und zeigen, dass die Aggregation reversibel ist. Mit zunehmender Temperatur erfährt λ_{max} eine Rotverschiebung und die spektralen Eigenschaften bei 70°C sind analog zu denen, die für **9** in THF gefunden werden, d.h., dass das Molekül eine gestreckte, planare Konformation einnimmt. Zirkulardichroismus(CD)-Spektren von ODAs, in THF gemessen, weisen keinen ausgeprägten Cotton-Effekt auf (z.B. Nonamer **9** Abbildung 3b), was wiederum in Einklang mit der gestreckten, planaren Struktur steht. Dem entgegen steht ein starker

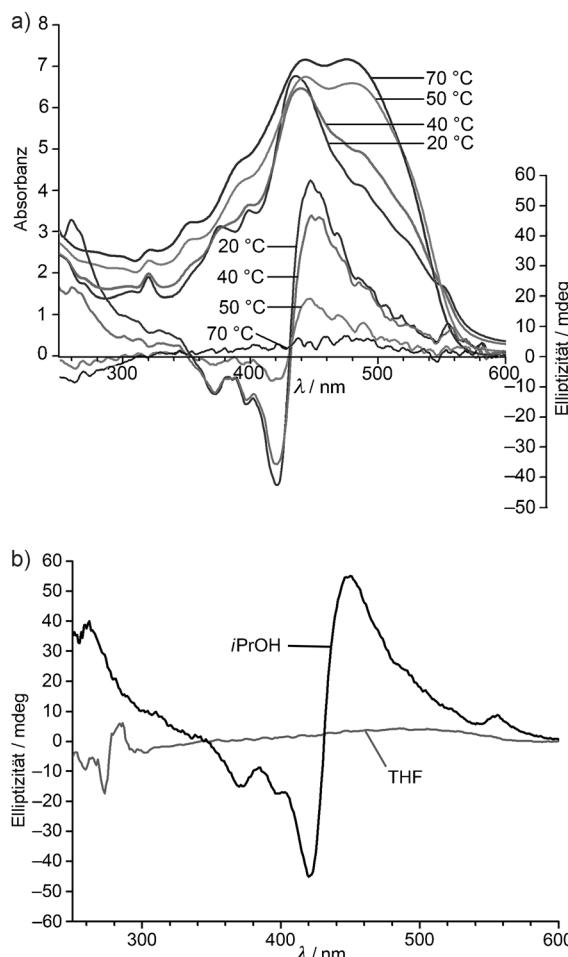


Abbildung 3. a) VT-UV/Vis- und CD-Spektren von Nonamer **9** in *iPrOH* und b) CD-Spektren von Nonamer **9** in *iPrOH* ($1.2 \mu\text{M}$) und THF ($0.82 \mu\text{M}$).

Cotton-Effekt von ODAs **9–11** gemessen in *iPrOH*, was auf eine chirale Konformation während der Aggregation hindeutet,^[23] wie für das Nonamer **9** in Abbildung 3b aufgezeigt.^[24] Die CD-Spektren von **9** in *iPrOH* sind temperaturabhängig. Die Intensität der CD-Signale nimmt mit zunehmender Temperatur stetig ab und verschwindet bei 70°C vollständig (Abbildung 3a). Die Veränderung der CD-Signale erfolgt simultan mit einer Verschiebung in den UV/Vis-Spektren von einem „aggregierten“ Profil bei 20°C hin zu einem gestreckten, planaren ODA bei 70°C . Beim Abkühlen der Probe wird das ursprüngliche CD und UV/Vis-Profil wieder hergestellt, was darauf hindeutet, dass die chiralen Aggregate zurückgebildet werden. Die Aggregation ist somit vollständig reversibel.^[25]

Lösungen von **9** wurden mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht, um Aufschluss über die Aggregate und den Aggregationsprozess in *iPrOH* zu erhalten (Abbildungen S4 und S5). Wie aufgrund von UV/Vis- und CD-Experimenten zu erwarten war, konnte für Lösungen von **9** in THF bei DLS-Untersuchungen keine Aggregation beobachtet werden. In *iPrOH* (1-μM- und 2-μM-Lösungen) hingegen konnte in Messungen von **9** eine Vielzahl an Partikelgrößen mit hydrodynamischen Radien von $R_H = 8 \text{ nm}$ bis $R_H = 370 \text{ nm}$ be-

obachtet werden. Zeitabhängige Lichtstreuungsexperimente zeigten keine eindeutige Tendenz der Aggregation in Abhängigkeit der Zeit auf, außer, dass die Aggregation in *iPrOH* spontan abläuft und größere Aggregate bei höheren Konzentrationen gebildet werden.

Das Aggregationsverhalten von Oligomer **9** wurde mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Aus diesen Experimenten geht hervor, dass das Verhalten von **9** auf Oberflächen ebenfalls stark lösungsmittelabhängig ist. Nonamer **9** ordnet sich als Film auf Glimmer oder HOPG an, wenn es aus einer THF-Lösung (2 μM) aufgetragen wird (Abbildung 4b). Beim Auftröpfen auf Glimmer aus *iPrOH* bilden sich andererseits mehrerer

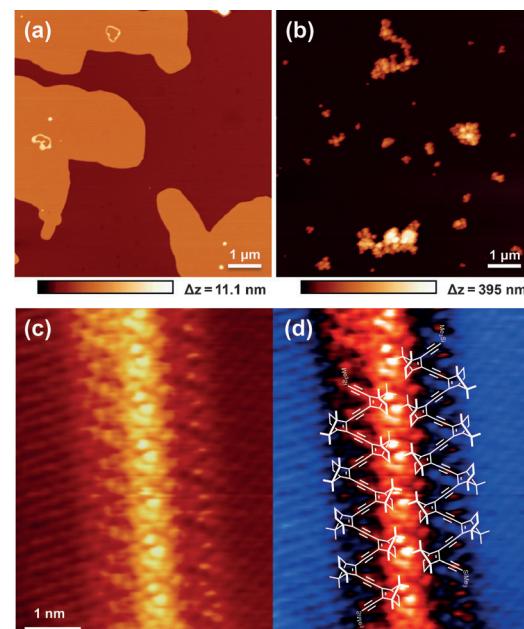


Abbildung 4. a,b) AFM-Topographien (aufgenommen im Tapping-Modus) zeigen die lösungsmittelabhängige Aggregation von **9** getropft auf Glimmer aus a) THF und b) *iPrOH* mit einer Konzentration von $2 \mu\text{M}$. c,d) Tiefenstrom-STM-Aufnahmen bei konstantem Tunnelstrom von **9** getropft auf HOPG aus THF ($0.1 \mu\text{M}$) zusammen mit einer möglichen Molekulanordnung in (d). Anmerkung: Das HOPG-Gitter des Substrats wurde auf beiden Seiten der Moleküle aufgelöst ($U = -1.4 \text{ V}$, $I = 107 \text{ pA}$).

hundert Nanometer große Cluster (Abbildung 4b). Hochauflösende STM-Messungen von **9**, adsorbiert auf HOPG aus einer THF-Lösung, bestätigen ebenfalls die planare Geometrie der ODAs (Abbildung 4c,d).^[26] Ein eindeutiges Modell für die Anordnung oder Struktur von **9** konnte aufgrund des komplexen Erscheinungsbildes in den STM-Aufnahmen jedoch nicht festgelegt werden. Rastertunnelspektroskopiemessungen zeigen eindeutige Peaks bei -1.8 V und $+0.4 \text{ V}$ (Abbildung S6), welche jeweils dem HOMO und LUMO zugeordnet werden können. Die STM-Messungen deuten somit auf eine HOMO-LUMO-Bandlücke von 2.2 eV hin, was wiederum den Werten der UV/Vis-Absorptionsstudien sehr nahe kommt.

Wir haben erfolgreich optisch reine *cis*-ODAs mit einer maximalen Oligomerlänge von bis zu 13 Wiederholungseinheiten synthetisiert, was den längsten bisher bekannten *cis*-ODAs entspricht. Die *cis*-ODAs zeigen eine bathochrome Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Oligomerlänge und einen Grenzwert von $\lambda_{\text{max}} = 556$ nm bei einer effektiven Konjugationslänge von $n_{\text{ECL}} = 17$. Die unerwartet niedrige Absorptionsenergie der längsten ODAs deutet darauf hin, dass die Oligomere in einer planaren, gestreckten Konformation in THF auftreten. UV/Vis- und CD-Spektroskopie in iPrOH deuten darauf hin, dass Oligomere mit $n \geq 9$ chirale Aggregation aufgrund solvophober Wechselwirkungen erfahren. Diese Annahme wird durch AFM-, STM- und DLS-Experimente bekräftigt. Die chirale Aggregation ist temperaturabhängig und reversibel. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel chiraler Aggregate basierend auf *cis*-ODAs. Die genaue Konformation und Zusammensetzung dieser chiralen Aggregate muss im Detail noch untersucht werden, und weitere Studien sind diesbezüglich im Gange.

Eingegangen am 8. September 2013
Online veröffentlicht am 29. November 2013

Stichwörter: Chiralität · *cis*-Oligodiacylene · Foldamere · Monodispersität · Thermochromie Schalter

- [1] a) S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 229–239; b) B. Yoon, S. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1958–1968; c) D. J. Ahn, S. Lee, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1483–1496; d) X. Chen, G. Zhou, X. Peng, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4610–4630.
- [2] a) H. J. Byrne, W. Blau, R. Giesa, R. C. Schulz, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 484–489; b) C. C. J. Hendrikx, M. Polhuis, A. Pul-Hootsen, R. B. M. Koehorst, A. van Hoek, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 548–553; c) G. S. Pilzak, J. Baggerman, B. van Lagen, M. A. Posthumus, E. J. R. Sudhölter, H. Zuilhof, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2296–2304; d) G. S. Pilzak, B. van Lagen, C. C. J. Hendrikx, E. J. R. Sudhölter, H. Zuilhof, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7939–7950.
- [3] a) H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384; c) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377; b) J. Rissler, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 92–96.
- [4] J. S. Sears, R. R. Chance, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13313–13319.
- [5] C. Kosinski, A. Hirsch, F. W. Heinemann, F. Hampel, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3879–3890.
- [6] a) E. Ohta, H. Sato, S. Ando, A. Kosaka, T. Fukushima, D. Hashizume, M. Yamasaki, K. Hasegawa, A. Muraoka, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Aida, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 68–73; b) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102–6211.
- [7] L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2545–2576.
- [8] G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 824–832.
- [9] G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 290–293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 248–251.
- [10] Y. Takayama, C. Delas, K. Muraoka, M. Uemura, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14163–14167.
- [11] a) T. V. Jones, M. M. Slutsky, R. Laos, T. F. A. de Greef, G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17235–17240; b) J. He, J. L. Crase, S. H. Wadumethrig, K. Thakur, L. Dai, S. Zou, R. Rathore, C. S. Hartley, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13848–13857; c) B.-B. Ni, Q. Yan, Y. Ma, D. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 954–971; d) W. Lu, W.-M. Kwok, C. Ma, C. T.-L. Chan, M.-X. Zhu, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14120–14135.
- [12] a) D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011; b) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173–180.
- [13] a) M. A. Gin, T. Yokozawa, R. B. Prince, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2643–2644; b) C. A. Lewis, R. R. Tykwiński, *Chem. Commun.* **2006**, 3625–3627.
- [14] I. Ilaldinov, S. Bukharov, R. Kadyrov, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 747–752.
- [15] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470; R. R. Tykwiński, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1604–1606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1566–1568; R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [16] E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Band (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 15.
- [17] C. Despotopoulou, R. C. Bauer, A. Krasovskiy, P. Mayer, J. M. Stryker, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2499–2506.
- [18] Das längste kohlenstoffbasierte literaturbekannte *cis*-ODA das synthetisiert wurde ist ein Pentamer (siehe Lit. [10]), sowie ein Hexamer mit Heteroatomen in den anellierten Ringen: M. Kim, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18024–18025.
- [19] Der einzige deutliche Unterschied zwischen den UV/Vis-Spektren der Reihen A und B ist der etwas höhere ε -Wert der Reihe B.
- [20] Bei Verwendung des Anfangspunktes der Absorption bei 585 nm, errechnet sich die Bandlücke für **11** zu ca. 2.1 eV.
- [21] F. Wudl, S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4685–4687.
- [22] R. Giesa, R. C. Schulz, *Polym. Int.* **1994**, *33*, 43–60.
- [23] Chirale Verstärkung durch Aggregation ist äußerst gängig: a) P. Rivera-Fuentes, J. L. Alonso-Gómez, A. G. Petrovic, F. Santoro, N. Harada, N. Berova, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2296–2300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2247–2250; b) M. M. J. Smulders, I. A. W. Filot, J. M. A. Leenders, P. van der Schoot, A. R. A. Palmans, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 611–619; c) A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9106–9126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8948–8968.
- [24] Der Übergang des CD-Paares entspricht einem λ_{max} im UV/Vis-Spektrum, was auf exzitonische Kopplung zwischen den Enin-Chromophoren schließen lässt.
- [25] Über mehrere Stunden hinweg fallen die Aggregate von **9** in iPrOH-Lösungen aus (siehe Abbildung S7), wodurch das CD-Signal verschwindet. Der Aggregationsprozess ist reversibel und wenn der Niederschlag durch Erhitzen oder Ultraschall wieder gelöst wird, erscheint das CD-Signal erneut.
- [26] Geringe Änderungen des Kontrasts in STM-Aufnahmen bei verschiedenen Vorspannungen deuten darauf hin, dass sich die Enden eines einzelnen Moleküls von **9** in einer linearen Anordnung befinden.