

# Vom Monomer zum Polymer: Iterative Synthese und optische Spektroskopie von Squarain-Oligomeren



Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Arthur Turkin**

aus Kurgan-Tjube

Würzburg 2021



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

---

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert

2. Gutachter: Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert

2. Prüfer: Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

---

Doktorurkunde ausgehändigt am

---



*Für meine Großeltern*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2016 bis September 2021 am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

**Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert**

Für die Übergabe der vielseitigen und interessanten Thematik, den damit verbundenen Diskussionen, dem Vertrauen und den Freiheiten bei deren Bearbeitung.

## Copyright

Teile dieser Dissertation wurden bereits publiziert und werden daher hier mit Erlaubnis der folgenden Verleger wiedergegeben und/oder angepasst.

1. *From wavelike to sub-diffusive motion: exciton dynamics and interaction in squaraine copolymers of varying length*, Pavel Malý, Julian Lüttig, Arthur Turkin, Jakub Dostál, Christoph Lambert und Tobias Brixner, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 456 – 466, DOI: 10.1039/C9SC04367E.
2. *Solvent Induced Helix Folding of Defined Indolenine Squaraine Oligomers*, Arthur Turkin, Marco Holzapfel, Mohit Agarwal, David Fischermeier, Roland Mitric, Ralf Schweins, Franziska Gröhn und Christoph Lambert, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8380 – 8389, DOI: 10.1002/chem.202101063.
3. *Fluorescence Band Exchange Narrowing in a Series of Squaraine Oligomers: Energetic vs. Structural Disorder*, Arthur Turkin, Pavel Malý und Christoph Lambert, *PCCP*, **2021**, 23, 18393 – 18403, DOI: 10.1039/D1CP02136B.

Die folgende Abschlussarbeit wurde innerhalb der Dissertationszeit betreut:

4. *Übergangsmetall-Squarain-Komplexe auf Basis von Benzo[g]indol*, Marcel Hirsch, *Bachelorarbeit*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2020**.

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung und Literaturübersicht .....</b>	<b>1</b>
1.1	Das Squarain.....	1
1.2	Exzitonenkopplungstheorie .....	3
1.2.1	Klassische Exzitonenkopplungstheorie .....	3
1.2.2	Exzitonenkopplungstheorie bei Squarainen .....	5
1.2.3	Exzitonendelokalisation .....	7
1.2.4	Strukturelle und energetische Unordnung .....	8
1.3	Farbstoffoligomere und -polymere in der Literatur .....	10
1.3.1	Supramolekulare Chromophoraggregate .....	10
1.3.2	Kovalent gekoppelte Chromophoroligomere und -polymere.....	12
1.4	Definiertes Kettenwachstum durch Schutzgruppentechnik .....	15
1.4.1	Alkene und Alkine .....	15
1.4.2	Halogene .....	18
1.4.3	Boronsäure .....	19
1.4.3.1	Kaliumtrifluorborat $\text{BF}_3\text{K}$ .....	20
1.4.3.2	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäureboronat Bmida .....	21
1.4.3.3	1,8-Naphthylendiaminoboran Bdan .....	22
1.4.4	Moderne Strategien zur Synthese niederdispenser konjugierter Polymere .....	24
1.5	Die molekulare Helixkonformation .....	26
<b>2</b>	<b>Motivation und Ziel dieser Dissertation.....</b>	<b>32</b>
<b>3</b>	<b>SQB-Homooligomere <math>\text{SQB}_n</math>.....</b>	<b>34</b>
3.1	Das <i>cisoid</i> e Squarain SQB .....	34
3.2	Synthese.....	35
3.2.1	Synthese der Vorstufen und Auswahl der geschützten Indoleninboronsäuren ....	35
3.2.1.1	Indolenin- $\text{BF}_3\text{K}$ 4 .....	35
3.2.1.2	Indolenin-Bmida 6 .....	37
3.2.1.3	Indolenin-Bdan 7 .....	38
3.2.1.4	Alkylierung der Indolenine .....	39
3.2.2	Synthese der symmetrischen (funktionalisierten) Squaraine-Bausteine .....	40
3.2.3	Synthese der asymmetrischen (di)funktionalisierten Squaraine-Bausteine .....	41
3.2.4	Versuche zur Squarain-Oligomersynthese mit Bmida .....	44
3.2.5	Iterative Kreuzkupplung der ungeradzahligen SQB-Oligomere .....	46
3.2.6	Iterative SM-Kupplung geradzahliger SQB-Oligomere .....	48
3.3	Absorptionsspektroskopie.....	50

3.3.1	Kettenlängenabhängige Absorptionsspektroskopie der SQB-Oligomere .....	50
3.3.2	Absorptionsspektroskopie in Abhängigkeit des Hansen-Dispersionsparameters .	54
3.3.3	Absorptionsspektroskopie von SQB <sub>9</sub> -Filmen .....	56
3.3.4	Temperaturabhängige Absorptionsspektroskopie.....	57
3.3.5	Absorptionsspektroskopie in CHCl <sub>3</sub> /Aceton-Mischungen.....	61
3.3.6	Absorptionsspektroskopie mit Zugabe von Additiven und in chiralen Lösungsmitteln .....	61
<b>3.4</b>	<b>Untersuchung der Helixstruktur: NMR-Studien, SANS und quantenchemische Rechnungen .....</b>	<b>62</b>
3.4.1	NMR-Studien .....	62
3.4.2	Small-Angle Neutron Scattering ( <i>Kleinwinkelneutronenstreuung</i> , SANS) .....	68
3.4.3	Quantenchemische Berechnungen der Helixstruktur.....	69
<b>3.5</b>	<b>Fluoreszenzspektroskopie .....</b>	<b>73</b>
3.5.1	Kettenlängenabhängige Fluoreszenzspektroskopie.....	73
3.5.2	Exzitonenkopplungstheorie .....	79
3.5.2.1	Exzitonendelokalisationslänge.....	79
3.5.2.2	Strukturelle und energetische Unordnung.....	83
<b>3.6</b>	<b>Transiente Absorptionsspektroskopie .....</b>	<b>85</b>
<b>3.7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>90</b>
<b>4</b>	<b>SQA-SQB-Cooligomere SQX(AB)<sub>n</sub> .....</b>	<b>94</b>
4.1	Einleitung.....	94
4.2	Iterative Kreuzkupplung der SQA-SQB-Cooligomere SQX(AB) <sub>n</sub> .....	94
4.3	Absorptionsspektroskopie .....	98
4.4	Fluoreszenzspektroskopie .....	103
4.5	Zusammenfassung.....	108
<b>5</b>	<b>SQA-SQB-Copolymere SQ(AB)<sub>n</sub>.....</b>	<b>111</b>
5.1	Einleitung.....	111
5.2	Synthese .....	111
5.3	Gel-Permeations-Chromatographie .....	112
5.4	Absorptionsspektroskopie .....	115
5.5	Fluoreszenzspektroskopie .....	117
5.6	Exzitonendynamik.....	120
5.7	Zusammenfassung.....	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>126</b>
<b>7</b>	<b>Conclusion and Outlook .....</b>	<b>130</b>

<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil (<i>Experimental Section</i>)</b>	<b>134</b>
8.1	Vorwort	134
8.2	<b>Materials and Methods</b>	<b>134</b>
8.2.1	Steady-State Absorption Spectroscopy	134
8.2.2	Steady-State Emission Spectroscopy	135
8.2.3	Time Dependent Fluorescence	136
8.2.4	Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy	136
8.2.5	NMR Spectroscopy	137
8.2.6	Mass Spectrometry	138
8.2.7	Small-Angle Neutron Scattering	139
8.2.8	Microwave Oven	140
8.2.9	Flash Chromatography	140
8.2.10	Recycling Gel Permeation Chromatography (GPC)	141
8.2.11	Recycling High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)	141
8.2.12	Solvent Purification System (SPS)	141
8.3	<b>Synthesis</b>	<b>142</b>
8.3.1	Reagents and Synthesis of Precursors	142
8.3.2	General Procedures	142
8.3.3	Precursors	144
8.3.4	Squaraine Building Blocks	151
8.3.5	SQB Oligomers	159
8.3.6	SQA-SQB Cooligomers	194
8.3.7	SQA-SQB Copolymer	213
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>214</b>
<b>10</b>	<b>Formeltafel</b>	<b>224</b>
10.1	Vorstufen	224
10.2	Funktionalisierte Squarain-Monomere	225
10.3	Funktionalisierte Squarain-Oligomere	227
10.4	SQB-Homooligomere	228
10.5	SQA-SQB-Cooligomere	229
10.6	SQA-SQB-Copolymere	229
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>230</b>
11.1	<b>SQB-Homooligomere <math>SQB_n</math></b>	<b>230</b>
11.1.1	Zusätzliche Absorptionsspektren	230
11.1.2	Hansen-Lösungsmittelparameter	238

11.1.3	Berechnung der thermodynamischen Größen .....	239
11.1.4	Weitere Helixinduktionsversuche .....	241
11.1.5	Strukturstudien .....	243
11.1.6	Semiempirische Berechnungen.....	250
11.1.7	Fluoreszenzspektroskopie.....	251
11.1.8	Exzitonenkopplungstheorie .....	261
11.1.9	Transiente Absorptionsspektroskopie.....	264
<b>11.2</b>	<b>SQA-SQB-Cooligomere SQX(AB)<sub>n</sub></b> .....	<b>269</b>
11.2.1	Absorptionsspektroskopie .....	269
11.2.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	272
<b>11.3</b>	<b>SQA-SQB-Copolymere SQ(AB)<sub>n</sub></b> .....	<b>279</b>
11.3.1	Absorptionsspektroskopie .....	279
11.3.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	280
<b>11.4</b>	<b>Konferenzbeiträge</b> .....	<b>282</b>
<b>11.5</b>	<b>Danksagung</b> .....	<b>283</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

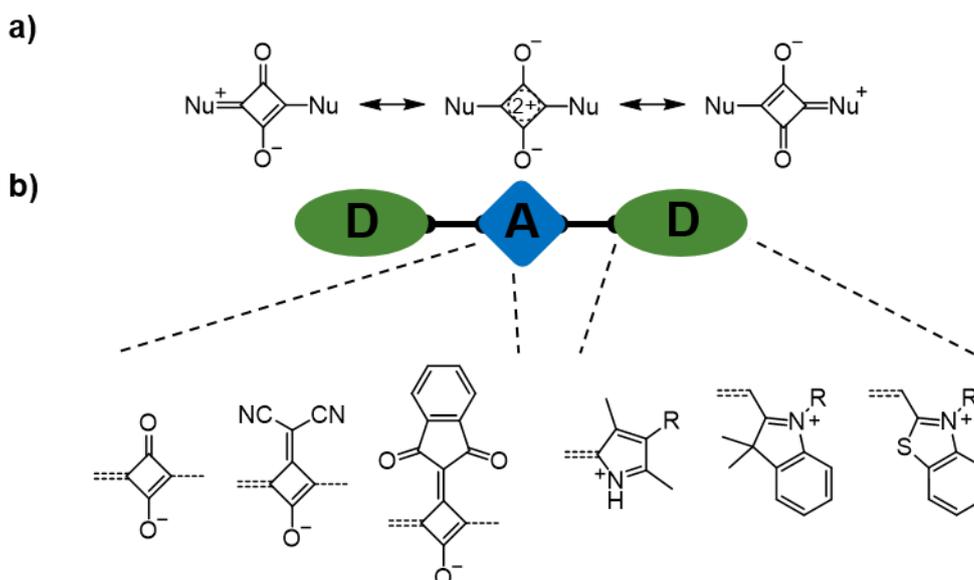
CD	Circulardichroismus
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> / Korrelationsspektroskopie
CP	<i>cross-polarization</i> / Kreuzpolarisation
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i> / diffusionsgeordnete Spektroskopie
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
EADS	<i>evolution-associated difference spectrum</i> / evolutionsbedingtes Differenzspektrum
ESA	<i>excited state absorption</i> / Absorption des angeregten Zustands
ESI	Elektrosprayionisation
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GSB	<i>ground state bleaching</i> / Grundzustandsbleichung
HETCOR	<i>heteronuclear correlation</i> / heteronukleare Korrelation
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i> / heteronukleare Mehrfachbindungs-korrelation
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> / Hochleistungsflüssigchromatographie
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i> / hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> / heteronukleare Einzelquantenkohärenz
NOESY	<i>nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> / Nukleare Overhauser-Steigerungsspektroskopie
ROESY	<i>rotating-frame Overhauser enhancement spectroscopy</i> / Drehrahmen Overhauser-Steigerungsspektroskopie
SANS	<i>Small angle neutron scattering</i> / Kleinwinkelneutronenstreuung
TCSPC	<i>time-correlated single photon counting</i> / Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung
TMS	Tetramethylsilan
TD-DFT	<i>time-dependent density-functional theory</i> / Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
XPhos	Dicyclohexyl[2',4',6'-tris(propan-2-yl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]phosphan



# 1 Einführung und Literaturübersicht

## 1.1 Das Squarain

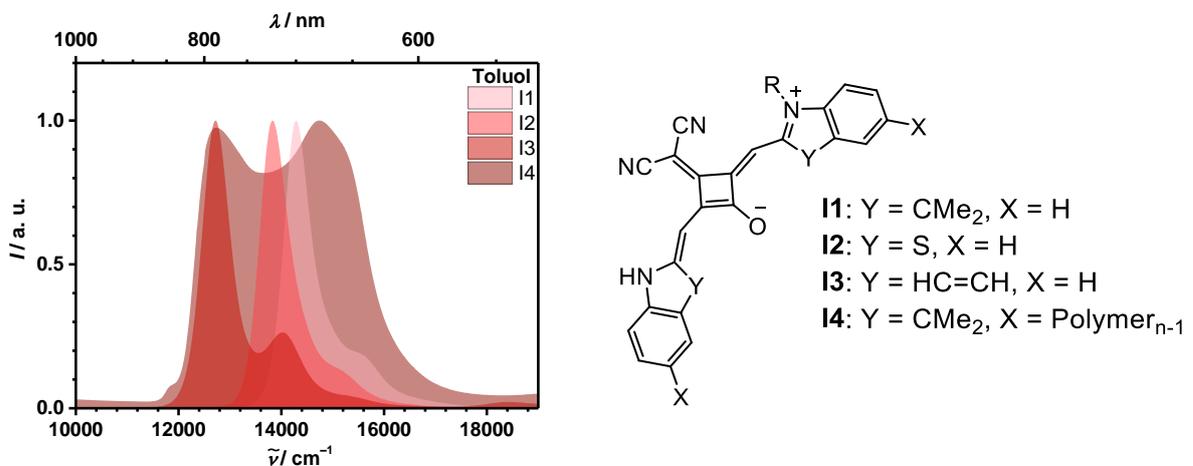
Squarain, auch *squarylium dye* genannt, ist ein Zusammenschluss der Wörter *squaric acid* (Quadratsäure) und *betaine* (Betain), welche in Grundzügen auch die strukturellen Charakteristika von Squarainen wiedergeben. Die Quadratsäure bzw. eines ihrer Derivate bildet die zentrale Akzeptoreinheit (A) im Squarainmolekül. Betain ist ein Gattungsbegriff für zwitterionische Verbindungen und bildet demnach hier das Suffix. Namensgeber für die neue Farbstoffklasse war Schmidt in einem Übersichtsartikel von 1980 (zu Deutsch „Quadrain“).<sup>[1]</sup> Die ersten Squaraine wurden jedoch bereits 1965 durch Treibs und Jacob, und die Vielfalt nur kurze Zeit später durch Sprenger und Ziegenbein erweitert.<sup>[2, 3]</sup> Essenziell für die Struktur sind die in 1,3-Position der Quadratsäure flankierenden Donoreinheiten (D). Üblich sind hier nucleophile elektronenreiche Aromaten oder Heterocyclen (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** (a) Mesomere Grenzstrukturen des 1,3-Dikondensationsprodukts der Quadratsäure und eines Nucleophils (Nu). (b) Beispiele für Akzeptoren und Donoren unterschiedlicher Größen und Stärken.<sup>[4]</sup>

Spektroskopisch zeichnen sich Squaraine durch einen hohen Extinktionskoeffizienten aus ( $\epsilon > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), einhergehend mit einer scharfen Absorptionsbande ( $fwhm \sim 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vis/NIR-Bereich und einer vibronischen Progression, welche auf die Vinylstrettschwingung zurückgeführt wird (Abbildung 2).<sup>[5]</sup> Charakteristisch für die Emissionsbande der monomeren Squaraine ist der häufig kleine Stokes-Shift sowie eine hohe Quantenausbeute. Das Fluoreszenzspektrum bildet in der Regel das Spiegelbild des Absorptionsspektrums des niedrigsten angeregten Zustands ab.

Die spektroskopischen Eigenschaften lassen sich synthetisch durch unterschiedliche Akzeptoren an der Quadratsäure oder durch unterschiedliche Donoren, einschließlich funktioneller Gruppen, beeinflussen und verändern (s. Abbildung 2).<sup>[4, 6]</sup> Hierdurch wurde eine Vielfalt an Squarainen realisiert, die für die jeweiligen Anwendungen maßgeschneidert sind.<sup>[7-11]</sup> Eine weitere Möglichkeit die spektroskopischen Eigenschaften zu verändern, ist die Oligo- und Polymerisation der monomeren Squaraine, sei es durch supramolekulare Polymerisation (Aggregatbildung)<sup>[12-14]</sup> oder durch Polykondensationsreaktion.<sup>[15-17]</sup> Dabei wird das Absorptionsspektrum, abhängig von der exzitonischen Wechselwirkung und chemischen Umgebung, verbreitert und entweder batho- (J-Typ) oder hypsochrom verschoben (H-Typ).



**Abbildung 2.** Absorptionsbandenverschiebung durch unterschiedlich starke Donoren (**I1-3**) und Bandenverbreiterung durch Polymerisation (**I4**) in Toluol.<sup>[4, 18]</sup>

Wenngleich Squaraine chemisch leicht verändert und so für verschiedenste Zwecke eingesetzt werden können, seien es biomedizinische Anwendungen<sup>[19-23]</sup>, organische Halbleiter in optoelektronischen Bauteilen,<sup>[22, 24-27]</sup> oder als Ionen-<sup>[28, 29]</sup> bzw. Analytdetektoren,<sup>[30-32]</sup> so besitzen sie keine Alleinstellungsmerkmale in den jeweiligen Anwendungsgebieten und können oftmals durch kostengünstigere und/oder einfacher zugängliche Verbindungen substituiert werden. Squaraine eignen sich jedoch um grundlegende optische Eigenschaften auf Basis der Exzitonenkopplungstheorie zu erforschen. Durch die bereits erwähnte einfache Darstellung verschiedenster Squarain-Monomere, supramolekularer und kovalenter Polymere sowie die daraus resultierenden spektroskopischen Eigenschaften, lassen sich verschiedene Exzitonenmodelle erproben, verifizieren und erweitern.<sup>[33-37]</sup>

## 1.2 Exzitonenkopplungstheorie

Die theoretische Beschreibung von Exzitonen nach Davydov und Kasha hat bis heute einen wesentlichen Einfluss auf die photophysikalischen Interpretationen von intra- und intermolekularen Chromophor-Aggregaten.<sup>[38, 39]</sup> Abhängig von der relativen spektralen Verschiebung – batho- oder hypsochrom – wird den Aggregaten ein J-Typ- bzw. H-Typ-Verhalten zugeschrieben. Die zugrunde liegende exzitonische Kopplung erlaubt wiederum Rückschlüsse auf die jeweilige Konformation in Lösung.<sup>[40]</sup>

In diesem Unterkapitel wird daher zuerst auf die klassische Exzitonentheorie nach Kasha eingegangen. Es werden allerdings nur bildlich und vereinfacht die wesentlichen Aspekte präsentiert, wobei auf eine quantenmechanische Formulierung verzichtet und auf die Literatur verwiesen wird.<sup>[41]</sup> Anschließend wird Bezug zum *cisoiden* Squarain SQB genommen.

### 1.2.1 Klassische Exzitonenkopplungstheorie

Im Exzitonenmodell nach Kasha et al. wird nur eine Näherung des Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotentialterms verwendet, also die Punkt-Dipol-Näherung (*Point-Dipol*) für die Coulomb-Kopplung zwischen zwei Molekülen a und b:

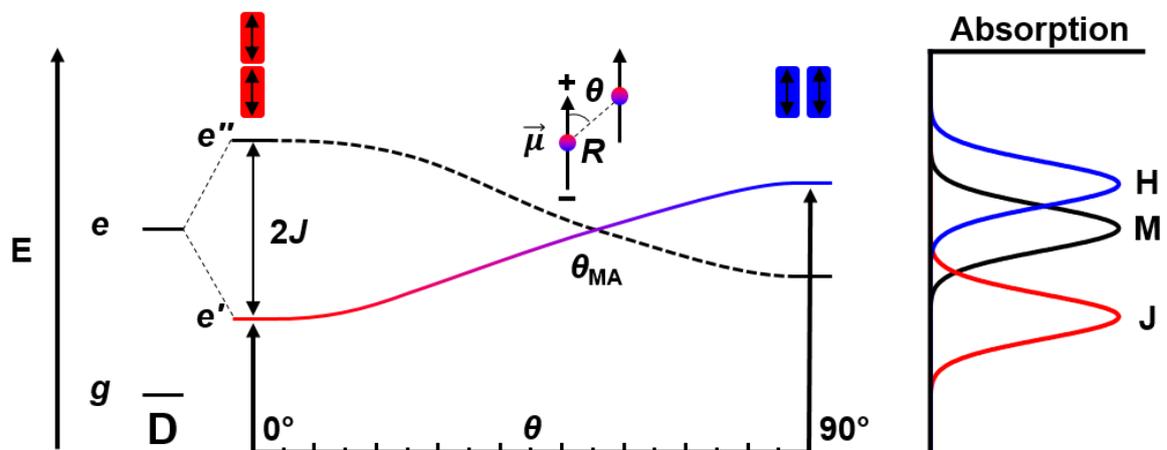
$$J = \frac{1}{4\pi\epsilon R^3} (\mu_a \mu_b - 3(\mu_a \hat{R})(\mu_b \hat{R})). \quad 1$$

Hier ist  $J$  die Exzitonenkopplungsenergie und wird durch den Anregungsaustausch beider beteiligter Chromophore verursacht,  $\mu_a$  bzw.  $\mu_b$  sind die Übergangsmomente des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs der jeweiligen Moleküle,  $\epsilon$  ist die Permittivität des Mediums und der Einheitsvektor  $\hat{R} = \vec{R}/R$  wird durch den Verschiebungsvektor  $\vec{R}$  und Abstand  $R$  definiert, siehe Abbildung 3. Das jeweilige Verhalten, J- und H-Typ, wird durch die relative Orientierung der Übergangsdipolmomente,  $\vec{\mu}_a$  und  $\vec{\mu}_b$ , abhängig vom Winkel  $\theta$  definiert:

$$J = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon R^3} (1 - 3\cos^2\theta) \quad 2$$

dabei ist  $\theta$  der Winkel der zentrenverbindenden Gerade von  $\vec{\mu}_a$  zu  $\vec{\mu}_b$  und die Vektoren sind parallel zueinander. Wie der Abbildung 3 zu entnehmen ist, gilt für die Kopf-Schwanz-Orientierung eines J-Aggregats (rot) ein Winkel von  $\theta < \theta_{MA}$ , und für die Seite-an-Seite-Orientierung eines H-Aggregats (blau) ein Winkel von  $\theta_{MA} < \theta < \pi/2$ . Die chromatische Verschiebung ist anhand der Energieniveaus relativ zum Monomer (M) bzw. Dimer (D) vor der Aufspaltung ersichtlich. Am magischen Winkel (*magic angle*)  $\theta_{MA}$  ( $= 54.7^\circ$ ) ist die Kopplung  $J = 0$  und gleicht somit dem Monomer bzw. Dimer ohne Aufspaltung, darunter ist die Kopplung  $J < 0$ , darüber  $J > 0$ . In einem einfachen Dimer wird der exzitonische Zustand in zwei Energielevel, getrennt durch  $2J$  (auch Davydov-Splitting genannt), aufgespalten. Diese exzitonischen Zustände

bestehen aus der Vektorsumme einer in-Phasen- (*in-phase*, erlaubt) und gegenläufiger-Phasenorientierung (*out-of-phase*, verboten) der Übergangsmomente. Beide sind energetisch um  $J$  relativ zum Monomer verschoben. Der optische Übergang vom Grund- ( $g$ ) in den angeregten Zustand ( $e$ ) ist jedoch nur bei den in-Phasenorientierungen der Übergangsdipolmomenten erlaubt, welche dem untersten Exzitonenzustand  $e'$  für J-Aggregate und dem obersten,  $e''$ , für H-Aggregate entspricht (durchgezogene Linie). Die jeweils anderen Orientierungen sind verboten (gestrichelte Linie). Anhand der Winkelabhängigkeit in der trigonometrischen Funktion ist auch ersichtlich, warum die Exzitonenaufspaltung für das J-Aggregat größer als die für das H-Aggregat ist.



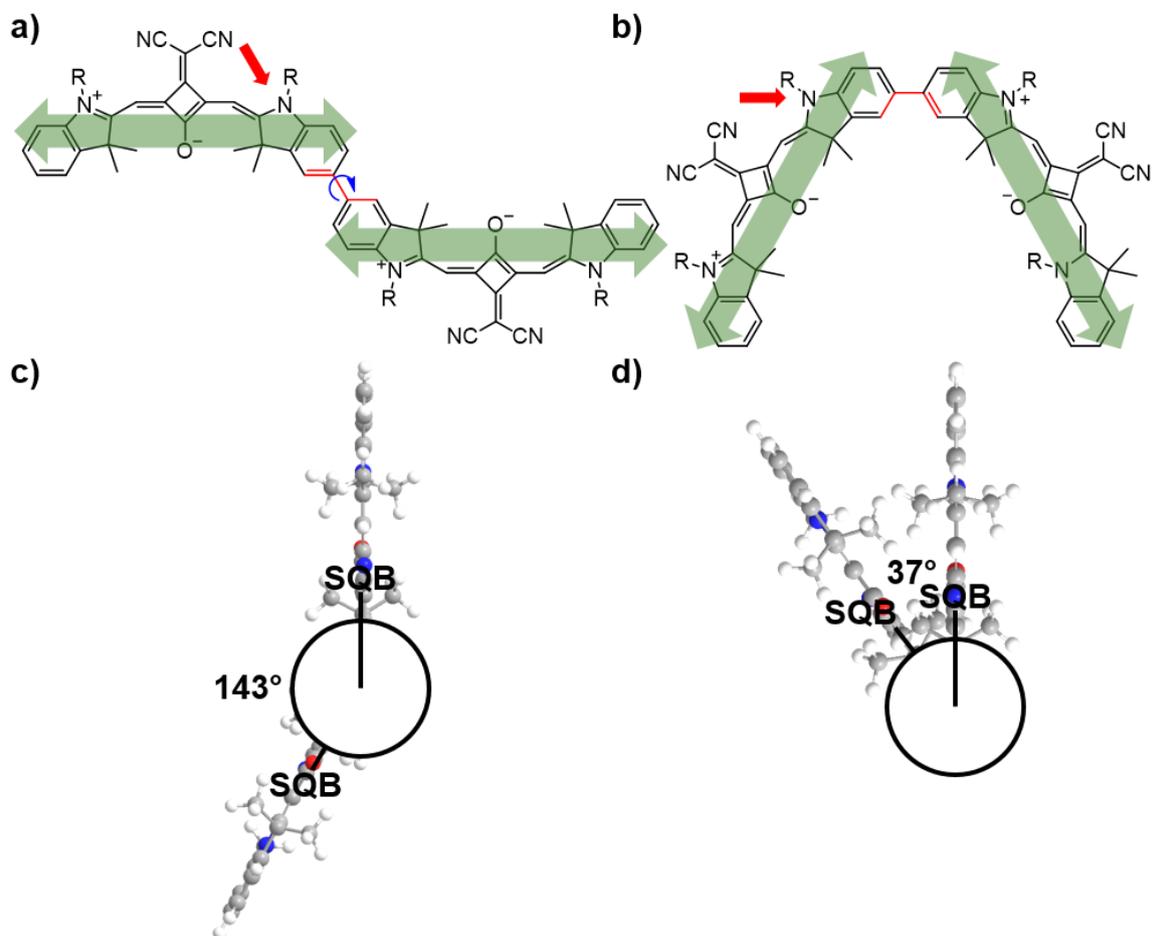
**Abbildung 3.** Idealisiertes Schema der exzitonischen Aufspaltung und Winkelabhängigkeit  $\theta$  bei fixem Abstand  $R$ . Die energetische Absenkung vom Mono- zum Dimer durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurde für die Übersicht entfernt. Die Linie in rot (J) und blau (H) sind die erlaubten, die gestrichelte Linie die verbotenen Übergänge. Die Terminologie ist wie folgt: Grundzustand  $g$ , angeregter Zustand  $e$ , oberer (unterer) exzitonischer Zustand  $e'$  ( $e''$ ), magischer Winkel MA, Monomer M, Dimer D. Rechts die idealisierte Absorption mit den jeweiligen chromatisch verschobenen Banden.

Eine weitere Konsequenz der exzitonischen Aufspaltung ist das veränderte Verhalten des radiativen Zerfalls, der Emission. Für J-Aggregate gilt aufgrund der relativ zum Übergangsmoment des Monomers skalierenden Zerfallsrate eine Verstärkung der Fluoreszenz, der *superradiance*-Effekt (Superstrahlung).<sup>[42]</sup> Bei H-Aggregaten ist der Sachverhalt etwas komplizierter, da Fluoreszenz nur vom niedrigsten angeregten Zustand (symmetrie-)erlaubt ist (Kashas Regel).<sup>[43]</sup> Dieser kann zwar durch nicht-radiative Relaxationsprozesse populiert werden, was aber aufgrund der gegenläufigen Phasenorientierung der Übergangsdipolmomente nicht erlaubt ist. Jedoch kann durch Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) ein niedrigerer Triplett-Zustand populiert werden und somit eine verstärkte Phosphoreszenz auf Kosten der Fluoreszenz stattfinden.<sup>[44]</sup>

Im Folgenden werden wesentliche Aspekte der Exzitonentheorie in Bezug auf kovalent gekoppelte Squaraine, vorwiegend von Lambert et al., betrachtet.

### 1.2.2 Exzitonenkopplungstheorie bei Squarainen

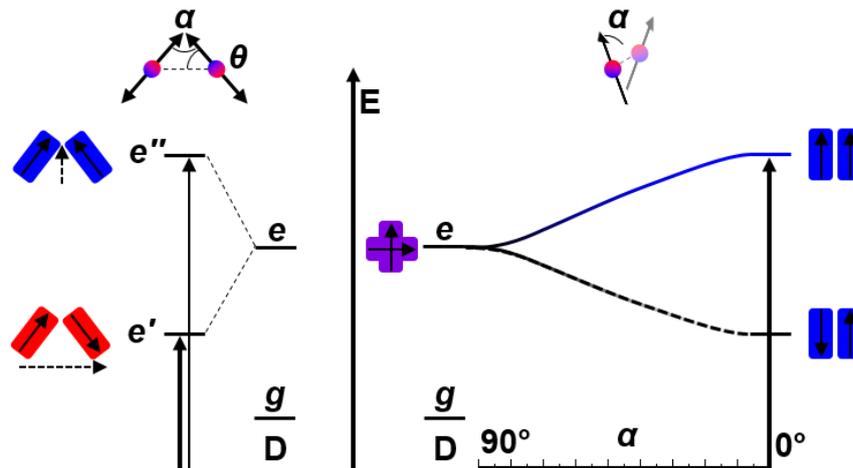
Die hier betrachteten Squaraine fallen nicht in das Schema der oben gezeigten Aggregationsmodelle, daher muss die Exzitonentheorie hierzu aus einem anderen Winkel betrachtet werden. In Abbildung 4 ist ein Squaraine-Dimer (**SQB<sub>2</sub>**) dargestellt.<sup>[45, 46]</sup> **SQB<sub>2</sub>** besteht aus zwei über eine C-C-Bindung gekoppelten Squarainen. Diese sind zwar elektronisch gekoppelt, können aber trotzdem als getrennte Einheiten betrachtet werden.



**Abbildung 4.** Das C-C-gekoppelte Squaraine-Dimer in (a) *trans*- und (b) *cis*-Konformation. Grüne Pfeile bilden das lokalisierte Übergangsdipolmoment ab, die roten Bindungen sind der Diederwinkel, um die das Dimer rotieren kann. Newman-Projektion des Dimers entlang des roten Pfeils mit berechneten Diederwinkeln von (c) 143° und (d) 37°, basierend auf DFT-Berechnungen (CAM-B3LYP/def2-SVP).<sup>[33, 46]</sup>

Mehrere Sachverhalte können hier beobachtet werden. Zum einen gleicht das Dimer in Abbildung 4a durch die Kopf-Schwanz-Orientierung der Übergangsdipolmomente (grüne Doppelpfeile) einem intrinsischen J-Typ-Aggregat. Des Weiteren kann das benachbarte Squaraine um die in rot gekennzeichnete C-C-Bindung rotieren, wodurch verschiedene Konformationen mit den damit einhergehenden Änderungen der exzitonischen Zustände möglich sind. Das Dimer in Abbildung

4b weist hierdurch eine Seite-an-Seite-artige-Orientierung auf, wodurch es deutlich mehr H- als J-Charakter erhält. Zum anderen zeigen Rechnungen, dass bei Betrachtung entlang der roten Pfeile hier eine nicht-ideale Konformation vorliegt.<sup>[33, 46]</sup> Bei der gezeigten Orientierung ist das Dimer aus der Planarität um  $143^\circ$  (quasi-*anti*, Abbildung 4c) bzw.  $37^\circ$  (*gauche*, Abbildung 4d) herausgedreht. Auch diese schräge und gewinkelte Anordnung der Übergangsdipolmomente wurde von Kasha betrachtet (Abbildung 5).<sup>[41]</sup> Dabei ist  $\theta$  wie zuvor definiert und die Anordnung des gleichschenkligen Dreiecks wird vorausgesetzt.



**Abbildung 5.** Links: Verkipfung der Übergangsdipolmomente um  $\theta$ , wodurch die Kopplung  $J$  in beiden Fällen nicht Null und somit erlaubt ist. Die Vektorsumme ist für den unteren exzitonischen Zustand größer als im oberen, was auch durch die Pfeildicke widerspiegelt wird. Beide Übergänge sind erlaubt. Rechts: Verdrehung der Übergangsdipolmomente aus der Planarität heraus. Dabei wird eine in- und eine gegenläufige Phasenorientierung bei  $\alpha = 0^\circ$  erreicht. Die durchgezogene Linie stellen die erlaubten, die gestrichelte die verbotenen Übergänge dar. Die Terminologie entspricht der in Abbildung 3.

Bei beiden Verkipfungen ist die Berechnung der Kopplung  $J$  mittels Gleichung 3 möglich:

$$J = \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon R^3} (\cos \alpha + 3\cos^2 \theta) \quad 3$$

Hier ist  $\alpha$  die Verdrehung bzw. Verkipfung der Übergangsdipolmomente relativ zueinander. Im linken Beispiel sind die Übergangsdipolmomente gegeneinander um den Winkel  $\theta$  verkippt. Das hat zwei Konsequenzen: Durch die Kopf-Schwanz-artige-Orientierung ist die Vektorsumme des Dimers größer als der Vektor des jeweiligen Monomers. Ebenfalls sind die Übergangsdipolmomente ungleich Null und somit der Übergang in beide exzitonischen Zustände erlaubt. Im Beispiel der Abbildung 5 wäre der niederenergetische Zustand stärker populiert, was dann mit einer bathochrom verschobenen Bande einhergeht. Durch eine Seite-an-Seite-artige-Orientierung ist die Vektorsumme zwar kleiner als das jeweilig Monomer, aber ebenfalls ungleich Null. Dies führt zu einer relativ zum unteren Exzitonenzustand kleineren Oszillatorstärke des oberen Übergangs und somit einer erlaubten, hypsochrom verschobenen Bande.

Die Verkipfung um  $\alpha$  wurde von Kasha ebenfalls betrachtet, wenn auch um das Zentrum der Übergangsdipolmomente und nicht um die jeweiligen Enden, bei der die C-C-Verknüpfung des Dimers stattfand. Dennoch dient die Abbildung 5 rechts einer Einschätzung der *gauche*-Konformation auf die Absorptionsspektren. Bei einem Winkel von  $\alpha = 0^\circ$  ist, wie bereits beschrieben, nur der Übergang zum höchsten Exzitonenzustand erlaubt. Wird nun ein Chromophor um  $\alpha$  verkippt, sinkt in Folge die Kopplungsenergie  $J$ . Bei einem erhöhten Winkel  $\alpha < 90^\circ$  ist das Skalarprodukt nicht mehr Null und somit sind beide Übergänge erlaubt, wenn auch nur mit geringer Exzitonenaufspaltung. Für  $\alpha = 90^\circ$  beträgt  $J = 0$ . Dies resultiert in zwei entartete Zustände in dem beide Übergänge erlaubt sind, ähnlich zur parallelen Anordnung bei  $\theta_{MA}$ . Diese Beobachtungen konnten rechnerisch und experimentell für Squarain-Dimere untermauert werden.<sup>[16, 21, 33]</sup>

Zusammengefasst sind die unterschiedlichen Diederwinkel, die daraus resultierenden Exzitonenaufspaltungen und die Übergänge unterschiedlicher Oszillatorstärken für die J-Typ- bzw. H-Typ-Verschiebung mit den begleitenden Bandenintensitäten verantwortlich. Für die quasi-*anti* Konformation ( $143^\circ$ ) wird ein J-Typ-Verhalten mit geringem H-Anteil erwartet, für die *gauche*-Konformation dagegen mehr H-Typ-Verhalten mit größerem J-Anteil.

### 1.2.3 Exzitonendelokalisation

Eine Implikation der Exzitonenkopplung von polymerisierten Chromophoren bzw. supramolekularen Aggregaten ist die kohärente Delokalisation von Exzitonen. Dabei wird die Delokalisationslänge durch die Anzahl kohärent gekoppelter Moleküle  $N_{coh}$  definiert.<sup>[47]</sup> Die Delokalisation ihrerseits hat Auswirkungen auf die Absorptions- und Emissionsspektren und trägt somit zu optoelektronischen Eigenschaften bei.<sup>[48-50]</sup> Gleichzeitig kann dadurch die Delokalisationslänge experimentell bestimmt werden. Zwei einfache Methoden hierzu werden in diesem Unterkapitel präsentiert: Zum einen die Berechnung über die Amplitudenrelation  $I_{00}/I_{01}$  und zum anderen über die Verschmälerung der Halbwertsbreite (*fwhm*) der Fluoreszenzspektren.

Bei vielen organischen Chromophoren ist der  $S_1 \rightarrow S_0$  Emissionsübergang mit einer vibronischen Progression, verursacht durch eine symmetrische Vinylstreckmode, gekoppelt.<sup>[5]</sup> Dadurch kann die Methode nach Spano et al. an solchen Systemen (J-Typ-Verhalten vorausgesetzt) angewendet werden. Hierfür wird der für J-Aggregate symmetrieerlaubte 0-0 Übergang, dies ist der optische Übergang von dem niederenergetischen Exzitonenzustand zum Grundzustand und somit oftmals die Hauptbande, in Verhältnis zur vibronischen Progression 0-1 gesetzt. In Kombination mit dem Huang-Rhys-Faktor  $S_{HR}$  ergibt dies vereinfacht Gleichung 4

$$N_{coh} = S_{HR} \frac{I_{00}}{I_{01}} \quad 4$$

welche für Polymere und Aggregate mit J-Typ, aber nicht für H-Typ-Verhalten gilt.<sup>[47]</sup> Dabei ist  $N_{\text{coh}}$  einzig von dem 0-0 Übergang abhängig, da die Intensität des 0-1 Übergangs nicht mit steigender Kohärenzlänge zu- oder abnimmt.<sup>[51]</sup> Hohe Temperaturen verursachen eine Abnahme des 0-0 Übergangs und somit der Delokalisationslänge, der 0-1 Übergang wird praktisch nicht beeinträchtigt. Für H-Aggregate, in denen der 0-0 Übergang symmetrieverboten ist, ist der Sachverhalt genau umgekehrt.<sup>[52]</sup>

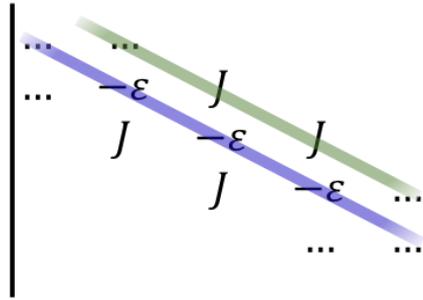
Die Verschmälerung der Absorption- bzw. Fluoreszenzbande ist ebenfalls auf die Exzitonendelokalisation zurückzuführen.<sup>[37, 53-55]</sup> Die Austauschverschmälerung ist das Resultat der kohärenten Exzitonendelokalisation innerhalb eines Polymers oder Aggregats, verursacht durch die Mittelung über die energetisch variierende Unordnung der beteiligten Monomere. Hierbei werden stärkere Abweichungen des Mittelwerts eliminiert. Eine Hypothese für die Bandenverschmälerung ist die relativ zum Monomer abgeschwächte Interaktion des delokalisierten Exzitons mit der Umgebung. Der Gegentrend, eine Verbreiterung der Bande, wäre dementsprechend für lokalisierte Exzitonen zu erwarten. Die Kohärenzlänge hängt zusätzlich von der exzitonischen Kopplungsstärke ab.<sup>[46, 56]</sup> Mit zunehmender Kopplungsstärke wird neben der zunehmenden bathochromen Verschiebung auch die Halbwertsbreite der Absorption sowie die der Fluoreszenz reduziert. Bei der vibronischen Bande kann bei starker Exzitonenkopplung ebenfalls eine Verschmälerung beobachtet werden. Diese Methode sieht die Berechnung der Kohärenzlänge über das Verhältnis der Mono- zur n-mer-Halbwertsbreite vor, wodurch Gleichung 5 erhalten wird.<sup>[37, 57]</sup>

$$N_{\text{coh}} = \left( \frac{fwhm_1}{fwhm_n} \right)^2 \quad 5$$

Die Wahl der Methodik ist immer systemspezifisch und kann daher nicht verallgemeinert werden. Wichtig für beide Methoden ist die korrekte Aufnahme der Fluoreszenzspektren. Dies bedeutet, dass die Verbindung ohne Unreinheiten bei sehr niedriger Konzentration und hoher Auflösung gemessen werden muss, um so z.B. Selbstabsorption zu vermeiden, die ansonsten den 0-0 Übergang und die Halbwertsbreite vermindern bzw. verbreitern würde.

#### 1.2.4 Strukturelle und energetische Unordnung

Die (Un-)Ordnung der monomeren Anregungsenergie (*diagonal disorder*) wird definiert durch die lokale Schwankung der Geometrie der jeweiligen Monomere und deren näheren Umgebung, welche zur Verteilung der Übergangsenergien führt und deshalb auch energetische Unordnung genannt wird. Die Kopplung  $J$  und die damit verbundene Standardabweichung (*off-diagonal disorder*) wird definiert durch die Schwankung von der durchschnittlichen Geometrie und gilt daher als strukturelle Unordnung (Abbildung 6).



**Abbildung 6.** Kopplungsmatrix mit Eigenwerten  $\varepsilon$  (*diagonal*) und Kopplungen  $J$  (*off-diagonal*) eines exzitonisch gekoppelten Systems.

Beide haben, wie zuvor erwähnt, Einfluss auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren gekoppelter Chromophore.<sup>[58]</sup> So konnte auch Spano et al. für J-Aggregate zeigen, dass der 0-0 Übergang und somit die Kohärenzlänge mit steigender struktureller Unordnung abnimmt, bis  $N_{\text{coh}} = 1$  erreicht wird, also das Exziton komplett lokalisiert ist. Bei H-Aggregaten ist die Situation durch die wachsende Unordnung und dem damit einhergehenden steigenden Symmetriebruch umgekehrt.<sup>[5]</sup> Es ist auch anzumerken, dass die energetische Unordnung trotz allgemeiner Spektrenverbreiterung kaum Auswirkungen auf die Bandenverhältnisse der Absorptionsspektren hat, wohingegen die Bandenverhältnisse Fluoreszenzspektren stark verändert werden.<sup>[5]</sup>

### 1.3 Farbstoffoligomere und -polymere in der Literatur

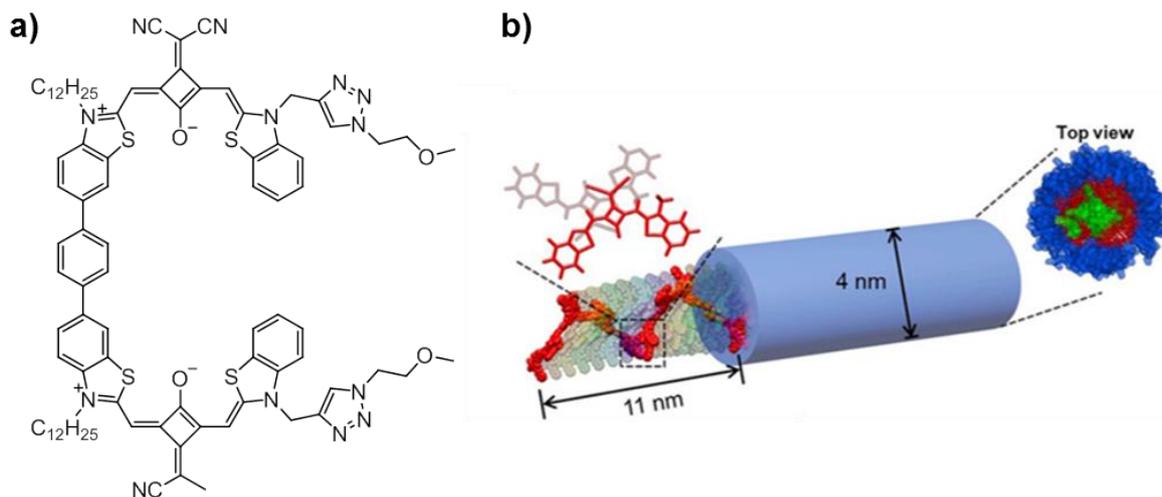
Wie im Unterkapitel 1.1 bereits erwähnt, sind organische Farbstoffe als optoelektronische Bauteile oder in biomedizinischen Bildgebungsverfahren wegen ihrer geringen Kosten, einfacher Prozessierung und Feinabstimmung seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Durch Untersuchungen von Farbstoffaggregaten und -polymeren lässt sich zum einen das Wissen über die Funktionsweise der optoelektronischen Materialien vertiefen, zum anderen verbesserte Materialien durch z.B. adaptierte Leitfähigkeit, Absorptionscharakteristika oder höhere Quantenausbeuten erhalten. Die gewonnenen Erfahrungen sind wertvoll für die Entwicklung effizienterer OLEDs, Solarzellen oder für biomedizinische Anwendungen. Die folgenden Unterkapitel fokussieren sich auf Homooligomere und -polymere.

#### 1.3.1 Supramolekulare Chromophoraggregate

Eine Möglichkeit optische Eigenschaften maßzuschneidern ist, abgesehen von der Funktionalisierung monomerer Chromophore, die exzitonische Kopplung der Chromophore in Oligomer- bzw. Polymeraggregaten. Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, entsteht durch die jeweilige Anordnung der Übergangsdipolmomente der Monomere innerhalb des Ensembles H- oder J-Aggregate, wodurch die entstandenen Absorptionsbanden der Aggregate hypso- oder bathochrom verschoben sind. Beide können unterschiedliche Auswirkungen auf die Eigenschaften von Funktionsmaterialien haben.<sup>[53]</sup> Häufig untersuchte Chromophore für Polymeraggregate sind Rylene<sup>[59-64]</sup>, Cyanine<sup>[65, 66]</sup>, Merocyanine<sup>[67, 68]</sup>, Porphyrine<sup>[69, 70]</sup>, Bordipyrrromethine (BODIPY)<sup>[71]</sup>, Diketopyrrolopyrrole (DPP)<sup>[72, 73]</sup> und auch Squaraine.<sup>[12, 74-76]</sup>

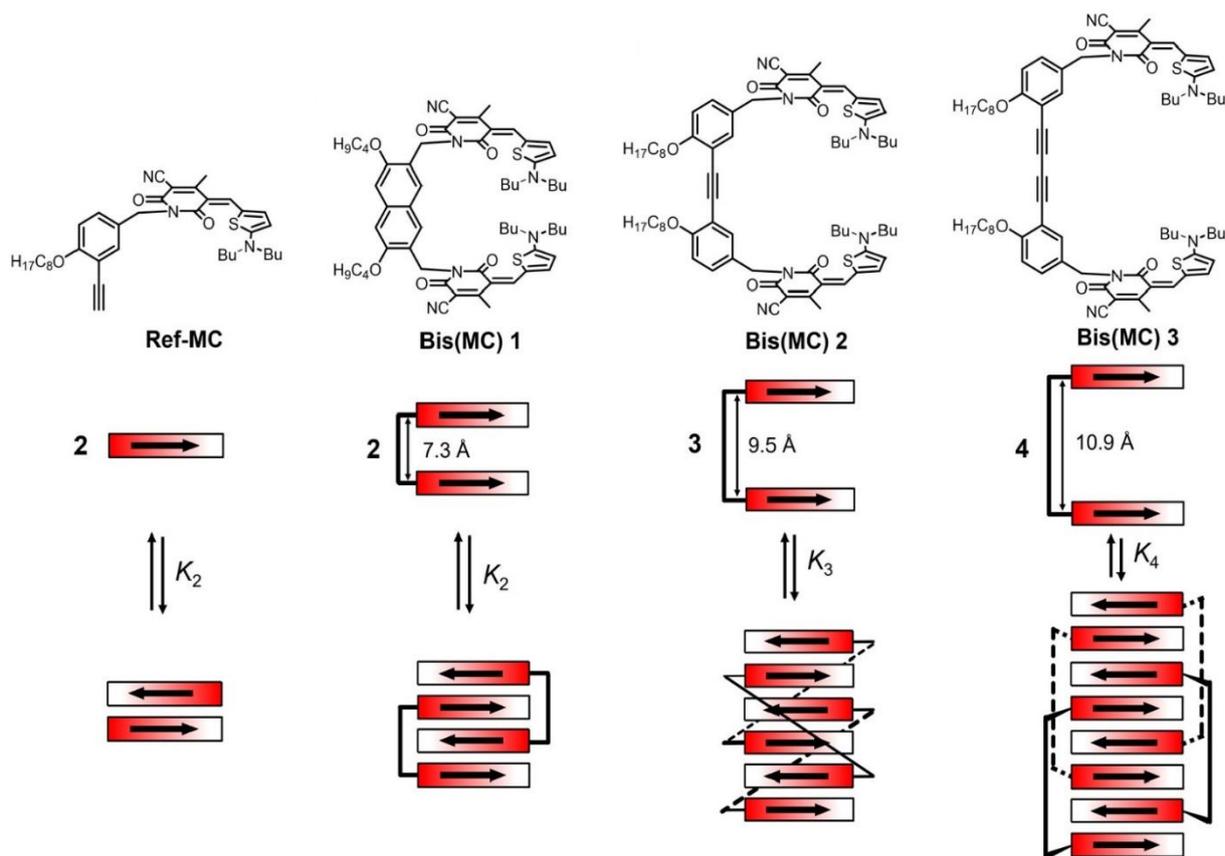
Das in Abbildung 7 dargestellte Squarain-Dimer von Würthner et al. aggregiert in einer unpolaren Lösungsmittelmischung aus Toluol/TCE.<sup>[12]</sup> Abhängig von der Kühlgeschwindigkeit entsteht ein röhrenförmiger Nanostab (schnell) oder eine Nanoplatte (langsam, nicht abgebildet). Beide zeigen jeweils stark unterschiedliche spektrale Eigenschaften.

Ebenfalls nennenswert ist die lebende supramolekulare Polymerisation von Chromophoren, unter anderem auch von der zuvor genannten Arbeitsgruppe. Hier konnten schon sehr kleine Polydispersitäten und Blockcopolymerisation erreicht werden.<sup>[77-79]</sup> Dies wurde durch die Zugabe eines Initiators, ein „Saataggregats“, zu einem metastabilen supramolekularen Ensemble erreicht, wobei die Mischung durch Kettenwachstum polymerisiert.



**Abbildung 7.** Beispiel für eine Squarain-Selbstassemblierung.<sup>[12]</sup> (a) Chemische Struktur des Squaraindimers. (b) Röhrenförmiger Nanostab. Abdruck der Abbildung mit Erlaubnis von Ref. [12]. Copyright (2021) American Chemical Society.

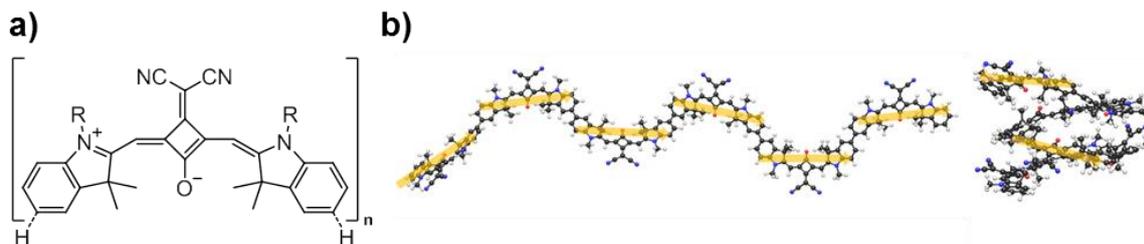
Im Gegensatz zu polymeren Strukturen sind oligomere Chromophoraggregate weniger häufig in der Literatur vertreten. Dies liegt an der besonderen Schwierigkeit, eine Aggregation über eine kleine Anzahl an Chromophoren hinaus zu verhindern. Jedoch sind Oligomere geeignet, um den Trend der Absorption in Abhängigkeit der Chromophorzahl, also von Mono- zu (supramolekularen) Polymeren, zu verstehen und dadurch exzitonische Effekte tiefergehend zu untersuchen. Dimere bilden die Mehrheit der bekannten Oligomeraggregate. Die weitere Anlagerung von Chromophoren an solche Dimere wird oftmals durch benachteiligte oder nicht vorhandene Bindungsfähigkeit auf der gegenüberliegenden Seite/Rückseite des Chromophors verhindert.<sup>[80]</sup> In diesem Zusammenhang untersuchte Verbindungen sind beispielsweise Porphyrine,<sup>[77, 81, 82]</sup> PDIs,<sup>[83]</sup> und Squaraine.<sup>[84]</sup> Größere Oligomeraggregate können durch „pinzettenförmige“ Dimere mit unterschiedlichen Abstandshaltern erhalten werden. So konnten Würthner et al. mittels Merocyanin-Dimeren in Abhängigkeit vom Abstandshalter Di- bis Tetramere bilden (Abbildung 8).<sup>[85, 86]</sup> Die Abstandshalter wurden so gewählt, dass entweder ein (Naphthylen), zwei (Ethynylendiphenylen) oder drei (Diethynylendiphenylen) Merocyanin-Schichten dazwischen eingebaut werden konnten. Dasselbe Prinzip wurde auch auf PDIs angewendet.<sup>[87, 88]</sup> Ein weiterer, hier nicht näher beschriebener, Ansatz ist der Einbau bzw. das Einkapseln von Chromophoren in DNA, Membranen oder MOFs, wodurch die Aggregationsgröße limitiert wird.



**Abbildung 8.** Bildung von Oligomeren durch supramolekular wechselwirkende Merocyanin-Dimere.<sup>[85]</sup> Abdruck der Abbildung mit Erlaubnis von Ref. [85]. Copyright (2019) American Chemical Society.

### 1.3.2 Kovalent gekoppelte Chromophoroligomere und -polymere

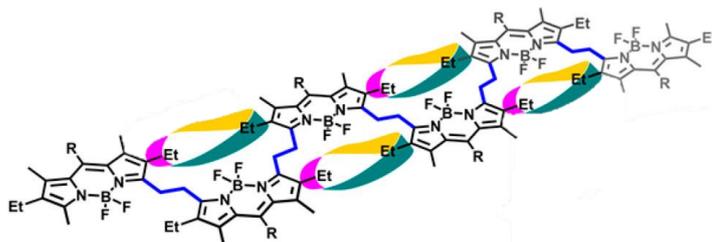
Eine weitere Möglichkeit für breite und im NIR absorbierende Materialien ist die Polymerisation von Chromophormonomeren. Diese Makromoleküle können exzitonische Eigenschaften von H-Typ- oder J-Typ-Aggregaten aufweisen. Anders als bei intermolekularen Aggregaten werden Verbindungen nicht durch omnidirektionale Wechselwirkungen realisiert, sondern durch Polykondensationsreaktionen oder übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen. Solche Polymere sind oftmals über die gesamte Kettenlänge konjugiert. Auch hierfür wurden Chromophore wie Cyanine,<sup>[89, 90]</sup> BODIPYs,<sup>[91-93]</sup> PDIs,<sup>[94]</sup> Diketopyrrolopyrrole,<sup>[73, 95]</sup> und Squaraine<sup>[16, 17, 37, 96-100]</sup> (Abbildung 9) verwendet.



**Abbildung 9.** (a) Chemische Struktur von SQB. (b) Lösungsmittelabhängige Konformationen des Polymers, ermöglicht durch die *cisoiden* Struktur des Monomers: links die offenkettige Struktur, rechts die Seitenansicht auf die Helix.<sup>[16]</sup> Abdruck der Abbildung mit Erlaubnis von Ref. [16]. Copyright (2012) American Chemical Society.

Das in Abbildung 9a gezeigte Polymer von Völker et al. wurde mittels Ni-unterstützter Yamamoto-Kupplung dargestellt. Die hochdisperse Ausgangssubstanz wurde anschließend mittels präparativer GPC in kleinere Fraktionen niedrigerer Polydispersitäten aufgetrennt. Aufgrund der *cisoiden* Struktur des Squarain-Monomers wurden, abhängig vom Lösungsmittel, verschiedene Konformationen postuliert (Abbildung 9b). Die beiden Grenzstrukturen stellen die offenkettige und eine sich um drei Wiederholeinheiten windende helikale Struktur dar. Die optischen Eigenschaften resultieren aus den gegebenen exzitonischen Zuständen und somit der Anordnung der Übergangsdipolmomente, in gelb dargestellt. Das J-Typ-Verhalten ist das Produkt der gestreckten Kette, das H-Typ-Verhalten das der damals vermuteten enggewundenen Helix.

Wie auch bei den Aggregaten ist die Untersuchung der optischen Charakteristika der Polymere anhand von Oligomeren wünschenswert. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind für weitere Moleküleentwürfe und Forschungsansätze von Nutzen. Manche der oben genannten Oligomere, im speziellen pinzettenförmige PDIs und Merocyanine, wurden mittels Linkern so entworfen, dass die Aggregation bzw. die Veränderung der exzitonischen Zustände untersucht werden kann. Anders als bei Oligomeraggregaten ist es bei kovalent verbundenen Oligochromophoren leichter höhere Kettenlängen zu erreichen. Folgende zwei Ansätze können hierbei angewendet werden: Zum einen die Darstellung der Oligomere durch statistische Synthese und zum anderen die Darstellung mittels Schutzgruppentechniken. Abhängig von der zu erreichenden Kettenlänge, Ersteres für kürzere und Letzteres für längere Ketten, haben beide Ansätze ihre Berechtigung. Zusätzlich lassen sich Oligomere, anders als Polymere, leicht durch präparative GPC auftrennen. Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit sind Dimere und Trimere bis hin zu Pentameren besonders häufig, längere Ketten dagegen nur selten zu finden. Diese können bei nahezu allen Chromophoren, BODIPYs,<sup>[93, 101]</sup> Diketopyrrolopyrrolen,<sup>[102]</sup> Merocyaninen,<sup>[80, 85, 86]</sup> PDIs,<sup>[103-106]</sup> Porphyrinen,<sup>[81, 82, 107-112]</sup> und Squarainen,<sup>[15, 45, 99, 113-115]</sup> in der Literatur gefunden werden. Höhere Oligomere sind durch Schutzgruppentechnik bzw. anderen iterativen Syntheseprotokollen zugänglich. Beispiele für synthetisierte Moleküle mittels Ersterer sind Merocyanine<sup>[116, 117]</sup> und mittels Letzterer BODIPYs<sup>[55, 118]</sup> (Abbildung 10).



**Abbildung 10.** BODIPY-Oligomer dargestellt mittels iterativem Syntheseprotokoll.<sup>[55]</sup> Abdruck der Abbildung mit Erlaubnis von Ref. [55]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Bei dem von Würthner et al. dargestellten Merocyanin-Pentamer wurden die für Peptidsynthesen häufig verwendete Schutzgruppen, *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) für das Amin und Methylester für die Carboxygruppe, benutzt. Durch Reduzierung der Lösungsmittelpolarität durch Zugabe von Methylcyclohexan in  $\text{CHCl}_3$  kann eine stufenweise Faltung der einzelnen Chromophore bis hin zum supramolekularen intramolekularen Aggregat beobachtet werden. Dieser Vorgang wird aus der graduellen bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande ersichtlich.

Das BODIPY-Oligomer von Werz et al. wurde mittels oxidativer Dimerisierung dargestellt. Hierfür wird die Methylgruppe in  $\alpha$ -Position lithiiert, zum Alken oxidiert und anschließend nucleophil durch ein weiteres lithiiertes Monomer substituiert. Das erhaltene ethanverbrückte BODIPY-Dimer wird ebenfalls derselben Prozedur unterzogen und so durch sukzessive Addition zum Tetra-, Hexa- und schließlich Oktamer verlängert. Durch die Ethylgruppen in der  $\beta$ -Position fixieren sich die Untereinheiten gegenseitig, wodurch es zu einer J-typischen Kopf-Schwanz-Anordnung der Monomere und damit auch der Übergangsdipolmomente kommt. Dies wird auch aus den längenabhängigen Absorptions- und Emissionsspektren ersichtlich, bei welchen sowohl eine bathochrome Verschiebung als auch Abnahme der Halbwertsbreite beobachtet werden kann.

## 1.4 Definiertes Kettenwachstum durch Schutzgruppentechnik

Schutzgruppen für reaktive funktionelle Gruppen, die erst im späteren Verlauf der Synthese benötigt werden, sind in der Chemie schon sehr früh genutzt worden. Die Synthese komplexer Moleküle wie z.B. bei der Totalsynthese von Naturstoffen sind ohne Schutzgruppentechnik undenkbar.

Schutzgruppen sollten im Idealfall folgende Eigenschaften besitzen:

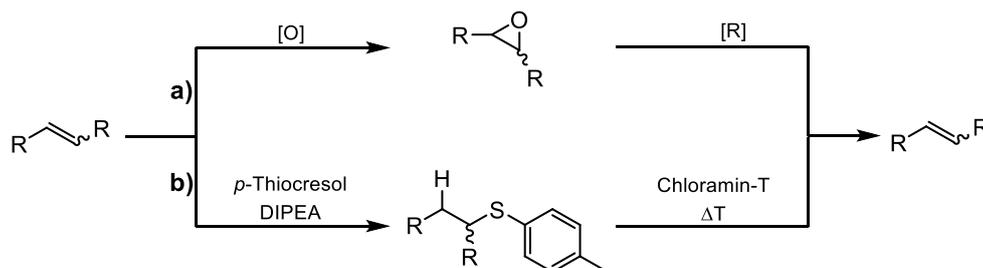
- Hohe Syntheseausbeute sowohl bei der standardisierten Schützung als auch Entschützung
- Eine hohe Schutzfunktion gegenüber einer Vielzahl an Reaktionsbedingungen, mit Ausnahme der spezifischen, orthogonalen Entschützung
- Hohe Beständigkeit während der Aufreinigung und Charakterisierung
- Spezifische Reaktion mit möglichst einer funktionellen Gruppe
- Optional preiswert und atomökonomisch

Allerdings wird in dieser Dissertation nicht auf die Schutzgruppentechniken der üblichen funktionellen Gruppen wie z.B. Alkohole, Amine und Carbonyle eingegangen, sondern auf die Schützung von Alkenen, Alkinen, Halogenen und Boronsäuren, also Funktionen, die für konjugierte Verbindungen eher von Interesse sind. Die folgenden Unterkapitel haben daher nicht den Anspruch alle Schutzgruppen umfassend aufzuzählen, sondern sollen nur ein Spektrum der Möglichkeiten abbilden.

### 1.4.1 Alkene und Alkine

Sowohl Alkine als auch Alkene sind wichtige Bausteine, die eine Konjugation zwischen organischen Farbstoffen ermöglichen.<sup>[119, 120]</sup> Neben Cycloadditions- und Additionsreaktionen ist die C-C-Verknüpfung an Doppel- und Dreifachbindungen von hohem synthetischem Interesse. So sind Übergangsmetallkatalysierte C-C-Kupplungen in der organischen Chemie heutzutage unverzichtbar. Alkene finden beispielsweise Anwendung in der Metathese<sup>[121, 122]</sup> und der Heckreaktion,<sup>[123]</sup> beides sind wichtige Prozesse sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab.

Alkene selbst können als Schutzgruppe für Alkohole und Phenole verwendet werden.<sup>[124]</sup> Doch die Schützung/Entschützung von Alkenen, vor den oben genannten Reaktionen, bleibt häufig unerwähnt. Die in der Literatur am häufigsten zu findende Schutztechnik ist die Oxidation mittels Peroxid zum Epoxid,<sup>[125]</sup> gefolgt von der Addition von *p*-Thiocresol (Schema 1).<sup>[126]</sup>

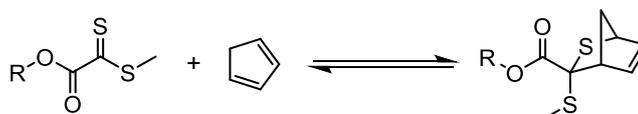


**Schema 1.** Beispiel für die (Ent-)Schätzung von Alkenen. (a) Schätzung [O]: Epoxidierung.<sup>[127]</sup> Entschätzung [R]:  $\text{PPh}_3$ ,<sup>[128]</sup>  $\text{WCl}_6/\text{n-BuLi}$ ,<sup>[129]</sup>  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{P(OPh)}_3$ ,<sup>[125]</sup>  $\text{IMesCuCl/Diazomalonsäuremethylester}$ ,<sup>[130]</sup>  $\text{Au/SiO}_2/\text{P(OEt)}_3/\text{H}_2$ ,<sup>[131]</sup>  $[\text{Ir}(\text{bimcaMe})(\text{CO})]/\text{CO}$ ,<sup>[132]</sup>  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{dppe}/\text{PPh}_3$ ,<sup>[133]</sup>  $\text{SnCl}_2/\text{NaI}$ .<sup>[134]</sup> (b) Schätzung: Addition von *p*-Thiocresol. Entschätzung: Oxidation mittels Chloramin-T, gefolgt von einer Eliminierung.<sup>[126]</sup>

Neben den in Schema 1 genannten Entschätzungsvarianten sind noch eine Vielzahl weiterer, meist übergangsmetallkatalysierter, bekannt. Die vorgestellten Reduktionssysteme verlaufen zum großen Teil unter neutralen Bedingungen und tolerieren eine Vielzahl an Funktionen wie Ether, Hydroxyle, Imide, Halogene, Carbonyle, Ester, Amine, Alkene und aromatische Gruppen. Generell gilt, je niedersubstituiert die Alkene sind, desto besser sind die Ausbeuten der Entschätzung.<sup>[130]</sup> Es ist jedoch zu beachten, dass Epoxide aufgrund der hohen Ringspannung sich leicht nucleophil angreifen und dadurch öffnen lassen, wodurch es beispielsweise zur Polymerisation kommen kann. Problematisch war auch der Verlust der Stereoinformation, jedoch ist heutzutage sowohl die enantioselective Epoxidierung (Sharpless), als auch die Reduktion weniger komplex.<sup>[133]</sup> Dabei können Stereoinformationen erhalten<sup>[125]</sup> oder invertiert werden.<sup>[133, 135]</sup> Auch ist ein gewisser Grad der Regioselektivität möglich.<sup>[130]</sup> Eine denkbare Schätzung von terminalen Alkenen wäre auch die Oxidation zur Carbonylverbindung und die Rückreduktion mittels Tebbe-Reagenz.<sup>[136]</sup>

Im Fall vom Arylsulfid geschützten Alken erfolgt die Entschätzung durch Chloramin-T.<sup>[126]</sup> Dieses oxidiert das Sulfid und wird in der Siedehitze als nun gute Abgangsgruppe eliminiert.

Neben einfachen Alkenen lassen sich auch Diene schützen. Hierbei wird auf die Besonderheit von Diels-Alder Cycloadditionen, die Cycloreversion, zurückgegriffen. So kann beispielsweise mittels eines Dithiooxalats oder Cyanodithioesters bei Raumtemperatur das Cycloadditionsprodukt gebildet und durch Erhitzen wieder entschützt werden (Schema 2).<sup>[137-139]</sup>



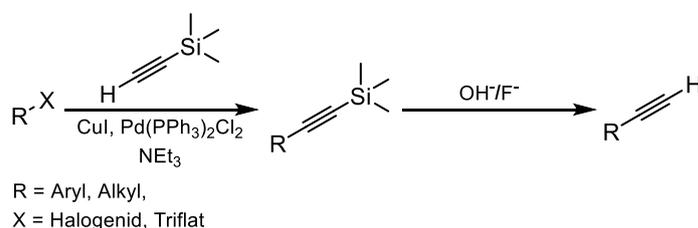
**Schema 2.** Cycloaddition und -reversion eines Thiooxalats mit Cyclopentadien.<sup>[137]</sup>

Da Cycloadditionen und -reversionen unter sehr milden Bedingungen verlaufen und gleichzeitig nur das Dien mit dem Dienophil reagiert, toleriert diese Art der Schutzgruppe einige Funktionen wie z.B. Hydroxygruppen, Ester und Amide.

Auch wenn für viele organische Verbindungen, beispielsweise Monomere für Polymere,<sup>[140, 141]</sup> diese Schutzgruppen bisher nicht verwendet wurden, so finden sie doch Anwendung bei der Naturstoffsynthese/Totalsynthese.<sup>[126]</sup>

Anders als bei Alkenen, wo eine gut gewählte Schutzgruppentechnik für etwaige Olefinmetathesen oder Heck-Reaktionen bislang weniger bedeutend ist, findet diese bei Alkinen Anwendung.<sup>[142]</sup> Besonders terminale Alkine sind in der modernen organischen Chemie unverzichtbar geworden und finden integriert in Synthesebausteinen Anwendung in der Sonogashira- bzw. Glaserkupplung,<sup>[143]</sup> aber auch bei Click-Reaktionen (Huisgen-Cycloaddition) oder anderer Cyclisierungs- und Additionsreaktionen.<sup>[144]</sup>

Häufig wird eine Silan-Schutzgruppe, z.B. als kommerziell erwerbliches Ethynyltrimethylsilan, direkt bei der Synthese eingebaut. Dies vereinfacht in erster Linie die Handhabung von sonst gasförmigem Ethin und erspart den später womöglich nötigen Schützungs-schritt (Schema 3).<sup>[84]</sup> Sollte ein terminales Alkin noch nachträglich geschützt werden, ist es durch Deprotonierung des aziden terminalen Protons mittels Grignard-Reagenz oder Butyllithium und anschließender nucleophiler Substitution mit Trimethylsilylchlorid möglich.

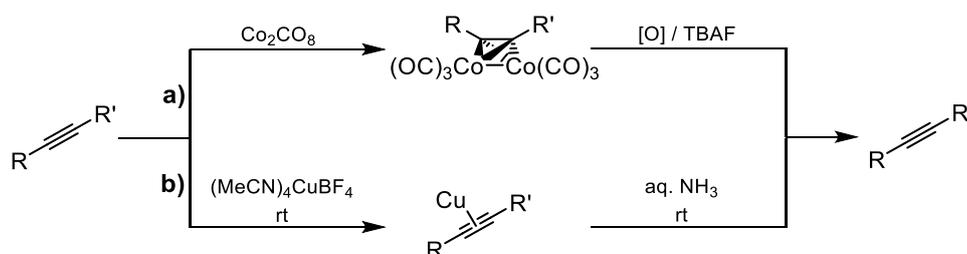


**Schema 3.** Schützungs- Pd-katalysierte Alkinylierung mit Cu-Cokatalysator. Entschützungs- Basische Bedingungen oder eine Fluoridquelle.<sup>[84]</sup>

Auf diese Art und Weise geschützte Alkine sind hiernach nicht mehr für Enin-Metathesen, Sonogashira-, Borylierungs- oder (Cyclo-)Additionsreaktionen zugänglich und müssen hierfür erst entschützt werden (Schema 3). Die Abspaltung der Silan-Schutzgruppe erfolgt entweder im basischen (Trimethylsilyl-Gruppe) oder durch Zugabe einer Fluoridquelle wie Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), womit auch sterisch anspruchsvollere Silane entfernt werden können (Trimethylsilyl-, Tri-*iso*-Propylsilyl-, *tert*-Butyldiphenylsilyl-Gruppe).<sup>[145-147]</sup> Generell gilt, je sterisch anspruchsvoller die Schutzgruppe ist, desto langsamer der Entschützungs-schritt. Besonders die *TIPS*-Schutzgruppe wird aufgrund ihrer ansonsten hohen chemischen Trägheit bevorzugt verwendet, da sie, im Gegensatz zur *TMS*-Schutzgruppe, säulenchromatographische Aufreinigungen besser übersteht. Eine parallel verwend- und orthogonal entfernbare

Schutzgruppe ist der Phosphitester  $P(O)HPh_2$ .<sup>[148, 149]</sup> Anders als Silane wird dieser nicht mittels Fluoriden abgespalten, sondern durch eine starke Base.<sup>[150]</sup> Hierdurch wird der Einsatz zwar eingeschränkt, kann jedoch für frühe Stufen der Syntheseroute auch erwogen werden.

Eine weitere, häufig vernachlässigte Schutzgruppe für interne Alkine ist  $Co_2CO_8$  und neuerdings  $(MeCN)_4CuBF_4$ , welche ein Metall-Alkin-Addukt bilden (Schema 4).<sup>[151-155]</sup> Letztere kann bei Cycloalkinen eingesetzt werden, bei der  $Co_2CO_8$  aufgrund hoher Ringspannung nicht reagiert.



**Schema 4.** (a) Schützung: Zugabe stöchiometrischer Mengen  $Co_2CO_8$  bei Raumtemperatur. Entschützung: Oxidativ (z.B. CAN) oder eine Fluoridquelle.<sup>[151]</sup> (b) Schützung: Zugabe stöchiometrischer Mengen Cu(I)-Kation. Entschützung: Komplexierung mittels Ammoniaks.<sup>[155]</sup>

Anders als bei Silyl-geschützten terminalen Alkinen können hierdurch interne Alkine vor (Cyclo-)Additionsreaktionen oder bei Anwendung der Nicholas-Reaktion geschützt werden.<sup>[156]</sup> Entschützt wird entweder oxidativ, beispielsweise mit Ammoniumcer(IV)-nitrat (CAN), oder auch mittels einer Fluoridquelle wie TBAF. Bei Versuchsdurchführungen mit  $Co_2CO_8$  ist jedoch zu beachten, dass es durch manche Reaktionsbedingungen nicht zur reversiblen Addition von Cobalt kommt, sondern stattdessen zur Cyclisierung.<sup>[84]</sup> Mittels Cu(I)-Kationen lassen sich bisher nur interne Alkine, besonders Cycloalkine, zuverlässig und mit guten Ausbeuten schützen. Terminale und nicht unter Ringspannung stehende Alkine werden, abhängig vom tatsächlichen Edukt, nur unvorhersehbar zuverlässig geschützt. Das Alkin-Addukt wird mittels eines Überschusses flüssigen Ammoniaks wieder quantitativ entschützt. Darüber hinaus ist noch zu erwähnen, dass sich stattdessen auch das Azid der Cycloadditionsreaktion durch ein Phosphin-Derivat schützen lässt.<sup>[157]</sup>

### 1.4.2 Halogene

Die Verwendung von organischen Halogenverbindungen ist äußerst vielfältig und deckt eine sehr breite Spanne an Reaktionen ab. Hierunter fallen eine große Anzahl an Substitutions- und Eliminierungsreaktionen, aber auch die meisten (übergangs)metallkatalysierten Kupplungsreaktionen. Daher ist ein kurzer Exkurs auf mögliche Schutzgruppen für Halogene an dieser Stelle unumgänglich.

Die Halogenierung selbst erfolgt auch auf verschiedenen Wegen mittels spezifischen Halogenierungsmitteln oder den elementaren Halogenen selbst. Häufig sind diese Methoden

jedoch unselektiv, harsch oder beides und somit für komplizierte oder hochmolekulare Systeme nicht mehr verwendbar. Daher erfolgen Halogenierungen oftmals auf einer früheren Stufe. Da an Halogeniden chemisch wenig verändert werden kann, müssen sie durch Substitutionsreaktionen eingeführt werden, was im Umkehrschluss bedeutet, dass die Schutzgruppe nur eine Art Platzhalter ist, also nicht die eigentliche Funktion schützt. Ein solcher Platzhalter kann die Carboxylgruppe sein. Einer oxidativen (Kochi) oder radikalischen (Hunsdiecker) Decarboxylierung folgt die Halogenierung mittels eines Lithiumsalzes bzw. elementarem Halogen.<sup>[158, 159]</sup> Benötigt werden hierzu stöchiometrische bzw. katalytische Mengen eines Übergangsmetalls, wobei auch metallfreie Varianten existieren.<sup>[160]</sup>

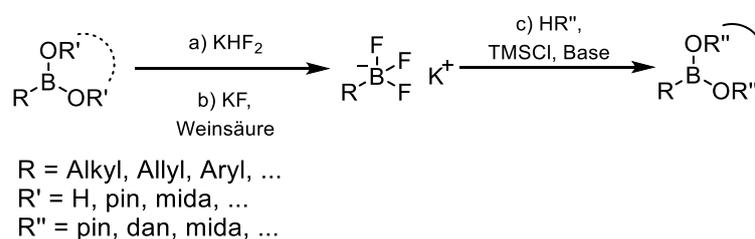
Der Platzhalter selbst ist durch eine Grignard-Reaktion mit CO<sub>2</sub> einführbar. Jedoch sind die Zwischenstufen der Reaktion sehr reaktiv und nicht viele funktionelle Gruppen werden toleriert. Daher ist die Verwendbarkeit einer Halogenschutzgruppe äußerst gering und wird so kaum angewendet. Des Weiteren ist die Ioddesilylierung eine alternative Möglichkeit.<sup>[161]</sup> Dabei wird ein Organosilan mittels Iodchlorid substituiert, welches jedoch ebenfalls kein mildes Reagenz ist.

### 1.4.3 Boronsäure

Die heutzutage am häufigsten verwendete und am erfolgreichsten adaptierte Kreuzkupplungsreaktion ist die Suzuki-Miyaura-Kupplung (SM-Kupplung).<sup>[162]</sup> Daher, und weil im Rahmen dieser Arbeit nahezu ausschließlich mit dieser Kupplung gearbeitet wurde, wird hier auf die Schutzgruppenchemie von Boronsäuren eingegangen. Mithilfe von Boronsäuren bzw. deren Esterderivaten lassen sich nahezu alle denkbaren sp<sup>3</sup>- bis sp-hybridisierte C-C-Kupplungen durchführen (auf besondere Kupplungen wie die C-Si-Kupplung oder C-N-Kupplung wird hier nicht eingegangen, da diese über den Rahmen dieses Kapitels hinausgehen).<sup>[163]</sup> In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Schutzgruppen etabliert. Dies begann in den 90ern mit der Pinakol-Veresterung der Boronsäure (Bpin), das in erster Linie die einfache Handhabung, also die säulenchromatographische Aufreinigung und Langzeitstabilität an Luft von Boronsäuren (B(OH)<sub>2</sub>) ermöglicht.<sup>[164]</sup> Dabei kann Bpin sogar mittels der Miyaura-Borylierung einfacher eingeführt werden und ist weiterhin hinreichend reaktiv in Kupplungsreaktionen. Damit ist Pinakol im klassischen Sinne keine Schutzgruppe, da eine orthogonale Verfügbarkeit und Reaktionsträgheit nicht gegeben ist, kann aber trotzdem als erster Durchbruch in jene Richtung gesehen werden. Erst durch die teilweise Auffüllung des leeren p-Orbitals von Bor können beispielsweise SM-Kupplungen verhindert werden. Durch eine einfache Entschützung können die bororganischen Verbindungen dann wieder an Kupplungen teilnehmen, wie z.B. einer iterativen Kreuzkupplung (*iterative cross coupling*). Im Weiteren wird hier auf drei Schutzgruppen von bororganischen Verbindungen eingegangen: Kaliumtrifluorborat (BF<sub>3</sub>K)<sup>[165, 166]</sup>, N-Methyliminodiessigsäureboronat (Bmida)<sup>[167]</sup> und 1,8-Naphthylendiaminoboran (Bdan).<sup>[168]</sup>

### 1.4.3.1 Kaliumtrifluorborat $\text{BF}_3\text{K}$

Bororganische Kaliumtrifluorborate, obwohl bereits 1995 entdeckt, erreichten erst Jahre später, insbesondere durch Molander et al., gesteigertes Interesse.<sup>[169]</sup> Wie auch Pinakolboronate gewähren Organotrifluorborate keinen bzw. nur bedingt Schutz vor der SM-Kupplung, weisen jedoch eine deutlich erhöhte Reaktionsträgheit gegenüber vielen verschiedenen Reaktionstypen auf. Denn anders als bei dreifach koordinierten bororganischen Verbindungen ist das  $p$ -Orbital der vierfach koordinierten Organotrifluorborate gefüllt. Die Darstellung und Handhabung von  $\text{RBF}_3\text{K}$ -Salzen selbst gestaltet sich einfach (Schema 5).<sup>[165, 170-172]</sup> Generell wird ein bororganisches Trifluorid z.B. durch Umsetzung eines bororganischen Esters mit  $\text{KHF}_2$  oder alternativ mit  $\text{KF}$  und Weinsäure in der Glas nichtätzenden Variante dargestellt.



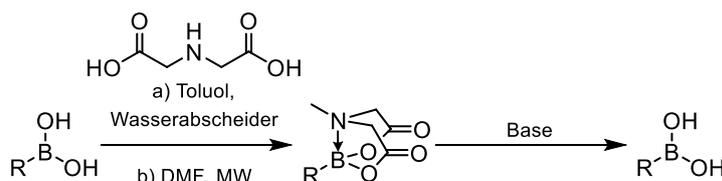
**Schema 5.** Darstellung von Organotrifluorborat. Einführung von Fluorid mittels a)  $\text{KHF}_2$ <sup>[172]</sup> oder b)  $\text{KF}$  und Weinsäure.<sup>[170]</sup> Einführung von alternativen Schutzgruppen durch Entschützung mittels c)  $\text{TMSCl}$ <sup>[172]</sup> oder d) Hydrolyse zur freien Boronsäure mittels  $\text{FeCl}_3$ .<sup>[173]</sup>

Mit fluoridgeschützten Borverbindungen können zahlreiche Reaktionen durchgeführt werden, in denen die Borfunktion jeweils erhalten bleibt, die mittels  $\text{Bpin}$  oder  $\text{B(OH)}_2$  erst gar nicht möglich sind. Hierzu zählen Substitutionen, Additionen, Oxidationen, Hydrierungen, Metal-Halogen austauschreaktionen gefolgt von Angriffen auf Elektrophile und strikt wasserfreie SM-Kupplungen mit  $\text{KF}$  als schwacher Base.<sup>[174-180]</sup> Wie zuvor erwähnt, können SM-Kupplungen unter Standardbedingungen mit guten Ausbeuten durchgeführt werden, auch mit Verbindungen, die ursprünglich mit  $\text{Bpin}$  oder  $\text{B(OH)}_2$  nur schlecht möglich waren.<sup>[165, 181, 182]</sup> Der einzige Nachteil an  $\text{BF}_3\text{K}$  ist die fehlende Möglichkeit der säulenchromatographischen Aufreinigung. Jedoch ist ein Vorteil des Salzes die leichte Ausfällung in  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $n$ -Hexan oder Aufreinigung via Soxhlet-Extraktion. Die Entschützung von  $\text{BF}_3\text{K}$  erfolgt bereits teils im Basischen,<sup>[183]</sup> mittels  $\text{FeCl}_3$ ,<sup>[173]</sup> durch Zugabe eines Fluorophils wie  $\text{TMSCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$  oder sogar durch Kieselgel.<sup>[172, 184, 185]</sup> Die Feststellung der Schutzgruppentreue bzw. deren Charakterisierung ist durch die spezifische Verschiebung der jeweiligen Signale in der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR ebenfalls möglich.

Somit ist  $\text{BF}_3\text{K}$  eine erwägenswerte Alternative gegenüber  $\text{Bpin}$  und sollte in retrosynthetischen Plänen oder beim Misslingen der traditionellen Methoden miteinbezogen werden.

### 1.4.3.2 *N*-Methyliminodiessigsäureboronat Bmida

Auch wenn schon weit vor den Publikationen von Burke et al. die mida-Boronate bekannt waren, sind sie erst 2007 wieder als eine weitere Schutzgruppe für Boronsäuren in den Fokus gerückt.<sup>[186]</sup> Am Prinzip der Besetzung des leeren Bor-*p*-Orbitals durch eine Lewis-Base hat sich hier nichts geändert. Möglich wird dies bei Bmida durch die dative Bindung des Stickstoffs an das Boratom. Die Darstellung dieses skorpionenschwanzartigen Gerüsts erfolgt durch die Kondensation der Boronsäure mit *N*-Methyliminodiessigsäure (Schema 6). Alternativ kann die Darstellung in der Mikrowelle oder unter Verwendung des Anhydrids erfolgen.<sup>[187, 188]</sup>

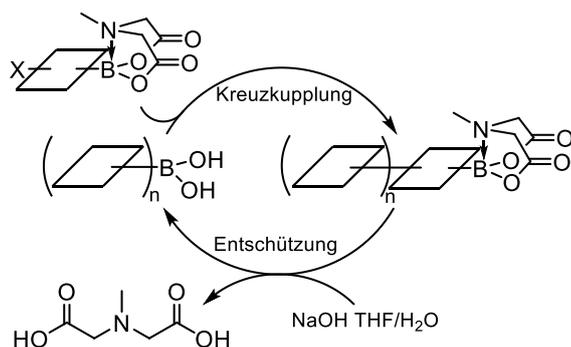


**Schema 6.** Schützung der freien Boronsäure durch *N*-Methyliminodiessigsäure in Toluol am Wasserabscheider, oder in DMF in der MW.<sup>[188, 189]</sup> Entschützung im Basischen.

Wie auch  $\text{BF}_3\text{K}$  ist die mida-Schutzgruppe gegenüber einer Reihe von Standardreaktionen inert. Dazu zählen unter anderem Oxidationen, Appel-, Horner-Wadsworth-Emmons-, die Takai-Reaktion und vor allem verschiedene Kreuzkupplungen.<sup>[189]</sup> Für ein erfolgreiches Überstehen der SM-Kupplung bedarf es allerdings wasserfreier Bedingungen, da Bmida ansonsten, besonders durch die Anwesenheit einer Base, schnell hydrolysiert.<sup>[190]</sup> Dennoch sind Bmida-Verbindungen als Bausteine für die iterative Kreuzkupplung bekannt (Schema 7).<sup>[167, 191]</sup> So können beispielsweise vollautomatisch Naturstoffe dargestellt werden. Dabei sind alle Reaktionsschritte wie die Kupplung sowie die Entschützung der Bmida-Bausteine standardisiert und verlaufen mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten.

Ein weiterer Vorteil der Bmida-Gruppe ist, wie auch bei  $\text{BF}_3\text{K}$ , die SM-Kupplung von Heteroarylen, die für ihre  $\text{B}(\text{OH})_2$ -Labilität bekannt sind, z.B. Thiophene oder Furane.<sup>[192]</sup> Hierbei wird die langsame Hydrolysierung von Bmida im wässrigen Medium genutzt. So wird die tatsächliche Zeit, in der  $\text{B}(\text{OH})_2$  entsteht und reaktiv vorliegt, gesenkt und Ausbeuten damit drastisch erhöht. Die Entschützung bedarf, wie oben bereits erwähnt, einer schwachen Base wie NaOH in THF/ $\text{H}_2\text{O}$ .

Der NMR-Nachweis ist durch die sehr charakteristische  $^2\text{J}$ -Kopplung und Verschiebung der Methylenprotonen der mida-Schutzgruppe leicht gegeben. Gleichzeitig ist die Methylgruppe durch die Nachbarschaft zum Stickstoffatom entschirmt und das Singulett somit verschoben.



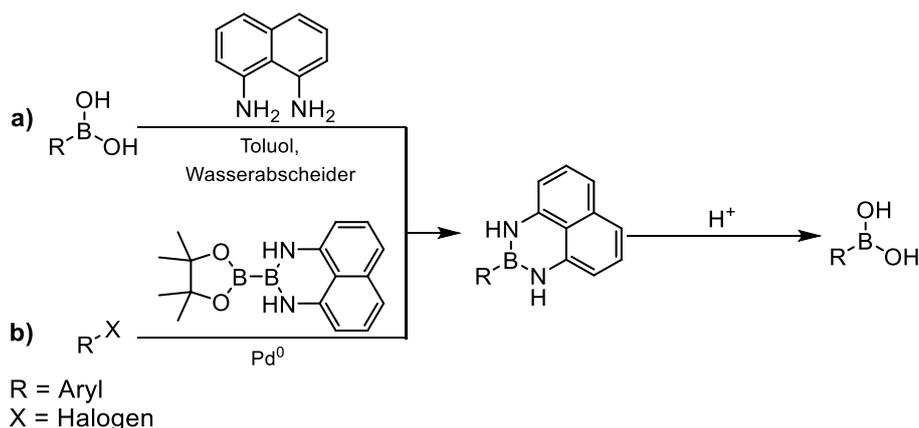
**Schema 7.** Iterative Kreuzkupplung mithilfe von Bmida.

Die Vorteile von Bmida sind offensichtlich: Beständigkeit gegenüber vieler Reaktionsbedingungen, insbesondere der SM-Kupplung, sowie aber gleichzeitig der Zugang zu schwierig kuppelbaren Heteroarylen. Sofern Wasser für die SM-Kupplung nicht benötigt wird, ist Bmida die Schutzgruppe der Wahl für Boronsäuren.

### 1.4.3.3 1,8-Naphthylendiaminoboran Bdan

Wie auch bei den beiden vorangehenden Schutzgruppen ist das Prinzip von 1,8-Naphthylendiamin (dan), erstmals 2007 durch Suginome et al. publiziert, die partielle Besetzung des Bor- $p$ -Orbitals durch die Stickstoffdonoren.<sup>[193]</sup> Dadurch ist die Beständigkeit der Bdan-Gruppe auch unter verschiedenen Kupplungsbedingungen gewährleistet. Genau wie Bmida kann Bdan durch eine Dikondensationsreaktion unter azeotroper Wasserabscheidung dargestellt werden (Schema 8a). Im Gegensatz zu Bmida kann Bdan auch mittels einer Miyaura-Borylierung durch **pinB-Bdan** eingeführt werden, ähnlich wie Bispinakoldiboran ( $B_2pin_2$ ) (Schema 8b).<sup>[194, 195]</sup>

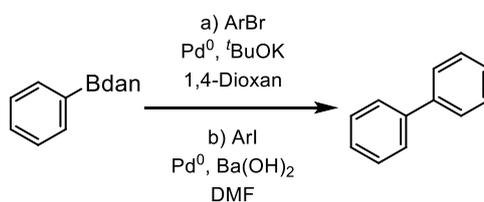
Durch die Oxidationsempfindlichkeit von 1,8-Naphthylendiamin ist die Schutzgruppe anfällig gegenüber vielen Reaktionsbedingungen. Dennoch funktionieren die Miyaura-Borylierungen sowie iterative Kreuzkupplungen in Anwesenheit der Schutzgruppe.<sup>[195-197]</sup> Hier ist die Schutzgruppe im Vorteil, denn diese toleriert, anders als Bmida, SM-Kupplungen in Wasser. Im Säuren kann sie entschützt werden, dabei wird das Amin protoniert und somit die B-N-Bindung geschwächt, sodass die Hydrolyse zur Boronsäure stattfinden kann.



**Schema 8.** Schützung: (a) Dikondensation von B(OH)<sub>2</sub> und 1,8-Naphthyldiamin.<sup>[193]</sup> (b) Miyaura-Borylierung eines Arylhalogenids mittels **pinB-Bdan**.<sup>[195]</sup> Entschützung im Säuren.

Die Borylierungsreagenzien **pinB-Bdan** bzw. H-Bdan ermöglichen ähnliche Synthesestrategien wie die der Pinakol-Analoga. Hierunter fallen, abhängig von der Wahl des Katalysators, (Di-)Borylierungen von Alkenen, Alkinen sowie Allenen, welche zum Teil auch regioselektiv verlaufen.<sup>[194, 198-204]</sup>

Ähnlich zu den beiden oben genannten Schutzgruppen kann Bdan unter Verwendung einer starken Base wie <sup>t</sup>BuOK in einer wasserfreien SM-Kupplung direkt verwendet werden (Schema 9).<sup>[205, 206]</sup> Jedoch schränkt die Verwendung einer starken Base das Spektrum der verwendbaren Edukte ein.



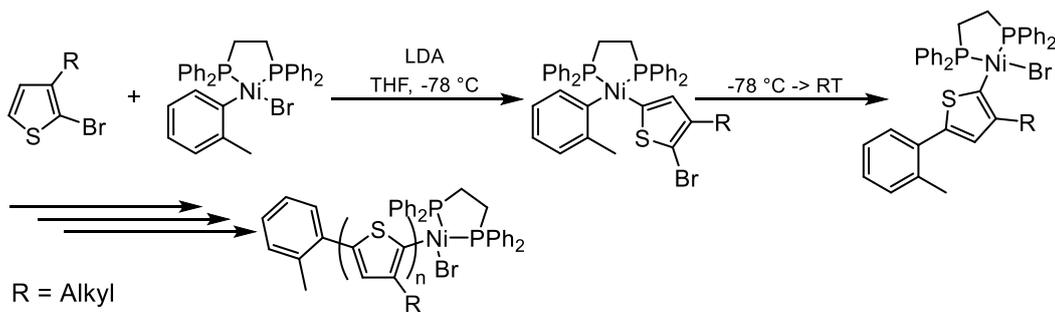
**Schema 9.** Direkte SM-Kupplung von Bdan-substituierten (Hetero-)Aromaten.

Anders als bei BF<sub>3</sub>K oder Bmida ist die NMR-Charakterisierung von Bdan aufwändiger. Das liegt am intrinsischen Bereich der Aromatensignale, die zwar eine gewisse Symmetrie aufweisen, aber leicht von den Signalen der meist aromatischen Substrate überdeckt werden können. Das Singulett der Aminprotonen, welches abhängig von dem Lösungsmittel zwischen 6 – 8 ppm verschoben ist, kann zur Charakterisierung herangezogen werden.

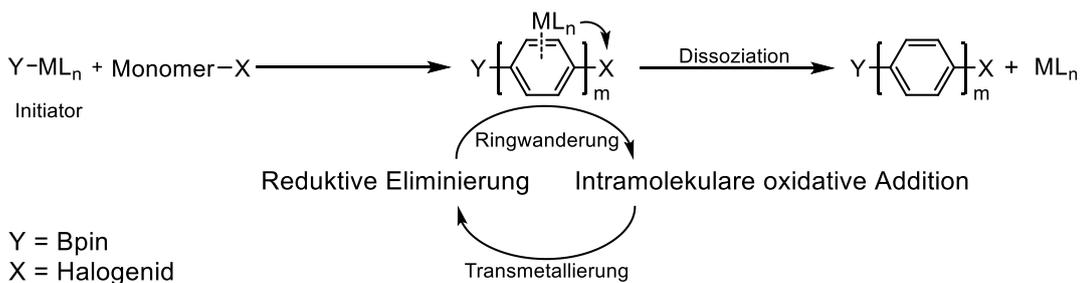
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die dan-Schutzgruppe womöglich die größte Diversität hinsichtlich verwendbarer Lösungsmittel, Basen und Ausgangsverbindungen bei der eigentlichen SM-Kupplung bietet. Durch die einfache Darstellung verschiedenster substituierter Bausteine lässt sich ein sehr großer Bereich der zu kuppelnden Vorstufen/Bausteine abdecken.

### 1.4.4 Moderne Strategien zur Synthese niederdispenser konjugierter Polymere

Iterative Kreuzkupplungen mittels Schutzgruppentechnik eignen sich vorwiegend für Synthesen niedermolekularer Verbindungen. Für die Herstellung konjugierter Polymere, z.B. für organische Halbleiter, ist dies zu aufwendig.<sup>[207]</sup> Für die Darstellung monodisperser Oligo- oder Polymere sind alternative Verfahren nötig: So konnten Seferos et al. zeigen, dass monodisperse 3-Hexylthiophenoligomere mittels Katalysatortransferpolymerisation (*catalyst-transfer polymerisation*, CTP) durch Kontrolle der reduktiven Eliminierung (RE) über die Temperatur möglich ist.<sup>[208]</sup> Durch wiederholtes Abkühlen und Aufheizen der Reaktionsmischung können kontrolliert Monomere eingebaut und somit die Kettenlänge gesteuert werden, ohne dass eine Zwischenstufe isoliert oder gar aufgereinigt werden muss (Schema 10). In einer weiteren Arbeit konnten sie zeigen, dass diese konjugierten Polymere „lebend“ sind, also mit einer terminalen Katalysatorfunktion isoliert werden können, was nachfolgende Funktionalisierungen bzw. Blockcopolymerisationen ermöglicht.<sup>[209]</sup>



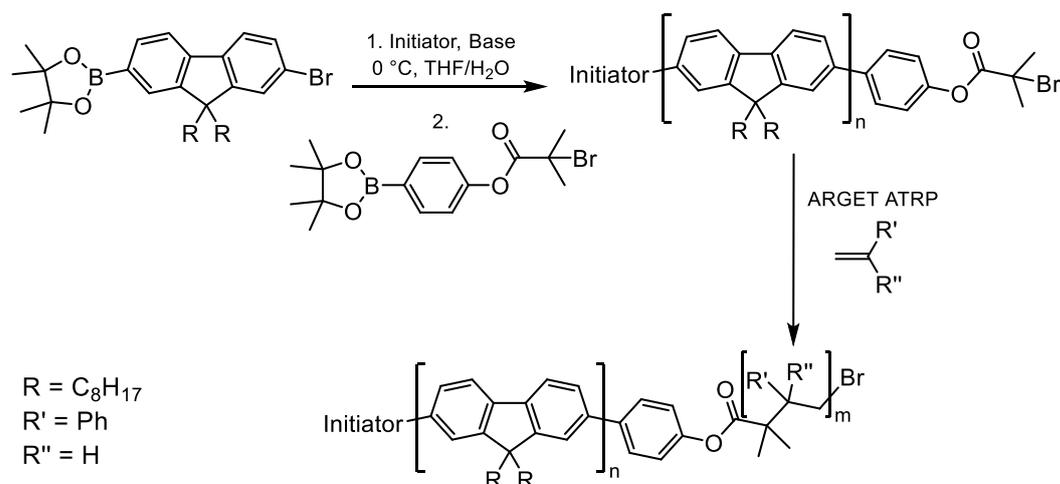
**Schema 10.** Temperaturabhängige CTP zur Darstellung monodisperser Oligothiophene.



**Schema 11.** Mechanismus der CTP. M ist der Katalysator, L ist der Ligand.

Abseits der Thiophenoligomere und dem hierfür angewendeten Temperaturkreislauf lassen sich andere mono- oder niederdispere konjugierte organische Polymere nicht mittels der zuvor genannten Methode oder einer Schutzgruppentechnik kosteneffizient in größeren Maßstäben darstellen und bedürfen anderer Techniken. Durch die SM-Version der CTP sollten niedere Polydispersitäten von Oligo- und Polymeren bei erwünschten Molekulargewichten und standardisierten Protokollen ermöglicht werden. Diese neue, auf Kreuzkupplungsmechanismus basierende Synthesemethode wurde erst in den letzten Jahren etabliert (Schema 11).<sup>[210-215]</sup>

Für kontrollierte SM-Kupplungen wird zuerst ein Initiator, bestehend aus einem Palladiumkatalysator und einem Halogenaromaten, dargestellt. Darauf folgt zunächst die erste Kupplung mit anschließender Metall- $\pi$ -Komplexierung. Dies stellt den Schlüsselschritt dar, da neben den gewählten Liganden hierdurch die Ringwanderung zur intramolekularen oxidativen Addition stabilisiert wird. Die gewünschte Kettenlänge wird durch die Stöchiometrie des Initiators in Abhängigkeit von der Monomerstoffmenge gesteuert. Sowohl die Kettenlänge als auch die Polydispersität des Polymers hängt dabei von dem Initiator bzw. Komplex ab. Die fertigen Polymere lassen sich aufgrund der terminalen Bromidfunktion potenziell weiterfunktionalisieren oder blockcopolymerisieren (Schema 12).<sup>[212-214]</sup>



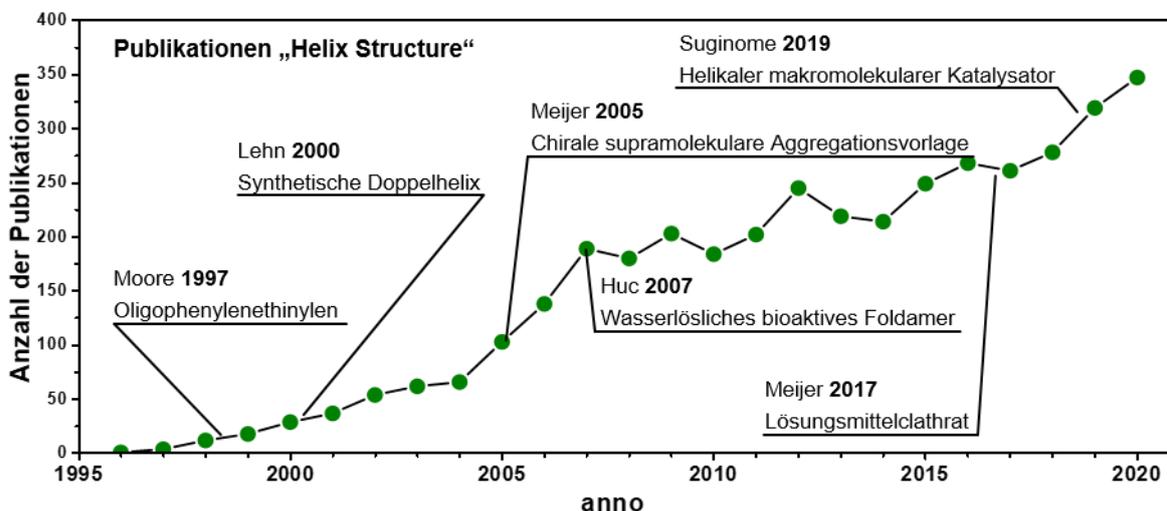
**Schema 12.** CTP eines Fluorens gefolgt von einer ARGET ATRP (*activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization*) zum Blockcopolymer.

Neben kontrollierten SM-Kupplungen existieren noch weitere kontrollierte Kupplungsmethoden wie etwa die Grignard-Metathese GRIM oder Kumada-CTP.<sup>[216, 217]</sup> Die traditionellen Kupplungsreaktionen werden durch die CTP stark erweitert, was vor allem die organische Halbleiterchemie bereichert. Ein Forschungspunkt für die Synthese komplexerer organischer Polymere, basierend auf größeren Monomeren, ist die Distanz der Ringwanderung, also die Entfernung, die der Katalysator auf der  $\pi$ -Fläche von der reduktiven Eliminierung zur nächsten oxidativen Addition zurücklegt, ohne zu dissoziieren. Sowohl die Eliminierung als auch die folgende Addition sind abhängig von der Wahl des Übergangsmetalls und Liganden.<sup>[218, 219]</sup> Auch wenn die Forschung hier noch relativ jung ist und die Polydispersitäten noch nicht den Bereich der lebenden oder gar anionischen Polymerisation erreicht haben, so ist der Schritt von der Stufenwachstums- zur Kettenpolymerisation eine deutliche Verbesserung.

Für optoelektronische Anwendungen ist nicht nur die Kettenlänge, sondern auch die Kettenstruktur wichtig. So können sich z.B. durch Faltungsprozesse Helixstrukturen ausbilden. Der nächste Abschnitt widmet sich daher Helixstrukturen sowie der chemischen und thermodynamischen Faltungsdynamik.

## 1.5 Die molekulare Helixkonformation<sup>[220-222]</sup>

Geschichtlich betrachtet begann die Entdeckung der molekularen Helix bei den Naturstoffen. Pauling et al. entdeckten 1950 mittels Kristallstrukturanalysen Helixstrukturen in Polypeptiden.<sup>[223, 224]</sup> Dieselben Autoren gelangten bei der DNA zum selben Schluss, fehlerhafterweise nahmen sie aber eine dreifach verflochtene Helix an.<sup>[225]</sup> Diese Annahme wurde 1953 von Watson et al. durch den Nachweis einer Doppelhelix widerlegt.<sup>[226]</sup> Während in den darauffolgenden Jahren immer mehr natürlich vorkommende molekulare Helices entdeckt wurden, wurde gleichzeitig auch an künstlichen Helices geforscht.<sup>[227]</sup> Diese sollten ihre natürlichen Pendanten imitieren und eine einfachere theoretische Modellierung ermöglichen. So wurden in den 60ern bereits durch Pino et al. Hinweise für eine Helix, bestehend aus Polyvinyl, gefunden.<sup>[228]</sup> Weitere Forschungsergebnisse wurden danach sehr schnell erreicht. Nolte et al. publizierte 1974 erstmals die Helixstruktur eines Polycyanids.<sup>[229]</sup> Es folgten Publikationen über isotaktische Polytriphenylmethacrylate und Polyisocyanate, und seit den späten 90ern helikale Verbindungen mit inkorporierten  $\pi$ -Flächen, auch Foldamere (geordnete Helix vs. offenkettige Form) genannt.<sup>[230-232]</sup> Hierzu gehören Oligophenylethyne,<sup>[233]</sup> Oligopyridinpyrimidine,<sup>[234]</sup> Oligoanthranilamide<sup>[235]</sup> und Oligopyridincarboxamide,<sup>[236]</sup> um nur ein paar Beispiele zu nennen. Aufbauend auf diesen grundlegenden Arbeiten folgten in den nächsten Jahren zahlreiche weitere Publikationen (Abbildung 11).



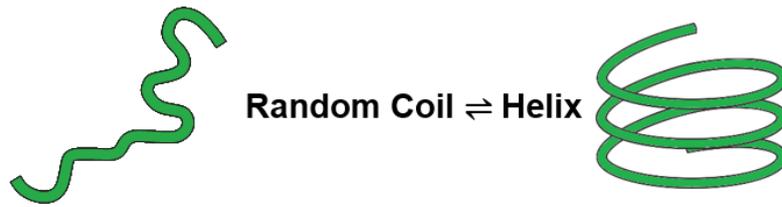
**Abbildung 11.** Zeitlicher Verlauf der Anzahl der Publikation unter dem gesuchten Begriff "Helix Structure". Ausgewählte Beispiele untersuchter Helixstrukturen und ihre Besonderheiten.

Zu den helikalen Polymeren kleiner organischer Bausteine reihen sich nun auch Aggregate kleiner Moleküle<sup>[237-241]</sup> und Chromophore<sup>[242, 243]</sup> sowie Chromophorpolymere<sup>[16]</sup> bzw. -oligomere.<sup>[55, 101, 112]</sup> Hierunter fallen auch einige der in Kapitel 1.3 genannten Verbindungen. Für eine ausführlichere Übersicht wird auf die zahlreichen Übersichtsartikel verwiesen.<sup>[244-247]</sup>

Die Gruppe der helikalen Chromophoroligomere ist bis dato die kleinste, da nur wenige Chromophore eine intrinsische Biegung aufweisen bzw. so gekuppelt werden können, dass eine Helixformation ermöglicht wird.

Generell ist die Induktion zur Faltung so vielfältig wie die verwendbaren Monomerbausteine. Beispiele für faltungsabhängige Parameter sind Temperatur,<sup>[18, 233]</sup> (chirale) Lösungsmittel,<sup>[16, 88, 248-250]</sup> verschiedene Ionen,<sup>[101, 251, 252]</sup> pH-Wert,<sup>[253-255]</sup> Wasserstoffbrücken,<sup>[256]</sup> oder (chirale) Template.<sup>[257, 258]</sup> Für den Temperaturaspekt gilt die Daumenregel, dass bei niedrigen Temperaturen eine Helix und bei höheren eine offenkettige Form bevorzugt wird, was mit der einschlägigen Faltungsentropie und -enthalpie begründet wird. Im Fall von Lösungsmittel wird in der Literatur häufig über *helicogenic* (helixinduzierend) und *denaturing* (denaturierend/spaltend) gesprochen. Dieser Sachverhalt ist etwas komplizierter und hängt stark von der Art der Hauptkette, den solvatisierenden Seitenketten sowie den stabilisierenden Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkung vs. Wasserstoffbrücken) ab. Auf diese Art und Weise können beispielsweise hydrophile Seitenketten einer hydrophoben Hauptkette verwendet werden, um in polaren Lösungsmitteln eine Faltung zu forcieren und *vice versa*.<sup>[259]</sup> Durch Zugabe von (Metall-)Ionen kann eine Faltung von Polymeren mit beispielsweise Stickstoffheterocyclen oder elektronenreichen Substituenten erreicht werden. Dabei wird das zentrale Ion vom Polymer koordiniert.<sup>[101]</sup> Mittels Veränderung des pH-Werts wird durch Deprotonierung eine erhöhte Repulsion von Carboxygruppen oder Protonenakzeptoren herbeigeführt, was zu einer Entfaltung der Helix führt. Alternativ wird durch Protonierung eine zentrale Wasserstoffbrücke zwischen zwei oder mehreren Protonenakzeptoren gebildet. Ähnliches gilt auch für Helixinduktion durch Wasserstoffbrücken *per se*, ohne vorherige pH-Veränderung. Hierfür wird z.B. ein sekundäres Amin oder eine Hydroxygruppe in der Hauptkette und ein Wasserstoffbrückenakzeptor, z.B. eine Carbonylgruppe, benötigt. Auch werden Wasserstoffbrücken bei chiralen Templaten verwendet, entweder um eine Helixfaltung einzuleiten oder eine bestehende Helix in die jeweilige Vorzugsrichtung des chiralen Templats anzupassen. Jedoch ist die Chiralität von Helices bzw. die Initiierung einer Vorzugsrichtung nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird daher nicht vertieft.

Die mathematische und physikalische Betrachtung des Faltungsmechanismus einer Helix begann kurz nach deren Entdeckung. Zahlreiche, teils aufeinander aufbauende Modelle erschienen hierzu und werden auch heutzutage noch, stark vereinfacht oder auch komplexer und ausgereifter, angewendet.<sup>[260-262]</sup> Im einfachsten Modell wird von einem Zwei-Zustands-Modell (*two-state*) ausgegangen. Jede Wiederholeinheit wird dabei in die zwei Grenzzustände, Random Coil oder Helix, eingeteilt (Abbildung 12).



**Abbildung 12.** Random Coil-Helix-Gleichgewicht.

Dabei gilt besonders für kurze Ketten das „all-or-none“-Prinzip – also nur Random Coil (C) oder nur Helix (H). Für mittellange Ketten wird nur eine Helix einer beliebigen Größe erwartet, für lange Ketten viele Helixsequenzen mittlerer Größe.<sup>[221]</sup>

Die Ausbildung der ersten intramolekularen Wechselwirkung der gefalteten Helix wird definiert durch

$$\Delta G = \Delta G_{\text{nuc}} + \Delta G_{\text{s}} \quad 6$$

wobei  $\Delta G_{\text{nuc}}$  die freie Enthalpie für die Anordnung der ersten faltungsinitiierenden  $n_0$  Monomere ist (die Menge der Wiederholeinheiten, die für eine Windung nötig sind) und bezieht dementsprechend den entropischen sowie den durch fehlende (intermolekulare) Wechselwirkungen energetischen Nachteil mit ein.  $\Delta G_{\text{s}}$  ist die freie Enthalpie der Addition weiterer Monomere zu einer wachsenden Helix und bezieht sowohl den entropischen Nachteil einer Helixfaltung als auch die Kompensation bzw. Stabilisierung der Helix durch ausgebildete (intramolekulare) Wechselwirkungen ein. Beispiele für solche Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ -Stapelung. Die freie Enthalpie aller weiteren Monomere  $n$  in einer Helix ist

$$\Delta G = \Delta G_{\text{nuc}} + (n - n_0) \Delta G_{\text{s}}. \quad 7$$

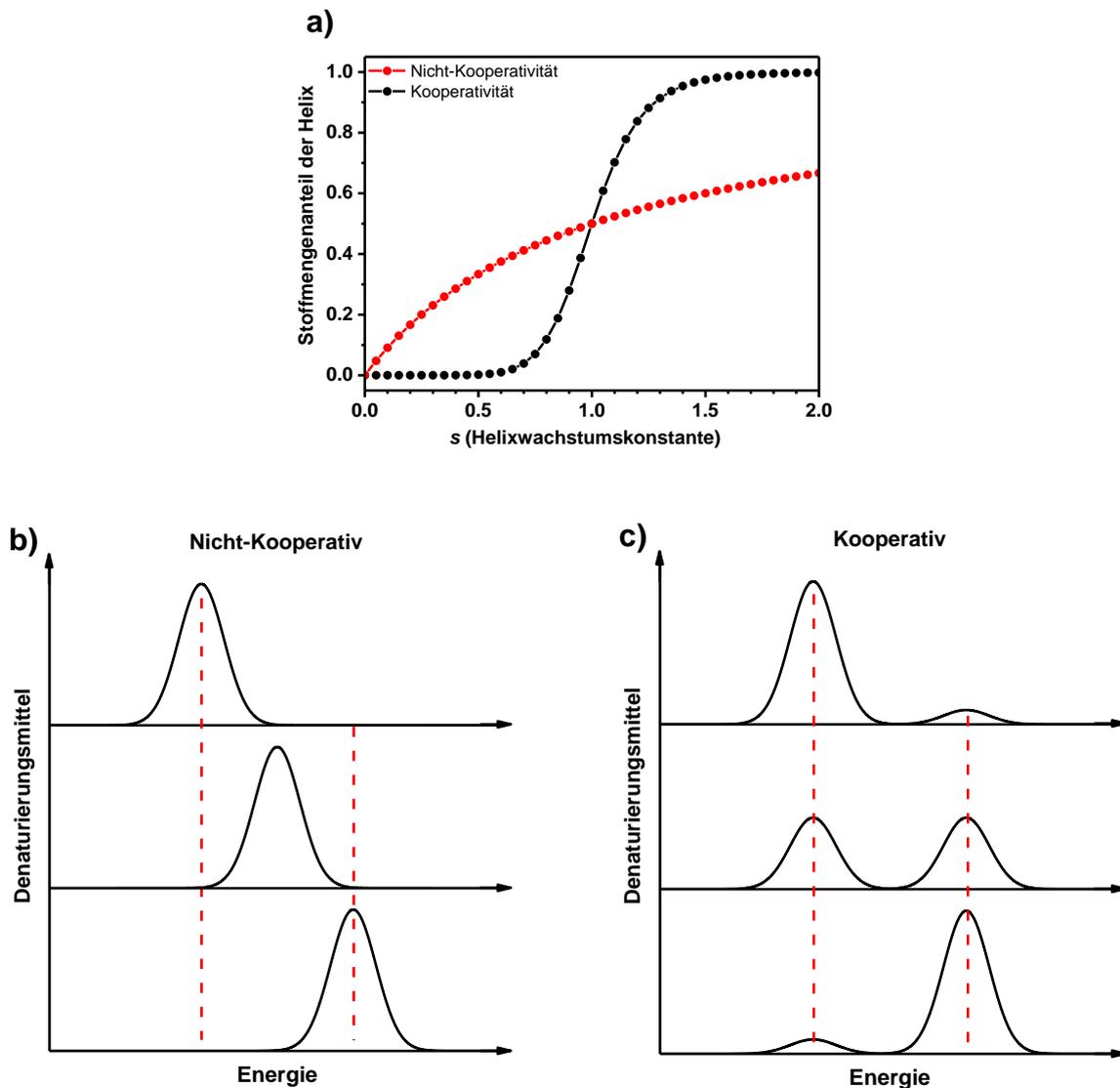
Zur Helixkeimbildung (*nucleation*)  $\Delta G_{\text{nuc}}$  wird die Wahrscheinlichkeitskonstante  $\sigma$  zugeteilt:

$$\Delta G_{\text{nuc}} = -RT \ln \sigma. \quad 8$$

Die Wahrscheinlichkeitskonstante  $\sigma$  beinhaltet sowohl die Helixkeimung als auch die Entropiekosten, die durch die Verringerung der Bindungswinkel bzw. Freiheitsgrade entsteht. Gleichzeitig hat  $\sigma$  noch Auswirkungen auf die Kooperativität (*cooperativity*) des Helixübergangs. Dies bedeutet, dass mehrere identische Zwischenschritte, wie lokale Wechselwirkungen zur nächsten Wiederholeinheit, an einem Prozess beteiligt sind. Aus diesen Gründen wird  $\sigma$  auch Kooperativitäts- bzw. Keimungsparameter genannt.<sup>[263]</sup> Für Polypeptide gilt  $\sigma = 10^{-1} - 10^{-5}$  (je kleiner der Wert, desto kooperativer die Helixfaltung).<sup>[259, 263]</sup>

Kooperativität ist am Übergang von H zu C an einer sigmoidalen Kurve der Helixfaltung erkennbar und unterscheidet sich dadurch von einer nicht-kooperativen Helixfaltung, die sich nur progressiv,

also Monomer um Monomer bzw. teilweise gefaltete Bereiche, von H nach C verändert (Abbildung 13a). Eine erhöhte Kooperativität äußert sich in einer ausgeprägteren Steigung der sigmoidalen Kurve (sowie *vice versa*) und wird beispielsweise durch die Kettenlänge der Oligomere beeinflusst.<sup>[259, 260]</sup>



**Abbildung 13.** (a) Stoffmengenanteil der Helix in Abhängigkeit von der Helixwachstumskonstante  $s$ . Eine sigmoidale Kurve (schwarz) weist auf ein kooperatives Verhalten der Helixfaltung hin, während eine limitiert wachsende Kurve (rot) auf ein nicht-kooperatives Verhalten der Helixfaltung hindeutet. (b) Nicht-kooperatives und (c) kooperatives Verhalten eines Ensembles. Das Denaturierungsmittel kann z.B. erhöhte Temperatur oder ein Lösungsmittel sein.

In Abbildung 13b und c sind Beispiele für eine spektrale Veränderung von nicht-kooperativen und kooperativen Faltungsprozessen abgebildet. Ein nicht-kooperatives Verhalten zeichnet sich durch progressive Verschiebung eines Ensemblemaximums durch erhöhte Mengen eines Denaturierungsmittels aus (Wanderung der roten gestrichelten Linie von höheren zu niedrigeren

Energien; Abbildung 13b). Dieses Mittel kann eine erhöhte Temperatur, ein Lösungsmittel oder die Änderung des pH-Werts sein. Ein kooperatives Verhalten zeichnet sich dagegen durch zwei zeitgleich vorliegende Ensembles unterschiedlicher Intensitäten aus: die geordnete Helix und das ungeordnete Random Coil (rot gestrichelte Linie bei höherer Energie bzw. bei niedrigerer Energie; Abbildung 13c). In der Abbildung liegt bei geringen Mengen eines Denaturierungsmittels vorwiegend eine Helix- und nur zu geringem Anteil eine Random Coil-Konformation vor. Erhöhte Mengen des Denaturierungsmittels führen zur Zunahme eines ungeordneten Ensembles bei gleichzeitiger Abnahme des geordneten, weshalb dies auch ein Zwei-Zustands-System (*two-state*) genannt wird. Bei 50 % des Faltungsprozesses („Schmelztemperatur“) ist bei einem nicht-kooperativen Verhalten nur eine Zwischenstruktur beobachtbar, bei einem kooperativen Verhalten ein 1:1-Verhältnis beider Ensembles (jeweils die mittlere Abszisse in Abbildung 13).

Wie zuvor beschrieben, werden  $n_0$  Monomere für eine Windung benötigt. Dies bedeutet, dass ab einer kritischen Kettenlänge  $> n_0$  die Helix gebildet werden kann. Alle darauffolgenden Wiederholeinheiten werden durch die enthalpisch bevorzugte Faltung bzw. eventueller Monomer-Monomer-Wechselwirkungen begünstigt und tragen ebenfalls zur Kooperativität bei. Die resultierende Stabilisierungsenthalpie ist dementsprechend für eine stabile Helix immer betragsmäßig größer als die aufzuwendende Keimungsentropie.

Zur freien Enthalpie  $\Delta G_s$  des Kettenwachstums wird die Helixwachstumskonstante  $s$  zugeordnet:

$$\Delta G_s = -RT \ln s. \quad 9$$

Durch Einsetzen von Gleichungen 8 und 9 in 6, wobei  $\Delta G = -RT \ln K$  ist, kann die Helix-Coil-Gleichgewichtskonstante  $K$  definiert werden als

$$K = \sigma s^{n - n_0}. \quad 10$$

Wird nun  $\Delta G_{\text{nuc}}$  und  $\Delta G_s$  als Linearfunktion der Denaturierungsmittelkonzentration  $[D]$  angenommen, dies können wie zuvor beschrieben eine erhöhte Temperatur oder ein Lösungsmittel sein, durch welches die Helix entwickelt wird, so ergibt sich

$$\ln(\sigma) = a_{\text{nuc}}[D] + b_{\text{nuc}} \quad 11$$

$$\text{bzw. } \ln(s) = a_s[D] + b_s$$

wobei  $a$  und  $b$  jeweils Parameter der Linearfunktion sind.<sup>[259]</sup> Wird weiterhin angenommen, dass  $f_H + f_C = 1$ , also alle Stoffmengenanteile in einer Helix-  $f_H$  bzw. einer Coil-Konformation  $f_C$  vorliegen, ergibt sich

$$y = y_H f_H + y_C f_C \quad 12$$

Hier ist  $y$  der beobachtete bzw. gemessene Wert einer experimentellen Größe, beispielsweise die optische Dichte oder Quantenausbeute. Die Werte für  $y$  werden jeweils durch  $y_H$  und  $y_C$ , die reine helikale und offenkettigen Konformation, bestimmt. Wird Gleichung 12 nach dem Stoffmengenanteil des Coils  $f_C$  aufgelöst, ergibt sich

$$f_C = \frac{(y_H - y)}{(y_H - y_C)} \quad 13$$

Da die Gleichgewichtskonstante  $K$  (Gleichung 14) von den jeweiligen Konformationsstoffmengenanteilen abhängt, ergibt sich Gleichung 15:

$$K = \frac{f_C}{f_H} \quad 14$$

$$f_C = \frac{1}{1 + K} \quad 15$$

Durch Einsetzen von Gleichungen 11 in 10 und kombiniert mit der Gleichung 15 in 13 wird das Zwei-Zustands-Modell erhalten:<sup>[221]</sup>

$$y = y_H + (y_C - y_H) \frac{1}{1 + e^{(a_{\text{nuc}}[D] + b_{\text{nuc}})} e^{(a_s[D] + b_s)^{n-1} n_0}} \quad 16$$

Alternativ lässt sich durch den Zusammenhang  $f_H + f_C = 1$  und Einsetzen von Gleichung 14 in die Gleichung 12 auch das vereinfachte Isomerisierungsmodell (Gleichung 17) herleiten:

$$y = \frac{K}{1 + K} y_H + \frac{1}{1 + K} y_C \quad 17$$

wobei  $K$  hier  $K = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)$  ist.

Eine alternative Methode die Konformationsstabilität im Lösungsmittel LM, also die freie Enthalpie  $\Delta G(\text{LM})$ , zu bestimmen ist Gleichung 18:

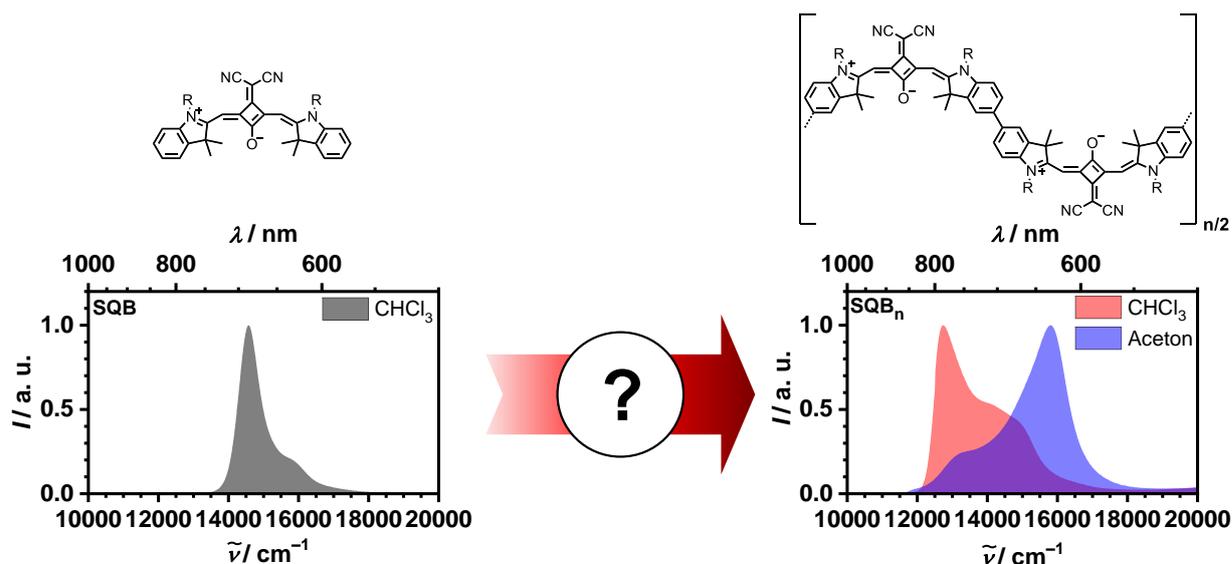
$$\Delta G = \Delta G(\text{LM}) - m[D] \quad 18$$

hier ist  $m$  ein Maß der Abhängigkeit von  $\Delta G$  von der Denaturierungsmittelkonzentration  $[D]$  und wird, wie auch  $\Delta G(\text{LM})$  und  $[D]_{(1/2)}$ , üblicherweise bei Polypeptiden angegeben. Letzteres gibt den „Schmelzpunkt“, also die Konzentration, bei der beide Konformationen zu gleichem Anteil vorliegen, an.

## 2 Motivation und Ziel dieser Dissertation

Die vorangehenden Arbeiten von Völker et al. waren unter anderem darauf ausgerichtet, die sonst schmale Absorptionsbande von Squarainen mittels Polymerisation zu verbreitern.<sup>[16, 37]</sup> Durch die neu geschaffenen optischen Eigenschaften sollte die Effizienz von organischen Solarzellen durch Absorption im NIR-Bereich gesteigert werden. Gleichzeitig zeigten die Squarain-Polymere stark lösungsmittelabhängige spektroskopische Eigenschaften. Im Speziellen verschob sich der Schwerpunkt der exzitonischen Zustände, was Aufschluss über die jeweilige Anordnung der Monomere und somit des Polymers ergab. Dem hypsochrom verschobenen H-Typ-Aggregat wurde eine helikale Konformation zugeordnet, dem bathochrom verschobenen J-Typ-Aggregat eine offenkettige Konformation. Zusätzlich zeigte sich in den Arbeiten von Schreck et al., dass die Polymerstruktur, je nach Lösungsmittel, temperaturabhängig ist, das von ihm ebenfalls dargestellte Trimer **SQB<sub>3</sub>** jedoch nicht.<sup>[18]</sup> Letzteres ließ auch darauf schließen, dass die Helixfaltung und die begleitenden optischen Eigenschaften im jeweiligen Lösungsmittel zum Polymer hin noch nicht abgeschlossen sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Lücke von Squarain-Mono-, Di- und Trimeren zum Polymer durch längere Oligomere zu füllen (Abbildung 14). Für die Darstellung der monodispersen Oligomere ist eine Schutzgruppe notwendig, die sowohl die Darstellung der dafür nötigen Monomere als auch den Bedingungen der SM-Kupplung standhält. Gleichzeitig sollte sie möglichst einfach in der Handhabung sein, hohe Ausbeuten bei Borylierungs-, Kupplungs- und Entschützungsreaktionen liefern und – vor allen Dingen – eine möglichst hohe Endgruppentreue aufweisen, um ein monodisperses Produkt zu gewährleisten.



**Abbildung 14.** Fehlende Squarain-Oligomere als Schlüssel zu den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der SQB-Polymere.

---

Durch die Darstellung und Untersuchung von Oligomeren soll der sukzessive Übergang von einem offenkettigen in einen geordneten, helikalen Zustand studiert werden. Zusätzlich sollten die optischen Eigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln getestet werden, um ein erkennbares Muster und folglich eine Erklärung für eine Helixfaltung zu finden und nutzen zu können. Durch theoretische Rechnungen, NMR- und SANS-Experimente (Kooperation mit der AG von Prof. Dr. R. Mitric (Theoretische Chemie, Universität Würzburg), Jun.-Prof. Dr. A.-C. Pöppler (Organische Chemie, Universität Würzburg) und Prof. Dr. F. Gröhn (Molekulare Nanostrukturen, Universität Erlangen-Nürnberg)) sollen die Helixstrukturen noch eingehender untersucht werden. Weiterhin wird mittels verschiedener theoretischer Modellrechnungen die Exzitonendelokalisation abgeschätzt (Kooperation mit Dr. P. Malý (Universität Würzburg, Physikalische Chemie)).

Im darauffolgenden Kapitel 4 wird die sukzessive und alternierende Verlängerung vom SQA- und SQB-Monomer hin zum SQA-SQB-Cooligomer untersucht. Hierfür wird abermals die oben genannte Schutzgruppentechnik verwendet und die dargestellten Cooligomere spektroskopisch untersucht. Wichtig hierbei soll der Vergleich zu SQB-Oligo- sowie zum SQA-SQB-Copolymer sein.

In Kapitel 5 wird das SQA-SQB-Copolymer erneut in verschiedenen Kettenlängen dargestellt, charakterisiert und in Kooperation mit der AG von Prof. Dr. Brixner (Physikalische Chemie, Universität Würzburg) mittels EEI2D-Spektroskopie und theoretischer Modellrechnungen eingehender untersucht.

Im abschließenden Kapitel 6 (deutsch) und 7 (englisch) werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

### 3 SQB-Homooligomere SQB<sub>n</sub><sup>1</sup>

#### 3.1 Das *cisoide* Squarain SQB

Die Besonderheit des Grundchromophors, die erst eine helikale Superstruktur bei längeren Oligomeren ermöglicht, ist die intrinsische *cisoide* Konformation des Squarains **SQB** (Abbildung 15). Verursacht wird dies durch die Einführung der Dicyanofunktion am Quadratsäurekern. Hierdurch drehen sich die Indolenine mit den Methylgruppen in 3-Position nach innen zeigend auf eine Seite. Dadurch wird ein Methinbrückenwinkel von 132° bzw. ein Bogenwinkel von ca. 120° aufgespannt.<sup>[4]</sup> Somit sind etwa drei Chromophore nötig, um eine Helixwindung zu bilden. Dieser Verknüpfungswinkel hat im Umkehrschluss weitere Auswirkungen auf die Anordnung der Übergangsdipolmomente flankierender Chromophore, wodurch sowohl J-Typ- als auch H-Typ-Wechselwirkungen möglich werden. Der variable Diederwinkel ist lösungsmittelabhängig und führt so zu interessanten Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der zugrundeliegenden Oligo- und Polymere. Das folgende Kapitel widmet sich somit der Synthese monodisperser SQB-Oligomere und der Bestimmung der Superstrukturen, um den Weg für zukünftige Polymerdesigns zu ebnen.



**Abbildung 15.** Kristallstruktur des **SQB**, hier mit einer Butylseitenkette. Abdruck der Abbildung mit Erlaubnis von *Bright Near Infrared Fluorophores Based on Squaraines by Unexpected Halogen Effects*, U. Mayerhöffer, B. Fimmel, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 164-167. Copyright (2012) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Für die Synthese der Oligomere sind sowohl eine Reihe an funktionalisierten symmetrischen als auch difunktionalisierten asymmetrischen Squarain-Bausteinen notwendig. Viele der hier vorgestellten Squaraine sind bereits literaturbekannt und werden daher nur kurz beschrieben.<sup>[4,</sup>

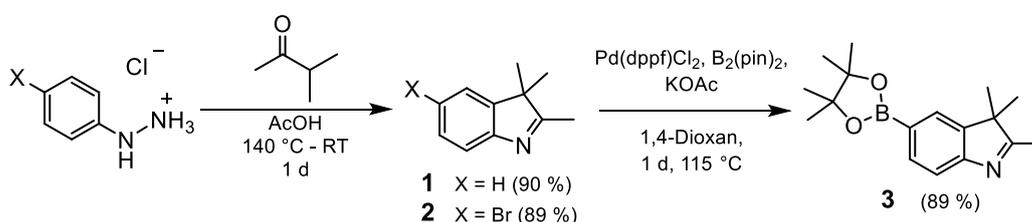
16, 17, 45]

<sup>1</sup> Auszüge dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. Abdruck und Anpassungen der Abbildung von *Solvent Induced Helix Folding of Defined Indolenine Squaraine Oligomers*, Arthur Turkin, Marco Holzapfel, Mohit Agarwal, David Fischermeier, Roland Mitric, Ralf Schweins, Franziska Gröhn und Christoph Lambert, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8380 – 8389 sowie *Fluorescence Band Exchange Narrowing in a Series of Squaraine Oligomers: Energetic vs. Structural Disorder*, Arthur Turkin, Pavel Malý und Christoph Lambert, *PCCP*, **2021**, 23, 18393 – 18403 mit Erlaubnis der Wiley-VCH GmbH und Royal Society of Chemistry.

## 3.2 Synthese

### 3.2.1 Synthese der Vorstufen und Auswahl der geschützten Indoleninboronsäuren

Das Ausgangsprodukt eines jeden Squarains dieser Arbeit ist das Indolenin. Indolenine sind über die Fischer-Indol-Reaktion zugänglich, jedoch muss die Funktionalisierung bereits am Edukt eingeführt worden sein, da weder das Indolenin noch das Squarain einer bekannten Halogenierung standhält. Dieses Verhalten ist von anderen komplexen Systemen ebenfalls bekannt. Zwar ist Verbindung **1** kommerziell erhältlich, jedoch wurden für die Darstellung das Phenylhydrazin-Hydrochlorid bzw. 4-Bromphenylhydrazin-Hydrochlorid und 3-Methylbutanon verwendet (Schema 13).

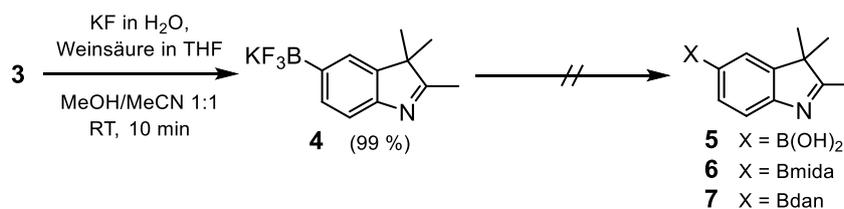


**Schema 13.** Fischer-Indol-Synthese zum unfunktionalisierten bzw. funktionalisierten Indolenin **1**, **2** und **3**.

Die nahezu quantitative Reaktion wurde in Eisessig zunächst 5 h bei 140 °C gerührt, danach weitere 20 h bei RT und anschließend aufgearbeitet.<sup>[7]</sup> Diese Reaktion ließe sich alternativ schneller und mit höheren Ausbeuten in der Mikrowelle (MW) durchführen.<sup>[264]</sup> Zur Darstellung der nötigen asymmetrischen Squaraine und um Reaktionsversuche für die Schutzgruppen durchführen zu können wurde Verbindung **2** boryliert (Schema 13). Hierfür wurden die Standardreaktionsbedingungen der Miyaura-Kupplung mit sehr guten Ausbeuten verwendet.<sup>[162]</sup> Dafür wurde entweder ein kommerziell erhältlicher Katalysator, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, verwendet, oder vor Beginn der Reaktion der Präkatalysator Pd(CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit dppf in 1,4-Dioxan bei 60 °C gerührt, um den erwünschten Katalysator zu erhalten.<sup>[265]</sup>

#### 3.2.1.1 Indolenin-BF<sub>3</sub>K **4**

Wie in Kapitel 1.3 und 1.4 bereits erwähnt, erforderte der Synthesepfad von definierten Squarain-Oligomeren eine geeignete Schutzgruppentechnik. Erforderlich war eine einfache Einführung der Schutzgruppe, die Funktionstreue während der folgenden Reaktionen, einschließlich der SM-Kupplungen und eine quantitative und milde Entschützung, wobei die Squaraine sich nicht zersetzen durften. In der Auswahl waren daher das Kaliumtrifluorborat (BF<sub>3</sub>K), *N*-Methyliminodiessigsäureboronat (Bmida) und 1,8-Naphthylendiaminoboran (Bdan). BF<sub>3</sub>K kann einfach mittels KHF<sub>2</sub> und **3** dargestellt werden.<sup>[172]</sup> Eine gute Alternative ist die nicht Glas ätzende Version von Lloyd-Jones et al., bei welcher KF in Kombination mit Weinsäure verwendet wird (Schema 14).<sup>[170]</sup>



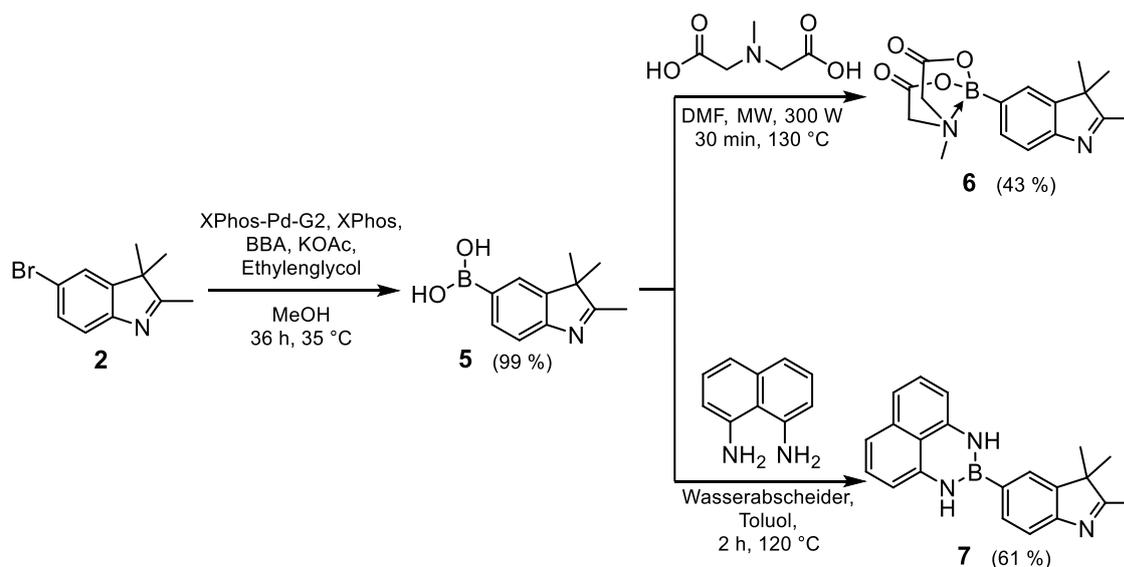
**Schema 14.** Darstellung des Indolenin-Kaliumtrifluorborats **4**.

Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen in der Literatur, es wurde ausschließlich die Aufarbeitung angepasst. Verbindung **3** wurde in einer 1:1 Mischung aus MeOH/MeCN vorgelegt, KF in Wasser gelöst zugegeben und anschließend Weinsäure gelöst in THF bei RT zugegeben. Die Reaktion war nach wenigen Minuten beendet und musste nur noch filtriert sowie das Produkt gewaschen werden. Oftmals bleibt Pinakol im Rohprodukt vorhanden, weswegen die Vorschrift eine Sublimation unter geringer Hitzeeinwirkung vorsieht. Die Sublimation funktionierte in dem hier gezeigten Fall jedoch nicht, weshalb das Rohprodukt in wenig MeCN gelöst und in einer großen Menge Et<sub>2</sub>O ausgefällt wurde, wodurch Pinakol quantitativ entfernt und **4** in Ausbeuten von 99 % erhalten werden konnte.

Der Publikation von Hutton et al. folgend, lassen sich die Bmida- und Bdan-Derivate ausgehend von **4** darstellen. Jedoch konnte **4** unter keiner der üblichen Bedingungen wie z.B. durch Zugabe von Base oder TMSCl, entschützt<sup>2</sup> werden, womit auch die Kondensation mit einer anderen Schutzgruppe scheiterte.<sup>[172]</sup> Weitere entscheidende Probleme, die schlussendlich zur Abkehr von BF<sub>3</sub>K führten, waren die nicht mögliche Aufarbeitung größerer Moleküle durch Säulenchromatographie, die schlechte Löslichkeit in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln und, wie sich später zeigte, die Notwendigkeit von Wasser in SM-Kupplungen.<sup>[171]</sup> Wie in Kapitel 1.4 jedoch erwähnt, sind für die Weiterverwendung einer BF<sub>3</sub>K-Funktion strikt wasserfreie Bedingungen notwendig. Da die Pinakol-Gruppe weder im Säuren noch oxidativ zuverlässig und quantitativ abgespalten werden konnte, wurde die Darstellung von **6** und **7** über eine andere Zwischenstufe realisiert (Schema 15).

Hierfür wurde **2** in einer Miyaura-Borylierung mit Tetrahydroxydiboran (*bisboronic acid*, BBA) funktionalisiert.<sup>[266-268]</sup> Dies entspricht einer milden Einführung einer freien Boronsäure im Vergleich zu dem gewöhnlichen Prozedere, welches tiefe Temperaturen und den Einsatz von Lithium sowie bororganische Verbindungen benötigt.

<sup>2</sup> Weiterhin konnte Hutton et al. zeigen, dass die Umwandlung von Bpin in BF<sub>3</sub>K einschließlich folgender Einführung einer Schutzgruppe in Anwesenheit einer anderen Schutzgruppe möglich ist. Hierdurch sind Durchführungen mit orthogonalen Schutzgruppen möglich.

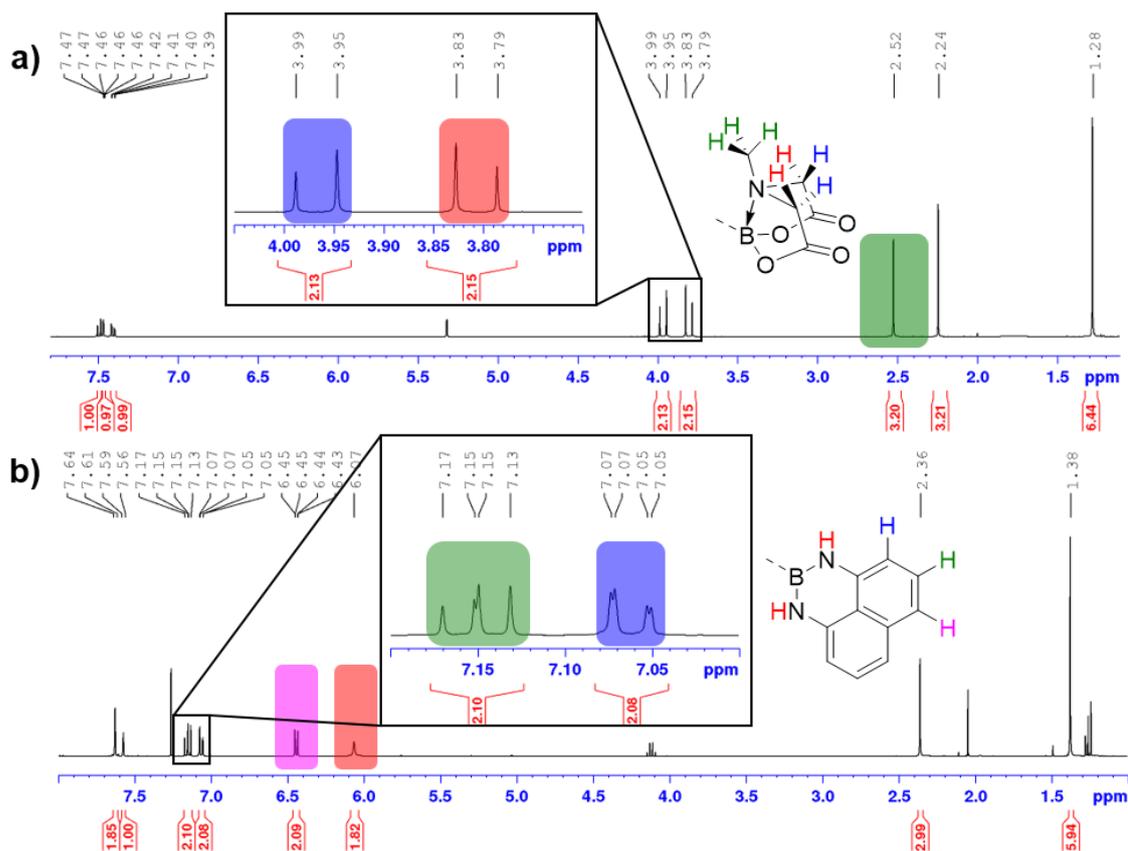


**Schema 15.** Miyaura-Borylierung von **2** zu Indolenin-B(OH)<sub>2</sub> **5**, gefolgt von Schutzgruppeneinführung mittels Kondensationsreaktionen zu den Indolenin-Bmida **6** und Indolenin-Bdan **7**.

Die Durchführung und Aufreinigung ist im Vergleich zur normalen Miyaura-Borylierung etwas anspruchsvoller, setzt aber ansonsten keine speziellen Apparaturen voraus. BBA und Ethylenglykol werden in MeOH vorgelegt, wodurch sich zuerst mit MeOH eine B<sub>2</sub>(OMe)<sub>4</sub>- und dann mit Ethylenglykol eine Esterzwischenstufe (B<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>) bildet, die erst durch die wässrige Aufarbeitung zur Boronsäure abreagiert. Erhöhte Temperaturen führen zur Zersetzung von BBA, weswegen diese nicht 35 °C übersteigen sollten. Für die Miyaura-Kupplung wurde die zweite Pd-basierende Generation des Katalysatorsystems XPhos-Pd-G2 von Buchwald et al. verwendet. Anschließend wurde mehrmals gewaschen. Da freie Boronsäuren nicht säulenchromatographisch aufgereinigt werden können, entspricht die Ausbeute dem Rohprodukt, welches ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wurde.

### 3.2.1.2 Indolenin-Bmida **6**

In einer Reihe von Testreaktionen konnte herausgefunden werden, dass durch die Kondensationsreaktion der Boronsäure und mida in der Mikrowelle das Produkt **6** in höheren Ausbeuten gewonnen werden kann. Hier konnte durch ein polares Lösungsmittel wie DMF bei 130 °C innerhalb von 30 min eine Ausbeute von 43 % über zwei Stufen erreicht werden.<sup>[188]</sup> Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch (DCM + 1.5 % MeOH) von Edukten und Nebenprodukten abgetrennt, um anschließend durch THF eluiert.<sup>[269]</sup> Ein weiterer Vorteil der mida-Gruppe war die NMR-spektroskopische Charakterisierung (Abbildung 16a). Die mida-Gruppe ist durch die Dubletts der <sup>2</sup>J-gekoppelten Protonen der Methylenbrücke (Blau, 3.95 und Rot, 3.82 ppm) und der Methylgruppe (Grün, 2.57 ppm) einfach zu identifizieren und zu quantifizieren.

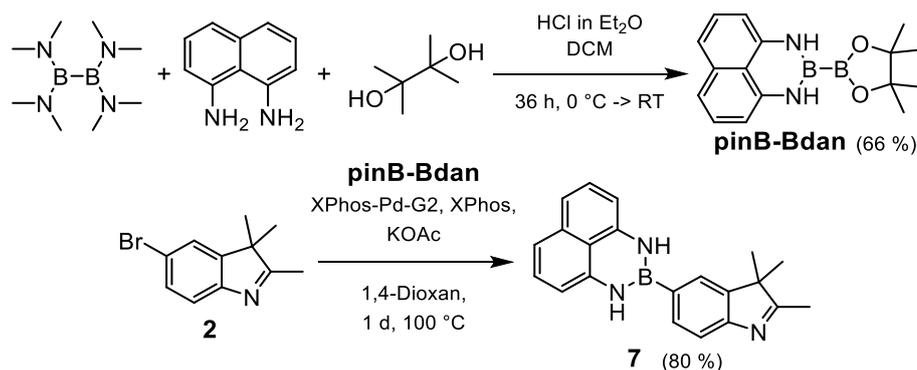


**Abbildung 16.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Indoleninderivate (a) **6** und (b) **7**. Die Farbcodes der Verbindungen entsprechen den jeweiligen Protonensignalen im Spektrum.

Wie bereits erwähnt, benötigten die SM-Kupplungen der Squaraine Wasser, wodurch Bmida aufgrund der Entschützung im wässrig basischen Medium als potenzielle Schutzgruppe nicht verwendet werden konnte.

### 3.2.1.3 Indolenin-Bdan **7**

Das Indolenin-Bdan **7** konnte durch eine Kondensationsreaktion von **5** mit 1,8-Naphthylendiamin in siedendem Toluol mittels Wasserabscheider dargestellt werden (Schema 15). Wie auch bei **6** wurde die Ausbeute über zwei Stufen berechnet und beträgt etwa 60 %. Allerdings kann **7** über eine alternative Route dargestellt werden, wobei die Reaktionszeiten verkürzt und die Ausbeuten gesteigert werden konnten (Schema 16). Zuerst musste das Borylierungsreagenz **pinB-Bdan** dargestellt werden.<sup>[194]</sup> Dafür wurden Tetrakis(dimethylamino)diboran, 1,8-Naphthylendiamin und Pinakol in DCM mit etherischer HCl bei 0 °C gerührt. Nach 36 h bei RT wurde das Rohprodukt extrahiert und gewaschen. Das Produkt konnte in großen Mengen und in vergleichbaren Ausbeuten mit der Literatur dargestellt und über einen längeren Zeitraum ohne weitere Probleme an Luft gelagert werden. Eine alternative Synthese von **pinB-Bdan** wurde von Yoshida et al. publiziert.<sup>[270]</sup> Diese involviert nur B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>, 1,8-Naphthylendiamin und eine Reaktionsdauer von 48 h bei 100 °C in Toluol. Die Ausbeute entspricht in etwa der oben gezeigten Synthese. **pinB-Bdan** wurde anschließend mit **2** unter Standard-Miyaura-Bedingungen gekuppelt (Schema 16).<sup>[195]</sup>

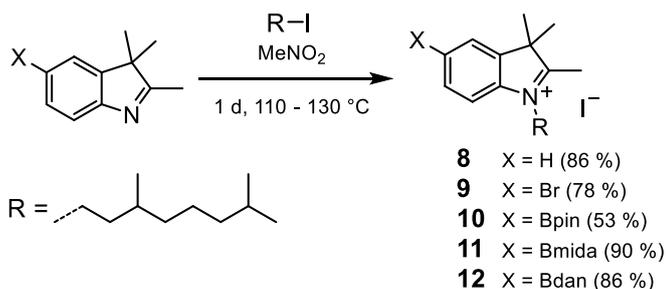


**Schema 16.** Darstellung von **pinB-Bdan** nach Sugino et al. und alternative Syntheseroute von **7**.<sup>[194, 195]</sup>

Die Kupplung ist nur möglich, da die Lewis-Acidität der Bpin- höher ist als die der Bdan-Gruppe. Dadurch wird es an die Lewis-Base <sup>-</sup>OAc gebunden, während die -Bdan-Gruppe an den Pd-Katalysator transmetalliert wird. Somit entspricht dieser alternative Syntheseweg nur noch einer Stufe und ist mit 80 % Ausbeute um etwa 30 % höher als in der ursprünglichen Syntheseroute. Im direkten Vergleich mit **6** ist die Aufreinigung und die NMR-Charakterisierung anspruchsvoller (Abbildung 16b). Letzteres liegt an den aromatischen Protonen (magenta, grün und blau) der dan-Gruppe, die von dem fertigen Squarain-Baustein überdeckt werden. Das am Stickstoff gebundene Proton (rot, 6.06 ppm) ist jedoch gut identifizier- und quantifizierbar, da dieses Signal nicht von Squarain-Signalen verdeckt wird.

### 3.2.1.4 Alkylierung der Indolenine

Die folgende Alkylierung mit *rac*-3,7-Dimethyloctylodid (Schema 17), eine S<sub>N</sub>2-Reaktion der jeweiligen Indolenine, wurde aus drei Gründen durchgeführt: Zum einen wird durch die verzweigte Alkylkette die Löslichkeit größerer Oligomere in organischen Lösungsmitteln stark verbessert, zum anderen wird das Konformationsgleichgewicht von **SQA** und **SQB** vollständig in ihre jeweilige *transoide* bzw. *cisoide* Konformationen verschoben, dies gilt besonders für Ersteres.<sup>[271]</sup> Des Weiteren kann die Alkylkette leicht aus dem kommerziell erhältlichen und kostengünstigen *rac*-3,7-Dimethyloctanol mittels einer Appel-Reaktion dargestellt werden (76 % Ausbeute).<sup>[272, 273]</sup> Die Alkylierung wurde in Nitromethan durchgeführt, welches aber ebenfalls durch andere polare Lösungsmittel wie MeCN oder Benzonitril (PhCN) substituiert werden kann. Die Reaktionstemperatur wird abhängig vom Edukt gewählt, für die in Schema 17 gezeigten Indolenine bewährte sich ein Bereich von 110 – 130 °C. Die Reaktion kann auch in der Mikrowelle unter kürzerem Zeitaufwand mit äquivalenten guten Ausbeuten durchgeführt werden.<sup>[264, 274]</sup>



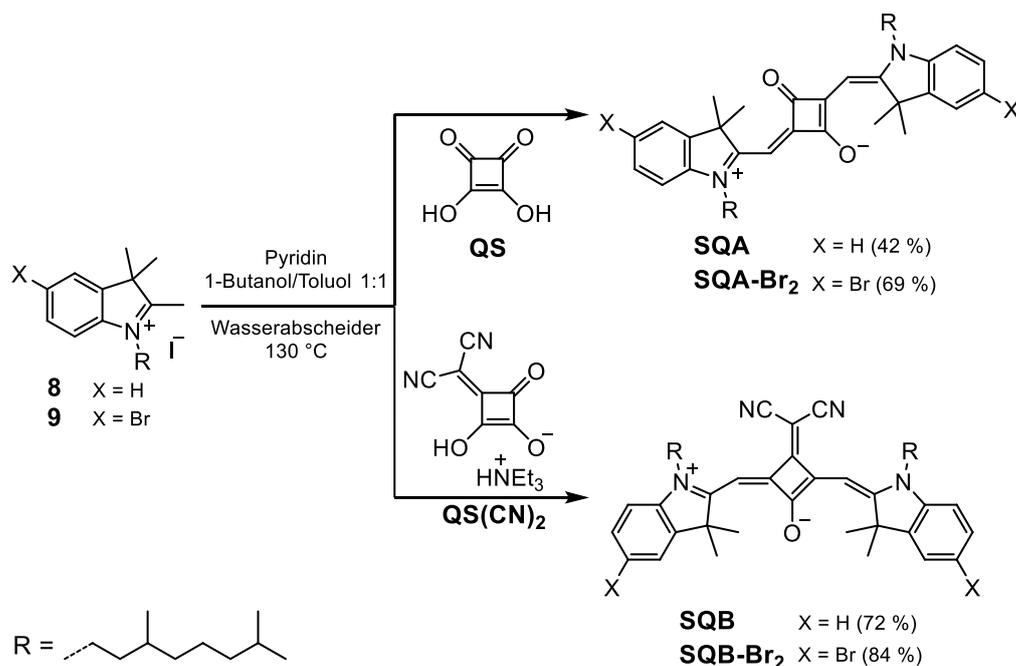
**Schema 17.** Alkylierungsreaktion der Indolenine **8** – **12** mit 3,7-Dimethyloctyliodid (= R).

Auffällig hier ist die wesentlich schlechtere Ausbeute von **10** im Vergleich zu **11** und **12**. Dies ist ein weiteres Indiz für die Schutzgruppenqualität der beiden Letzteren, da eine weitgehende Deborylierung vermieden wurde. Die Ausbeute von **9** unterschied sich nur unwesentlich von den anderen, konnte aber aufgrund von Debromierung erklärt werden. Erfahrungsgemäß ist dies bei erhöhten Temperaturen und Arbeiten ohne Inertgas eine bekannte Nebenreaktion.<sup>[18]</sup> Für **12** wurde vermutet, dass die Amine der dan-Gruppe in der Alkylierungsreaktion zu Nebenreaktionen führen, was aber vermutlich aufgrund von N-B-Orbitalwechselwirkungen nicht eintrat. Die Alkylierung von **5** wurde auch angestrebt, jedoch konnte aufgrund der erwarteten Deborylierung kein Produkt isoliert werden.

### 3.2.2 Synthese der symmetrischen (funktionalisierten) Squaraine-Bausteine

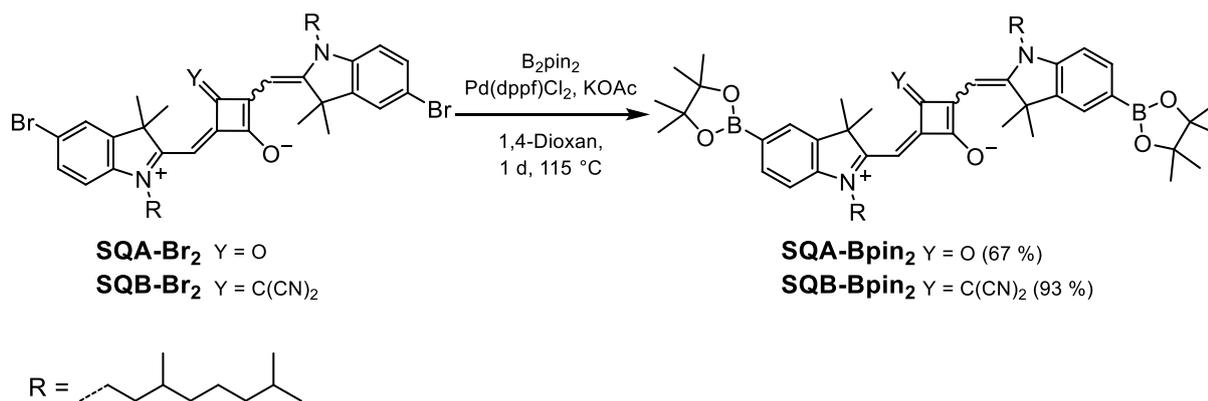
Das *transoide* Squarain SQA wird zwar für die SQB-Oligomere nicht benötigt, jedoch wird die Darstellung bereits an dieser Stelle präsentiert, um im Kapitel 4 eine Wiederholung der sehr ähnlichen Reaktionsschritte und -route vermeiden zu können.

Insgesamt handelt es sich bei der Squarain-Synthese um einen routinierten, seit Jahren unveränderten, aber gut funktionierenden Prozess. Der Schlüsselschritt jeder symmetrischen Squarain-Synthese ist die Dikondensationsreaktion zweier Nucleophile mit der zentralen Quadratsäure **QS** bzw. Quadratsäurederivat. Die Nucleophile in diesem Fall sind die alkylierten Indolenine **8** und **9**. Die Dikondensationsreaktion erfolgt am Wasserabscheider mit einer 1:1 Mischung 1-Butanol/Toluol als Schlepplmittel bei 130 °C (Schema 18). Durch Pyridin wird die Methylgruppe in der 2-Position deprotoniert, sodass ein reaktives Enamin entsteht, welches im Folgenden die Quadratsäure bzw. das Quadratsäurederivat nucleophil angreift. Der Reaktionsfortschritt ließ sich auch visuell verfolgen, denn die Farbe änderte sich innerhalb weniger Minuten (MW) bzw. Stunden (Wasserabscheider) von gelb-braun in ein tiefes Blau (**SQA**) oder Grün (**SQB**).<sup>[274]</sup>



**Schema 18.** Darstellung symmetrischer Squaraine **SQA** und **SQB** sowie der bromierten Analoga.

Die Ausbeuten sind im Rahmen der Literaturausbeuten.<sup>[16, 17]</sup> Die Darstellung von **QS(CN)<sub>2</sub>** erfolgte nach der Publikation von Shishkin et al.<sup>[275]</sup> Hierfür wurde der Quadratsäurethylester mit Malonsäuredinitril und Triethylamin bei RT gerührt. Für die Syntheseroute der ungeradzahligen Oligomere (Kapitel 3.1.4) wurden die borylierten Squaraine benötigt. Diese ließen sich durch eine Miyaura-Borylierung von **SQA-Br<sub>2</sub>** und **SQB-Br<sub>2</sub>** in guten Ausbeuten erschließen (Schema 19).<sup>[17]</sup> Wie auch bei der Borylierung von **2** wurde der aktive Katalysator oder der Präkatalysator verwendet.



**Schema 19.** Miyaura-Borylierung der dibromierten Squaraine.

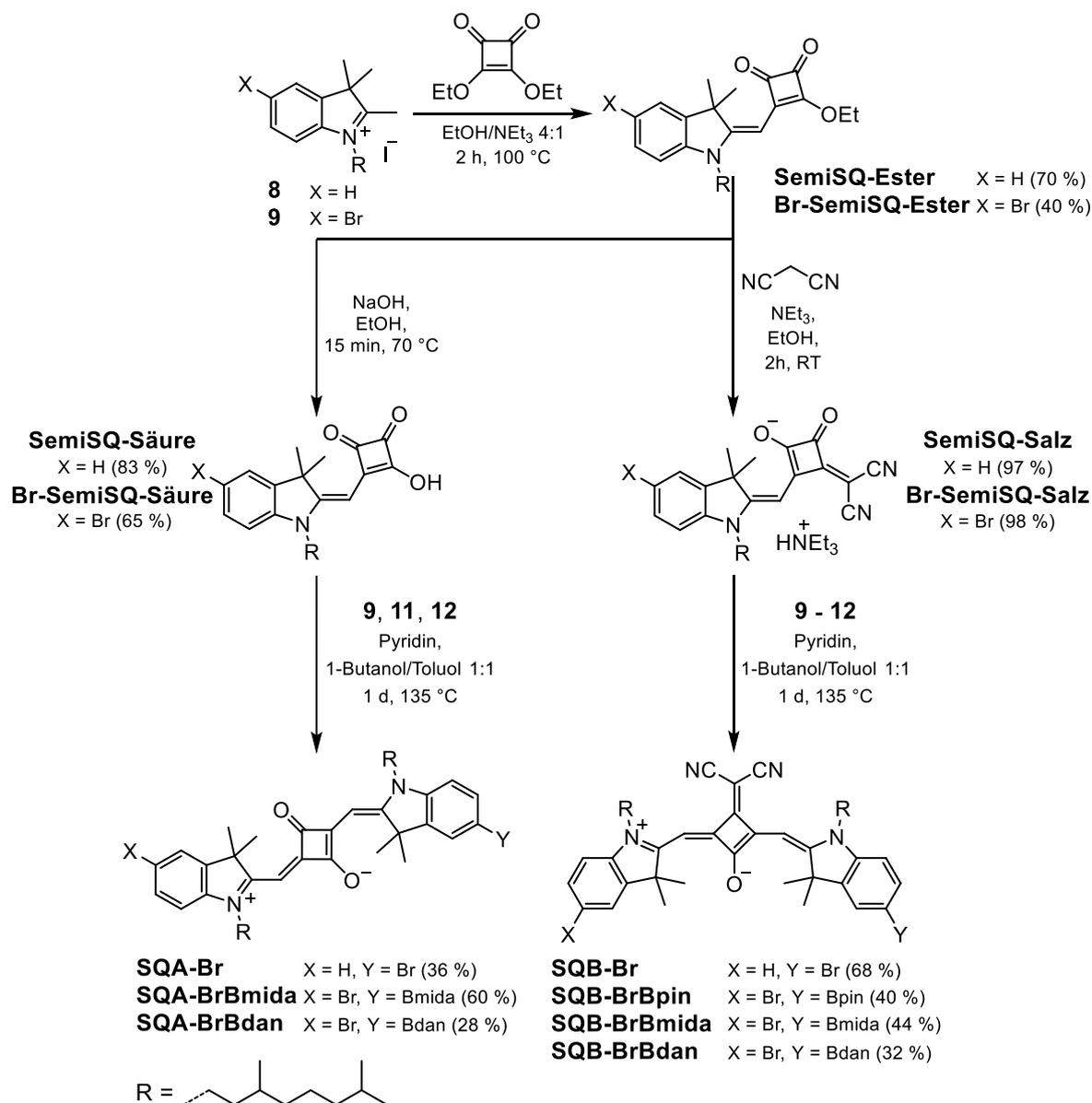
### 3.2.3 Synthese der asymmetrischen (di)funktionalisierten Squaraine-Bausteine

Die Darstellung asymmetrischer – mono- oder difunktionalisierter – Squaraine ist mit mittelmäßigen bis schlechten Ausbeuten verbunden. Ursache hierfür ist unter anderem die Notwendigkeit zweier zusätzlicher Stufen (Schema 20). Nichtsdestotrotz ist hierdurch ein leichter

synthetischer Zugang zu Squarainen mit zwei unterschiedlichen Funktionen möglich, ohne eine nötige Anwendung von GPC/HPLC aufgrund von schwer trennbaren Mischprodukten.

Hierfür wurde die zweifache Kondensationsreaktion getrennt durchgeführt, indem anstatt der Quadratsäure der unreaktivere Quadratsäureester in äquimolaren Mengen in einer 4:1 Mischung EtOH/NEt<sub>3</sub> unter Rückfluss erhitzt wurde. Auf diese Weise konnte das Semi-Squarain **SemiSQ-Ester** in guter Ausbeute von 70 % dargestellt werden. Das bromierte Pendant **Br-SemiSQ-Ester** konnte mit einer geringen Ausbeute von 40 % isoliert werden, was vermutlich auf den mesomeriestabilisierenden Effekt der Bromidfunktion zurückzuführen ist. Die säulenchromatographische Aufreinigung beider Semi-Squaraine war aufgrund der vielen ebenfalls farbigen Reaktionsprodukte aufwendiger. Das Produkt konnte anhand der intensiv gelben Farbe und der blauen Fluoreszenz jedoch gut identifiziert werden. Die Syntheseroute zu den jeweiligen SQA bzw. SQB-Varianten spaltete sich hiernach auf. Für die Darstellung der *transoiden* Squaraine wurde der Ester zunächst unter basischen Bedingungen verseift, hier ist die Ausbeute mit 83 % der unfunktionalisierten Semi-Squarainsäure **SemiSQ-Säure** abermals höher als die des bromierten Pendants mit 65 %. Danach wurde ohne weitere Aufreinigung **SemiSQ-Säure** mit der üblichen Syntheseprozedur zum vollständigen Squarain mit dem jeweils gewünschten Indolenin kondensiert. So konnten die Bausteine **SQA-Br**, **SQA-BrBmida** und **SQA-BrBdan** mit mittelmäßigen Ausbeuten dargestellt werden.

Zur Darstellung der *cisoiden* Squaraine wurde ebenfalls zunächst eine Zwischenstufe gebildet. Die Akzeptoreinheit wurde hierfür zunächst mit Malonsäuredinitril und einer Base in einem protischen Lösungsmittel durch eine Koevenagel-artige Reaktion umfunktionalisiert. Sowohl das bromierte als auch unbromierte Pendant wurden in quantitativen Ausbeuten isoliert. Für die letzte Kondensationsreaktion wurden die jeweiligen benötigten Indolenin-Derivate erneut mit der üblichen Syntheseprozedur zu den Squarainen **SQB-Br**, **SQB-BrBpin**, **SQB-BrBmida** und **SQB-BrBdan** umgesetzt. Die Ausbeuten waren hier vergleichsweise gering und könnten durch Mikrowellenbedingungen verbessert werden. Die Ausbeuten der symmetrischen Squaraine wurden jedoch nie erreicht.<sup>[274]</sup>



**Schema 20.** Syntheseroute der asymmetrischen Squarain-Bausteine.<sup>3</sup>

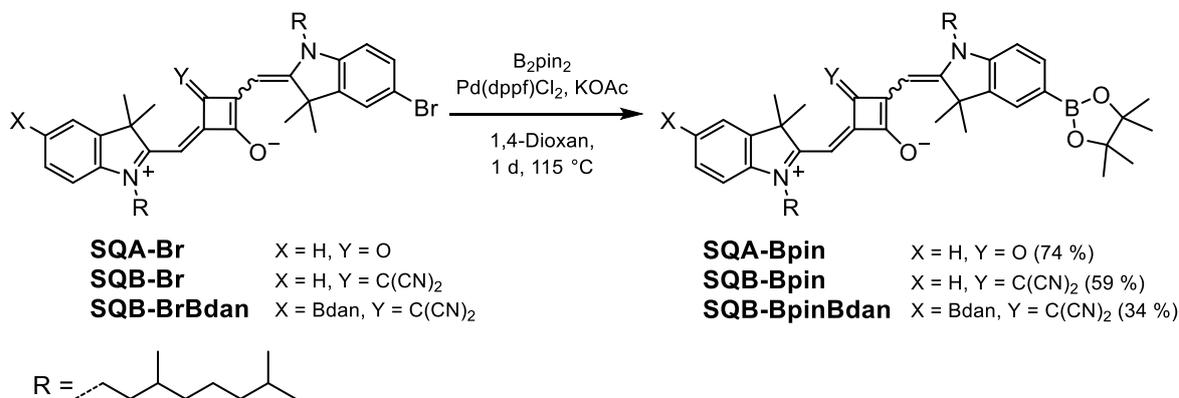
Die Synthese von **SQA-BrBmida** bzw. **SQB-BrBmida** war anspruchsvoll, da die mida-Gruppe unter wässrig basischen Bedingungen abgespalten wird. Da trotz Wasserabscheidung immer eine geringe Menge Wasser im Reaktionsgefäß vorhanden war, wurden erhebliche Mengen des entschützten Nebenprodukts isoliert. Das Nebenprodukt konnte trotz Säulenchromatographie ohne signifikante Deborylierung isoliert und in einer Mikrowellenreaktion mit mida in DMF zum gewünschten Produkt umgesetzt werden.<sup>[188]</sup> Das Wissen um die Entschützung unter diesen Bedingungen konnte jedoch an einer anderen Stelle eingesetzt werden.

Bei der Darstellung von **SQB-Br** wurden erhebliche Mengen an debromiertem Produkt (**SQB**) bei der NMR-Charakterisierung identifiziert. Diese konnten säulenchromatographisch nicht

<sup>3</sup> Aufgrund der *in situ* Entschützung der Bmida-Gruppen folgt eine weitere, hier nicht dargestellte, MW-Reaktion des Zwischenprodukts und mida in DMF.

abgetrennt werden und mussten mittels präparativer HPLC vom gewünschten Produkt isoliert werden. Durch eine sauerstofffreie Reaktionsführung konnte keine Verbesserung der Reaktion erreicht werden. Obwohl **SQB** zwar in keiner Kreuzkupplungsreaktion zu einer Nebenreaktion geführt hätte, bestand jedoch die Gefahr, dass es bei der Aufreinigung aller Oligomere nach Kettenabbruch mittels **SQB-Br** zu unnötigen Komplikationen und kleinsten Restmengen im Endprodukt hätte kommen können.

Die letzten drei Bausteine wurden mittels Miyaura-Borylierung dargestellt (Schema 21). Die nicht quantitativen Ausbeuten von 74 % (**SQA-Bpin**) bzw. 59 % (**SQB-Bpin**) können vermutlich auf eine partielle Debromierung oder schlechte Katalysatoraktivität zurückgeführt werden.



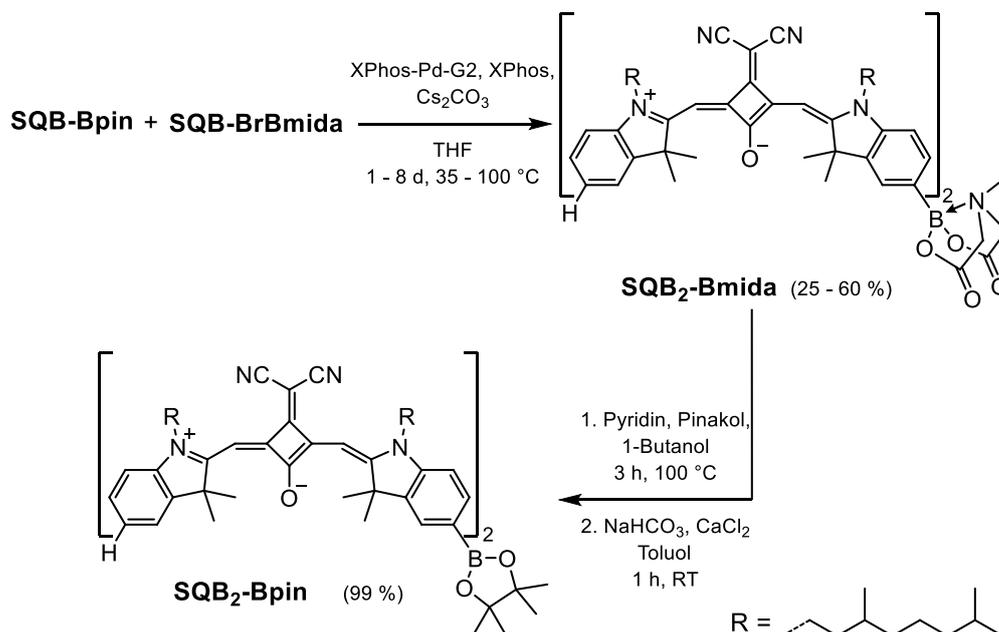
**Schema 21.** Darstellung der Pinakol-borylierten Squarain-Bausteine.

Des Weiteren wurde **SQB-BrBdan** für die Syntheseroute der geradzahigen Oligomere boryliert. Die Ausbeute war vermutlich aufgrund von Disproportionierungsreaktionen der unterschiedlichen Borspezies und der hohen Temperaturen gering.<sup>[276, 277]</sup> Weitere Arbeiten zeigten, dass diese durch eine niedrigere Reaktionstemperatur verbessert werden kann.<sup>[278]</sup>

### 3.2.4 Versuche zur Squarain-Oligomersynthese mit Bmida

Aufgrund der zahlreichen Publikationen schien zunächst eine Reaktionssequenz mit der Bmida-Gruppe erfolgsversprechend zu sein. Darum wurde zuerst eine wasserfreie SM-Kupplung mit **SQB-Bpin** und **SQB-BrBmida** zu einem Squarain-Dimer durchgeführt (Schema 22). Es wurden der Buchwald-Katalysator XPhos-Pd-G2 verwendet, da bei Benutzung des Katalysators Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kein Umsatz festgestellt werden konnte. Allerdings konnte bereits an dieser Stelle der Reaktionssequenz geschlussfolgert werden, dass zum einen die Ausbeuten der Kupplung niedrig ausfielen, und zum anderen bei der Variation der Reaktionstemperatur und -dauer festgestellt wurde, dass die Reaktion nur unzuverlässig funktionierte. Da die NMR-Spektren einer **SQB-BrBmida**-Charge besonders im aromatischen Bereich verbreitert waren, könnte eine Oxidation eine mögliche Ursache für diese unvorhersehbare Verbreiterung sein. Weder konnte die Verbreiterung bei der NMR-Charakterisierung durch Reduktion mit Thiosulfat verbessert werden,

noch zeigten die Massenspektren ein Zersetzungsprodukt des Edukts. Jedoch konnten auch mit den in den NMR-Spektren nicht verbreiterten Chargen keine Reaktion beobachtet werden.



**Schema 22.** Dimerisierung der Squarain-Bausteine zu **SQB<sub>2</sub>-Bmida** und anschließende Entschützung zu **SQB<sub>2</sub>-Bpin**.

Laut Literatur kann die Entschützung der mida-geschützten Boronsäure in einem MeOH/THF-Gemisch und NaHCO<sub>3</sub> als Base bei 45 °C durchgeführt werden.<sup>[191]</sup> Im Fall der Squaraine führte dies nur zu einem unvollständigen Umsatz des Edukts. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder -dauer veränderte dies nicht. Ausgehend von der Erfahrung aus Kapitel 3.2.3 wurde die Entschützungsreaktion stattdessen in 1-Butanol und Pyridin bei 100 °C durchgeführt (für NMR-Beweis s. Kapitel 11.1 Abbildung S1). Anschließend wurde das Rohprodukt in Toluol mit NaHCO<sub>3</sub> und CaCl<sub>2</sub> bei RT zur Ausfällung von mida und überschüssigem Pinacol versetzt. Dadurch konnte das gewünschte Produkt **SQB<sub>2</sub>-Bpin** in quantitativen Ausbeuten isoliert werden (Schema 22).

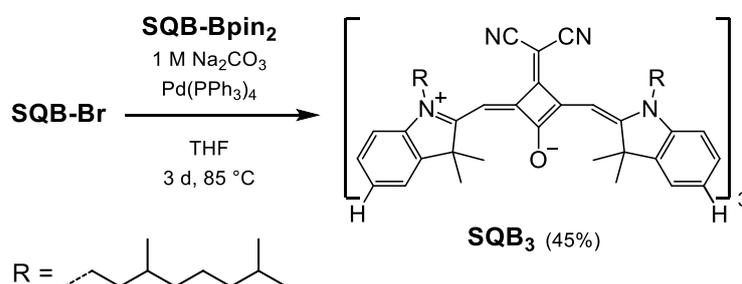
Die weitere Umsetzung von **SQB<sub>2</sub>-Bpin** zum Trimer **SQB<sub>3</sub>-Bmida** konnte hierbei allerdings nicht beobachtet werden. Bei Testansätzen von **SQB-Bpin**<sub>2</sub> und **SQB-BrBmida** zum beidseitig funktionalisierten Trimer **SQB<sub>3</sub>-Bmida**<sub>2</sub> wurden ausschließlich das debromierte Dimer **SQB<sub>2</sub>-Bmida** und zahlreiche Nebenprodukte isoliert. Dagegen wurde bei Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung die mida-Gruppe komplett abgespalten, wodurch die Squarain-Bausteine erwartungsgemäß polymerisierten. Eine schlechte Löslichkeit der Mono- oder Dimere konnte nicht festgestellt werden, womit die Ursache des Scheiterns der mida-geschützten iterativen Darstellungsrouten nicht benannt werden konnte.

Der Misserfolg der mida-Route kann demnach auf die unzuverlässig verlaufende SM-Kupplung zum Squarain-Dimer und die gescheiterte Trimerisierung zurückgeführt werden. Die genaue

Ursache konnte nicht identifiziert werden, jedoch ist die ausschließlich unter Wasserausschluss durchführbare SM-Kupplung von Squarainen eine mögliche Erklärung. Bei Verwendung einer Wasser/THF-Mischung wurde das SQB-Polymer gebildet und die Schutzgruppe komplett entfernt.

### 3.2.5 Iterative Kreuzkupplung der ungeradzahigen SQB-Oligomere

Anders als die größeren Homologe lassen sich das Di- und Trimer problemlos ohne Schutzgruppentechnik darstellen (Schema 23). Das Dimer **SQB<sub>2</sub>** wurde bereits von Dr. M. Schreck beschrieben, dennoch soll deren Synthese sowie des literaturbekannten Trimers **SQB<sub>3</sub>** hier und im nächsten Unterkapitel kurz erläutert werden.<sup>[279]</sup>

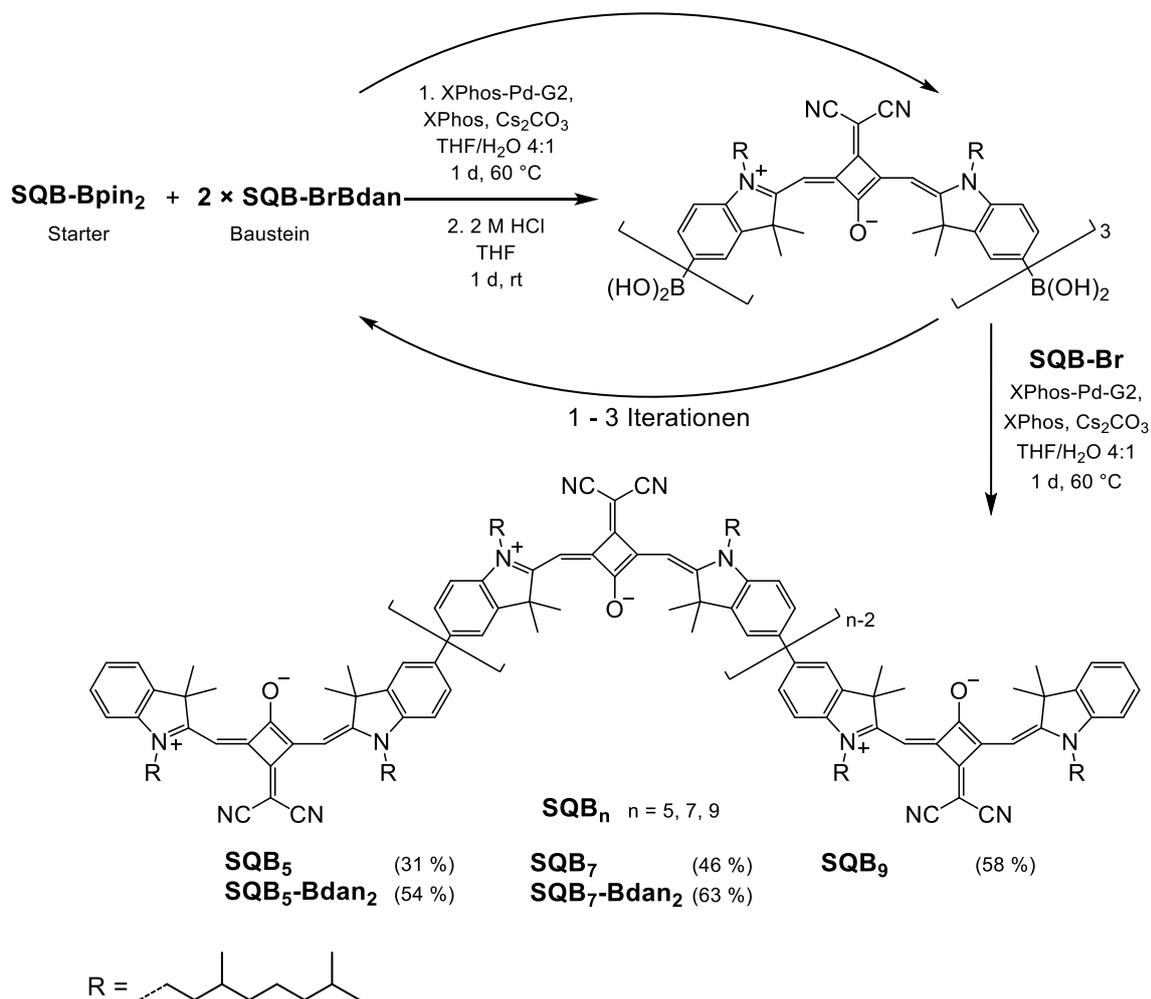


**Schema 23.** Darstellung des Oligomers **SQB<sub>3</sub>**.

Die Darstellung des Trimers wurde ausgehend von **SQB-Bpin<sub>2</sub>** und **SQB-Br** über die Standard SM-Kupplung mit Ausbeuten von 45 % dargestellt. Die Endaufreinigung erfolgte mithilfe präparativer GPC (CHCl<sub>3</sub>).

Alle längeren Oligomere wurden stets auf beiden Seiten der Squarainkette verlängert. Dies hatte den Vorteil, dass schneller und mit weniger Ausbeuteverlust größere Kettenlängen erreicht werden konnten. Die Ausgangsverbindung der ungeradzahigen Squaraine war daher das symmetrische **SQB-Bpin<sub>2</sub>**, als Katalysator wurde XPhos-Pd-G2 mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base verwendet (Schema 24). Wie in Kapitel 3.2.4 bereits erwähnt, wurde die Reaktion in einem 4:1 THF/Wasser-Gemisch durchgeführt, wodurch ein problemloser Ablauf der SM-Kupplungen gewährleistet werden konnte. Zu Beginn wurde **SQB-Bpin<sub>2</sub>** mit 2.40 Äquivalenten von **SQB-BrBdan** beidseitig gekuppelt. Bei allen darauffolgenden Kupplungen wurde das jeweilige Bdan-difunktionalisierte Oligomer als Grundlage verwendet, welches dann entweder mit **SQB-BrBdan** zur Kettenverlängerung oder mit **SQB-Br** zum Kettenabbruch umgesetzt wurde. Die Kupplungen wurden etwa 1 d bei 60 °C gerührt, wobei die jeweiligen Ausbeuten stark variierten (s. Schema 24 und Schema 27). Die Entschützungsreaktion wurde 1 d bei Raumtemperatur mit 2 M HCl in sauerstofffreiem THF gerührt. Besonders letzteres war dabei wichtig, denn freie Peroxide in der Lösung zersetzten nachweislich, verstärkt unter Lichteinfluss, die Squaraine (Abbildung S2). Salzsäure stellte sich nach wenigen Tests als die geeignetste Säure zur Entschützung für das

Squarain-System heraus. In der Literatur sind noch weitere mögliche Säuren zur Entschützung zu finden, beispielsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jedoch führten diese zu Nebenprodukten.<sup>[196, 197]</sup>

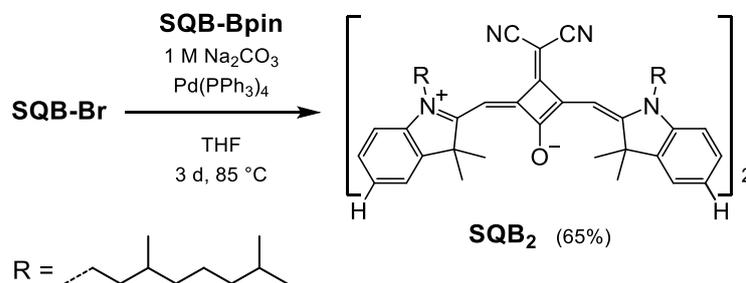


**Schema 24.** Iterative Kreuzkupplung der ungeradzahigen SQB-Oligomere **SQB<sub>5</sub>**, **SQB<sub>7</sub>** und **SQB<sub>9</sub>**.

Die Aufreinigung und Trennung der dan-geschützten Oligomere erfolgte mit Hilfe von Säulenchromatographie problemlos. Falls doch eine feinere Trennung benötigt wurde, konnte diese durch HPLC (DCM + 0.2 % MeOH) für Zwischenstufen und GPC (CHCl<sub>3</sub>/DCM) für Endstufen erreicht werden. Eine Schwierigkeit bei der Aufreinigung mittels GPC unter Verwendung von CHCl<sub>3</sub> als Eluent war die potenzielle Bildung reaktiver Nebenprodukte, wodurch beispielsweise **SQB<sub>10</sub>** zersetzt wurde. Die dadurch verminderte Ausbeute wurde zunächst einer unvollständigen Kupplung zugeschrieben. Des Weiteren wurden die entschützten Oligomere nicht aufgereinigt, da wie bereits erwähnt, freie Boronsäuren zur Deborylierung während der Säulenchromatographie neigen sowie vernetzte Boraxine bilden können.<sup>[196, 280]</sup> Letztere stellen aber kein Problem in der direkt folgenden Kupplung dar, da sie durch das anwesende Wasser verseift werden.

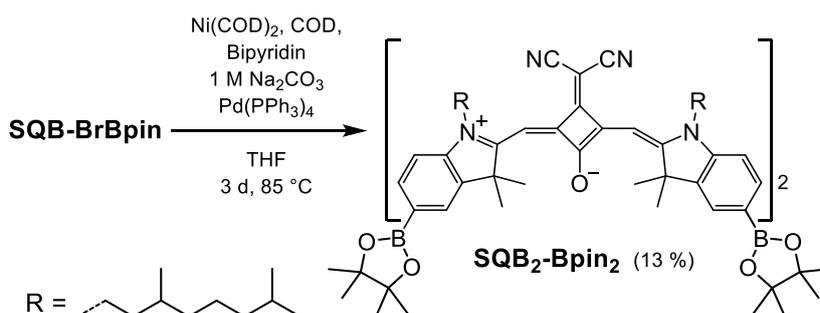
### 3.2.6 Iterative SM-Kupplung geradzahlicher SQB-Oligomere

Das Dimer **SQB<sub>2</sub>** ist ausgehend von **SQB-Bpin** und **SQB-Br** mittels Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-katalysierter SM-Kupplung darstellbar (Schema 25).



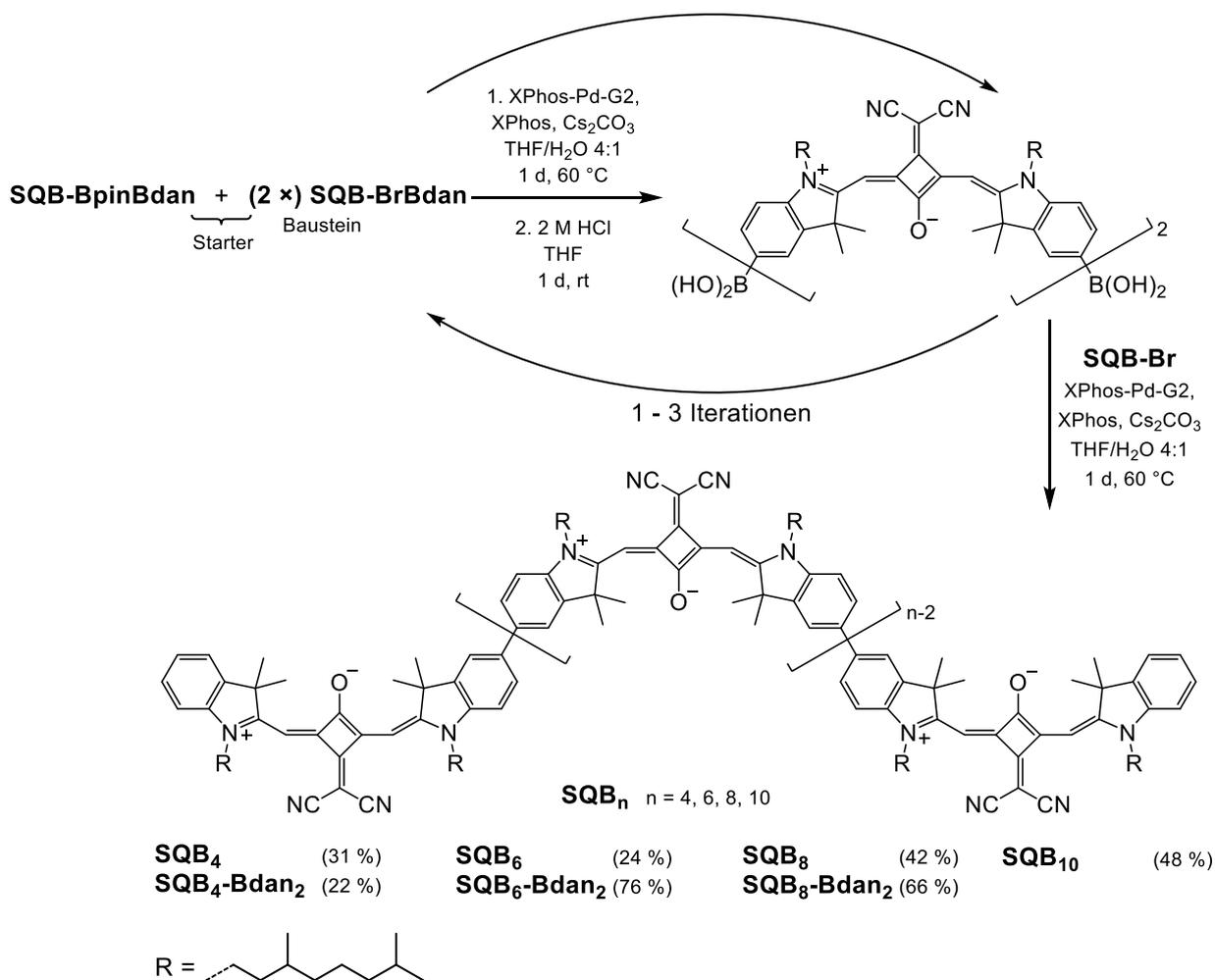
**Schema 25.** Darstellung des Oligomers **SQB<sub>2</sub>**.

Für die Synthese der längeren geradzahigen Oligomere musste erst ein difunktionalisiertes Dimer dargestellt werden. Hierfür wurde die Nickel-unterstützte Yamamoto-Kupplung von **SQB-BrBpin** angewendet (Schema 26).<sup>[16]</sup>



**Schema 26.** Yamamoto-Kupplung von **SQB-BrBpin** zum funktionalisierten Dimer **SQB<sub>2</sub>-Bpin<sub>2</sub>**.

Für die Yamamoto-Kupplung von **SQB-BrBpin** wurde ein Überschuss an Ni(COD)<sub>2</sub>, COD und 2,2'-Bipyridin in einem 1:1 DMF/Toluol-Gemisch vorgelegt und 30 min bei 65 °C gerührt. Zu dieser Lösung wurde **SQB-BrBpin**, ebenfalls gelöst in DMF/Toluol, transferiert und die Reaktion für 6 d bei 65 °C gerührt. Alternativ kann die Reaktion beispielsweise in THF und auch in der MW erfolgen, je nach System wird dadurch die Reaktionsdauer deutlich verkürzt. Aufgrund der schlechten Ausbeuten und schwierigen Aufreinigung sowie der unzulänglichen Skalierbarkeit, wurde diese Route jedoch verworfen. Die wahrscheinlichste Ursache für das Scheitern ist die Transmetallierung von Bor mit den erheblichen Mengen an Nickel. Aufgrund dessen wurde **SQB-BrBdan** zu **SQB-BpinBdan** boryliert (s. Schema 21) und anschließend mittels SM-Kupplung wiederum mit **SQB-BrBdan** zum Dimer gekuppelt. Diese Reaktion ließe sich womöglich aber auch in eine Eintopfreaktion umwandeln und somit verkürzen.<sup>[281]</sup> Anschließend erfolgten, analog zu den ungeradzahigen Oligomeren (Schema 24), die Kettenverlängerungen bzw. -abbrüche (Schema 27).



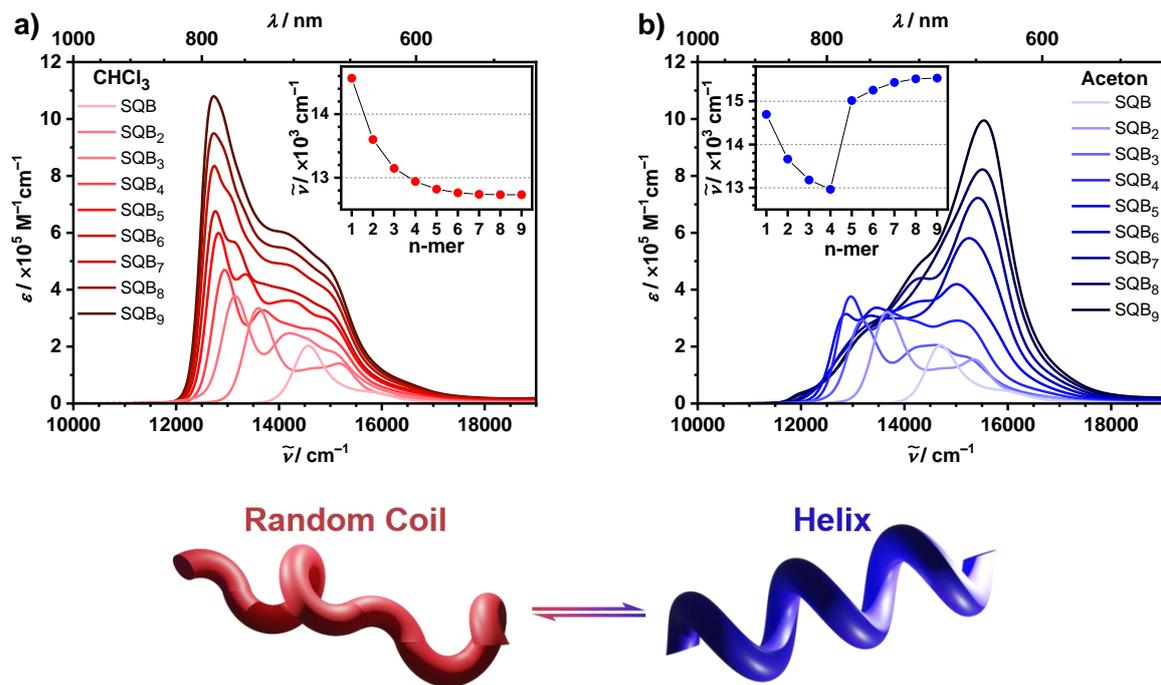
**Schema 27.** Iterative Kreuzkupplung der geradzahigen SQB-Oligomere **SQB<sub>4</sub>**, **SQB<sub>6</sub>**, **SQB<sub>8</sub>** und **SQB<sub>10</sub>**.

Insgesamt konnten die SQB-Oligomere nach Ausarbeitung einer geeigneten Methode reproduzierbar synthetisiert werden. Voraussetzung war eine hohe Reinheit der einzelnen Bausteine sowie der Zwischenstufen. Die Einführung der Bdan-Schutzgruppe, Kupplungen bei gleichzeitigem Erhalt dieser, wie auch deren Entschützung funktionierten problemlos und nach einem standardisierten Protokoll. Als Hürden der gewählten Syntheseroute wurden die Pinakol-Borylierung von **SQB-BrBmida** sowie die Aufreinigung der Zwischenstufen identifiziert. Eine weitere Möglichkeit für die Kettenverlängerung mittels Schutzgruppentechnik würde die Festphasensynthese darstellen.<sup>[282, 283]</sup>

### 3.3 Absorptionsspektroskopie

#### 3.3.1 Kettenlängenabhängige Absorptionsspektroskopie der SQB-Oligomere

Zunächst wurden die SQB-Oligomere in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, Polarisierbarkeit, H-Azidität und Aromatizität getestet, von denen zwei Ausgewählte – CHCl<sub>3</sub> und Aceton – in Abbildung 17 dargestellt sind (alle relevanten Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst, für weitere Absorptionsspektren s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S3 und Abbildung S4). Dabei konnte keine Konzentrationsabhängigkeit in einem Bereich von 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-8</sup> M festgestellt werden (s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S5). Das monomere **SQB** weist die typischen Eigenschaften von Squarain-Chromophoren auf, dies sind die schmale Hauptabsorptionsbande bei ca. 14600 cm<sup>-1</sup>, gefolgt von einer kleinen vibronischen Schulter auf der höherenergetischen Seite.<sup>[271]</sup> **SQB** verhält sich nahezu lösungsmittelunabhängig, das Absorptionsmaximum verschiebt sich nur um ±400 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund der Vergrößerung des relevanten Spektrums ist in Abbildung 17 der Bereich von etwa 20000 – 30000 cm<sup>-1</sup> nicht abgebildet ist, hier befinden sich die Absorptionsbanden der dicyanovinylsubstituierten Quadratsäure bzw. höher angeregter Zustände.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 17.** Absorptionsspektren aller SQB-Oligomere in (a) CHCl<sub>3</sub> und (b) Aceton. Die jeweiligen Insets stellen den Verlauf des Absorptionsmaximums abhängig von der Kettenlänge dar. Unten: grafische Darstellung der potenziellen Konformation in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Letzteres gilt ebenfalls für **SQB**<sub>2</sub> und **SQB**<sub>3</sub>. Des Weiteren zeigen sie, trotz Vorhandenseins vermehrter Freiheitsgrade dieselben lösungsmittelunabhängigen Merkmale. Dies sind die relativ zum Monomer bathochrom verschobenen – **SQB**<sub>2</sub> ~13600 cm<sup>-1</sup> und **SQB**<sub>3</sub> ~13100 cm<sup>-1</sup> – und im

Extinktionskoeffizient gewachsenen Maxima, sowie strukturierte und intensivere Banden auf der niederenergetischen Seite. Die Bandenformen resultieren aus der exzitonischen Kopplung der 2 – 3 Monomere. Die Übergangsdipolmomente liegen hier primär in einer J-Typ-Anordnung vor, besitzen demnach eine Kopf-Schwanz-Orientierung. Die Hauptbande ist somit der untere exzitonische Zustand, also das Ergebnis der in-Phase Kombination der Übergangsdipolmomente. Durch die freie Drehbarkeit der Biarylachse und der damit einhergehenden strukturellen Unordnung (*structural disorder*) sind auch weitere, höhere exzitonische Zustände erlaubt, die eine erhöhte Oszillatorstärke aufweisen (s. Kapitel 1.2).<sup>[45, 284]</sup> Aufgrund dessen sind sowohl bei den kleinen als auch bei den großen Oligomeren keine perfekten J- bzw. H-Banden zu beobachten.

Bei SQB-Oligomeren mit  $n > 3$  bilden sich Unterschiede in den beiden Lösungsmitteln heraus, resultierend aus dem jeweiligen J-Typ- oder H-Typ-Verhalten der Oligomere. So verschiebt sich in CHCl<sub>3</sub> die Hauptbande, also der energetisch niedrigste Exzitonenzustand, weiter bathochrom und nähert sich ab  $n = 7$  Wiederholeinheiten einem Grenzwert an (s. Abbildung 17a Inset). Dabei wird das Maximum von **SQB<sub>9</sub>** nach der bathochrome Bandenverschiebung bei 12700 cm<sup>-1</sup> beobachtet – dies entspricht einer Rotverschiebung von etwa 2000 cm<sup>-1</sup> relativ zum Monomer. Der Verlauf und die Bandenform, typisch für ein J-Typ-Verhalten, können mit der intrinsischen Kopf-Schwanz-Orientierung der Übergangsdipolmomente innerhalb der Kette begründet werden, welche aufgrund des Lösungsmittels ungeordnet, aber tendenziell gestreckt, also grob als Random Coil, vorliegt.

In der Polymerchemie wird ein Random Coil eines Polymers als Zufallsbewegung der verknüpften Segmente (hier ein SQB) in drei Dimensionen definiert (*random walk*).<sup>[285, 286]</sup> Dabei muss beachtet werden, dass jedes Segment aufgrund des Van-der-Waals-Radius ein gewisses Volumen aufweist und somit nicht von anderen Segmenten überlappt werden kann. Die Einflüsse von Seitenketten, sterisch anspruchsvollen Gruppen und der Tatsache, dass manche Diederwinkel energetisch ungünstig sind, sind ebenfalls von Bedeutung.<sup>[285]</sup> Gleichermaßen muss die Solvathülle jedes Segments einschließlich aller abstoßenden bzw. anziehenden Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Sowohl das Volumen als auch die Solvathülle führen in Folge zu einer Aufweitung der Konformation in Lösung. Ist nun das verwendete Lösungsmittel „gut“ (im Sinne einer Entflechtung des Random Coils) liegt das Polymer überwiegend offenkettig und mit weiten Diederwinkeln vor. Im Falle der SQB-Oligomere und – Polymere ist ein solches Lösungsmittel z.B. CHCl<sub>3</sub> (s. Abbildung 17 Random Coil).

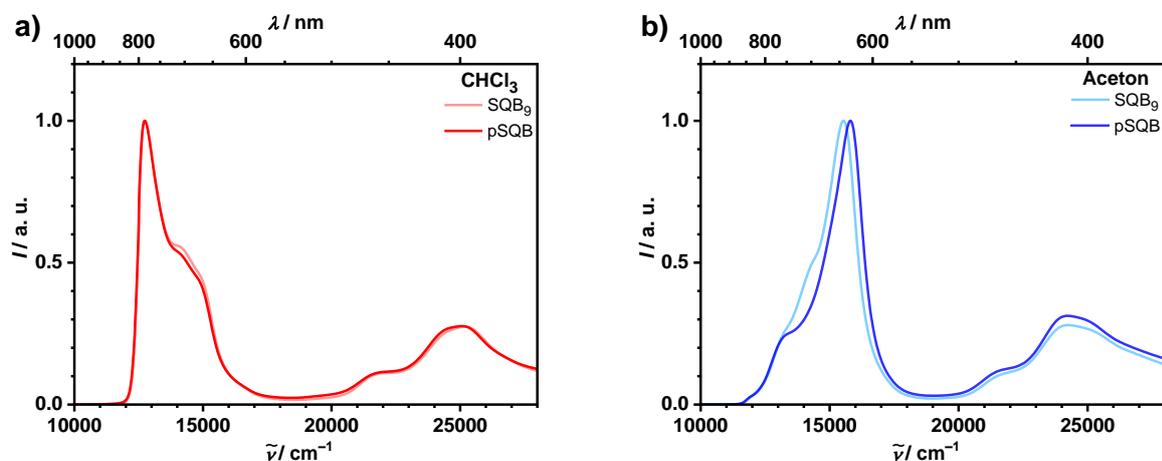
Ein gegengesetzlicher Trend, nämlich zu einer geordneten Helix, kann dagegen in Aceton beobachtet werden (s. Abbildung 17b inkl. Inset). Anders als im J-Typ-Aggregat liegt bei einer helikalen Konformation eine in-Phase Seite-an-Seite-artigen-Orientierung der Dipolübergangsmomente vor. Mit der Seite-an-Seite-artigen-Orientierung ist bei den Oligomeren die Anordnung jeweils benachbarter, C-C-gekuppelter Squaraine gemeint, welche einen kleinen

Diederwinkel aufweisen (s. Abbildung 4b). Die Ursachen der Helixbildung werden in dem folgenden Unterkapitel näher beleuchtet. Ab **SQB<sub>4</sub>** bildet sich die höherenergetische Bande weiter aus, um ab **SQB<sub>5</sub>** zur Hauptbande zu werden, was auch im Inset widergespiegelt wird. Dies erscheint zunächst auch logisch, da für eine Windung 2.7 Wiederholeinheiten berechnet wurden und somit erst mit dem vierten Squarain ein vollständiger Überlapp stattfindet.<sup>[16]</sup> Wie auch in CHCl<sub>3</sub> wird ab etwa  $n = 7$  Wiederholeinheiten eine Sättigung der Verschiebung erreicht. Innerhalb der Serie erreicht das Maximum der Hauptbande von **SQB<sub>9</sub>** 15500 cm<sup>-1</sup> und ist damit um etwa 1000 cm<sup>-1</sup> relativ zum Monomer verschoben. Somit ist hier, wie auch im idealen Dimer von Kasha, die exzitonische Aufspaltung bei dem J-Typ doppelt so groß wie bei dem H-Typ.<sup>[41]</sup> Da die jeweiligen Winkel und Positionen der einzelnen Übergangsdipolmomente hierbei nicht beachtet werden, ist dies zwar eine stark vereinfachte Interpretation der jeweils nieder- und höherenergetischen Bande, erklärt aber dennoch gut in die beobachteten Messungen.

Wie erwartet, steigt lösungsmittelunabhängig der Extinktionskoeffizient mit steigender Kettenlänge an, wenn auch nicht linear. Für eine quantitativ korrekte Bestimmung der Absorptionsstärke der exzitonischen Zustände (11000 – 18000 cm<sup>-1</sup>) wird deswegen das Übergangsdipolmoment ( $\mu_{eg}^2$ ) bestimmt, da hier alle Exzitonenzustände einbezogen werden. Berechnet wird das Übergangsdipolmoment durch Gleichung 26 (s. Kapitel 8.2.1). Für alle Lösungsmittel liegt eine kettenlängenabhängige lineare Korrelation vor (s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S3d und Abbildung S4e). Dies weist darauf hin, dass in dem beobachteten Teilbereich, außer den durch Exzitenenkopplung entstandenen Zuständen, keine weiteren Zustände vorhanden sind. Die Thomas-Reiche-Kuhn-Regel ist also durch das additive Verhalten erfüllt.<sup>[287]</sup>

Bei einem direkten Vergleich mit den SQB-Polymeren **pSQB** von Dr. M. Schreck ( $X_n = 22$ ,  $\mathcal{D} = 1.74$ ) sind mehrere Aspekte auffällig: Im normierten CHCl<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum erreicht bereits **SQB<sub>9</sub>** die bathochrome Verschiebung von **pSQB**, selbst die Hauptbandenform inklusive niederenergetischer Flanke ist trotz der hohen Dispersität des Polymers kongruent (Abbildung 18a).<sup>[18]</sup> Die Absorbanz der höherenergetischen Seite (14000 – 16000 cm<sup>-1</sup>) von **pSQB** fällt im Vergleich dagegen unwesentlich niedriger aus, während die Banden der höherenergetischen Zustände ab 20000 cm<sup>-1</sup> wieder nahezu identisch sind. Diese Beobachtung, gepaart mit der Sättigung der Maximumverschiebung, ist ein weiterer Hinweis auf die räumlich begrenzte Exzitenenkopplung bzw. Delokalisationslänge, wie sie schon in anderen Systemen beobachtet wurden.<sup>[15, 288-290]</sup> Dass das Absorptionsspektrum des Polymers mit der großen Kettenlänge und breiten Dispersion trotzdem nahezu das Ebenbild des Spektrums des Nonamers ist, lässt sich auf zwei Weisen interpretieren. Zum einen gibt es vermutlich nur wenige kurze Ketten im Gemisch, zum anderen hat die Unordnung des größeren Random Coils keine weiteren Auswirkungen auf die Absorptionseigenschaften. Wenn nur die Absorption betrachtet wird, ist besonders letzteres interessant, da dies bedeuten würde, dass es für potenzielle Anwendungen unerheblich ist, ob ein hochdisperses Polymer oder ein monodisperses Oligomer verwendet wird.

Im Hinblick auf Exzitonendiffusion innerhalb der Kette ist ein Polymer klar im Vorteil – sofern die freie Diffusionsweglänge und -geschwindigkeit groß genug ist – wenngleich auch Fehlstellen oder Fallenzustände für Komplikationen sorgen können.<sup>[35, 37]</sup>



**Abbildung 18.** Vergleich der normierten Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** und **pSQB** in (a)  $\text{CHCl}_3$  und in (b) Aceton.<sup>[18]</sup>

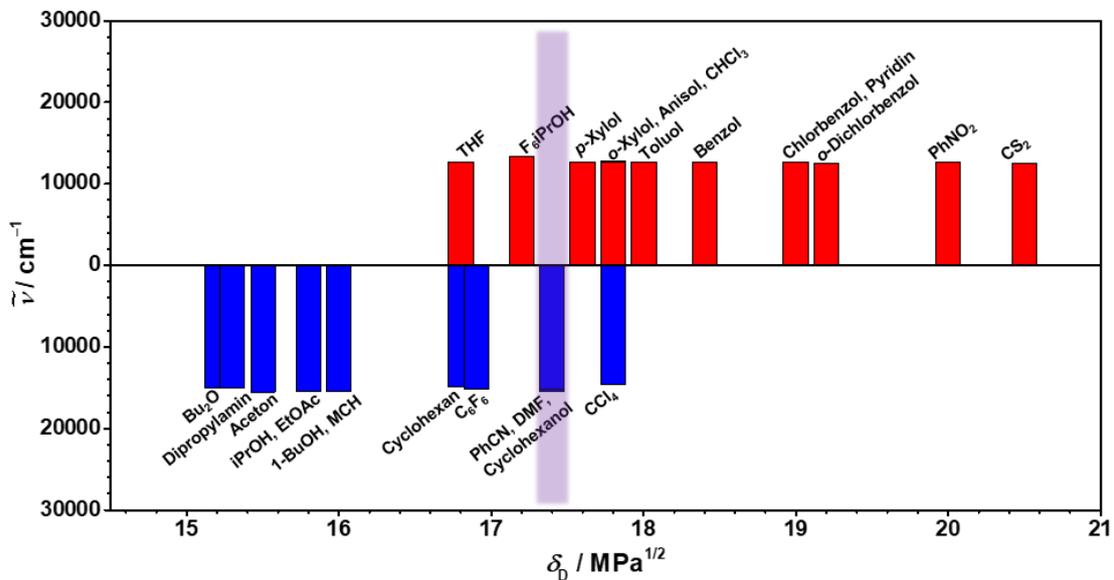
In Aceton sieht die Situation etwas anders aus (Abbildung 18b): die niederenergetischen Banden bei  $13000\text{ cm}^{-1}$  sind deckungsgleich, jedoch fehlen **pSQB** die ausgeprägten Merkmale der erlauben höherenergetischen Zustände bei etwa  $14000\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren ist der höchstenergetische Exzitonenzustand des Polymers relativ zu **SQB<sub>9</sub>** um weitere  $300\text{ cm}^{-1}$  hypsochrom verschoben und durch das Fehlen aller niederenergetischen Zustände ausgeprägter. Auch besitzen die höherenergetischen Zustände des Polymers ab  $20000\text{ cm}^{-1}$  mehr Oszillatorstärke. Die Interpretation dieser Beobachtungen im Vergleich zur Situation in  $\text{CHCl}_3$  ist etwas komplexer. Aufgrund der größeren Kettenlänge ist die statistische Wahrscheinlichkeit einer partiellen Helixbildung im Polymer größer, unabhängig von den thermodynamischen Gegebenheiten.<sup>[221, 291]</sup> Wenn aufgrund der Bandenform weiterhin davon ausgegangen wird, dass in Aceton **SQB<sub>9</sub>** nahezu vollständig als Helix vorliegt, so kann dies im Fall von **pSQB** sehr ähnlich sein (alternativ wären mehrere größere Helixsegmente), vorausgesetzt es liegen nicht viele Fehlstellen vor. Die durch die Helix resultierende höhere Ordnung des Systems verursacht schließlich die hypsochrome Verschiebung.

Die ethylenverbrückten BODIPY-Oligomere von Werz et al. verhalten sich verglichen mit den SQB-Oligomeren ähnlich.<sup>[55]</sup> Diese bilden ebenfalls ein J-Typ-Aggregat durch die Kopf-Schwanz-Orientierung der Übergangsdipolmomente. Daraus resultiert auch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden sowie eine Austauschverschmälerung. Dieser Hinweis auf Exzitonendelokalisation entlang der Kette kann bei Squarainen aufgrund der Vielzahl erlaubter Zustände in der Absorption nicht direkt beobachtet werden und wird daher anhand der Emissionsspektren ermittelt. Des Weiteren zeigen die BODIPY-Oligomere ebenfalls additives

Verhalten der Quadrate der Übergangsdipolmomente, wodurch sie insgesamt ein Paradebeispiel für J-Typ-Aggregate sind.

### 3.3.2 Absorptionsspektroskopie in Abhängigkeit des Hansen-Dispersionsparameters

Zur Untersuchung der Ursache für die Helixbildung wurde das größte SQB-Oligomer, **SQB<sub>9</sub>**, in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, einschließlich (cyclischer) gesättigter Kohlenwasserstoffe, aromatischer Kohlenwasserstoffe, chlorierter Lösungsmittel, polar protischer und aprotischer Lösungsmittel und Ether (s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S7). Bei Abgleich mit den üblichen Lösungsmittelparametern wie Dipolmoment, Brechungsindex,  $E_T(30)$ -Werte oder Onsager-Faktor war kein einheitlicher Trend zu erkennen.<sup>[292]</sup> Jedoch korrelieren die Funde mit dem Hansen-Dispersionsparameter  $\delta_D$  (Abbildung 19).<sup>[293]</sup>

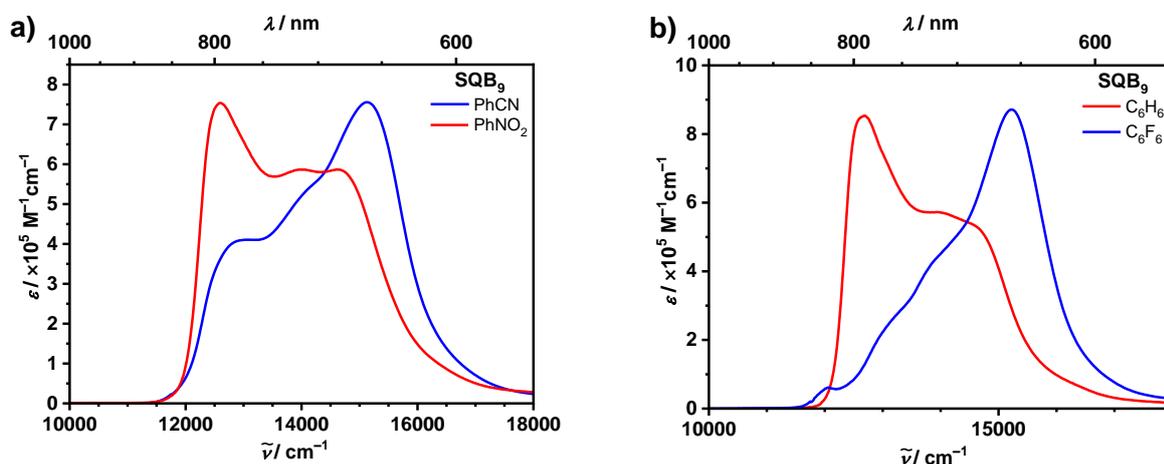


**Abbildung 19.** Absorptionsmaxima von **SQB<sub>9</sub>** in den jeweiligen Lösungsmitteln aufgetragen gegen den Hansen-Dispersionsparameter  $\delta_D$ . Der violette Bereich markiert den Umschlagsplatz vom H-Typ- (blau) zum J-Typ-Verhalten (rot). Eine Tabelle aller Hansen-Parameter befindet sich in Kapitel 11.1.2, Tabelle S2.

Auffällig ist die Korrelation bei den vier Lösungsmitteln Nitrobenzol (PhNO<sub>2</sub>), Hexafluorbenzol (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>), Benzonitril (PhCN) und Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), in denen die Oligomere jeweils eine niederenergetische bzw. höherenergetische Hauptbande aufweisen (Abbildung 20).

Im Fall von PhNO<sub>2</sub> und PhCN handelt es sich um polare, aprotische, aromatische Lösungsmittel in denen das Nonamer J-Typ- (PhNO<sub>2</sub>, rot) bzw. H-Typ-Verhalten (PhCN, blau) zeigt. In Tabelle 1 aufgelistet, sind zum Vergleich die physikalischen Parameter der vier Lösungsmittel. Obgleich sich beide in allen Parametern stark ähneln, liegt eine größere Differenz bei dem Dispersionsfaktor  $\delta_D$  vor (20.0 vs. 17.4). Ein weiteres Beispiel, zweier sich stark ähnelnder Verbindungen, ist C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (J-Typ, rot) und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (H-Typ, blau). Anders als die beiden zuvor

genannten Lösungsmittel besitzen diese kein permanentes Dipolmoment und nur eine sehr geringe Permittivität. Jedoch unterscheiden sie sich wieder im Dispersionsfaktor  $\delta_D$  (18.4 vs 16.9). Des Weiteren weist (Hexafluor)benzol ein hohes Quadropolmoment auf, wodurch ein möglicher Einfluss von Quadropol-Quadropol-Wechselwirkung, die zur Helixbildung führen könnten, größtenteils ausgeschlossen werden können.



**Abbildung 20.** Teilbereich der Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in (a) PhNO<sub>2</sub> (rot) und PhCN (blau) und (b) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (rot) und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (blau).

Die zusätzliche Bande bei 11900  $\text{cm}^{-1}$ , die nur bei hohen Konzentrationen in Aceton (Abbildung S5c), aber auch bei niedrigen in C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (Abbildung S6) und EtOAc (Abbildung S7e) vorzufinden ist, ist ein schwach erlaubter Übergang in den untersten Exzitonenzustand, wie Versuche in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>-Gemischen zeigen konnten. Dieser Exzitonenzustand ist vermutlich das Resultat eines entlang der Helixachse orientierten Übergangsmoments der Superstruktur.

Die Absorptionsspektren der Oligomere weisen in denaturierenden, also Random Coil fördernde Lösungsmittel, nicht ausschließlich eine Population des untersten Exzitonenzustands auf, sondern auch eine Vielzahl höherenergetischer Zustände, verursacht durch eine Vielfalt an Diederwinkeln zwischen den Chromophoren. Dies liegt in der Natur des Random Coil. Auf der anderen Seite liegt in den Absorptionsspektren der Oligomere, abgesehen von wenigen Ausnahmen der getesteten helixinduzierenden Lösungsmittel, eine ausgeprägtere H-Bande mit wenigen schwach ausgeprägten niederenergetischen Zuständen vor, was für eine angestrebte hohe Ordnung der Helix mit nur wenigen strukturellen Unterschieden in den jeweiligen Lösungsmitteln spricht.

Eine dieser Ausnahmen sind die Absorptionsspektren der Oligomere in PhCN. Bei genauerer Betrachtung der Spektren in Abbildung S4 fällt auf, dass in allen helixinduzierenden Lösungsmitteln die Aufwicklung der Oligomere zur Helix bei  $n \geq 4$  beginnt und somit die H-Bande zur Hauptbande wird. Im Fall PhCN überwiegt die H-Bande erst ab **SQB<sub>7</sub>** gegenüber der J-Bande,

weswegen dieses Lösungsmittel auch in Abbildung 19 als Wendebereich mit einem Dispersionsfaktor von  $\delta_D = 17.4$  den Schritt von J-Typ- zu H-Typ-Verhalten anzeigt.

**Tabelle 1.** Vergleich der physikalischen Parameter der jeweiligen Lösungsmittel. Hierbei ist  $\mu$  das Dipolmoment,  $\epsilon$  die Permittivität,  $n$  der Brechungsindex und  $\eta$  die Viskosität.

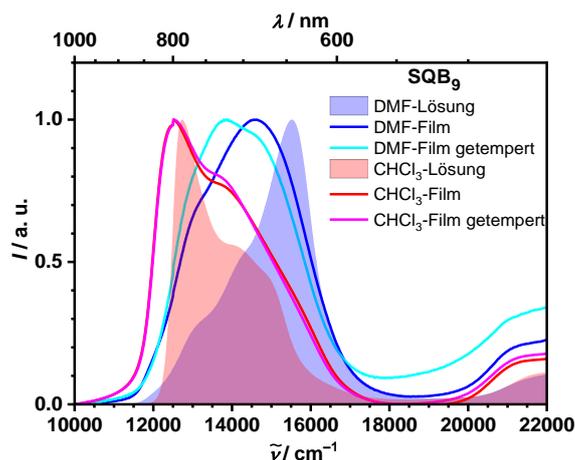
	PhNO <sub>2</sub>	PhCN	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>
<b>Schmp.</b>	5.8	-12.7	5.5	3.7
<b>Siedep.</b>	210.9	191.1	80.1	80.0
<b><math>\mu / D</math></b>	14.0	13.9	0.0	0.0
<b><math>\epsilon</math></b>	34.78	25.20	2.28	2.05
<b><math>n</math></b>	1.5562	1.5282	1.5011	1.377
<b><math>\eta / mPa s</math></b>	1.6190	1.148	0.468	1.200
<b>Normal. <math>E_T(30)</math></b>	0.324	0.333	0.111	0.108
<b>Hildebrandt</b>				
<b><math>\delta_H / Mpa^{1/2}</math></b>	22.6	22.7	18.7	8.3
<b>Hansen</b>				
<b>Parameter</b>				
<b><math>\delta_D</math></b>	20.0	17.4	18.4	16.9
<b><math>\delta_P</math></b>	8.6	9.0	0.0	0.0
<b><math>\delta_H</math></b>	4.1	3.3	0.0	0.0

Lösungsmittel, die nicht dieser Regel folgen sind THF und Hexafluorisopropanol (F<sub>6</sub>iPrOH) (J-Typ statt H-Typ) sowie Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>) (H-Typ statt J-Typ). Im Fall von THF und F<sub>6</sub>iPrOH wird  $\delta_D$  durch den niedrigen Polaritäts-Parameter  $\delta_P$  kompensiert. Zusätzlich ist die J-Bande in F<sub>6</sub>iPrOH hypsochrom um 700 cm<sup>-1</sup> relativ zu den anderen J-Banden verschoben. Womöglich spielen hier auch fluorophobe Wechselwirkungen eine Rolle. CCl<sub>4</sub> gleicht von den Polaritäts- und Wasserstoffbrücken-Parametern  $\delta_P$  und  $\delta_H$  Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>), wobei beide Parameter im Vergleich mit denen der meisten anderen Lösungsmittel niedriger sind. Gleichwohl ist der Dispersionsparameter von CCl<sub>4</sub> niedriger als von CS<sub>2</sub> ( $\delta_D = 17.8$  vs. 20.5) und kommt somit – wie auch die anderen beiden Lösungsmittel – nah an den Wendebereich. Die übrigen Werte aller getesteten Lösungsmittel finden sich im Kapitel 11.1.2 Tabelle S2.

### 3.3.3 Absorptionsspektroskopie von SQB<sub>9</sub>-Filmen

Des Weiteren wurde **SQB<sub>9</sub>** in CHCl<sub>3</sub> bzw. DMF gelöst und ein Glassubstrat mit der Probe rotationsbeschichtet (30 s, 2500 Umdrehungen/min, Abbildung 21). Die **SQB<sub>9</sub>**-Filme zeigen ein ähnliches Absorptionsverhalten wie die des polymeren SQB:<sup>[16]</sup> der aus CHCl<sub>3</sub>-Lösung präparierte Film weist ein bathochromes Absorptionsmaximum sowie Verbreiterung der Absorptionsbande gegenüber **SQB<sub>9</sub>** in CHCl<sub>3</sub>-Lösung auf. Tempern des Substrats (30 min bei 130 °C) ändert die Absorptionsbande nur unwesentlich. Der aus DMF-Lösung präparierte Film

weist hingegen nicht mehr dieselbe starke hypsochrome Absorption der DMF-Lösung auf, wobei dennoch ein Intensitätsmaximum der höherenergetischen Seite zu beobachten ist. Gleichzeitig ist die Absorptionsbande auch deutlich verbreitert und das Maximum ist nach dem Tempern weiter zu niedrigerer Energie verschoben. Die Absorptionseigenschaften der aus DMF präparierten Probe sind nicht unerwartet, da hohe Zugkräfte<sup>[294]</sup> sowie Verdampfungsgeschwindigkeiten<sup>[295]</sup> die Helixstruktur in DMF deutlich entzerren können, weswegen das Intensitätsmaximum der CHCl<sub>3</sub>-Probe auch weiter rotverschoben ist.

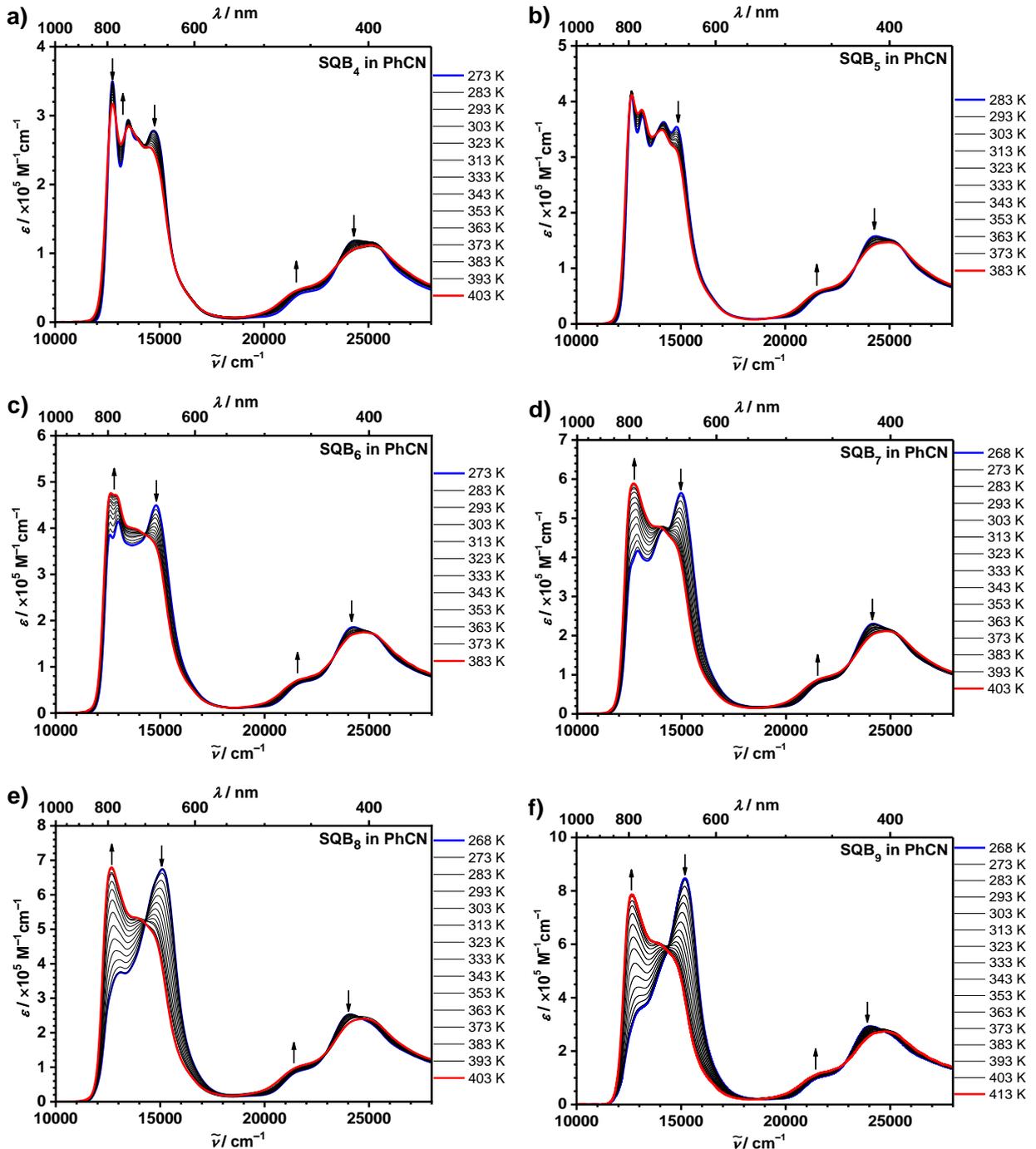


**Abbildung 21.** Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** auf rotationsbeschichteten Glassubstraten aus DMF (blau) und CHCl<sub>3</sub> (rot). Das Tempern erfolgte für 30 min bei 130 °C.

### 3.3.4 Temperaturabhängige Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren der Oligomere in PhCN zeigen eine weitere Besonderheit, sie sind temperaturabhängig: bei tiefen Temperaturen liegt ein H-Typ-Verhalten und somit eine Helix vor, bei hohen Temperaturen ein J-Typ- und somit ein Random Coil (Abbildung 22). Diese reversible Konformationsänderung stimmt mit den Beobachtungen anderer Oligomere und Polymere, beispielsweise Oligo(*m*-phenylenethinylen) von Moore et al.<sup>[296]</sup> sowie die  $\alpha$ -Helix in Polypeptiden und anderen Naturstoffen,<sup>[224]</sup> aber auch in supramolekularen Aggregaten wie beispielsweise Corannulene von Aida et al. überein.<sup>[239]</sup> Die temperaturabhängigen Absorptionsspektren von **SQB<sub>3</sub>** sind bereits literaturbekannt und zeigen keine relevante Änderung.<sup>[18]</sup> Dies ist allerdings auch nicht verwunderlich, da, wie zuvor bereits erwähnt, knapp drei Wiederholeinheiten für eine Windung nötig sind. Auch konnte Moore et al. zeigen, dass die entropischen Kosten der Helixordnung durch den Enthalpiegewinn durch intramolekulare Wechselwirkungen kompensiert werden müssen.<sup>[233]</sup> Somit wurden **SQB** und **SQB<sub>2</sub>** nicht vermessen. Wie erwartet zeigen sich im **SQB<sub>4</sub>**-Spektrum ebenfalls kaum Änderungen der Absorptionsbanden. Hier sinkt mit steigender Temperatur nur die H-Bande ab, womit ein typisches J-Typ-Verhalten wie beispielsweise in CHCl<sub>3</sub> vorliegt. Dahingegen wirkt sich der Temperatureffekt auf **SQB<sub>5</sub>** und auf **SQB<sub>6</sub>** deutlich stärker

aus. Für **SQB<sub>6</sub>** – **SQB<sub>9</sub>** steigt mit wachsender Temperatur die J-Bande deutlich an und erreicht zwischen  $n = 8 - 9$  das Maximum ihrer Änderung.

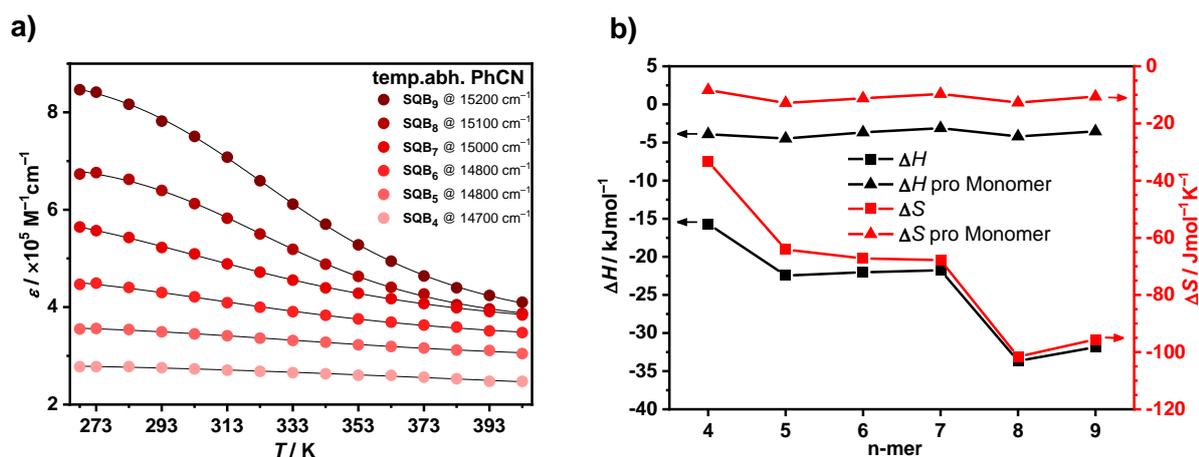


**Abbildung 22.** Temperaturabhängige Absorptionsspektren von (a) **SQB<sub>4</sub>** ( $1.58 \times 10^{-6}$  M), (b) **SQB<sub>5</sub>** ( $1.60 \times 10^{-6}$  M), (c) **SQB<sub>6</sub>** ( $1.33 \times 10^{-6}$  M), (d) **SQB<sub>7</sub>** ( $1.29 \times 10^{-6}$  M), (e) **SQB<sub>8</sub>** ( $9.71 \times 10^{-7}$  M) und (f) **SQB<sub>9</sub>** ( $1.07 \times 10^{-6}$  M). Die blaue Kurve ist jeweils die bei der niedrigsten gemessenen Temperatur und die rote Kurve jeweils die bei der höchsten.

Die Änderung des Extinktionskoeffizienten der H-Banden von **SQB<sub>n</sub>**  $n = 4 - 9$  wurde in Abbildung 23a gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen. Hieraus wird ebenfalls ersichtlich, dass mit steigender Kettenlänge der sigmoidale Charakter der Kurve, besonders ab **SQB<sub>8</sub>**, deutlicher wird.

Eine sigmoidale Kurve ist kein direkter Nachweis für einen komplett kooperativen Zwei-Zustands-Faltungsprozess, jedoch ein solider Hinweis. Dazu kommen noch die nahezu perfekten isosbestischen Punkte in den Absorptionsspektren, die weiterhin die These der Konformationsänderung zweier Grenzstrukturen untermauert. Aufgrund dessen wurde das einfache Zwei-Zustands-Modell (Gleichung 17) unter der Annahme einer kooperativen Helixbildung- und denaturierung verwendet, um die thermodynamischen Größen zu bestimmen (s. Kapitel 11.1.3, Abbildung S9). Dafür wurde die H-Bande der jeweiligen Oligomere verwendet, da die J-Bande sich bei  $n < 6$  nur unmerklich verändert. Die berechneten Enthalpie- ( $\Delta H$ ), Entropie- ( $\Delta S$ ) und freie Enthalpie-Werte ( $\Delta G$ ) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dasselbe gilt für das Polymer, s. Kapitel 11.1.3 Abbildung S10. Erstaunlicherweise reiht sich das SQB-Polymer **pSQB** zwischen **SQB<sub>7</sub>** und **SQB<sub>8</sub>** ein, anstatt die Reihe fortzuführen. Dies steht insbesondere im Kontrast zu dem Absorptionsspektrum in Aceton, welches eine geordnetere Helix andeutet.

Zur besseren Veranschaulichung sind die berechneten Daten in Abbildung 23b gegen die Kettenlänge aufgetragen (Quadrat) und gleichermaßen durch ihre jeweilige Wiederholeinheitszahl geteilt (Dreieck).



**Abbildung 23.** (a) Extinktionskoeffizient der notierten Wellenzahl der temperaturabhängigen Absorptionsspektren (Kreis) und Fits des Isomerisierungsmodells (schwarze Linie). (b) Enthalpie- und Entropiewerte der Helixbildung aus Tabelle 2 aufgetragen gegen die Anzahl der Monomere (Quadrat) und normiert auf die jeweilige Kettenlänge (Dreieck). Die Linie dient der optischen Führung.

Aus den ermittelten Werten wird ersichtlich, dass die Enthalpie und Entropie der Helixbildung gleichermaßen abnehmen. Die Enthalpien bewegen sich in einem Rahmen von  $-15.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**SQB<sub>4</sub>**) bis  $-33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**SQB<sub>8</sub>**) und die jeweiligen Entropien von  $-33.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bis  $-101.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , womit die Gesamtbilanz exergon ist. Um eine möglichst vollständige Helixbildung zu erreichen, muss die aufgrund der Ordnung der Helix negative Entropie durch einen negativen Enthalpiegewinn überkompensiert werden. Gleichzeitig wird aus Abbildung 23 ersichtlich, dass beide Größen stufenweise abnehmen, was aufgrund einer Stabilisierung der

Helix durch jeweils eine zusätzliche Windung von  $n = 4$  zu  $5$  (zwei Windungen) sowie von  $n = 7$  zu  $8$  (drei Windungen) interpretiert werden kann. Werden die thermodynamischen Größen nun durch ihre jeweilige Wiederholungszahl geteilt und so auf das Monomer normiert, ergibt sich sowohl für die Enthalpien als auch Entropien eine lineare Korrelation innerhalb der Serie. Gemittelt ergibt sich pro Monomer  $\Delta H = -3.83 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S = -10.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , und somit für  $\Delta G = -3.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die freien Enthalpien sind auffällig klein, auch ein Grund für die Temperaturabhängigkeit in PhCN, und nur schlecht vereinbar mit den üblichen, gut wechselwirkenden Bindungsstärken von beispielsweise  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung ( $0 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[297]</sup> Wasserstoffbrückenbindungen ( $4 - 160 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[298]</sup> oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ( $5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[68]</sup> um die Triebkraft der Helixbildung nachvollziehen zu können.

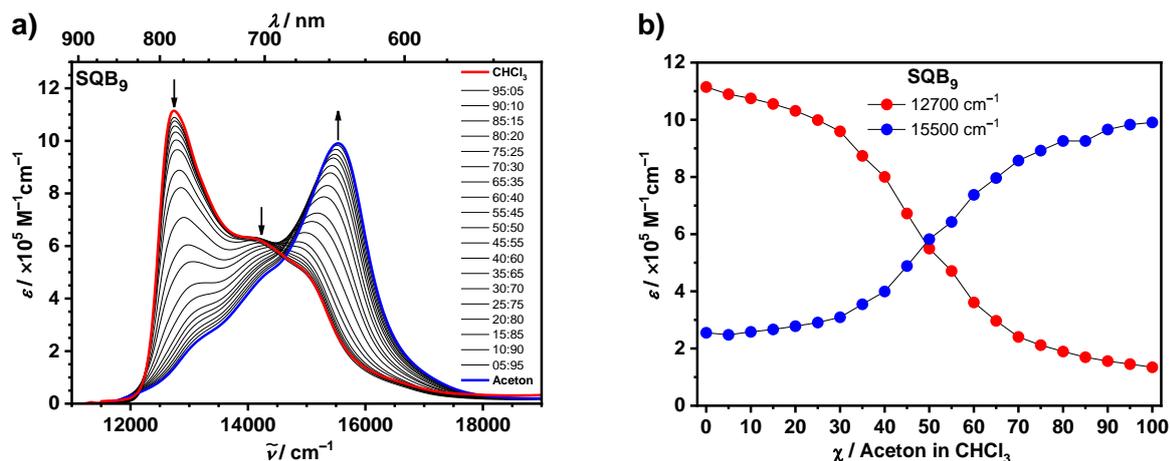
**Tabelle 2.** Berechnete Enthalpie- und Entropiewerte der Konformationsänderung von **SQB<sub>n</sub>**  $n = 4 - 9$  und **pSQB** in PhCN.

	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\Delta G_{293} / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>SQB<sub>4</sub></b>	-15.7	-33.3	-5.94
<b>SQB<sub>5</sub></b>	-22.5	-64.1	-3.72
<b>SQB<sub>6</sub></b>	-22.0	-67.2	-2.31
<b>SQB<sub>7</sub></b>	-21.8	-67.8	-1.93
<b>SQB<sub>8</sub></b>	-33.7	-101.6	-3.93
<b>SQB<sub>9</sub></b>	-31.9	-95.6	-3.89
<b>pSQB</b>	-24.1	-66.8	-4.53

Unter der Annahme, dass die Absorptionsspektren der Oligomere mit einer hohen Oszillatorstärke sowohl in der J- als auch der H-Bande, ähnlich zu den Spektren in PhCN, durch Temperaturänderungen beeinflusst werden können, wurden weitere Lösungsmittel getestet. Die Lösungsmittel, welche den Vorgaben entsprachen, sind CS<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub> (s. Kapitel 11.1.1, Abbildung S7b und f). Wenngleich die Annahme für CS<sub>2</sub> bewiesen werden konnte, so wurde sie für CCl<sub>4</sub> widerlegt (s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S8). Des Weiteren wurden temperaturabhängige Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in CHCl<sub>3</sub>, Aceton, THF und Toluol gemessen, also Lösungsmittel mit jeweils ausgeprägten Hauptabsorptionsbanden, die jedoch ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Dies bedeutet, dass die freie Enthalpie und damit das Gleichgewicht der Helixbildung in den jeweiligen Lösungsmitteln deutlich größer bzw. kleiner ist als die in PhCN und sich nicht durch eine einfache Temperaturänderung stark verändert. In DMF dagegen – hier beträgt  $\delta_D = 17.4$  – wurde eine Temperaturabhängigkeit festgestellt, allerdings zersetzte sich die Verbindung bei höheren Temperaturen, was womöglich der Nucleophilie des Amins geschuldet ist. So zersetzt auch Dipropylamin nach wenigen Minuten die Oligomere bereits bei RT, dasselbe gilt für 1-Phenylethylamin.

### 3.3.5 Absorptionsspektroskopie in CHCl<sub>3</sub>/Aceton-Mischungen

Zur Bestimmung der freien Enthalpie für die Faltung von **SQB<sub>9</sub>** in den beiden Lösungsmitteln CHCl<sub>3</sub> und Aceton wurden Absorptionsspektren in Lösungsmittelmischungen bestimmt, die von 100 % CHCl<sub>3</sub> über 5 % vol-Schritten zu 100 % Aceton führten (Abbildung 24a). Mit Hilfe des Zusammenhangs  $f_H + f_C = 1$  sowie der Gleichungen 13 und 14 wurde die Gleichgewichtskonstante  $K$  und somit die freie Enthalpie  $\Delta G$  über  $\Delta G = -RT \ln K$  berechnet (s. Kapitel 11.1.3 Abbildung S11).<sup>[220, 233, 259]</sup>



**Abbildung 24.** (a) Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in einer CHCl<sub>3</sub>/Aceton-Mischung bei 293 K. Die jeweiligen Spektren wurden bei RT von einer Konzentration von ca.  $7 \times 10^{-7}$  M gemessen. (b) Sigmoidaler Verlauf der Extinktionskoeffizienten der jeweiligen J- (rot) bzw. H-Bande (blau). Am Kreuzpunkt der beiden Kurven sind die beiden Banden äquivalent in der Intensität.

Wird nun  $\Delta G$  für jedes Lösungsmittelgemisch linear extrapoliert, lässt sich der Wert für **SQB<sub>9</sub>** im jeweils reinen Lösungsmittel bestimmen. Für 100 % CHCl<sub>3</sub> ist  $\Delta G_{293} = +13.8$  kJ mol<sup>-1</sup> und für 100 % Aceton  $-12.4$  kJ mol<sup>-1</sup>. Somit ist die Helix von **SQB<sub>9</sub>** in Aceton deutlich stabiler als in PhCN ( $-3.89$  kJ mol<sup>-1</sup>) und es wird ersichtlich, warum die Konformationen (offenkettig und Helix) in CHCl<sub>3</sub> und Aceton temperaturunabhängig sind.

### 3.3.6 Absorptionsspektroskopie mit Zugabe von Additiven und in chiralen Lösungsmitteln

Um den Faltungsprozess weitergehend zu untersuchen, wurden Additive zu Lösungen von **SQB<sub>9</sub>** zugegeben.<sup>[299-301]</sup> Da der partiell negativ geladene Carbonylsauerstoff des SQB in die Helixwindung zeigt, wurden Verbindungen zugesetzt, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können wie  $\beta$ -D-Octylglycosid und das langkettige Polyamin Spermin. Hierzu wurde erst **SQB<sub>9</sub>** im jeweiligen Lösungsmittel vermessen und anschließend das jeweilige Additiv zugegeben (s. Kapitel 11.1.4, Abbildung S12 und Abbildung S13).<sup>[302]</sup> Als Lösungsmittel wurden vorwiegend J-Typ dirigierende (CHCl<sub>3</sub>, DCM, Toluol), aber auch H-Typ dirigierende (PhCN)

verwendet, jedoch konnten keinerlei Änderungen durch die Additive in den verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet werden.

Weiterhin wurde **SQB<sub>9</sub>** in zwei chiralen Lösungsmitteln – *S*-1-Phenylethylamin (J-Typ dirigierend) und *S*-2-Methyl-1-Butanol (H-Typ dirigierend) – gelöst, um eine Vorzugsorientierung der Seitenketten des Oligomers oder der Helix zu induzieren. Besonders bei letzterer könnte so eine Vorzugsdrehrichtung erzeugt werden – *M* oder *P* – die mittels Circular Dichroismus (CD)-Spektroskopie untersucht wurde (s. Kapitel 11.1.4 Abbildung S14).<sup>[254]</sup> Wenn auch in beiden Lösungsmitteln die jeweiligen Konformationen gebildet wurden, so konnte jedoch kein CD-Signal gemessen werden, was darauf schließen lässt, dass die Lösungsmittel-Oligomer-Wechselwirkungen zu schwach sind, um eine Vorzugsorientierung zu generieren.

### 3.4 Untersuchung der Helixstruktur: NMR-Studien, SANS und quantenchemische Rechnungen

Nachdem der Lösungsmiteleinfluss auf die Helixfaltung untersucht wurde, ergibt sich die Frage nach der genauen Struktur der Helix. Das heißt, wie groß der Diederwinkel und der damit einhergehende Abstand zwischen zwei Windungen ist und welche Wechselwirkungen für den Enthalpiegewinn verantwortlich sind. Mit ZINDO berechnete Absorptionsspektren auf AM1-optimierten Strukturen von **SQB<sub>8</sub>** deuten darauf hin, dass der Diederwinkel zwischen den Squarainen einen erheblichen Einfluss auf die Absorptionsspektren der Exzitonenzustände hat (s. Kapitel 11.1.5, Abbildung S15). Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Absorptionsspektren ergibt sich für Diederwinkel zwischen 20° und 50°. Die volloptimierte Struktur besitzt einen Diederwinkel von 43°. Weiterhin zeigt sich, dass bei Senkung des Diederwinkels von 43° auf 20° bzw. 10° die Enthalpie um 6.4 bzw. 13.4 kJ mol<sup>-1</sup> ansteigt. Dabei wird der Windungsabstand aber immer noch auf 12.6 bzw. 8.9 nm bestimmt, was für Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ -Stapelung viel zu groß ist. Auf der anderen Seite verhindern die Methylgruppen an der 3-Position des Indolenin eine intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der Monomereinheiten.

#### 3.4.1 NMR-Studien

Reguläre 1D und 2D NMR-Methoden reichten zwar für die Charakterisierung der SQB-Oligomere, jedoch nicht um eine Aussage über die jeweilige Konformation zu treffen. Dies hat mehrere Gründe: zum einen sind die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>4</sup> gemessenen Spektren komplex und bereits bei  $n > 2$  überdecken sich viele verschiedene Signale gegenseitig. Zum anderen sind die in Aceton-*d*<sub>6</sub> gemessenen Spektren bereits ab  $n > 4$  stark verbreitert und diffus (s. Kapitel 11.1.5 Abbildung

---

<sup>4</sup> Die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessenen NMR-Spektren sind besser aufgelöst und einfacher auszuwerten als die in CDCl<sub>3</sub> gemessenen. Die Absorptionsspektren in beide Lösungsmitteln sind nahezu identisch, sodass ein Vergleich problemlos erfolgen kann.

S16). Die Ursache hierfür ist vermutlich eine inhomogene chemische Umgebung – trotz einer hypothetischen geordneten Helixkonformation – wodurch chemisch ähnliche Protonen eine deutlich andere Verschiebung erfahren. Dazu kommt die eingeschränkte Rotation der einzelnen Monomere, wodurch es zu keiner Mittelung der Signale kommen kann.<sup>[303]</sup> Bereits für **SQB<sub>2</sub>** kann nicht eindeutig bewiesen werden, ob die Wiederholeinheiten *anti* oder *gauche* zueinanderstehen (s. Kapitel 11.1.5 Abbildung S18 – Abbildung S20). Hinzu kommt, dass NOESY-Spektren in Aceton-*d*<sub>6</sub> ab  $n > 4$  ebenfalls zu komplex sind und eine korrekte Zuordnung der Korrelationen nicht möglich ist. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen bei Oligopyridindicarboxamiden von Lehn et al., die zusätzlich zu den verbreiterten und diffusen Signalen eine Hochfeldverschiebung messen.<sup>[254]</sup> Diese Art der Hochfeldverschiebung ist ein Indiz für die Helixbildung aufgrund von intramolekularen Wechselwirkungen. Eine derartige Verschiebung wird auch in den NMR-Spektren der SQB-Oligomere beobachtet (s. Kapitel 11.1.5, Abbildung S17), jedoch passen die intramolekularen Wechselwirkungen nicht ins Gesamtbild und die Verbreiterung ist womöglich als Resultat einer allgemeinen Vergrößerung des Systems zu werten.<sup>[304]</sup>

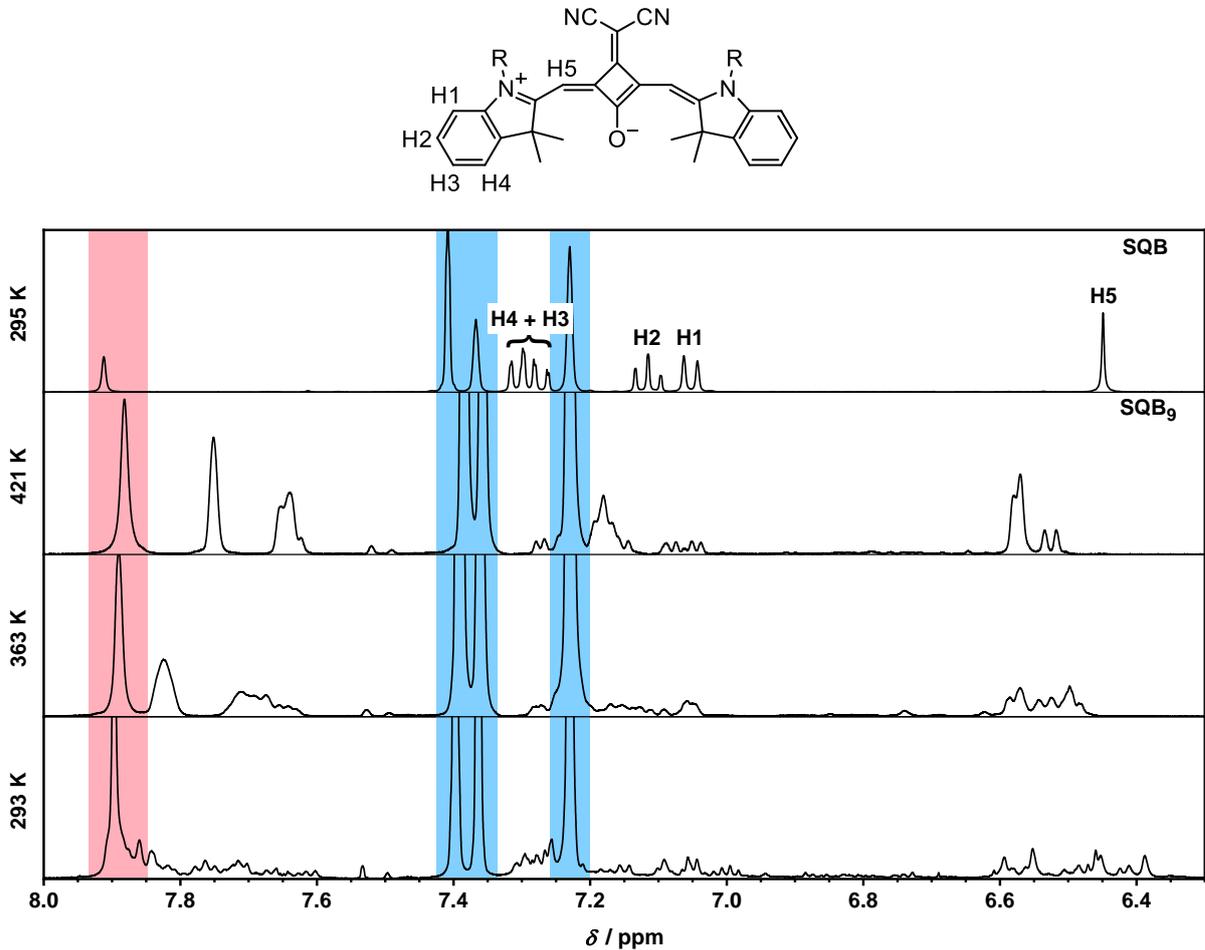
Da die Oligomere in PhCN temperaturabhängiges Verhalten zeigen, wurde dies ebenso für PhCN-*d*<sub>5</sub> überprüft (Kapitel 11.1.5, Abbildung S21 und Abbildung 25). Dafür wurde derselbe Temperaturbereich – 268 K bis 423 K – gewählt, worin der Helix-Coil-Übergang beobachtet werden kann. Wie auch die temperaturabhängigen Absorptionsspektren spiegeln die variable Temperatur (VT-) NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen die Spektren in Aceton-*d*<sub>6</sub> wider, und bei hohen Temperaturen die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Jedoch können mit steigender Temperatur keine verschwindenden Signale der Helix bzw. erscheinende Signale des Random Coils beobachtet werden, was vermutlich an der dynamischen Linienverbreiterung der NMR-Spektren liegt.

Somit sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in PhCN-*d*<sub>5</sub> ein probates Mittel, um den Faltungsverlauf zu beobachten, aber nur unzulänglich für eine strukturelle Aufklärung. Daher wurden zusätzliche DOSY (*diffusion ordered spectroscopy*) NMR-Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Aceton-*d*<sub>6</sub> und PhCN-*d*<sub>5</sub> durchgeführt (s. Kapitel 11.1.5 Abbildung S22 – Abbildung S30). Anhand der erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $D$  kann dann mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung 19) der hydrodynamische Radius  $R_0$  der Oligomere berechnet werden.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad 19$$

Hier ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die Viskosität des jeweiligen Lösungsmittels ( $\eta_{\text{DCM}} = 4.40 \times 10^{-4} \text{ Ns m}^{-2}$ ,  $\eta_{\text{Aceton}} = 3.20 \times 10^{-4} \text{ Ns m}^{-2}$  und  $\eta_{\text{PhCN}} = 1.15 \times 10^{-3} \text{ Ns m}^{-2}$ ). Die ermittelten Radien in PhCN-*d*<sub>5</sub> sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da keine Daten für die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen vorlagen. Zwar gibt es eine Vielzahl verschiedener Gleichungen für unterschiedliche Geometrien, die auch im

Fall der SQB-Oligomere abhängig vom Lösungsmittel passender wären, jedoch reicht die einfache Stokes-Einstein-Gleichung für kugelförmige Objekte aus, um eine relative Vergleichbarkeit innerhalb der Lösungsmittelsreihe und eine vage außerhalb zu erhalten.<sup>[252, 305]</sup> Die berechneten Radien sind in Abbildung 26 gegen die Wiederholungszahl aufgetragen.

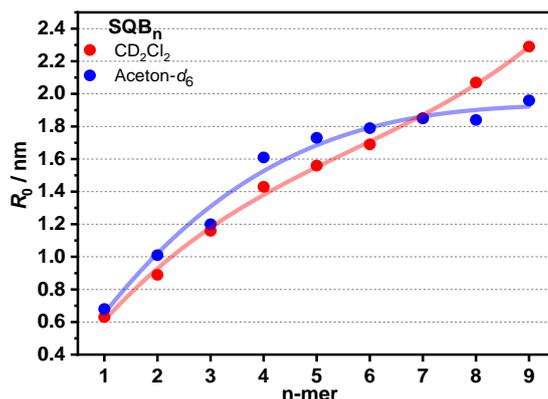


**Abbildung 25.** (a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **SQB** in PhCN-*d*<sub>5</sub> bei 295 K und (b) <sup>1</sup>H-VT-NMR-Spektren von **SQB**<sub>9</sub> in PhCN-*d*<sub>5</sub> mit einer Konzentration von  $6.58 \times 10^{-4}$  M bei ausgewählten Temperaturen. Die Signale von PhCN sind in blau markiert, in rot eine unbekannte Verunreinigung des Lösungsmittels.

Der Radius des Random Coil in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wächst im Durchschnitt nahezu linear mit jedem weiteren Monomer. In Aceton-*d*<sub>6</sub> ist bis zu  $n = 4$  ein ähnlicher Trend mit ebenfalls ähnlichen Radien beobachtbar. Ab  $n > 4$  wird die Kurve flacher, da zum einen der Radius hypothetisch bei **SQB**<sub>4</sub> durch die initiiierende Helixfaltung stagniert und zum anderen die weitere Addition von Monomer nur noch eindimensional entlang der Helixachse verläuft.

Die Radien der Strukturen in beiden Lösungsmitteln dürften in etwa bis **SQB**<sub>4</sub> gleich groß sein und fallen hier vermutlich aufgrund der zu einfachen Näherung mit der Stokes-Einstein-Gleichung unterschiedlich aus. Jedoch stimmt der qualitative Trend beider Messreihen gut mit der Erwartung überein. Ebenso, dass der Radius des Random Coil aufgrund größerer Diederwinkel mit zunehmender Kettenlänge weiter zunimmt. Die Radien von **SQB**<sub>9</sub> in PhCN-*d*<sub>5</sub> wurden für zwei

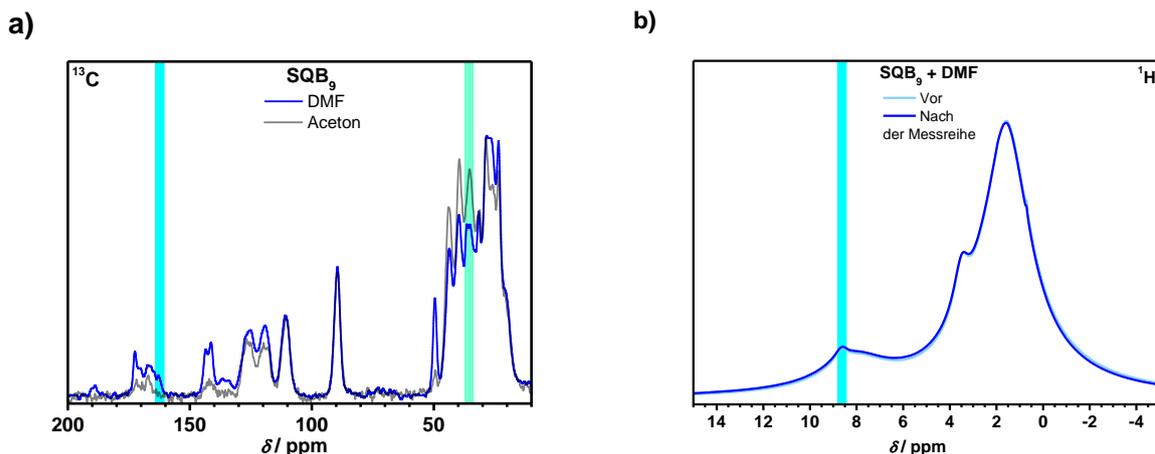
Temperaturen ermittelt – 273 K für die Helix und 403 K für den Random Coil – und ergaben hier Werte von  $r(273\text{ K}) = 0.62\text{ nm}$  und  $r(403\text{ K}) = 0.75\text{ nm}$ . Diese Werte weichen aufgrund der für die Temperaturbereiche fehlenden Viskositätsparameter, welche lediglich für den Bereich von 288 – 313 K gefunden werden konnten, deutlich von den in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bzw. Aceton- $d_6$  gemessenen Werten ab.<sup>[306]</sup> Durch Normierung der Hochtemperaturmessung auf den in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  erhaltenen Radius (2.30 nm) wird für die Tieftemperaturmessung ein Radius von 1.90 nm erhalten, welcher in guter Übereinstimmung mit dem Radius von **SQB<sub>9</sub>** in Aceton ist (1.94 nm).



**Abbildung 26.** Hydrodynamische Radien von **SQB<sub>n</sub>** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (rot) und Aceton- $d_6$  (blau). Die Linien dienen nur der optischen Führung.

Die unterschiedlichen hydrodynamischen Radien der längeren Oligomere zeigen, dass in den beiden Lösungsmitteln,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Aceton bzw. in PhCN bei 403 K und 273 K unterschiedliche Superstrukturen vorliegen. Diese werden nun auf molekularer Ebene eingehender beleuchtet.

Bei den SQB-Oligomeren konnte mittels NMR-Experimenten in Lösung keine Aussage über eine mögliche Interaktion der Lösungsmittelmoleküle mit der Helix getroffen werden, weswegen in Kooperation mit Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler (Organische Chemie, Universität Würzburg) verschiedene Festkörper-NMR-Experimente unter direkter Anregung und Kreuzpolarisation (*cross-polarisation*, CP) durchgeführt wurden. Hierfür wurde eine konzentrierte Lösung von **SQB<sub>9</sub>** in Aceton bzw. DMF auf ein Glassubstrat getropft und unter langsamen Verdampfen des Lösungsmittels ein amorphes Pulver hergestellt. DMF wurde zusätzlich ausgewählt, da hierin ebenfalls eine Helixstruktur vorliegt und das Lösungsmittel selbst einen im Vergleich zu Aceton höheren Siedepunkt hat. So konnte gewährleistet werden, dass interkaliertes Lösungsmittel über einen längeren Zeitraum im Pulver erhalten bleibt. Der Feststoff wurde anschließend in einem dicht verschlossenen Gefäß bis zur Messung aufbewahrt. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 283 K (Aceton) bzw. 273 K (DMF) bei 10, 15, oder 16 kHz im magischen Winkel rotiert (*magic angle spinning*, MAS). Die Spektren zeigen stark überlappende Signale, die durch eine höhere Spinfrequenz unter Umständen besser aufgelöst werden können, jedoch auch durch die begleitende höhere Zentrifugalkraft zu möglichen Konformationsänderungen führen können (Abbildung 27).

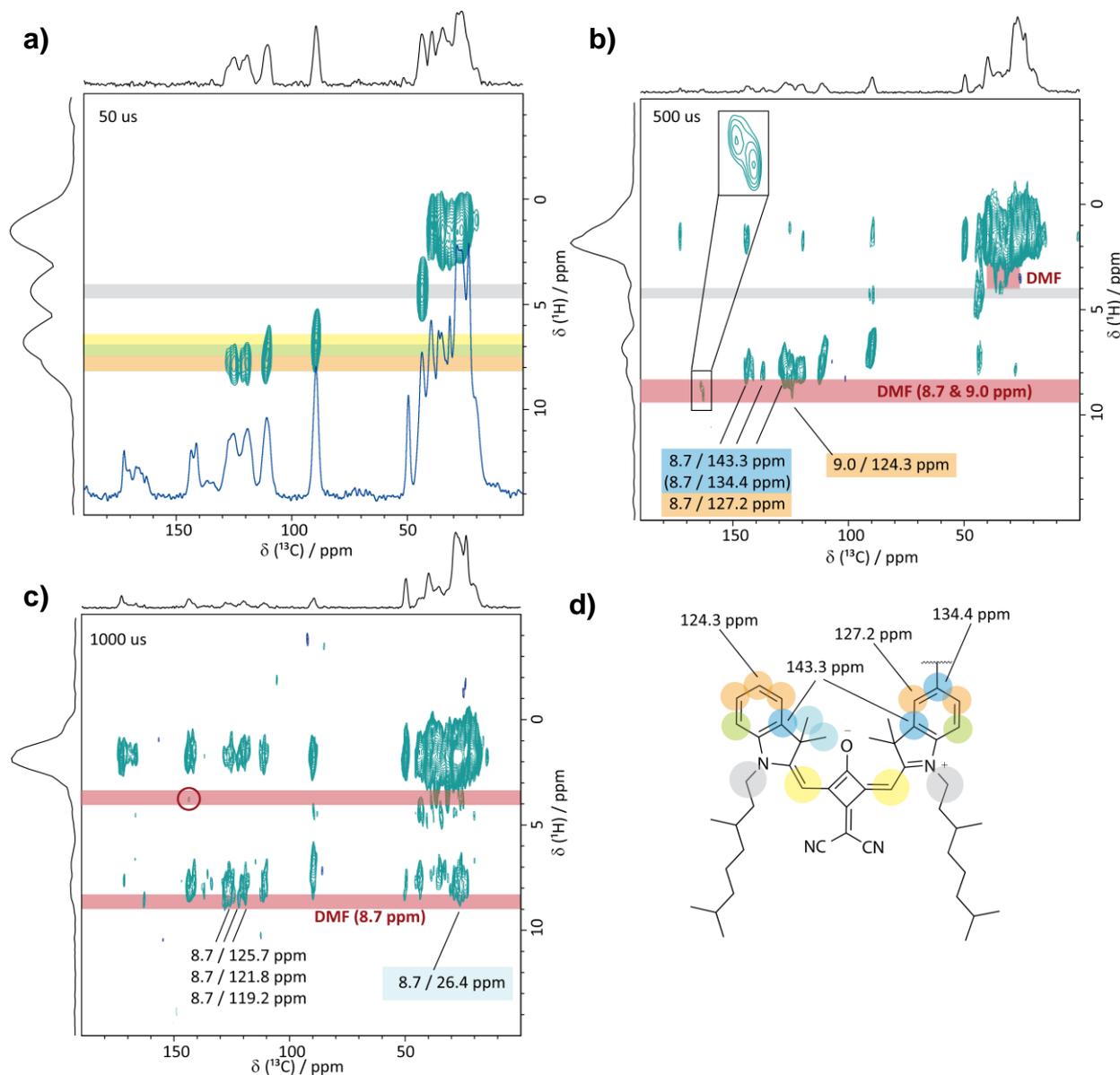


**Abbildung 27.** (a) Vergleich der Festkörper- $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR-Spektren. Sichtbar bei DMF sind die neu hinzugekommenen Signale bei etwa 162.9 (H(CO)-, cyan) und 36.5 ppm ( $-\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ , grün). (b) Vergleich der Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vor und nach der Messreihe, in cyan markiert das Aldehydproton von DMF.

Problematisch an der aus Aceton-Lösung präparierten Probe ist die eindeutige Identifizierung von etwaig vorhandenem Aceton durch Carbonyl- (206.3 ppm) und Methylkohlenstoffsignale (29.8 ppm), da diese von anderen Signalen überlagert werden. Bei der aus DMF-Lösung präparierten Probe ist der Aldehydkohlenstoff (162 ppm) jedoch isoliert genug, um Vergleiche zu erlauben (s. Abbildung 27a, cyan und grüne Balken). Des Weiteren zeigten sich die  $^1\text{H}$ -Spektren vor und nach der Messreihe unverändert, was für die Homogenität der Probe spricht (Abbildung 27b).

Anhand von  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -abstandsabhängiger Korrelation (heteronukleare Korrelationsspektroskopie, HETCOR) mit vier unterschiedlichen Kontaktzeiten (50, 500, 1000 und 2500  $\mu\text{s}$ ) lässt sich die nähere Umgebung von DMF untersuchen (Abbildung 28).<sup>[307]</sup> Die Kontaktzeiten können als wachsender Radius angesehen werden, in der die jeweilige C-H-Umgebung näher untersucht wird. Mit der kürzesten Kontaktzeit (50  $\mu\text{s}$ , Abbildung 28a) können direkt angebundene CH-Gruppen identifiziert werden. Anhand dessen lassen sich drei verschiedene  $^1\text{H}$ -Bereiche differenzieren (gelb, grün und orange), die auch in der Formel (Abbildung 28d) gekennzeichnet sind. Hier liegt noch keine Wechselwirkung zwischen DMF und der Helix vor. In Abbildung 28b liegt die Kontaktzeit bei 500  $\mu\text{s}$  und die Situation hat sich stark verändert: Vier  $^{13}\text{C}$ - und zwei  $^1\text{H}$ -Signale, in rot markiert, können DMF zugewiesen werden. Da keines der Protonen von **SQB<sub>9</sub>** eine so hohe Verschiebung erfährt, befinden sich alle Signale, die in den rot markierten Bereich einrücken, in näherer Umgebung des DMFs. Das Aldehydsignal korreliert hier mit den quartären (blau, 143.3 und 134.4 ppm) und tertiären Kohlenstoffen (orange, 127.2 und 124.3 ppm) des Indolenins. Gleichzeitig können zwei Protonensignale bei 8.7 und 9.0 ppm beobachtet werden, die möglicherweise das Resultat zweier unterschiedlicher Umgebungen von DMF sind (Abbildung

28b Inset). Dies könnte ein DMF-Molekül innerhalb der Helixwindung sowie eines ober- bzw. unterhalb der terminalen Windungen sein.

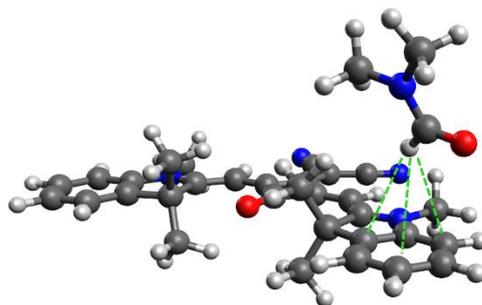


**Abbildung 28.** HETCOR-NMR-Experimente mit unterschiedlichen Kontaktzeiten. (a) Test auf direkte C-H-Kontakte bei 50  $\mu\text{s}$ . (b) Erweiterter Radius bei 500  $\mu\text{s}$  Kontaktzeit, hier sind bereits Kontakte (einrückend in den roten Bereich) erkennbar. (c) Mit 1000  $\mu\text{s}$  der größte dargestellte Radius dieser Messreihe. Weitere Kontakte, auch vermehrt im aliphatischen Bereich sind sichtbar. (d) Chemische Formel einer Wiederholeinheit mit zu den anderen Abbildungen korrelierenden Farbschemata.

Bei einer Kontaktzeit von 1000  $\mu\text{s}$  (Abbildung 28c) kann nur noch das Signal bei 8.7 ppm beobachtet werden, dafür rücken weitere  $^{13}\text{C}$ -Signale der Helix ein (125.7, 121.8, 119.2 und 26.4) sowie weitere, schwächere Kontakte (111.0, 112.4, 50.5, 43.5, 37.1 und 26.4 ppm). Dies entspricht nahezu allen in der Formel gekennzeichneten Kohlenstoffatomen. Des Weiteren kann ein potenzieller Kontakt zwischen der DMF-Methylgruppe und mit dem Indolenin- $^{13}\text{C}$ -Signal bei 143.3 ppm beobachtet werden (rot eingekreist). Bei Kontaktzeiten >2500  $\mu\text{s}$  können weitere

Aldehydkontakte im aliphatischen Bereich beobachtet werden, jedoch verschwinden gleichzeitig, aufgrund von Relaxationseffekten, bereits andere Signale.

Aus den zuvor genannten Beobachtungen kann geschlossen werden, dass DMF im Festkörper eingeschlossen ist und anhand der Kontaktzeiten die ungefähre Position, d.h. die räumliche Nähe des DMF-Carbonylprotons und der markierten Indolenin-Kohlenstoffatome, mittels HETCOR-NMR-Experimente bestimmt werden kann. Da zwei Signalsätze für DMF bei 500  $\mu$ s vorliegen kann aus den Messergebnissen weiterhin abgeleitet werden, dass der Windungsabstand groß genug ist wodurch Lösungsmittelmoleküle interkalieren können. Somit kann die ungefähre Position sowie Orientierung von DMF bestimmt werden (Abbildung 29).



**Abbildung 29.** Mögliche Orientierung von DMF über dem Indolenin des SQB.<sup>[308]</sup>

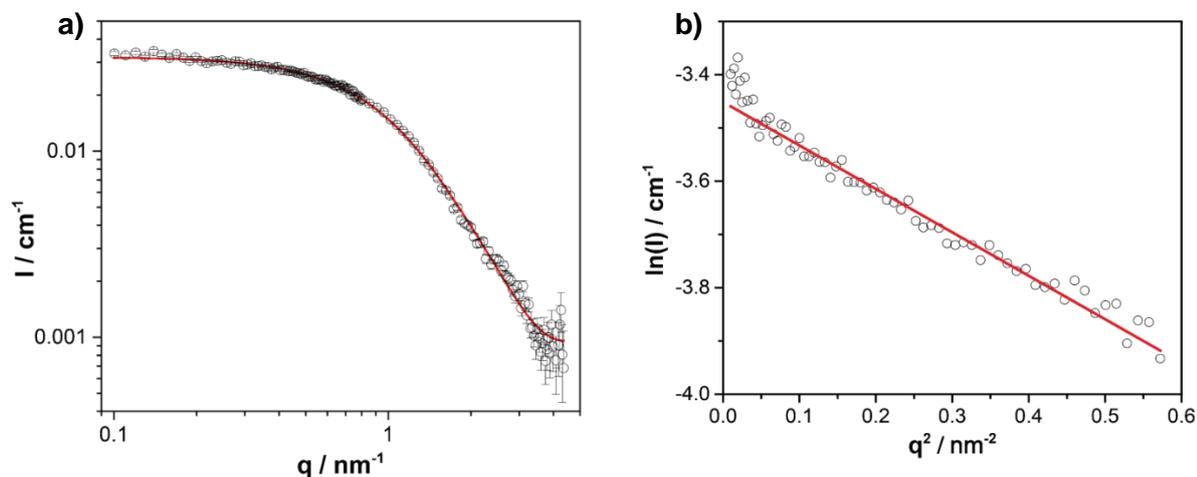
### 3.4.2 Small-Angle Neutron Scattering (Kleinwinkelneutronenstreuung, SANS)

Um die geometrische Ausdehnung der Oligomerhelixstruktur genauer zu bestimmen, wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Franziska Gröhn und Mohit Agarwal (Molekulare Nanostrukturen, Universität Erlangen-Nürnberg) **SQB<sub>8</sub>** in Aceton-*d*<sub>6</sub> mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (*small-angle neutron scattering*, SANS) am Synchrotron in Grenoble vermessen. Ein zur Helix passendes monodisperses flexibles Zylinder-Modell wurde zum Fitten der Streuungsdaten in Aceton-*d*<sub>6</sub> verwendet (Abbildung 30a).

Der Querschnittsradius beträgt hier  $R_c = (0.9 \pm 0.1)$  nm, die Konturlänge  $L = (8.5 \pm 0.5)$  nm und die Kuhn-Länge  $l_k = (2.1 \pm 0.1)$  nm. Die Konturlänge ist die tatsächliche gemessene Länge des offenkettigen gestreckten Oligomers (Diederwinkel entspricht 180°), die Kuhn-Länge ist die Länge eines Kuhn-Segments, das Oligo- bzw. Polymere in steife Segmente ordnet, die miteinander gekuppelt und frei drehbar sind.<sup>[285]</sup> Durch ein modellunabhängiges Guinier-Diagramm für kleine Streuvektorbereiche  $q$  wird ein Streumassenradius  $R_G = (1.56 \pm 0.02)$  nm erhalten.

Mittels einem einfacheren Zylinder-Modell-Fit mit der Software Sasview 4.2.2 wird ebenfalls ein Radius von  $r = 1.07$  nm und eine Zylinderlänge von  $L_z = 4.96$  nm erhalten.<sup>[309]</sup> Der Streumassenradius des flexiblen Zylinder-Modells, die erhaltene Dimension des einfachen Zylinder-Modells, welche übersetzt in eine kugelförmige Sphäre einem Radius von etwa

$r = 1.45$  nm entspricht, sowie der hydrodynamische Radius der DOSY-Messungen in Aceton ( $R_0 = 1.84$  nm) stimmen gut überein.



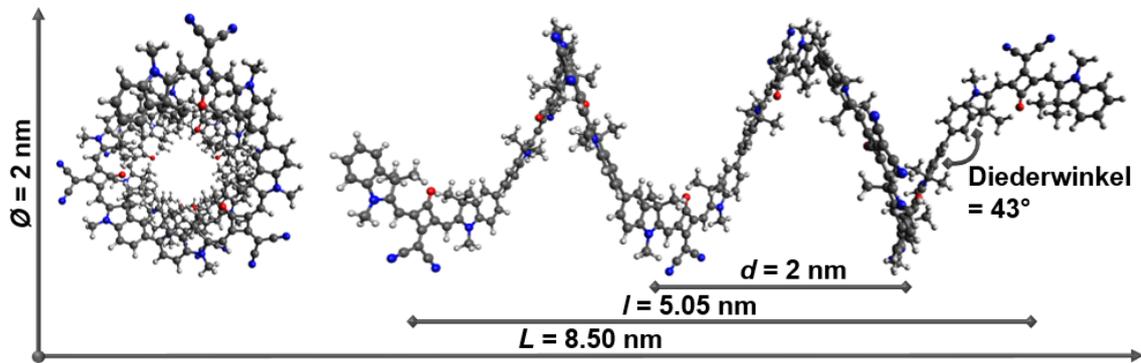
**Abbildung 30.** SANS von **SQB<sub>8</sub>** in Aceton-*d*<sub>6</sub>. (a) Die rote Kurve (flexibler Zylinder-Modell-Fit,  $\chi^2 = 2.305$ ) entspricht den Datenpunkten (schwarze Kreise). Querschnittsradius:  $R_c = (0.9 \pm 0.1)$  nm, Konturlänge  $L = (8.5 \pm 0.5)$  nm und Kuhn-Länge  $l_k = (2.1 \pm 0.1)$  nm. (b) Guinier-Diagramm, die Fehlerbalken liegen innerhalb der Symbolgröße. Der negative Anstieg der Geraden des niedrigen Streuvektorbereichs  $q = 0.75$  nm<sup>-1</sup> ergibt den Streumassenradius  $R_G = (1.56 \pm 0.02)$  nm.

Der durch die SANS-Messung bestätigte monodisperse flexible Zylinder untermauert wiederum die Hypothese, dass in den Absorptionsspektren, in denen die Oligomere H-Typ-Verhalten aufweisen, aufgrund der frei drehbaren Biarylachsen und der damit einhergehenden strukturellen Unordnung, zuzüglich zur höherenergetischen Hauptbande, mehrere niederenergetische Zustände erlaubt sind. Das kann vermutlich auch auf das Verhalten in J-Typ induzierenden Lösungsmitteln in Bezug auf die relativ zur niederenergetischen Hauptbande höherenergetischen Zustände abgeleitet werden.

### 3.4.3 Quantenchemische Berechnungen der Helixstruktur

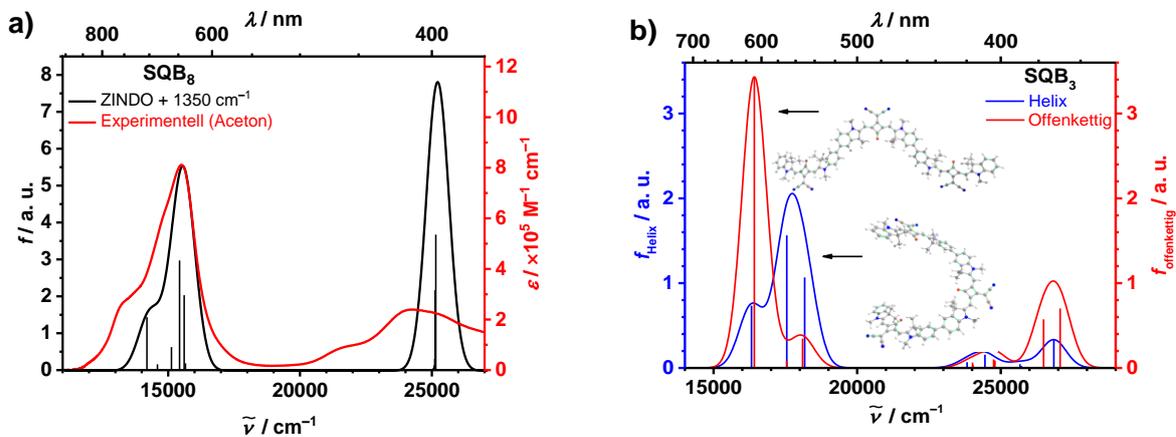
Um einen genaueren Einblick in die Helixstruktur zu bekommen wurde, zunächst die Helixkonformation von **SQB<sub>8</sub>** mittels dem semiempirischen AM1-Hamilton ohne Seitenketten optimiert (Abbildung 31). Dies ergab 2.7 Squarain-Einheiten für eine Windung, die sich über einen Radius von ca. 1 nm aufspannt.<sup>[16]</sup> Dies zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung mit den SANS-Daten. Des Weiteren ergab die optimierte Struktur von **SQB<sub>8</sub>** eine Distanz zwischen den terminalen Squarainen von ca. 5 nm sowie Diederwinkel von 43°. Letzteres ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem von Geiger et al. berechneten 44.4° Diederwinkel von SQA-Polymeren mit Phenylen/Fluoren-Linkern und mit dem ca. 45° Diederwinkel von Biphenyl.<sup>[15, 310]</sup> Der Vergleich der experimentellen mit den mittels ZINDO berechneten Absorptionsspektren (s. Abbildung 17b und Kapitel 11.1.5 Abbildung S15) bestätigt die sehr gute Übereinstimmung des

ermittelten Diederwinkels. Die Ganghöhe der Helix beträgt etwa 2 nm, was ebenfalls gut mit der Kuhn-Länge aus den SANS-Daten übereinstimmt.<sup>[311]</sup>



**Abbildung 31.** AM1-optimierte Struktur der **SQB<sub>8</sub>**-Helix, die Seitenketten wurden für eine einfachere Übersicht durch Methylgruppen ersetzt. Links: Aufsicht, berechneter Durchmesser von ca. 2 nm. Rechts: Seitenansicht, berechneter Windungsabstand von 2 nm, bei einer Gesamtlänge von ca. 5 nm und einer Konturlänge von ca. 8.5 nm. Die Diederwinkel der Biarylachsen betragen 43°.<sup>[308]</sup>

Auf Basis einer AM1-optimierten Geometrie von **SQB<sub>8</sub>** mit einem Diederwinkel von 43° ergaben ZINDO-Berechnungen ein Absorptionsspektrum, das trotz fehlender vibronischer Progression große Ähnlichkeit zu dem experimentellen Spektrum aufweist, was die Korrektheit der Helixkonformation unterstreicht (Abbildung 32).



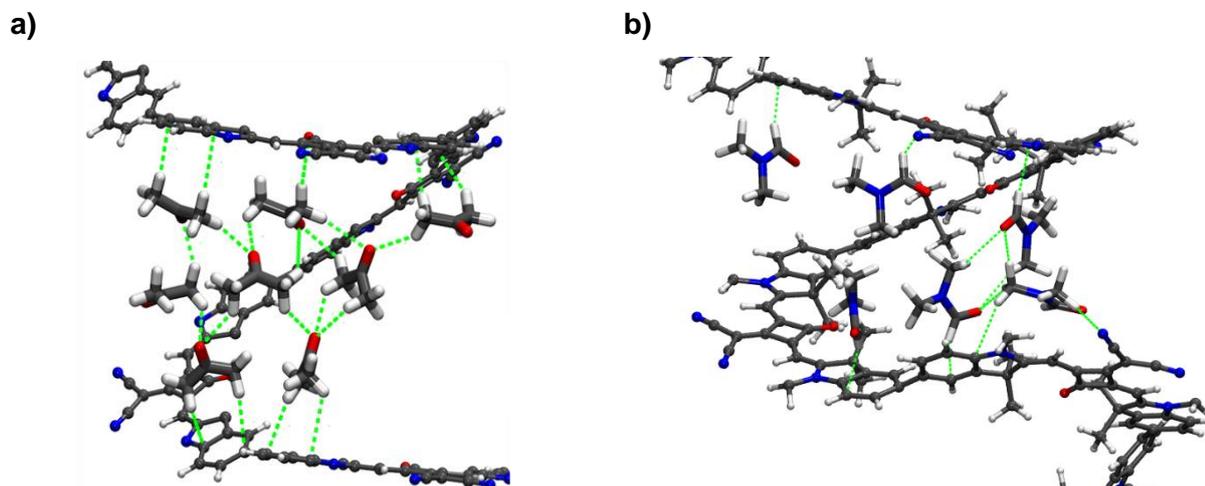
**Abbildung 32.** (a) ZINDO-gerechnetes (schwarz) und experimentelles Spektrum (rot) von **SQB<sub>8</sub>**. (b) Auf TD-DFT B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnete Absorptionsspektren der Helix- und offenkettigen Konformation von **SQB<sub>3</sub>**. In beiden Fällen sind die gerechneten Strichspektren mit einer Gauss-Funktion um 1000 cm<sup>-1</sup> verbreitert worden.

Aufgrund des großen Windungsabstandes der Helix kann keine signifikante exzitoniche Kopplung zwischen den Windungen stattfinden, sondern nur mit den jeweils benachbarten Squarainen. In Anlehnung an das Kapitel 1.2 Abbildung 4 und Abbildung 5 wird aber auch ersichtlich, dass die helikale Anordnung und kleine Diederwinkel von 43° sowie die daraus resultierende *gauche* Konformation der Übergangsdipolmomente ebenfalls zu einem H-Typ-

Verhalten der Helix führen.<sup>[33]</sup> Dies wurde in Abbildung 32 durch TD-DFT gerechnete Spektren von **SQB**<sub>3</sub> nochmals bestätigt. Analog dazu führt ein weiter Diederwinkel von > 90° zu einer *anti* Konformation und somit zu einem J-Typ-Spektrum.<sup>[33]</sup>

Die locker gewickelte Helix ist eine Besonderheit. Denn anders als bei einer dicht gepackten Helix, wie beispielsweise die von Oligo(*m*-phenylenethinyl), muss der Raum zwischen den Windungen entweder durch weitere, enggewundene Helices (Doppelhelix) oder mit interkaliertem Lösungsmittel gefüllt sein.<sup>[247, 312]</sup> Ersteres konnte durch die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren sowie durch die laserleistungsabhängigen MALDI-TOF-Experimente ausgeschlossen werden, da in den gemessenen Absorptions- bzw. Massenspektren keine Änderungen beobachtet werden konnten. Somit ist die Helix auch im Inneren von Lösungsmittelmolekülen umgeben, was auch mit den Festkörper-NMR-Messungen übereinstimmt.

Um die Lösungsumgebung der Helix weiter zu untersuchen, wurde in Kooperation mit Prof. Dr. Roland Mitric und David Fischermeier (Theoretische Chemie, Universität Würzburg) die AM1-optimierte Helix von **SQB**<sub>8</sub> mitsamt Seitenketten in einer Aceton- und DMF-Lösungsmittelbox mittels CHARMM36 Kraftfeld (*force field*) modelliert. Innerhalb dieser Box wurden auf einer 100 ps Trajektorie mehrere Momentaufnahmen optimiert. Zwischen den Windungen orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle wie in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33.** (a) Optimierte Momentaufnahme eines dreischichtigen Aceton-Gerüsts, das zwei Windungen durch Wechselwirkungen mit den Indoleninen „verklebt“. (b) Optimierte Momentaufnahme eines DMF-Gerüsts, das zwei Windungen durch Wechselwirkungen mit den Indoleninen „verklebt“. Seitenketten und überflüssige Lösungsmittelmoleküle wurden übersichtshalber nicht dargestellt.

Die Aceton-Moleküle orientieren sich mit den partial positiv geladenen Methylgruppen in Richtung der elektronenreichen Indolenin-Untergruppen. Somit ist jede Squarain-Einheit von einer Aceton-Schicht umgeben, welche von einer weiteren Aceton-Schicht zwischen diesen Schichten und den zwei Windungen verbrückt wird. Diese Orientierung wird in mehreren Simulationen beobachtet

und auf die Induktion der  $\pi$ -Fläche zurückgeführt. Aufgrund der Systemgröße können keine verlässlichen thermodynamischen Größen aus den QM/MM-Rechnungen erhalten werden. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Helix durch die interkalierten und wechselwirkenden Aceton-Schichten stabilisiert wird und dabei auch die entropischen Kosten kompensiert werden. In DMF ist ähnliches zu beobachten. Hier sind vorwiegend die Aldehydprotonen in näherer Nachbarschaft zur Indolenin-Untergruppe und damit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HETCOR-NMR-Experimente (s. Abbildung 29).

Nach den nun zahlreichen Hinweisen für interkaliertes Lösungsmittel innerhalb der Helix stellt sich zuletzt die Frage, wieso dies überhaupt passiert. Aufgrund der vorangegangenen Beobachtung, wonach Lösungsmittel mit sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften zu sehr unterschiedliche Konformationen führen, kann eine Brücke zu kooperativen Phänomenen geschlagen werden, in denen kleinste Änderungen der Oligomer-Lösungsmittelwechselwirkungen ebenfalls die Helixfaltung beeinflussen können. Alle Lösungsmittel mit einem Hansen-Dispersionsparameter  $\delta_D > 17.4$ , also chlorierte und vor allem aromatische Lösungsmittel, können als „gute“ Lösungsmittel bezeichnet werden, da sie die Oligomere ohne intermolekulare Wechselwirkungen nahezu komplett solvatisieren, was in einem J-Typ-Verhalten resultiert. Dies kann im klassischen Sinne auf „similia similibus solvuntur“ („Ähnliches löst sich in Ähnlichem“) reduziert werden, besonders im Hinblick auf die aromatischen Lösungsmittel.<sup>[313]</sup> Auf der anderen Seite können Lösungsmittel mit einem Hansen-Dispersionsparameter  $\delta_D < 17.4$  als „schlechte“ Lösungsmittel bezeichnet werden, wodurch eine Helixtransformation induziert wird. Inwieweit die Seitenketten dabei eine Rolle spielen, wird nicht in der vorliegenden Arbeit geklärt. Wie zuvor gezeigt, interagieren die Lösungsmittelmoleküle eher untereinander und nur schwach mit dem Oligomer selbst. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die in Kapitel 3.3.4 gemessenen Enthalpien nicht die Helixbildung selbst, sondern die Stabilisierung des interkalierten Lösungsmittels durch die Faltung repräsentieren. Hierbei spielt das Lösungsmittel womöglich die Rolle eines „Klebers“, der induziert durch das Dipolmoment von **SQB** (6.9 D) die Windungen zusammenhält. Solch eine Lösungsmittelfernordnung von bis zu 2 nm wurde auch bei Polymeren in Kohlenwasserstoffen<sup>[314]</sup> sowie Silicaoberflächen<sup>[315]</sup> beobachtet und für Nanopartikeln<sup>[316]</sup> prognostiziert. Gemeinsam haben die ein H-Typ-Verhalten dirigierenden Lösungsmittel eine niedrige Permittivität, die in den Dispersions-Parameter miteinfließt. Damit trifft ein vergleichsweise hohes Dipolmoment von **SQB** auf die niedrigere Polarisierbarkeit des Lösungsmittels, wodurch weniger induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ermöglicht werden, was den „schlechten“ Lösungsmittelcharakter ausmacht.

Die Helixkonformation in Lösung kommt einer Art Klathrat nahe, bei der das Lösungsmittel durch die Fernordnung zwischen den Windungen der Helixkonformation stabilisiert wird. Dies ist ein unübliches supramolekulares Phänomen und wurde bisher in ähnlicher Form nur bei Lösungsmittel-Seitenkettenwechselwirkungen von aggregierten PDI-Helices beobachtet.<sup>[241]</sup>

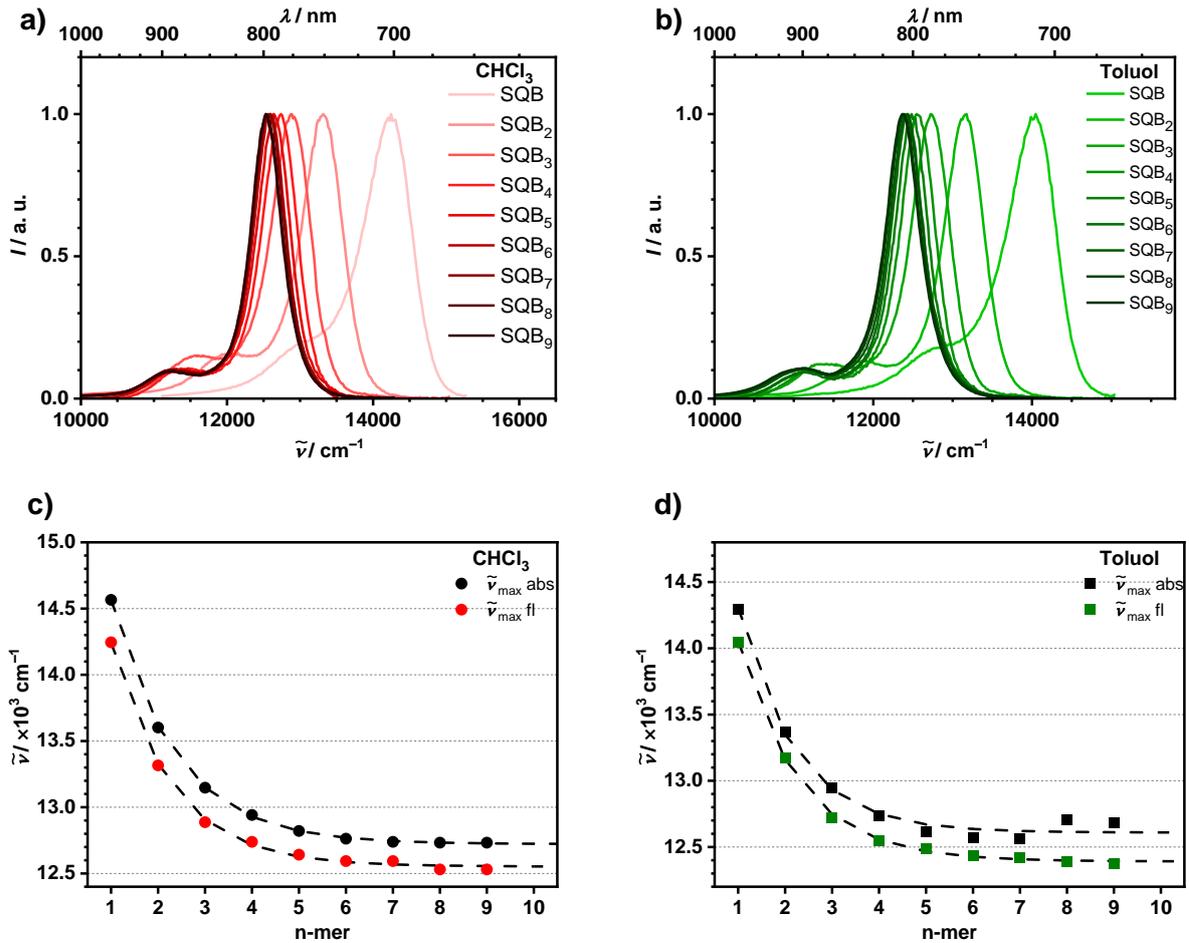
## 3.5 Fluoreszenzspektroskopie

### 3.5.1 Kettenlängenabhängige Fluoreszenzspektroskopie der SQB-Oligomere

Die SQB-Oligomere zeigen mit Ausnahme des Monomers keine Emission in Aceton. Die fehlende Emission tritt ab **SQB<sub>2</sub>** auf und wird bei allen höheren Homologen beobachtet. Als Alternative für die fehlende Emission kämen andere Relaxationsprozesse wie die konische Durchschneidung in Frage.<sup>[317, 318]</sup> In DMF, THF, 1-BuOH und PhCN konnte Emission detektiert werden, aber diese wurde unter anderem aufgrund der sehr schwachen Intensität verworfen (Kapitel 11.1.6 Abbildung S32). Besonders PhCN wäre für mögliche temperaturabhängige Emissionsspektroskopie interessant, jedoch zeigte sich, dass die Fluoreszenz bei erhöhter Temperatur komplett verschwand, was vermutlich auf den nicht-radiativen Zerfall durch zu hohe Beweglichkeit zurückzuführen ist.<sup>[5]</sup> Nichtsdestotrotz konnten Fluoreszenzspektren in CHCl<sub>3</sub> und Toluol gemessen werden (Abbildung 34, alle relevanten Daten sind in der Zusammenfassung in Tabelle 4 zu finden).

Die Fluoreszenzspektren der Squarain-Oligomere in CHCl<sub>3</sub> und Toluol zeigen unabhängig vom Lösungsmittel eine für Squaraine typische schmale Hauptbande, begleitet von einer vibronischen Progression auf der niederenergetischen Seite mit einer kleinen Stokes-Verschiebung (Abbildung 34a und b, s. Kapitel 11.1.7 Abbildung S33 und Abbildung S34 für detailliertere Spektren). Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima von 14200 cm<sup>-1</sup> (**SQB**) bis 12500 cm<sup>-1</sup> (**SQB<sub>9</sub>**) zu, wobei ab n = 7 eine Sättigung zu beobachten ist (vgl. Abbildung 34b und c mit den Insets in Abbildung 17). Dies ist wiederum ein Hinweis auf eine endliche Konjugationslänge der Oligomere. Neben der Hauptbande ist die entsprechende Verschiebung ebenfalls bei der vibronischen Progression zu beobachten, welche gleichzeitig auch bis etwa n = 6 in der Intensität abnimmt. Die relativ zum Monomer sehr ähnliche Emissionsbandenform weist auf eine Fluoreszenz aus dem untersten exzitonischen Zustand hin und unterliegt somit der Kasha-Regel.<sup>[41]</sup> Untereinander verglichen ähneln sich die Spektren in CHCl<sub>3</sub> und Toluol stark, letztere sind insgesamt etwas rotverschobener (**SQB<sub>9</sub>**: 12500 cm<sup>-1</sup> vs. 12400 cm<sup>-1</sup>).

Gleichzeitig nehmen die Fluoreszenzspektren der höheren Homologe in ihrer Halbwertsbreite (*fwhm*) relativ zum Monomer ab (Abbildung 35). Der Grund hierfür liegt in der Austauschverschmälerung (*exchange narrowing*), welche aus der kohärenten Anregung mehrerer Chromophore und somit Delokalisation über mehrere Wiederholeinheiten resultiert, bei der größere Abweichungen des Mittelwerts der Eigenzustandsenergie an Beitrag verlieren.<sup>[58, 319, 320]</sup> Die Halbwertsbreite in CHCl<sub>3</sub> ist ab ca. n = 8 konstant, was ebenfalls auf eine endliche Exzitonendelokalisation hindeutet (Abbildung 35a). Dies wird auch aus der Auftragung von *fwhm* gegen  $1/\sqrt{n}$  im Inset deutlich.<sup>[58]</sup>



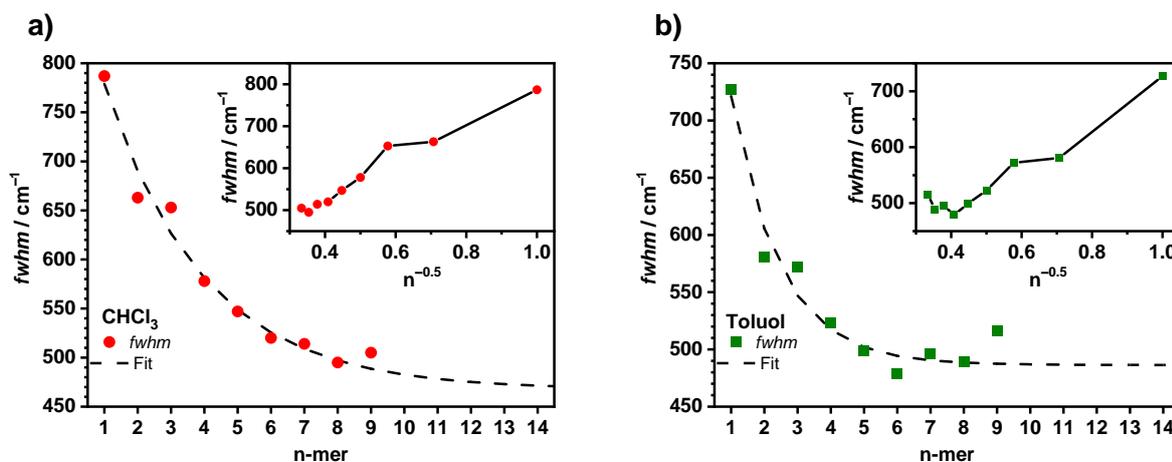
**Abbildung 34.** Normalisierte Fluoreszenzspektren der SQB-Oligomere in (a) CHCl<sub>3</sub> und (b) Toluol. Jeweils darunter sind die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima gegen die Oligomerlänge aufgetragen. Die Proben wurden bei etwa 15400 cm<sup>-1</sup> angeregt. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

In Toluol ist die Situation deutlich komplexer (Abbildung 35b). Hier nimmt die Halbwertsbreite zunächst ab, erreicht bei  $n = 6$  ihr Minimum, um dann wieder zuzunehmen. Dies spiegelt sich auch im Inset wider, hier endet die Linearität ebenfalls bei  $n = 6$ . Die ungefähre effektive Kohärenzlänge  $N_{\text{coh}}$  kann mittels der Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren nach Gleichung 5<sup>[57]</sup> aus Kapitel 1.2.3 abgeschätzt werden:

$$N_{\text{coh}} = \left( \frac{\text{fwhm}(\text{SQB}_1)}{\text{fwhm}(\text{SQB}_n)} \right)^2 \quad 5$$

Hierdurch wird in CHCl<sub>3</sub> für das größte Oligomer **SQB<sub>9</sub>** ein Wert von ca. 2.4 berechnet, welcher in Bezug auf die Kettenlänge im Zusammenhang mit der Maximumverschiebung viel zu klein erscheint. Ein möglicher Grund ist eine strukturelle Unordnung, die zu einer Bandenverbreiterung führt und mit zunehmender Kettenlänge an Einfluss gewinnt. In Toluol wird der größte Wert von ca. 2.3 für **SQB<sub>6</sub>** berechnet, für **SQB<sub>9</sub>** jedoch nur ca. 2.0. Diese Methode zur Berechnung der Kohärenzlänge ist einfach und erweist sich im Folgenden als sehr akkurat.

Bei einem Vergleich der Absorptionsspektren in beiden Lösungsmitteln (s. Kapitel 11.1.1 Abbildung S3a und b) wird ersichtlich, dass der Bandenverlauf bis **SQB**<sub>6</sub> in beiden Lösungsmitteln fast identisch ist, aber für die größeren Homologen wesentlich unterschiedlicher ausfällt. Im Fall von Toluol verlagert sich das Maximum der Hauptabsorptionsbande leicht hypsochrom und die höherenergetischen Exzitonenzustände gewinnen relativ zu den Spektren in CHCl<sub>3</sub> an Oszillatorstärke. Dies ist ein Indiz für einen höheren Helixanteil bzw. für Biarylachsen mit kleinen Diederwinkeln in der Oligomerstruktur – und somit eine stärkere strukturelle Unordnung – die sich auf das Fluoreszenzverhalten auswirkt. Dieser Befund spiegelt sich auch im Verlauf der Quantenausbeute und Lebenszeit wider (Tabelle 4).



**Abbildung 35.** Halbwertsbreite aufgetragen gegen die Oligomerlänge in (a) CHCl<sub>3</sub> und (b) Toluol. In den Insets ist jeweils *fwhm* gegen  $1/\sqrt{n}$  aufgetragen. Die gestrichelten und durchgezogenen Linien dienen nur der optischen Führung.

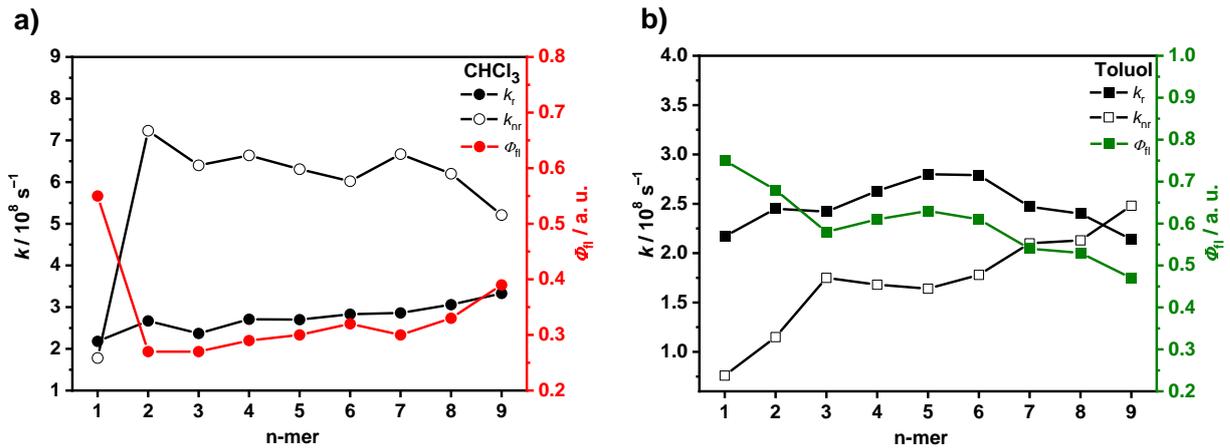
In CHCl<sub>3</sub> nimmt die Quantenausbeute von  $n = 1 - 2$  mit 0.55 (**SQB**) zu 0.27 (**SQB**<sub>2</sub>) zunächst stark ab, bevor sie für  $n > 3$  wieder zunimmt und mit 0.39 (**SQB**<sub>9</sub>) ihr lokales Maximum erreicht (Abbildung 36a). In Toluol nimmt die Quantenausbeute von  $n = 1 - 3$  mit 0.74 (**SQB**) und 0.58 (**SQB**<sub>3</sub>) ebenfalls zunächst ab, hält bis  $n = 6$  etwa das Niveau und sinkt danach wieder bis zum Tiefstwert von 0.47 (**SQB**<sub>9</sub>) ab (Abbildung 36b). Im Mittel ist damit ein linearer Abfall zu beobachten und somit ein gegenläufiger Trend zu CHCl<sub>3</sub>, wenn auch die Quantenausbeuten innerhalb der Serie höher sind. Gemessen an der Verschiebung weit in den NIR-Bereich fallen die Quantenausbeute, insbesondere die im Aufwärtstrend liegenden Werte in CHCl<sub>3</sub>, hoch aus.<sup>[111, 321]</sup>

Die Fluoreszenzlebenszeiten sinken in beiden Lösungsmitteln ebenfalls zunächst bis etwa  $n = 3$  ab ( $\tau_{fl}(\text{CHCl}_3) = 1.16 \text{ ns}$  vs.  $\tau_{fl}(\text{Toluol}) = 2.40 \text{ ns}$ ), halten danach aber das Niveau (Tabelle 4). Anhand der gemittelten Lebenszeiten und Quantenausbeuten kann mittels Gleichungen 20 und 21 die radiative ( $k_r$ ) sowie nichtradiative ( $k_{nr}$ ) Ratenkonstante aller Oligomere in beiden Lösungsmitteln berechnet werden (Abbildung 36).

$$k_r = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_{fl}} \quad 20$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r \quad 21$$

Aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen Ratenkonstanten, Lebenszeiten und Quantenausbeuten lassen sich dieselben Trends beobachten. Eine tabellarische Übersicht der gemessenen und berechneten Werte findet sich in Tabelle S3 in Kapitel 11.1.6.



**Abbildung 36.** Vergleich der radiativen Ratenkonstante  $k_r$  (gefülltes schwarzes Symbol), nichtradiativen Ratenkonstante  $k_{nr}$  (hohles schwarzes Symbol) und die Quantenausbeute (farbiges Symbol) in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) Toluol in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die Linien dienen nur der optischen Führung.

In  $\text{CHCl}_3$  steigt  $k_{nr}$  vom Monomer zum Dimer stark an, sinkt dann im Verlauf der längeren Ketten wieder ab, ohne aber das vorherige Niveau zu erreichen (Abbildung 36a). Dieser Trend in Kombination mit der steigenden Kohärenzlänge (s. nächstes Unterkapitel) ähnelt der Beobachtung bei Cyanin-H-Aggregaten in DNA-Matrizen von Pensack et al.<sup>[49]</sup> Hierbei bilden Cyanine ein Aggregat von bis zu vier Chromophoren, wobei die Lebenszeit vom Monomer zum Dimer zunächst sinkt und dann zum Tetramer wieder leicht ansteigt. Dies liegt primär an der zum Dimer steigenden nichtradiativen Ratenkonstante, welche wiederum zum Tetramer durch ansteigende Exzitonendelokalisationslänge absinkt. Wie theoretische Arbeiten zeigen konnten, betrifft der Umstand der absinkenden nichtradiative Ratenkonstante bei steigender Kohärenzlänge allerdings auch schwächer gekoppelte J-Typ-Aggregate, zu welchen SQB-Oligomere gehören.<sup>[46, 322]</sup>

Die radiative Ratenkonstante  $k_r$  steigt dagegen konsequent zu den größeren Kettenlängen leicht an, wird aber insgesamt von  $k_{nr}$  dominiert. Beide Trends sind der Grund für den oben beschriebenen anfänglichen Einbruch der Quantenausbeute, die mit steigender Kettenlänge jedoch wieder ansteigt.

In Toluol ist die Situation komplexer (Abbildung 36b). Zunächst steigt  $k_r$  bis  $n = 6$  an, sinkt dann aber zum  $n = 9$  hin wieder ab. Dagegen steigt  $k_{nr}$  bis  $n = 3$  sehr stark an, hält das Niveau, was auch in der steigenden Quantenausbeute beobachtet werden kann, bis etwa  $n = 6$ , um dann analog zum Abwärtstrend von  $k_r$  wieder zu steigen. Insgesamt wird die Quantenausbeute, anders als in  $\text{CHCl}_3$ , von radiativem Zerfall dominiert und erst bei **SQB<sub>9</sub>** dominiert der nichtradiative Prozess.

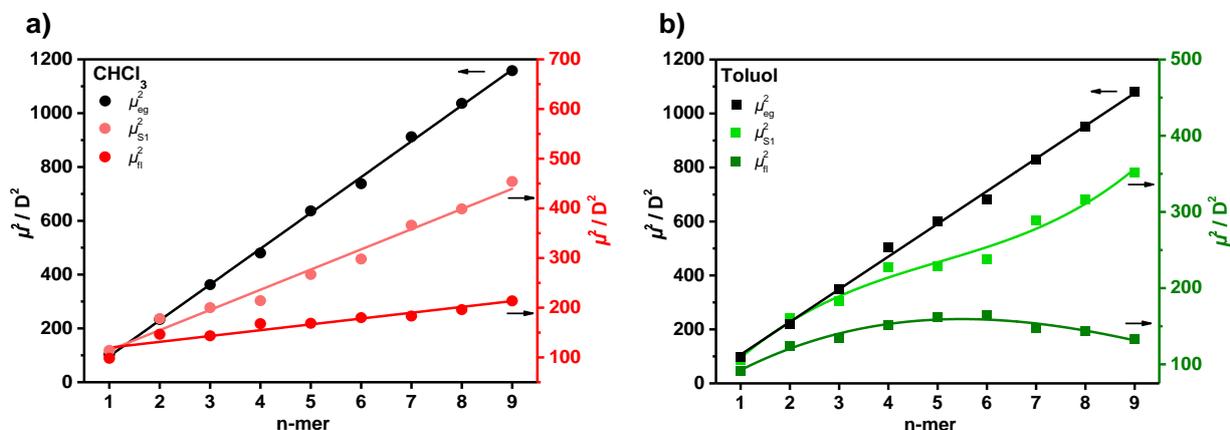
Mithilfe der Ratenkonstante  $k_r$  und der Strickler-Berg Gleichung 22 kann das Quadrat des Fluoreszenzübergangsdipolmoment  $\mu_{fl}^2$  der Oligomere bestimmt werden:

$$k_r = \frac{16 \times 10^6 \pi^3 n(n^2 + 2)^2}{3h\epsilon_0} \langle \tilde{\nu}_{fl}^3 \rangle \mu_{fl}^2 \quad 22$$

wobei  $h$  die Planck-Konstante,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums,  $n$  der Brechungsindex des jeweiligen Lösungsmittels ( $n_{\text{CHCl}_3} = 1.4459$ ,  $n_{\text{Toluol}} = 1.4969$ ) ist und die mittlere kubische Fluoreszenzenergie  $\langle \tilde{\nu}_{fl}^3 \rangle$  berechnet wird durch

$$\langle \tilde{\nu}_{fl}^3 \rangle_{av}^{-1} = \frac{\int I_{fl} d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} I_{fl} d\tilde{\nu}} \quad 23$$

mit  $I_{fl} = I_\lambda \times \lambda^2$ . Die Werte sind in Kapitel 11.1.6 Tabelle S4 zusammengefasst und in Abbildung 37 visualisiert.



**Abbildung 37.** Quadrat der Übergangsdipolmomente der Absorption ( $\mu_{eg}^2$ ), Absorption in den untersten Exzitonzustand ( $\mu_{S_1}^2$ ) und Fluoreszenz ( $\mu_{fl}^2$ ) in Abhängigkeit von der Kettenlänge in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) Toluol. In  $\text{CHCl}_3$  weisen alle drei Momente lineares Verhalten auf. In Toluol gilt das nur für  $\mu_{eg}^2$ , nicht jedoch für  $\mu_{S_1}^2$  oder  $\mu_{fl}^2$ . Die separate Skalierung wurde gewählt um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen. Die Linien dienen nur der optischen Führung.

Erneut gestaltet sich die Interpretation für die Übergangsdipolmomente in  $\text{CHCl}_3$  einfacher als für die in Toluol. Anders als bei den Quadraten der Absorptionsübergangsdipolmomente  $\mu_{eg}^2$  besteht für  $\mu_{fl}^2$  ein zwar linearer, jedoch kein additiver Zusammenhang innerhalb der Serie. Da es sich bei

dem Random Coil um kein perfektes J-System handelt, muss die strukturelle und energetische Unordnung ebenfalls betrachtet werden, durch die sich die Oligomere von perfekt orientierten Polymeren oder Aggregaten unterscheiden. Aufgrund der Konsequenz der Kasha-Regel, wonach ein radiativer Zerfall aus dem untersten exzitonischen Zustand kommt, kann durch Spiegeln und Angleichen der Fluoreszenzspektren (geplottet als  $I/\tilde{\nu}^3$ ) an die Absorptionshauptbande (geplottet als  $I/\tilde{\nu}$ ) die Bandenform und Intensität des untersten Exzitonenzustands abgeschätzt werden (Kapitel 11.1.6 Abbildung S35 für CHCl<sub>3</sub> und Abbildung S36 für Toluol). Wird nun die Fläche integriert, lässt sich das obere Limit des Quadrats des Übergangsdipolmoments  $\mu_{S_1}^2$  bestimmen und mit dem kompletten Quadrat des Übergangsdipolmoment der exzitonischen Zustände wie auch mit  $\mu_{fl}^2$  vergleichen.

Das obere Limit  $\mu_{S_1}^2$  ist etwa doppelt so hoch wie  $\mu_{fl}^2$  (Abbildung 37a), aber immer noch nur 40 % im Vergleich zu  $\mu_{eg}^2$  für längere Ketten. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die restlichen 60 % über höhere Zustände verteilt sind und maximal 40 % zum Quadrat des Fluoreszenzübergangsdipolmoments beitragen, was ein weiterer Rückschluss auf das nicht perfekte J-Typ-Verhalten in CHCl<sub>3</sub> ist. Ein möglicher Grund für die kleinen Werte von  $\mu_{fl}^2$  im Vergleich zu  $\mu_{S_1}^2$  ist eine dynamische Exzitonlokalisierung nach der Anregung im untersten exzitonischen Zustand.<sup>[323]</sup>

In Toluol steigt  $\mu_{fl}^2$ , anders als bei  $\mu_{eg}^2$ , zuerst bis  $n = 3$  an und bleibt bis  $n = 6$  konstant und sinkt dann wieder ab, wodurch die Kurve parabelförmig erscheint (Abbildung 37b). Wie auch für die Spektren in CHCl<sub>3</sub> wurden die gespiegelten Fluoreszenzspektren an die niederenergetische Absorptionshauptbande angepasst und so das obere Limit von  $\mu_{S_1}^2$  bestimmt. Anders als die lineare Steigung in CHCl<sub>3</sub> steigt  $\mu_{S_1}^2$  erstmal bis  $n = 3$  an, erreicht bis  $n = 6$  ein Plateau und steigt dann wieder an. Somit ist  $\mu_{S_1}^2$ , besonders für längere Oligomere, sehr viel größer als  $\mu_{fl}^2$ , erreicht jedoch für längere Ketten nur etwa 1/3 des Werts von  $\mu_{eg}^2$ . Das heißt, dass die restlichen 2/3 über höherenergetische Zustände verteilt sind und maximal ca. 1/3 zum Quadrat des Fluoreszenzübergangsdipolmoments beitragen. Dies spricht ebenfalls für ein nicht perfektes J-Typ-Verhalten. Verglichen zu dem 2:3 Verhältnis in CHCl<sub>3</sub> ist das 1:2 Verhältnis in Toluol leicht niedriger. Grund für die vermehrte Population höherenergetischer Zustände sind vermutlich stärkere Variationen in den Diederwinkeln der Biarylachse, wodurch auch häufiger kleine Winkel eingenommen werden und so zu Änderungen der Oszillatorstärkeverteilung führen.

Die Fluoreszenzspektren und Daten der BODIPY-Oligomere von Werz et al. entwickeln sich sehr ähnlich zu den SQB-Oligomeren in CHCl<sub>3</sub>.<sup>[55]</sup> Neben den mit zunehmender Kettenlänge abnehmenden Fluoreszenzlebenszeiten steigen dagegen die radiative Ratenkonstanten an. Auch sinkt die Quantenausbeute zum Dimer zunächst, um dann zu den größeren Homologen

wieder anzusteigen bzw. danach das Niveau zu halten. Hinsichtlich der Bandenstruktur ist zusätzlich zur bathochromen Verschiebung eine viel stärkere Austauschverschmälerung und relative Abnahme der vibronischen Progression zu beobachten. Damit ist die über die Halbwertsbreite berechnete Kohärenzlänge deutlich größer als die Oligomerlänge selbst, was bei den SQB-Oligomeren nicht der Fall ist.

Die SQB-Polymere von Schreck et al. weisen zwar dieselbe Rotverschiebung auf, jedoch ist die Quantenausbeute im Vergleich zu **SQB<sub>9</sub>** in CHCl<sub>3</sub> und Toluol deutlich niedriger.<sup>[18]</sup> Weiterhin zeigen diese in Toluol eine anregungswellenlängenabhängige 2-Banden Fluoreszenz, welche vermutlich auf zusätzlich vorhandene helikale Teilstrukturen zurückgeht. Ähnliches war bei den Oligomeren dagegen nicht zu beobachten. Die Lebenszeiten bewegen sich im selben Rahmen von etwa 1 ns in CHCl<sub>3</sub> und komponentenabhängig 1 – 3 ns in Toluol.

### 3.5.2 Exzitonenkopplungstheorie

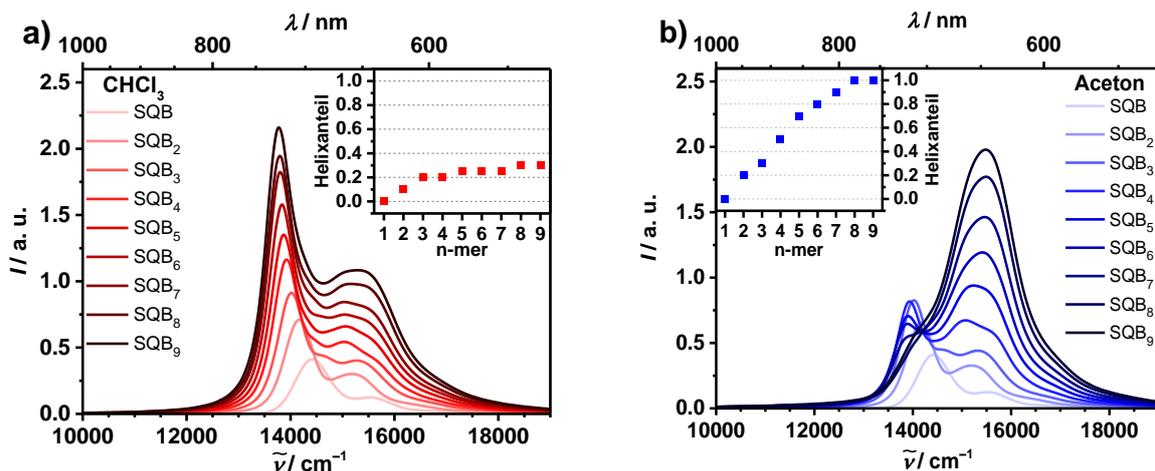
In Kooperation mit Dr. Pavel Malý (Physikalische Chemie, Universität Würzburg) wurde die Exzitonenkopplungstheorie für die Konformationen der SQB-Oligomere in CHCl<sub>3</sub> und Aceton ausgearbeitet, die hier kurz präsentiert wird. Untersucht und verglichen werden zwei Unterthemen, zum einen anhand verschiedener Methoden die Exzitonendelokalisation, zum anderen die Auswirkung der energetischen (*diagonal*) und strukturellen (*off-diagonal*) Unordnung auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Hierfür wurden die Oligomere als ein Aggregat mit *n* wechselwirkenden Molekülen mittels eines Frenkel-Exziton-Modells beschrieben.<sup>[324]</sup> Die Parametrisierung der Berechnungen ist in Kapitel 11.1.8 zu finden.

Die Berechnungen wurden über 100000 Realisierungen der energetischen und strukturellen Unordnung gemittelt, dabei entsprechen die Strukturen sowohl der offenkettigen als auch helikalen Konformation den volloptimierten Strukturen aus Kapitel 3.4.3. Die Übergangsenergie und Bath-Parameter einschließlich des Huang-Rhys-Faktors  $S_{HR}$  wurden an die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des SQB-Monomers angepasst. Die Kopplung wurde in Dipol-Dipol-Näherung berechnet. Die Breite der energetischen und strukturellen Unordnung wurde so angepasst, dass die Oligomerspektren gut reproduziert werden konnten. Die Spektren wurden jeweils für die offenkettige sowie die helikale Struktur berechnet. Der Helixanteil an der jeweiligen Konformation in CHCl<sub>3</sub> bzw. Aceton wurde so gewählt, dass eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Absorptionsspektren vorliegt.

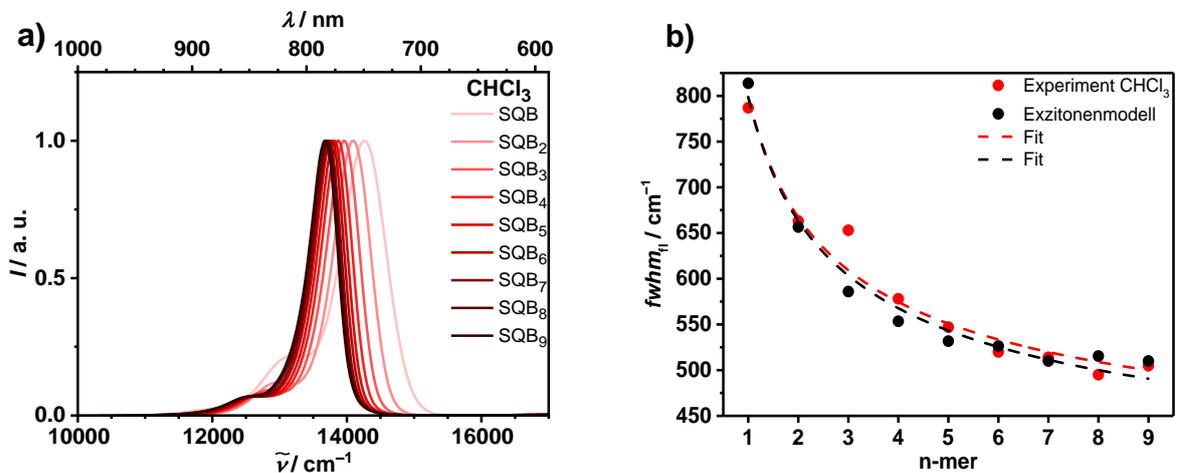
#### 3.5.2.1 Exzitonendelokalisationslänge

Die berechneten Absorptionsspektren in CHCl<sub>3</sub> und Aceton sind in Abbildung 38 dargestellt und stimmen gut mit den experimentellen Spektren überein (vgl. Abbildung 17). In Abhängigkeit von der Kettenlänge ist auch eine zunehmende Davydov-Aufspaltung und Verbreiterung aufgrund von Oszillatorstärkeverteilung, analog zu den experimentellen Spektren, zu beobachten. Das

jeweilige Inset beschreibt das Verhältnis der J- zur H-Bandenmaxima und ist somit eine Abschätzung des Helixanteils in Abhängigkeit von der Kettenlänge. In beiden Lösungsmitteln steigt der Helixanteil zunächst bis  $n = 3$  an und bleibt  $\text{CHCl}_3$  dann konstant bei etwa 30 % Helixanteil, während in Aceton der Helixanteil bis  $n = 8$  bereits 100 % erreicht. Dies ist eine etwas idealisierte Darstellung der Konformationen, beschreibt aber die beobachtete experimentelle Bandenform gut.



**Abbildung 38.** Berechnete Absorptionsspektren von  $\text{SQB}_n$   $n = 1 - 9$  in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) Aceton. Die Insets geben die erwarteten Helixanteile in dem jeweiligen Lösungsmittel wieder.



**Abbildung 39.** (a) Berechnete Emissionsspektren von  $\text{SQB}_n$   $n = 1 - 9$ . (b) Fluoreszenzhalbwertsbreite  $fwhm_H$  der experimentellen und berechneten Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

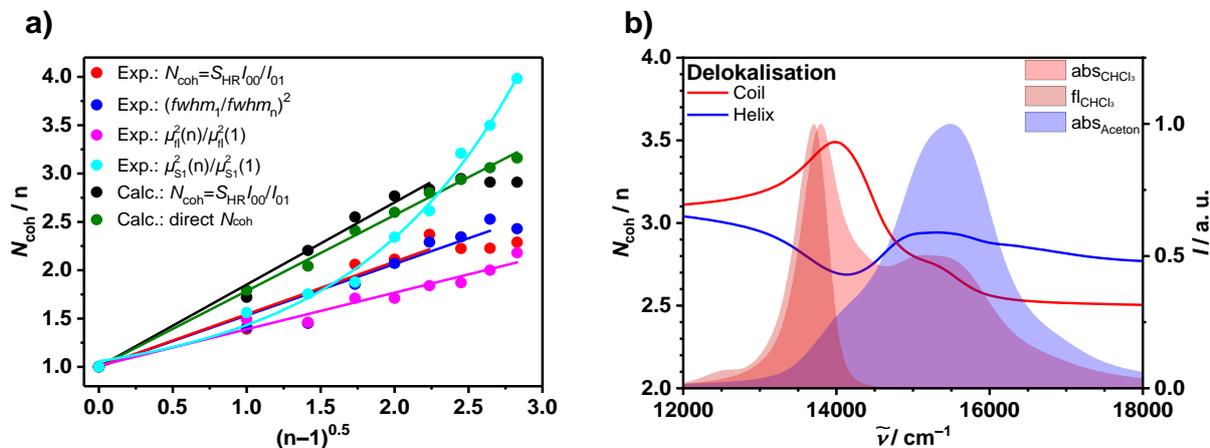
Die berechneten Fluoreszenzspektren in  $\text{CHCl}_3$  weisen ebenfalls eine mit der Kettenlänge zunehmende Austauschverschmälerung sowie eine relative Abnahme der vibronischen Schulterintensität, analog zu den experimentellen Spektren, auf (vgl. Abbildung 39a und Abbildung 34a). Besonders die Austauschverschmälerung der berechneten Spektren, als Resultat der Kohärenzlänge, ist nahezu kongruent zu den experimentellen Daten (Abbildung

39b). Auch die Sättigung ab  $n = 7$  kann beobachtet werden. Dagegen ist die bathochrome Verschiebung der einzelnen Spektren nicht so ausgeprägt wie bei den experimentellen Daten, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die erhöhte Polarisierbarkeit und deren Wechselwirkungen im angeregten Zustand im verwendeten Modell nicht berücksichtigt wurden.<sup>[33]</sup>

Neben der oben genannten Gleichung 5 zur Abschätzung der Kohärenzlänge kann auch Gleichung 4<sup>[324]</sup> aus Kapitel 1.2.3 nach Spano und Yamagato et al. als alternative Methode verwendet werden:

$$N_{\text{coh}} = S_{\text{HR}} \frac{I_{00}}{I_{01}} \quad 4$$

dabei ist  $S_{\text{HR}}$  der Huang-Rhys-Faktor des Monomers **SQB** und  $\frac{I_{00}}{I_{01}}$  die relative Amplitude der Hauptbande und vibronischen Schulter. Zusätzlich kann noch eine Abschätzung über das Verhältnis der Quadrate der Fluoreszenzübergangsdipolmomente  $\mu_{\text{fl}}^2(\text{SQB}_n)/\mu_{\text{fl}}^2(\text{SQB})$  erfolgen, die jedoch nach obiger Einschätzung nicht die Erwartung trifft. Ein Vergleich aller Methoden sowie der direkten Berechnung der Kohärenzlänge in Abhängigkeit der Kettenlänge ist in Abbildung 40a dargestellt.



**Abbildung 40.** (a) Vergleich der experimentellen (Exp.) und berechneten (Calc.) Kohärenzlängen  $N_{\text{coh}}$ . Die experimentellen Werte wurden über das Verhältnis der Fluoreszenzhaupt- zur vibronischen Bande (rot) und über die Fluoreszenzhalbwidthsbreite  $fwhm_{\text{fl}}$  (blau) berechnet. Als zusätzliche Abschätzung ist noch das Verhältnis der Quadrate der Oligomer- und Monomerübergangsdipolmomente  $\mu_{\text{fl}}^2(\text{SQB}_n)/\mu_{\text{fl}}^2(\text{SQB})$  (magenta) bzw.  $\mu_{\text{S}_1}^2(\text{SQB}_n)/\mu_{\text{S}_1}^2(\text{SQB})$  (türkis) inkludiert. Die berechneten Werte wurden über das Verhältnis der berechneten Fluoreszenzhaupt- zur vibronischen Bande (schwarz) und durch das Exzitonen-Modell erhalten (Gleichung 24). Die linearen Fits der jeweiligen Farben entsprechen der maximalen Delokalisation. Die Linien dienen der optischen Führung. (b) Berechnete Kohärenzlänge von **SQB**<sub>8</sub> in CHCl<sub>3</sub> und Aceton in Abhängigkeit von der Energie. Zusammengefasst finden sich alle Werte in Tabelle 3 sowie die Kohärenzlängen in Toluol in Kapitel 11.1.6 Tabelle S6.

Aufgrund der starken Kongruenz der experimentellen und berechneten Halbwertsbreite (s. Abbildung 39b) wurden die mittels Gleichung 5 berechnete Kohärenzlänge der theoretischen Daten nicht der Abbildung 40 hinzugefügt. Der Datenverlauf (blau, Gleichung 5) entspricht dem der mittels Gleichung 4 berechneten Datenpunkte (rot), was ein Indiz für die qualitative Aussage beider Modelle ist. In beiden Verläufen ist ebenfalls eine Sättigung ab  $n = 7$  zu beobachten. Dies gilt auch für die mittels Gleichung 4 erhaltenen Kohärenzlängen der berechneten Spektren (schwarz), welche insgesamt allerdings höhere Werte für  $N_{\text{coh}}$  aufweisen, jedoch auch die Sättigung, eine wichtige Charakteristik für die Oligomere, aufweist.

**Tabelle 3.** Berechnete Kohärenzlängen der experimentellen ( $\text{CHCl}_3$ ) und berechneten Daten der **SQB<sub>n</sub>**-Oligomere.

	$N_{\text{coh}} = S_{\text{HR}} \frac{I_{00}}{I_{01}}$		$N_{\text{coh}} = \left( \frac{\text{fwhm}_{\text{SQB}}}{\text{fwhm}_{\text{SQB}_n}} \right)^2$		$N_{\text{coh}} = \frac{\mu_x^2(\text{SQB}_n)}{\mu_x^2(\text{SQB})}$		Direct
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	$x = \text{fl}$	$x = S_1$	$N_{\text{coh}}$
<b>SQB</b>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1	1.00
<b>SQB<sub>2</sub></b>	1.39	1.72	1.41	1.54	1.49	1.56	1.79
<b>SQB<sub>3</sub></b>	1.45	2.20	1.45	1.93	1.46	1.75	2.04
<b>SQB<sub>4</sub></b>	2.06	2.55	1.85	2.16	1.71	1.88	2.41
<b>SQB<sub>5</sub></b>	2.11	2.77	2.07	2.34	1.71	2.34	2.60
<b>SQB<sub>6</sub></b>	2.37	2.84	2.29	2.39	1.84	2.61	2.80
<b>SQB<sub>7</sub></b>	2.22	2.95	2.34	2.55	1.87	3.21	2.94
<b>SQB<sub>8</sub></b>	2.23	2.91	2.53	2.49	2.00	3.50	3.06
<b>SQB<sub>9</sub></b>	2.29	2.91	2.43	2.55	2.18	3.98	3.16

Die Sättigung wird in den experimentellen und berechneten Kohärenzlängen beobachtet und ist in guter Übereinstimmung mit der limitierten Verschmälerung der Fluoreszenzhalbhwertsbreite (s. Abbildung 39b). Die mittels Gleichung 4 erhaltenen Kohärenzlängen der berechneten Spektren (schwarz) entsprechen hingegen, abgesehen von der Sättigung, der direkt ermittelten durchschnittlichen Exzitonendelokalisationslänge (grün). Die direkt ermittelte Delokalisationslänge wird anhand der Struktur der exzitonischen Zustände des Frenkel-Exzitonen-Modells mittels Gleichung 24 berechnet:

$$N_{\text{coh}} = n \left( \sum_{\alpha=1}^n L_{\alpha} \right)^{-1} \quad 24$$

dabei ist  $L_{\alpha}$  der Aufenthaltsanteil der Wellenfunktion des Exzitons  $\alpha$  über die Kettenlänge  $n$ . Für die Herleitung der Gleichung 24 wird auf die Literatur verwiesen.<sup>[325, 326]</sup>

Die durch das Exzitonen-Modell ermittelte Delokalisationslänge steigt bis  $n = 9$  linear an und überschätzt somit die tatsächliche Kohärenzlänge. Jedoch bestätigt die quantitative

Übereinstimmung der direkt ermittelten Kohärenzlänge (grün) mit der mittels über die relative Amplitude der berechneten Fluoreszenzspektren bestimmten Delokalisationslänge (schwarz) die Zuverlässigkeit der Gleichung 4. Da sich die mittels Gleichung 4 und Gleichung 5 ermittelten Kohärenzlängen der experimentellen Daten ähneln, sind beide Gleichungen probate Methoden – für Squaraine – zur Abschätzung der Exzitonendelokalisation, wenngleich Gleichung 4 besser mit den direkt bestimmten Kohärenzlängen übereinstimmt.

Eine inkompatible Methode ist dagegen die Abschätzung mittels des Verhältnisses der Quadrate der Fluoreszenzübergangsdipolmomente. Für  $\mu_{\text{H}}^2$  sind die Werte (magenta) insgesamt niedriger als die restlichen und auch keine Sättigung wird beobachtet. Für  $\mu_{\text{S}_1}^2$  sind die Werte (türkis) bis  $n = 4$  im Rahmen, weisen danach jedoch einen gegensätzlichen Trend auf, nämlich quadratisch nach oben.

Insgesamt ist die Sättigung der Kohärenzlänge der SQB-Oligomere ein wichtiger Ankerpunkt für die Interpretation der Daten. Diese ist ein Indiz für einen Übergang für  $n > 7$  von einem kleinen Multimer, in dem die Exzitonenzustände durch die Kettenlänge begrenzt sind, zu einem ausgedehnten Polymer/Aggregat, bei dem die Exzitonendelokalisation durch die räumlichen und energetischen Gegebenheiten definiert wird.

Neben der kettenlängenabhängigen kann auch die energieabhängige Kohärenzlänge innerhalb der exzitonischen Zustände untersucht werden (Abbildung 40b). Hier, für **SQB<sub>8</sub>** berechnet, kann beobachtet werden, dass die Delokalisation der Helix (Aceton, blau) ungefähr gleichbleibend innerhalb der exzitonischen Zustände ist. Einzig eine leichte Erhöhung an der Absorptionshauptbande sowie eine Absenkung auf der niederenergetischen Seite sind zu beobachten. Dagegen weist die Hauptbande des Random Coil (CHCl<sub>3</sub>, rot) eine um 30 % stärkere Delokalisation im Vergleich zu den höherenergetischen Zuständen auf.

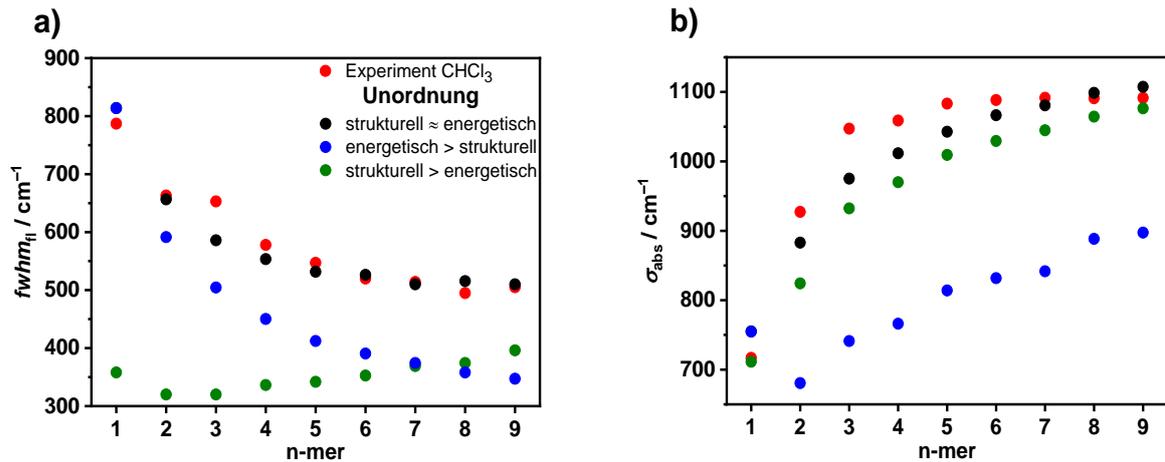
Die im direkten Vergleich zur zunehmenden Kettenlänge der Squarain-Oligomere niedrigere, aber dennoch zunehmende Delokalisationslänge lässt auf eine zunehmende strukturelle Unordnung schließen. Diese, wie auch die energetische Unordnung, wird nachfolgend behandelt.

### 3.5.2.2 Strukturelle und energetische Unordnung

Für die theoretischen Spektren wurde eine Normalverteilung der Übergangsenergieabweichung und der Winkelstreuung zwischen den Chromophormonomeren angenommen, die so in die energetische (*diagonal*) und strukturelle (*off-diagonal*) Unordnung resultierten. Für die simulierten Spektren kann durch Anwendung einer engeren Verteilung der jeweiligen Abweichungen der Einfluss der Unordnung auf die Fluoreszenz- und Absorptionsspektren untersucht werden. Dafür wurde jeweils eine der beiden Unordnungen auf 10 % der Ursprungswerte gesetzt, wodurch die jeweils andere Unordnung dominiert (Kapitel 11.1.8 Abbildung S38). Die Auswirkungen auf die

daraus berechneten Halbwertsbreiten der Fluoreszenzspektren sowie die spektrale Breite der Absorptionsspektren sind in Abbildung 41 wiedergegeben.

Auch hier zeigt sich in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung der experimentellen (rot) und berechneten (schwarz) Spektren. Bei einer Reduktion der strukturellen Unordnung (energetisch > strukturell, blau), wodurch die energetische Unordnung dominiert, bleibt der Trend einer mit zunehmender Kettenlänge verschmälernde Emissionsbande bestehen, gleichzeitig ist die Austauschverschmälerung insgesamt deutlich verstärkt (Abbildung 41a).



**Abbildung 41.** Abhängigkeit der spektralen Halbwertsbreiten von der strukturellen bzw. energetischen Unordnung. (a) Fluoreszenzhalbwersbreite  $fwhm_{fi}$  und (b) Absorptionsbreite  $\sigma_{abs}$  (*second spectral moment*,  $\sigma_{abs}^2 = \int d\omega (\omega - \omega_0)^2 \tilde{abs}(\omega)$ , wobei  $\omega_0$  der Massenschwerpunkt und  $\tilde{abs}(\omega)$  das flächennormierte Spektrum ist) in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Wird dagegen die energetische Unordnung reduziert (strukturell > energetisch, grün), wodurch die strukturelle Unordnung dominiert, wird nicht nur insgesamt die Emissionsbande verschmälernt, sondern ein leicht gegengesetzter Trend ist sichtbar. Dabei sinkt mit zunehmender Kettenlänge die Halbwertsbreite bis etwa  $n = 3$ , und geht dann zu  $n = 9$  hin wieder leicht nach oben. Damit hat hier die Reduktion der energetischen Unordnung eine deutlich erheblichere Auswirkung auf die Halbwertsbreite und somit auch auf die Kohärenzlänge, wobei insgesamt beide Unordnungen für die Wiedergabe einer korrekten Bandenform, besonders für längere Oligomere, benötigt werden.

In den Absorptionsspektren wird ein umgekehrter Trend beobachtet (Abbildung 41b). Die Reduktion der energetischen Unordnung (grün) führt nur zu einer marginalen Differenz zu den optimierten Daten, wohingegen die Reduktion der strukturellen Unordnung (blau) zur starken Abnahme der Absorptionsbreite führt. Der Grund hierfür liegt in der Abhängigkeit der Absorptionsspektren von allen Exzitonenzuständen, wogegen die Fluoreszenzspektren nur durch den niederenergetischsten Zustand bestimmt werden.

### 3.6 Transiente Absorptionsspektroskopie<sup>5</sup>

Transiente Absorptionsspektroskopie (TA) im Femtosekundenbereich der Oligomeren  $n = 5 - 9$  wurden in den Lösungsmitteln  $\text{CHCl}_3$  und DMF, also Bedingungen bei denen entweder die Random Coil- oder die Helixkonformation bevorzugt vorliegt, durchgeführt. Die Proben hierfür waren stark verdünnt, sodass intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Durch die TA-Spektroskopie sollte die photoinduzierte Dynamik, im Speziellen die zwischen verschiedener intramolekularer Konformationen, eingehender untersucht werden. Hierfür wurden die Proben sowohl in die J- ( $12700 \text{ cm}^{-1}$ ), als auch in die H-Bande ( $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ ) angeregt. Die globale Datenanalyse wurde mit der Software GLOTARAN durchgeführt.<sup>[327, 328]</sup> Die TA-Spektren, dazugehörigen Abklingkurven sowie globale exponentielle Fits der Oligomere **SQB<sub>6</sub>** – **SQB<sub>8</sub>** finden sich in Kapitel 11 in Abbildung S39 – Abbildung S42.

**SQB<sub>5</sub>** weist in  $\text{CHCl}_3$  die Random Coil-Konformation auf, in der neben der offenkettigen Struktur zu einem kleineren Anteil auch helikale Strukturen vorliegen. Unabhängig von der Anregungswellenlänge zeigen die TA-Spektren eine Grundzustandsbleichung (*ground state bleaching*, GSB) bei  $12800 \text{ cm}^{-1}$  sowie einer schwachen Absorption des angeregten Zustands (*excited state absorption*, ESA) jenseits von  $15500 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 42a Zeile 1). Bei Anregung in die J-Bande ( $12700 \text{ cm}^{-1}$ ) wird somit ausschließlich die offenkettige Form angeregt.<sup>[35]</sup> Zusätzlich führt dies zu einer ESA bei  $13400 \text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch einen Zwei-Photonen-Zustand.<sup>[37, 329]</sup>

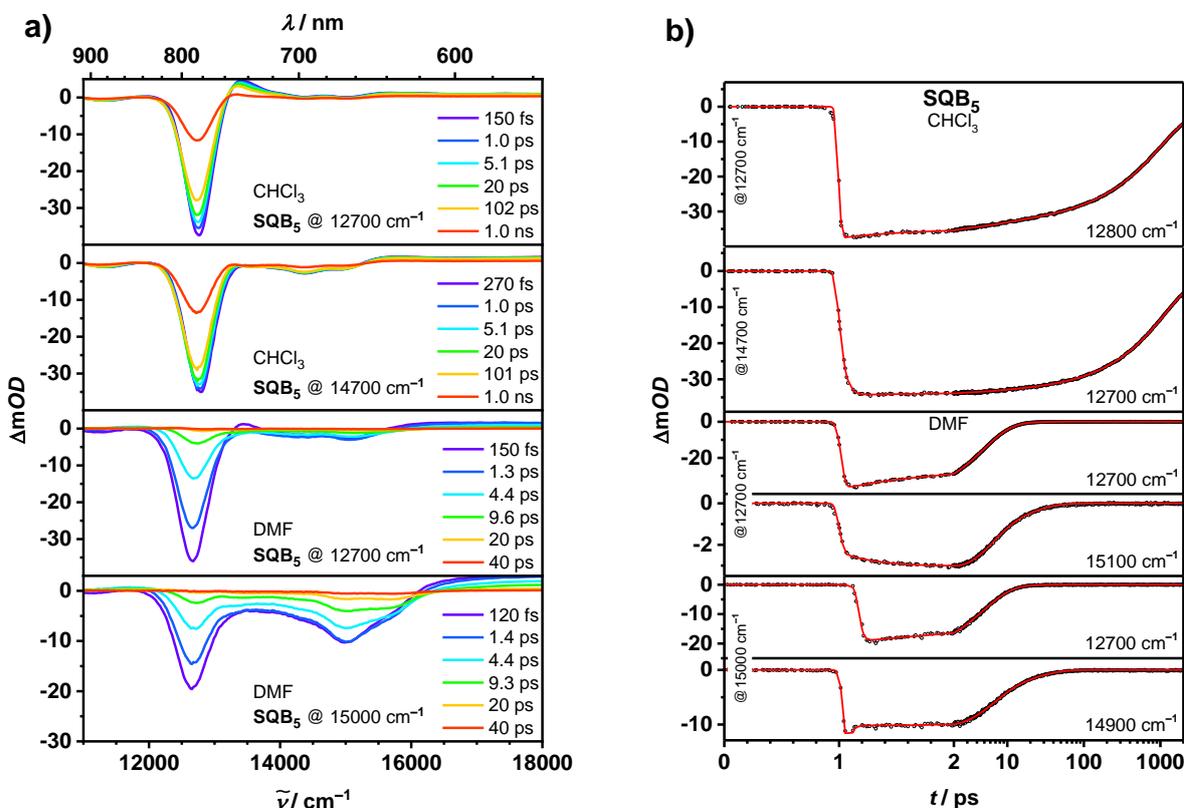
Dagegen führt die Anregung bei  $14700 \text{ cm}^{-1}$  zusätzlich zur GSB bei  $12800 \text{ cm}^{-1}$  zu einer weiteren schwachen GSB zwischen  $14000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 42a Zeile 2). Das heißt, es wird nicht nur das offenkettige Segment, sondern auch das kleine, in Helixkonformation vorliegende Segment der Struktur angeregt. Die ESA des vorherigen Experiments wird hier vermutlich durch die GSB oder andere emittierende Signale überdeckt.

In DMF dominiert bei **SQB<sub>5</sub>** zwar bereits das H-Typ-Verhalten und somit eine zumindest partielle Helix, jedoch weist die Konformation noch offenkettige Teilstrukturen auf (Abbildung S4b). Dies wird auch bei der energieabhängigen Anregung in den TA-Spektren offensichtlich. Anregung bei  $12700 \text{ cm}^{-1}$  führt, wie zuvor in  $\text{CHCl}_3$ , zu einer GSB bei  $12700 \text{ cm}^{-1}$  und zusätzlich zwischen  $13800 - 15400 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 42a Zeile 3). Die Abklingkurve bei  $12700 \text{ cm}^{-1}$  sinkt innerhalb weniger ps ab, wohingegen die Abklingkurve bei  $15100 \text{ cm}^{-1}$  zunächst ansteigt, um dann mit der Restintensität der niederenergetischen GSB in den Grundzustand zu relaxieren (Abbildung 42b Zeile 3 und 4). Dies ist ein Indiz für einen intramolekularen Energietransfer von der offenkettigen zur helikalen Teilstruktur. Da in **SQB<sub>5</sub>** die Helixstruktur noch nicht komplett stabilisiert ist, fällt die Intensität der höherenergetischen GSB im Vergleich zum polymeren SQB in DMF deutlich

---

<sup>5</sup> fs-Transiente Absorptionsspektroskopie wurde von Alexander Schmiedel durchgeführt und von Dr. Marco Holzapfel ausgewertet.

niedriger aus.<sup>[35]</sup> Die ESA bei  $13400\text{ cm}^{-1}$  ist vergleichsweise zu der Messung in  $\text{CHCl}_3$  deutlich weniger stark ausgeprägt, vermutlich wird diese auch hier durch die GSB oder anderen emittierenden Signalen überlagert.



**Abbildung 42.** (a) TA-Spektren von  $\text{SQB}_5$  in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4). Angeregt wurde jeweils in die nieder- und höherenergetische Bande. (b) Abklingkurven der GSB bei den jeweiligen Energien in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 – 2) und DMF (Zeile 3 und 6).

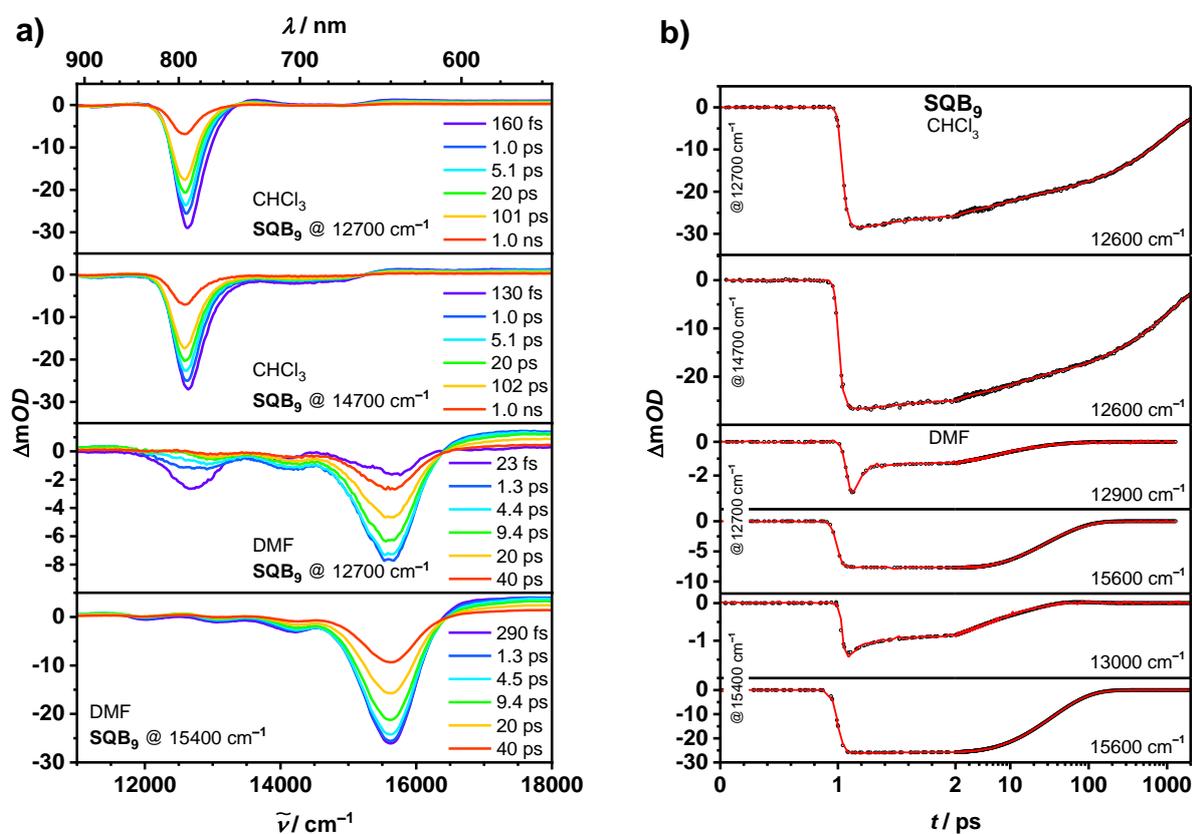
Bei Anregung bei  $15000\text{ cm}^{-1}$  sieht die Situation deutlich differenzierter aus (Abbildung 42a Zeile 4). Dies führt zu einer etwa 2:1 Population der offenkettigen und helikalen Form, einer GSB bei  $12700\text{ cm}^{-1}$  und  $15000\text{ cm}^{-1}$ . Danach kehrt sich das Intensitätsverhältnis in den nächsten ps um. Im Fall von  $\text{SQB}_6$  und den höheren Homologen dominiert bereits bei frühen Zeiten die höherenergetische GSB ( $15000\text{ cm}^{-1}$ ; s. Kapitel 11, Abbildung S39).

Die TA-Spektren von  $\text{SQB}_9$  in  $\text{CHCl}_3$  sind im Vergleich zu  $\text{SQB}_5$  im selben Lösungsmittel um  $200\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben, weisen abgesehen davon aber dieselben Merkmale auf (Abbildung 43a Zeile 1 und 2). Diese sind eine GSB bei  $12600\text{ cm}^{-1}$ , eine weitere schwache GSB zwischen  $13500 - 15000\text{ cm}^{-1}$  und eine sehr schwache ESA bei  $13600\text{ cm}^{-1}$ , welche bei Anregung in die höherenergetische Bande nicht mehr sichtbar ist. Unabhängig von der Anregungsenergie wird hier ausschließlich die offenkettige Struktur angeregt, die zu keinem ersichtlichen Energietransfer in die Helixstruktur führt.

In DMF weisen die TA-Spektren von **SQB<sub>9</sub>** unabhängig von der Anregungsenergie eine intensive GSB bei  $15600\text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 43a Zeile 3 und 4). Durch Anregung in die niederenergetischen Zustände ( $12700\text{ cm}^{-1}$ ) ist des Weiteren eine prägnante GSB bei  $12700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die innerhalb von 10 ps nahezu komplett relaxiert, wobei die höherenergetische GSB kaum Intensitätsverlust aufweist. Dies wird auch aus den Abklingkurven ersichtlich (Abbildung 43b Zeile 3 und 4) und könnte als ein Energietransfer von der offenkettigen zur helikalen Struktur interpretiert werden, analog zu **SQB<sub>5</sub>** und den SQB-Polymeren.<sup>[35]</sup>

Daneben finden sich durch Anregung bei  $15400\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 43a Zeile 4) noch weitere, wenn auch nur schwache GSB bei  $12000$ ,  $13100$  und  $14200\text{ cm}^{-1}$ , welche in guter Übereinstimmung mit den Übergängen im dazugehörigen Absorptionsspektrum sind (Abbildung S4b).

Verglichen mit **SQB<sub>5</sub>** oder **pSQB** sind in den TA-Spektren von **SQB<sub>9</sub>** je nach Lösungsmittel eindeutiger entweder die offenkettige oder die helikale Strukturen ausgebleicht, kaum jedoch beides zugleich. Dies scheint wiederum in guter Übereinstimmung mit der zuvor aufgestellten Hypothese zu sein, wonach kurze bis mittelgroße Ketten ausschließlich als Helix (oder offenkettig) vorliegen und wogegen langen Ketten größere Teilsegmente einer helikalen (oder offenkettigen) Konformation aufweisen.<sup>[221]</sup>

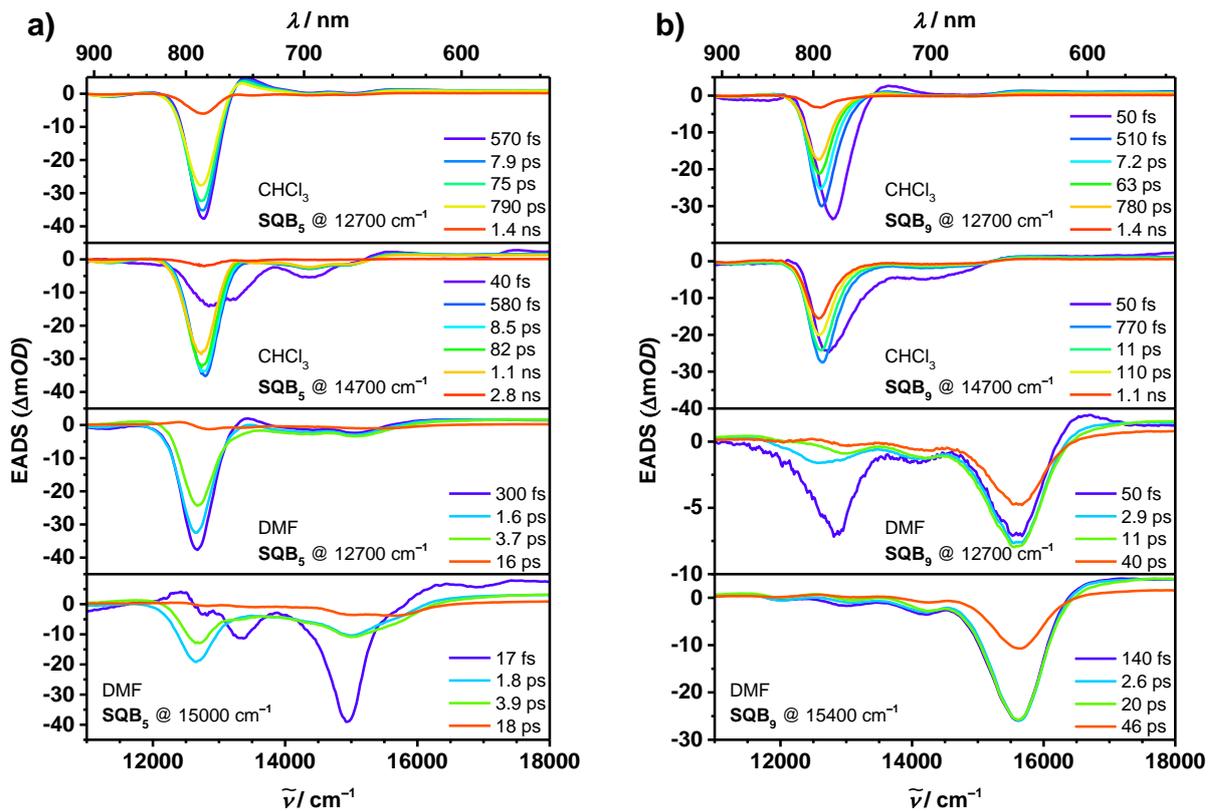


**Abbildung 43.** (a) TA-Spektren von **SQB<sub>9</sub>** in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4). Angeregt wurde jeweils in die nieder- und höherenergetische Bande. (b) Abklingkurven der GSB bei den jeweiligen Energien in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 – 2) und DMF (Zeile 3 und 6).

Der globale multiexponentielle Fit der TA-Karte von **SQB<sub>5</sub>** in CHCl<sub>3</sub> ergibt für die Anregungsenergie von 12700 cm<sup>-1</sup> fünf *evolution-associated difference spectra* (EADS, Abbildung 44a Zeile 1).<sup>[328]</sup> Hier wiederholt sich das Bild der TA-Spektren. Die letzte Lebenszeit (1.4 ns) repräsentiert die Relaxation in den Grundzustand und ist in guter Übereinstimmung mit der über die TCSPC gemessenen Fluoreszenzlebenszeit (1.11 ns)

Bei einer Anregungsenergie von 14700 cm<sup>-1</sup> werden sechs Komponenten erhalten (Abbildung 44a Zeile 2). Die erste Komponente mit 40 fs stellt wahrscheinlich eine innere Konversion (*internal conversion*, IC) vom höchsten zum niedrigsten Exzitonenzustand dar, also einen Energietransfer von der offenkettigen zur helikalen Struktur. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung bei **pSQB** (Abbildung 45 links).<sup>[35]</sup> Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt hier mit einer Lebenszeit von 2.8 ns erheblich langsamer.

In DMF werden bei einer Anregungsenergie von 12700 cm<sup>-1</sup> für **SQB<sub>5</sub>** vier Lebenszeiten erhalten, die sich mit Ausnahme der ersten Lebenszeit im ps-Bereich bewegen (Abbildung 44a Zeile 3). Die erhaltenen Spektren ähneln denen in CHCl<sub>3</sub>.



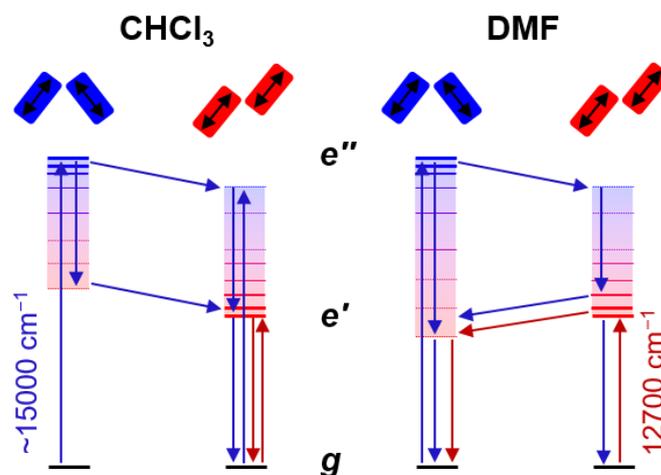
**Abbildung 44.** (a) EADS von **SQB<sub>5</sub>** in CHCl<sub>3</sub> (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4) bei den jeweiligen Anregungsenergien. (b) EADS von **SQB<sub>9</sub>** in CHCl<sub>3</sub> (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4) bei den jeweiligen Anregungsenergien. Die kürzeren Lebenszeiten werden in lila, die späteren in rot dargestellt.

Wird in die höherenergetische Bande bei 15000 cm<sup>-1</sup> angeregt, ist im Folgenden eine vielfältige Dynamik zu beobachten (Abbildung 44a Zeile 4). Zunächst findet mit einer Lebenszeit von 17 fs

ein Energietransfer von der helikalen zur offenkettigen Struktur statt (violett). Dabei gewinnt der niederenergetische Zustand bei  $12600\text{ cm}^{-1}$  zunächst auf Kosten von der GSB bei  $14900\text{ cm}^{-1}$  an Intensität. Danach findet mit einer Lebenszeit von 3.9 ps die Rückkehr der offenkettigen Struktur in den Grundzustand statt. Mit der letzten Komponente (18 ps) kehrt das System in den Grundzustand zurück. Die helikale und offenkettige Teilstrukturen von **SQB<sub>5</sub>** in DMF wird durch die letzte Komponente (orange), die bei der jeweilige Anregungsenergie ( $12700\text{ cm}^{-1}$  und  $15000\text{ cm}^{-1}$ ) unterschiedliche Spektren ergibt, weiter belegt. Hier zeigt sich auch weiterhin die gute Übereinstimmung mit **pSQB** hinsichtlich des Energietransfers (Abbildung 45 rechts).<sup>[35]</sup>

Für **SQB<sub>9</sub>** wurden für Anregung in den niederenergetischen Zustand ( $12700\text{ cm}^{-1}$ ) fünf Lebenszeiten bestimmt (Abbildung 44b Zeile 1). Zusätzlich zur Rückkehr in den Grundzustand ist eine bathochrome Verschiebung zu beobachten.

Wird in den höherenergetischen Zustand angeregt ( $14700\text{ cm}^{-1}$ ), kann die erste Komponente (50 fs) als innere Konversion des höchsten in den niedrigsten Exzitonenzustand interpretiert werden (Abbildung 44b Zeile 2). Die jeweiligen Lebenszeiten der langlebigsten Komponenten (1.4 und 1.1 ns) sind in guter Übereinstimmung mit den mittels TCSPC gemessenen Fluoreszenzlebenszeiten (1.17 ns).



**Abbildung 45.** Schematisches Zustandsdiagramm der helikalen (blau) und offenkettigen (rot) Teilkonformationen in  $\text{CHCl}_3$  (links) und DMF (rechts) nach Lambert et al.<sup>[35]</sup> Die Zahl der Exzitonenzustände ist willkürlich.

Im Vergleich zu den EADS in  $\text{CHCl}_3$  verhalten sich diese in DMF dynamischer (Abbildung 44b Zeile 3). Die Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** legen nahe, dass in DMF fast ausschließlich die Helixkonformation vorliegt (Abbildung S4b). Bei der Anregungsenergie von  $12700\text{ cm}^{-1}$  kann die kurzlebigste Komponente (50 fs) als Energietransfer von der offenkettigen zur helikalen Struktur interpretiert werden (Abbildung 45 rechts). Die GSB bei  $15600\text{ cm}^{-1}$  steigt indes zunächst an und kehrt nach der letzten Komponente (40 ps) in den Grundzustand zurück.

Durch Anregung bei  $15400\text{ cm}^{-1}$  wird entsprechend der vorherigen Aussage nur die Helixstruktur populiert, weswegen die Spektren von der GSB bei  $15600\text{ cm}^{-1}$  dominiert wird (Abbildung 44b Zeile 4). Hier sind keine spektralen Änderungen der einzelnen Komponenten offensichtlich und mit der letzten Lebenszeit von 46 ps kehrt das System in den Grundzustand zurück. Hier steht das Oligomer im Kontrast zu dem Polymer.<sup>[35]</sup> Bei Letzterem wird teilweise auch die offenkettige Teilkonformation angeregt, dies ist bei **SQB<sub>9</sub>** nicht gegeben und spricht für eine nahezu vollständig vorliegende Helixkonformation.

### 3.7 Zusammenfassung

Die iterative Kreuzkupplung von SQB-Bausteinen wurde mittels der Pd-katalysierten SM-Kupplung und der dan-Schutzgruppe realisiert. Die Reaktionsdurchführung, Ausbeute sowie Reinheit der Oligomere entsprachen der Erwartung und wurden im Laufe der Arbeit verbessert und standardisiert.

Wie auch bei den SQB-Polymeren weisen die Absorptionsspektren der Oligomere ab  $n = 4$  eine Solvatochromie auf, die auf eine Konformationsänderung und damit resultierender Exzitonenkopplung der Chromophore zurückzuführen ist. Die Oligomere wurden hierbei in zwei Lösungsmitteln genauer untersucht:  $\text{CHCl}_3$  und Aceton. In Ersterem liegen die Oligomere als Random Coil vor. Sie weisen aufgrund der großen Diederwinkel und der resultierenden Kopf-Schwanz-Orientierung ein J-Typ-Verhalten auf. Dies wurde an der mit der Kettenlänge zunehmenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren ersichtlich. In Aceton liegen die kürzeren Oligomere ebenfalls als offenkettige Struktur vor. Jedoch steigt mit jedem hinzukommenden Squarain-Monomer die Tendenz eine Helix zu bilden, bei der eine Seite-an-Seite-artige-Orientierung und somit H-Typ-Verhalten vorliegt. Daher folgt einer anfänglichen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums ab  $n = 5$  eine hypsochrome. Insgesamt wird mit zunehmender Kettenlänge in allen Lösungsmitteln eine Verbreiterung der Spektren, einhergehend mit steigendem Extinktionskoeffizienten und linearer additiver Steigung der Quadrate der Übergangsdipolmomente, beobachtet. Dabei erreicht lösungsmittelunabhängig die Absorptionsmaximumverschiebung ab etwa  $n = 7$  ein Limit, wonach die maximale Konjugationslänge erreicht worden ist. Nach eingehender Untersuchung wurde eine Abhängigkeit der Konformation von dem Dispersionsparameter  $\delta_D$  des Hansen-Löslichkeitsparameters festgestellt. Konkret bedeutet dies hier, dass für Werte  $\delta_D \lesssim 17.4$  H-Typ-Verhalten vorliegt und für  $\delta_D > 17.4$  J-Typ-Verhalten.

Die Temperaturabhängigkeit der Konformationen in PhCN wurde genutzt, um mittels eines Zwei-Zustands-Modells die thermodynamischen Größen zu bestimmen. Hierdurch wurden im Mittel eine freie Enthalpie von  $-4\text{ kJ mol}^{-1}\text{ SQB}^{-1}$  und eine Entropie von  $-11\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ SQB}^{-1}$  ermittelt. Dabei bewegt sich die freie Enthalpie zwischen  $-2$  bis  $-6\text{ kJ mol}^{-1}$ . Durch Titrationsexperimente wurde die freie Enthalpie bei Raumtemperatur für die Helixfaltung von **SQB<sub>9</sub>** in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton

bestimmt. Diese ist +13.4 kJ mol<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>) und -12.4 kJ mol<sup>-1</sup> (Aceton) und somit deutlich kleiner als in PhCN. Somit ist die Helixformation entropisch ungünstig und wird durch die gewonnene Enthalpie kompensiert.

Um die Helixkonformation näher zu beleuchten wurden verschiedene NMR-Studien durchgeführt. Dabei zeichneten sich die DOSY-Experimente als am geeignetsten ab. In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> können mit zunehmender Kettenlänge steigende Radien beobachtet werden, während in Aceton-*d*<sub>6</sub> ab etwa  $n = 5$  die Zunahme schwächer wird, was durch limitiertes eindimensionales Wachstum einer Helix interpretiert werden kann. Durch Festkörper-NMR-Experimente (**SQB**<sub>9</sub>-Pulver aus DMF-Lösung präpariert) konnte Lösungsmittel innerhalb der Helixwindungen gemessen werden. Hierbei richten sich die Aldehydprotonen der DMF-Moleküle zu den Indoleninen und der Methinbrücke aus. Die Daten eines SANS-Experiments von **SQB**<sub>8</sub> in Aceton-*d*<sub>6</sub> konnte am besten durch ein flexibles Zylinder-Modell gefittet werden. Dabei beläuft sich der Radius auf etwa 1 nm, die Konturlänge auf etwa 8.5 nm und der Streumassenradius auf etwa 1.56 nm, welcher gut mit dem hydrodynamischen Radius aus dem DOSY-Experiment übereinstimmt.

Gestützt wurden die Experimente durch AM1-optimierte Strukturen und mit TD-DFT sowie ZINDO berechnete Absorptionsspektren. Dabei passte die berechnete Struktur von **SQB**<sub>8</sub> zu den Daten der SANS-Messungen. Es wurde ein mittlerer Diederwinkel zwischen den Squarainen der Helix von 43° berechnet, wodurch eine Ganghöhe von etwa 2 nm resultiert. Weitere Rechnungen mittels CHARMM36 Kraftfeld zeigten, dass Aceton- bzw. DMF-Moleküle in die Windungen interkaliert werden und durch die Indolenine eine Vorzugsorientierung aufweisen. Somit wurde die Helix nicht durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Squarainen stabilisiert, sondern durch ferngeordnete Lösungsmittelmoleküle, wodurch eine Art Helix-Lösungsmittelclathrat entsteht.

Der Trend der rotverschobenen Absorptionsspektren setzt sich in den in CHCl<sub>3</sub> und Toluol gemessenen Fluoreszenzspektren fort. Auch hier erreicht die Fluoreszenzmaximumverschiebung ab etwa  $n = 7$  das Limit. In CHCl<sub>3</sub> sank die Quantenausbeute zunächst ab, stabilisierte sich dann aber bei etwa 30 %, in Toluol dagegen wurde ein kontinuierlicher Abwärtstrend beobachtet. Dasselbe gilt für die Lebenszeiten, welche in CHCl<sub>3</sub> etwa 1 ns und in Toluol etwa 2 ns erreichen. Anhand der überlagernden gespiegelten Fluoreszenzspektren ließ sich abschätzen, dass der unterste Exzitonenzustand zu maximal 30 % (Toluol) bzw. 40 % (CHCl<sub>3</sub>) an den gesamten exzitonischen Zuständen beteiligt ist. Das im Vergleich zum Absorptionsübergangsdipolmoment geringere Fluoreszenzübergangsdipolmoment konnte auf eine Exzitonenzustandslokalisierung in den untersten Exzitonenzustand zurückgeführt werden. Zusätzlich konnte eine Austauschverschmälerung und Abnahme der Intensität der vibronischen Progression mit zunehmender Kettenlänge beobachtet werden, mit welcher die Exzitonendelokalisationslänge abgeschätzt werden konnte. Dabei wurde für **SQB**<sub>9</sub> eine maximale Delokalisation über etwa 2.5

Chromophore berechnet. Mithilfe eines Frenkel-Exzitonen-Modells wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren in guter Übereinstimmung reproduziert. Anhand der experimentellen und berechneten Fluoreszenzspektren wurden verschiedene Methoden zur Abschätzung der Kohärenzlänge getestet, wobei sich die einfachen Methoden als erstaunlich akkurat herausstellten. Weiterhin wurden die Auswirkungen struktureller und energetischer Unordnung auf die Fluoreszenz- bzw. Absorptionsspektren getestet. Dabei zeigte sich, dass die Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren mit erhöhter struktureller Ordnung und steigender Kettenlänge stark abnimmt. Dagegen werden durch eine höhere energetische Ordnung für kleine Oligomere zunächst geringe Halbwertsbreiten erhalten, die mit zunehmender Kettenlänge jedoch wieder an Halbwertsbreite gewinnen. Die Absorptionsbreite nimmt ebenfalls mit erhöhter struktureller Ordnung ab. Somit sinkt die Halbwertsbreite der Fluoreszenz durch Mittelung über die energetische Unordnung aufgrund mit steigender Kettenlänge zunehmender Exzitonendelokalisation ab. Die Absorptionsbreite dagegen nimmt durch die Mittelung über die strukturelle Unordnung zu. Dies liegt an der Abhängigkeit der Absorption von allen Exzitonenzuständen, während die Fluoreszenz nur von dem untersten Exzitonenzustand bestimmt wird.

Schließlich zeigten auch die TA-Spektren ein kettenlängenabhängiges Verhalten. Es wurde auch nochmals deutlich, dass bei kürzeren Oligomeren sowohl offenkettige als auch helikale Teilstrukturen vorliegen, während bei den längeren Homologen nahezu ausschließlich eine Konformation, eine Helix in DMF und ein Random Coil in CHCl<sub>3</sub>, angenommen wird. Daher konnte bei den kürzeren Oligomeren ein Energietransfer von offenkettigen zu helikalen Substrukturen und *vice versa* beobachtet werden.

**Tabelle 4.** Zusammenfassung aller optisch-spektroskopischer Daten in CHCl<sub>3</sub>, Aceton und Toluol. Weitere Daten können in Kapitel 11.1 Tabelle S1, Tabelle S3, Tabelle S4 und Tabelle S6 gefunden werden.

	LM	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}} /$ $10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\mu_{\text{eg}}^2 / \text{D}^2$	$\tilde{\nu}_{\text{fl}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}$	$\tau_{\text{fl}}^d / \text{ns}$
<b>SQB</b>	CHCl <sub>3</sub>	14600 (685)	2.03	103	14200 (702) <sup>a</sup>	0.55	2.52
	Aceton	14700 (681)	2.04	115	14300 (698) <sup>b</sup>	0.27	1.01
	Toluol	14300 (700)	2.11	97.7	14000 (712) <sup>c</sup>	0.74	3.41
<b>SQB<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13600 (735)	3.35	233	13300 (751) <sup>c</sup>	0.27	1.01
	Aceton	13700 (732)	3.22	260	–	–	–
	Toluol	13400 (748)	3.53	218	13200 (759) <sup>c</sup>	0.68	<sup>e</sup> 2.17 (0.49) 3.37 (0.51)

Fortsetzung der Tabelle 4.

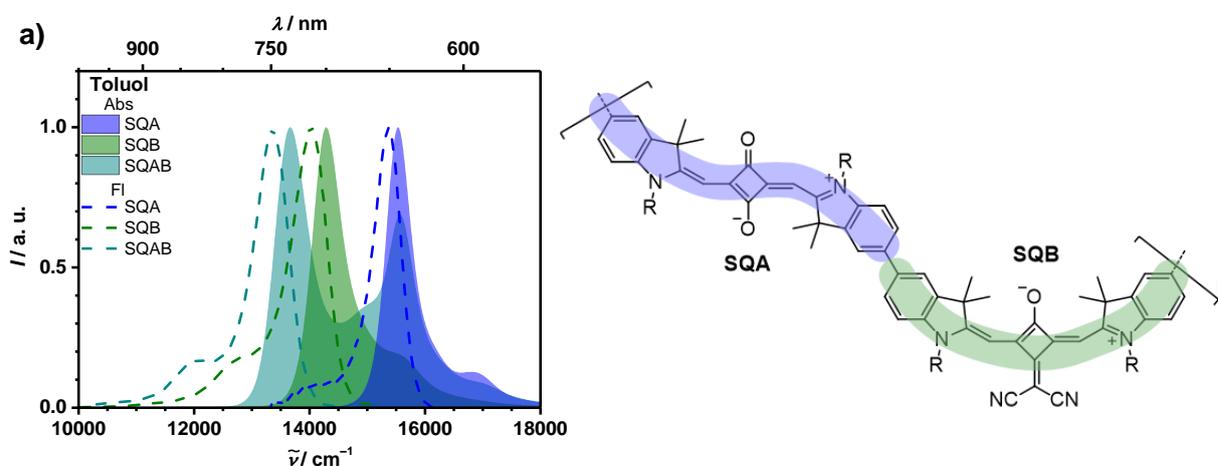
	CHCl <sub>3</sub>	13100 (761)	3.78	363	12900 (776) <sup>c</sup>	0.27	<sup>f</sup> 1.07 (0.87) 1.58 (0.13)
<b>SQB<sub>3</sub></b>	Aceton	13200 (759)	2.91	336	–	–	–
	Toluol	12900 (773)	4.05	350	12700 (786) <sup>c</sup>	0.58	<sup>g</sup> 1.95 (0.69) 3.39 (0.31)
	CHCl <sub>3</sub>	12900 (773)	4.69	480	12700 (785) <sup>c</sup>	0.29	1.07
<b>SQB<sub>4</sub></b>	Aceton	13000 (771)	3.76	536	–	–	–
	Toluol	12700 (785)	5.30	504	12500 (797) <sup>c</sup>	0.61	2.32
	CHCl <sub>3</sub>	12800 (780)	5.99	636	12600 (791) <sup>c</sup>	0.30	1.11
<b>SQB<sub>5</sub></b>	Aceton	15000 (666)	4.19	680	–	–	–
	Toluol	12600 (793)	5.75	601	12500 (801) <sup>c</sup>	0.63	2.25
	CHCl <sub>3</sub>	12800 (784)	6.76	738	12600 (794) <sup>c</sup>	0.32	1.13
<b>SQB<sub>6</sub></b>	Aceton	15300 (656)	5.81	757	–	–	–
	Toluol	12600 (796)	5.89	682	12400 (804) <sup>c</sup>	0.61	2.19
	CHCl <sub>3</sub>	12700 (785)	8.35	912	12600 (794) <sup>c</sup>	0.30	1.05
<b>SQB<sub>7</sub></b>	Aceton	15400 (648)	7.23	906	–	–	–
	Toluol	12600 (796)	6.82	830	12400 (805) <sup>c</sup>	0.54	2.19
	CHCl <sub>3</sub>	12700 (785)	9.49	1037	12500 (798) <sup>c</sup>	0.33	1.08
<b>SQB<sub>8</sub></b>	Aceton	15500 (644)	8.23	995	–	–	–
	Toluol	12700 (787)	7.56	953	12400 (807) <sup>c</sup>	0.53	2.21
	CHCl <sub>3</sub>	12700 (785)	10.8	1158	12500 (798) <sup>c</sup>	0.39	1.17
<b>SQB<sub>9</sub></b>	Aceton	15500 (644)	9.95	1123	–	–	–
	Toluol	12700 (789)	8.38	1079	12400 (808) <sup>c</sup>	0.47	<sup>h</sup> 1.80 (0.69) 2.90 (0.31)

Anregung bei <sup>a</sup>15400 cm<sup>-1</sup>, <sup>b</sup>15900 cm<sup>-1</sup>, <sup>c</sup>15200 cm<sup>-1</sup>. <sup>d</sup>Multiexponentieller Zerfall mit TCSPC gemessen, Anregung bei 15200 cm<sup>-1</sup>, in Klammern die Amplituden. Mittlere Lebenszeit: <sup>e</sup>2.78 ns, <sup>f</sup>1.14 ns, <sup>g</sup>2.40 ns, <sup>h</sup>2.26 ns.

## 4 SQA-SQB-Cooligomere $SQX(AB)_n$

### 4.1 Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten von Völker et al. wurde ein alternierendes Copolymer auf Basis von SQA- und SQB-Bausteinen synthetisiert (Abbildung 46).<sup>[37]</sup> Für das Copolymer wurde ein Exzitonenkopplungsmodell für Heteroaggregate/-polymere aufgestellt und mittels TA-Spektroskopie das J-Typ-Verhalten in Toluol und  $CHCl_3$  untersucht. Dabei wurden neben der Exziton-Exziton-Annihilation eine hohe Exzitonendelokalisationslänge und -diffusionslänge ermittelt.



**Abbildung 46.** Links: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Monomere **SQA** und **SQB** sowie des SQA-SQB-Dimers **SQAB**.<sup>[46]</sup> Rechts: Grundstruktur des *transoiden* **SQA** und *cisoiden* **SQB**.

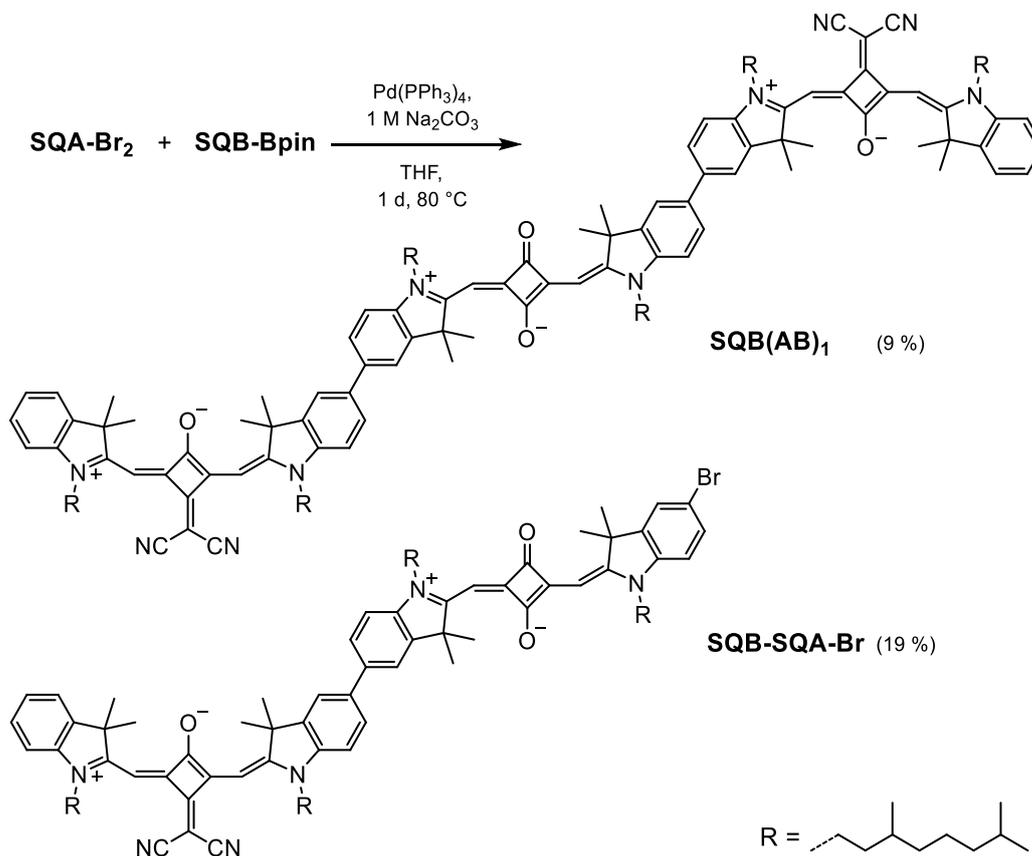
Analog zu den SQB-Polymeren und den SQB-Oligomeren werden auch für das SQA-SQB-Copolymer monodisperse, alternierende Cooligomere synthetisiert, um die Veränderung der optischen Eigenschaften von Monomer(en) zum Copolymer zu verfolgen.

Die Darstellung aller verwendeten Bausteine für die Synthese der alternierenden Cooligomere wurde bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Aufgrund der Zählung des Heterodimers **SQAB** als eine Einheit sowie der Überrepräsentation eines SQAs oder SQBs werden im Folgenden die ungeradzahigen Cooligomere in 1.5-, 2.5- und 3.5-mere eingeteilt. Dies wird nochmals bei der Benennung der Verbindungen **SQX(AB)<sub>n</sub>** deutlich, bei der X entweder durch SQA oder SQB substituiert wird, sowie die Anzahl der **SQAB**-Wiederholeinheiten in n eingeht.

### 4.2 Iterative Kreuzkupplung der SQA-SQB-Cooligomere $SQX(AB)_n$

Die Cooligomere wurden, wie zuvor die SQB-Oligomere, auch über eine iterative Syntheseroute dargestellt.<sup>[193]</sup> Dabei wird auch hier auf die beidseitige SM-Kupplung zurückgegriffen. Für die SM-Kupplung des kleinsten, bereits literaturbekannten Oligomers, des SQB-SQA-SQB-Heterotrimers **SQB(AB)<sub>1</sub>**, wurde keine Schutzgruppentechnik benötigt (Schema 28). Die

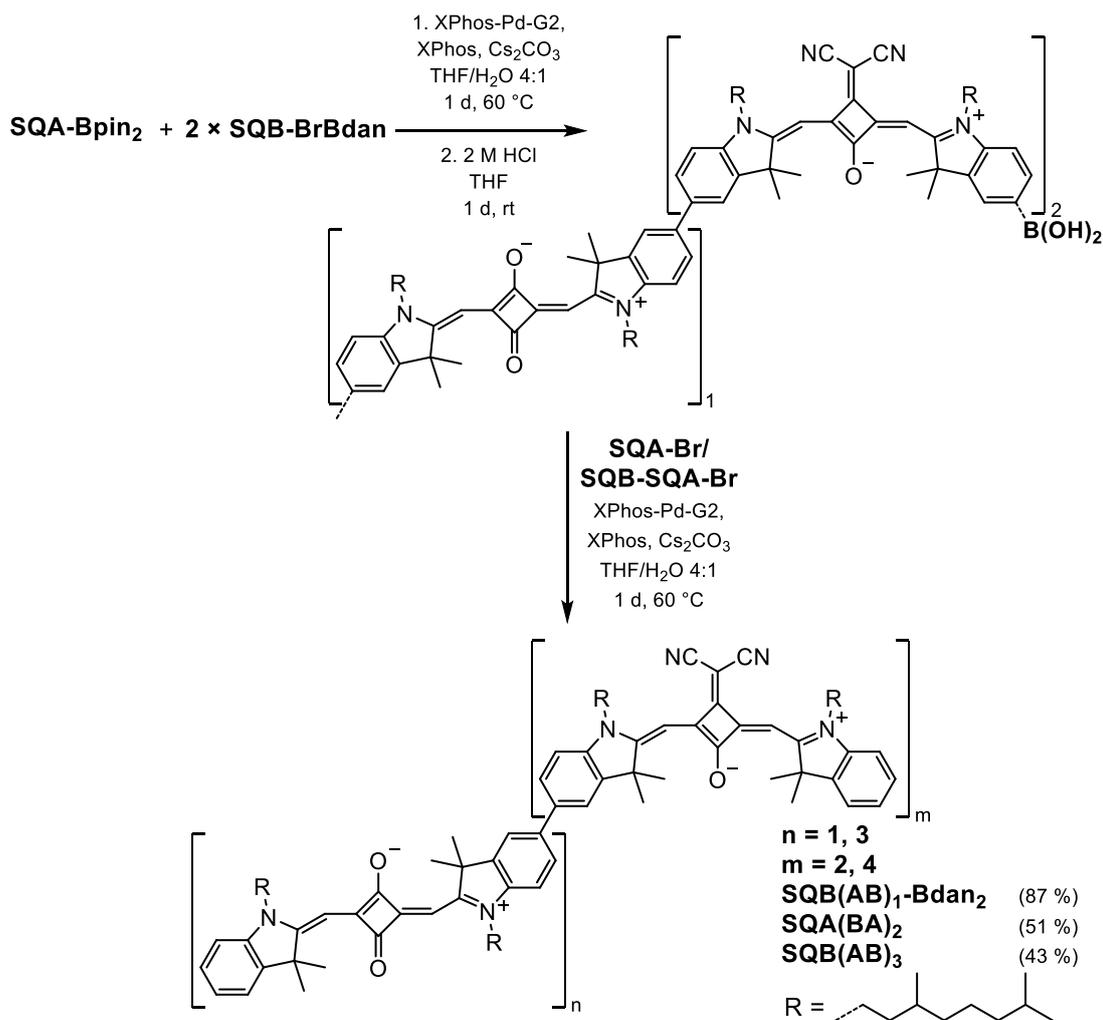
Stoffmengen der beiden beteiligten Squarain-Bausteine **SQA-Br<sub>2</sub>** und **SQB-Bpin** wurden nahezu äquimolar gewählt, um das Heterodimer **SQB-SQA-Br** als Hauptprodukt zu erhalten, was sich auch in den Ausbeuten widerspiegelt (19 % vs. 9 % des Heterotrimer). Aus diesem Grund ist die Ausbeute des 1.5-mers (9 %) hier deutlich niedriger als die Literaturausbeute (54 %).<sup>[18]</sup> Durch **SQB-SQB-Br** kann bei der Darstellung der langkettigen Oligomere eine zusätzliche Iteration vermieden und somit Zeit und Material gespart werden.



**Schema 28.** Darstellung des Heterodimers **SQB-SQA-Br** und Heterotrimer **SQB(AB)<sub>1</sub>**.

Für die iterative Kupplung wird ein halogenfunktionalisierter Baustein benötigt, weshalb für die SM-Kupplung des Heterodimers und -trimer im Vergleich zur Literatur die Funktionen getauscht wurden. Das heißt, es wurde **SQB-Bpin** statt **SQB-Br** sowie **SQA-Br<sub>2</sub>** statt **SQA-Bpin<sub>2</sub>** verwendet. Auffallend hier ist die geringe Ausbeute bei Verwendung des Pinakol-borylierten SQBs. Im weiteren Verlauf der Syntheseroute wird die im Vergleich zum Pinakol-borylierten SQA niedrigere Reaktionstendenz bei SM-Kupplungen von Pinakol-boryliertem SQB beobachtet. Eine genaue Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden. Das SQB ist durch die dicyano-substituierte Quadratsäure ein im Vergleich zu SQA elektronenärmeres Squarain und sollte daher bei der Transmetallierung der SM-Kupplung effizienter reagieren.<sup>[330]</sup>

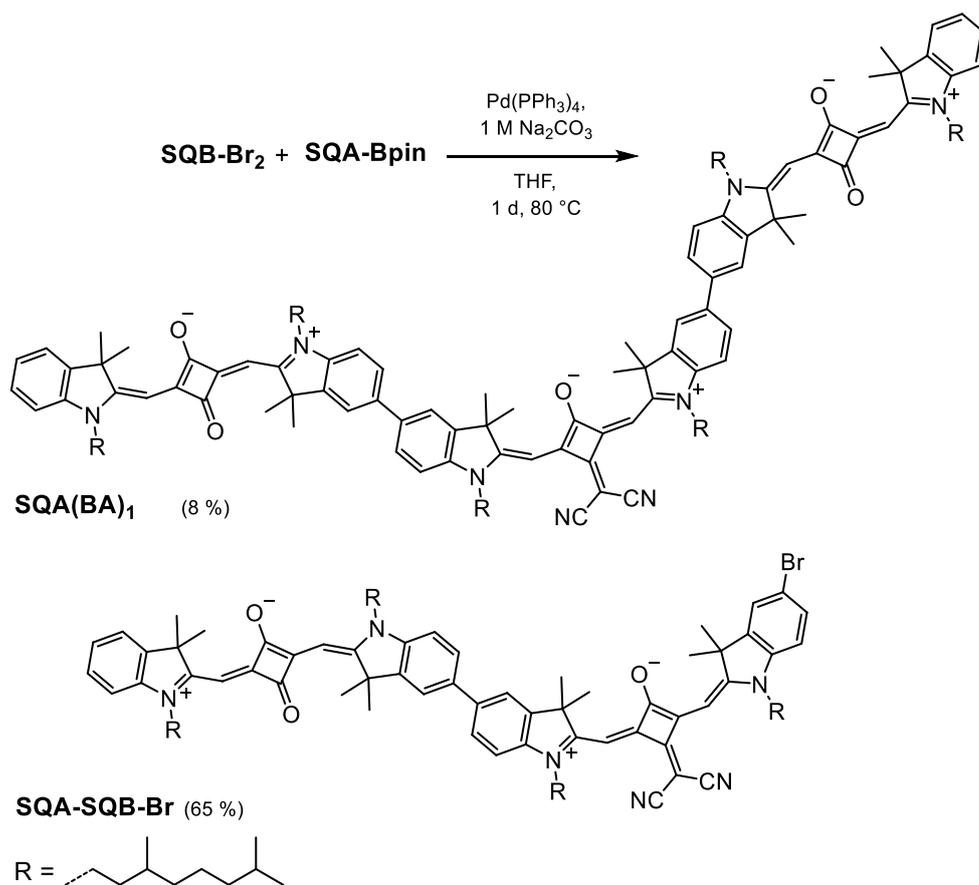
Die weitere iterativen SM-Kupplungen sind in (Schema 29) dargestellt.



**Schema 29.** Iterative SM-Kupplungen der alternierenden Cooligomere **SQA(BA)<sub>2</sub>** und **SQB(AB)<sub>3</sub>** über die isolierte Zwischenstufe **SQB(AB)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>**.

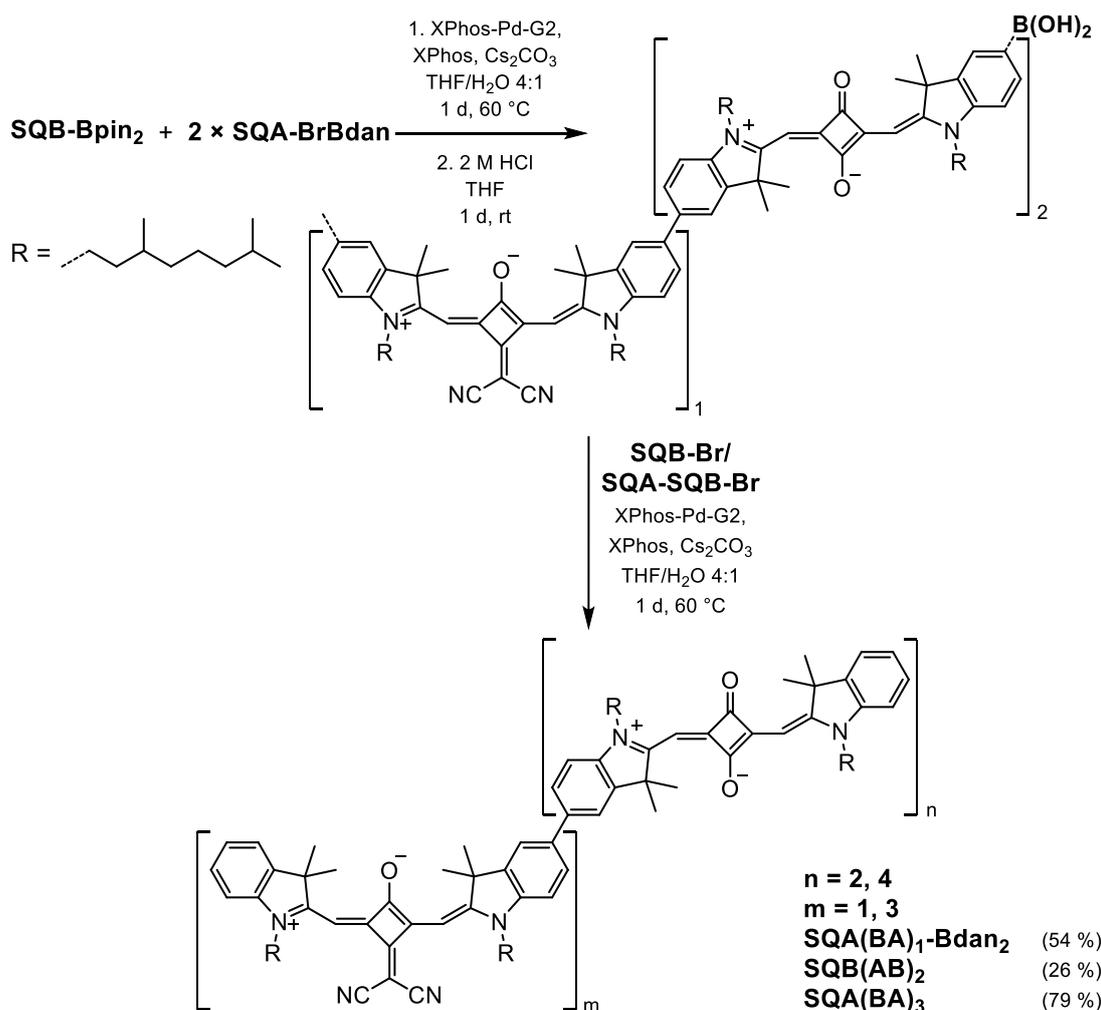
Wie auch bei den SQB-Oligomeren wurde der Buchwald-Katalysator XPhos-Pd-G2 für die SM-Kupplungen in Kombination mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  verwendet. Bei der Wahl des Lösungsmittels sowie Reaktionsdauer und -temperatur änderte sich ebenfalls nichts. Zuerst wurde ausgehend von **SQB-BrBdan** und **SQA-Bpin<sub>2</sub>** das dan-geschützte **SQB(AB)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** mit einer sehr guten Ausbeute von 87 % dargestellt. Die Kupplungsreaktion funktioniert mit dem borylierten SQA wesentlich besser als mit dem SQB-Pendant. Dieses wurde anschließend mit **SQA-Br** bzw. dem **SQB-SQA-Br** zu dem 2.5-mer **SQA(BA)<sub>2</sub>** bzw. dem 3.5-mer **SQB(AB)<sub>3</sub>** mit 51 und 43 % Ausbeute umgesetzt. Hier kann die bessere Ausbeute – dies gilt auch für die SQB-Homooligomere – mit der deutlich reaktiveren freien Boronsäure begründet werden.

Um die Cooligomere mit den jeweils anderen überwiegenderen Squarainen SQA oder SQB zu erhalten, wurden die vorherigen Syntheseschritte ausgehend von **SQB-Br<sub>2</sub>** bzw. **SQB-Bpin<sub>2</sub>** wiederholt. Zuerst wurden das Heterodimer **SQA-SQB-Br** sowie -trimer **SQA(BA)<sub>1</sub>** mittels SM-Kupplung der Monomere **SQB-Br<sub>2</sub>** und **SQA-Bpin** dargestellt (Schema 30).



**Schema 30.** Darstellung des Heterodimers **SQA-SQB-Br** und -trimers **SQA(BA)<sub>1</sub>**.

Hierfür wurden wie zuvor nahezu äquimolare Stoffmengen beider Edukte verwendet, um das Heterodimer als Hauptprodukt zu erhalten (65 % vs. 8 % des Heterotrimer). Für die längeren Homologen wurde dann das dan-geschützte Heterotrimer **SQA(BA)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** ausgehend von **SQB-Bpin<sub>2</sub>** und **SQA-BrBdan** mit einer Ausbeute von 54 % synthetisiert (Schema 31). Für die zweite Iteration wurde hier anschließend **SQB-Br** oder **SQA-SQB-Br** verwendet und so das 2.5-mer **SQB(AB)<sub>2</sub>** mit geringen (26 %) sowie das 3.5-mer **SQA(BA)<sub>3</sub>** mit sehr guten Ausbeuten (79 %) dargestellt. Die Endaufreinigung erfolgte in jedem Fall mittels präparativer GPC (DCM). Die Ausbeuten bei Verwendung des Pinakol-borylierten SQAs mit Ausnahme des Pentamers sind auch in dieser Route höher und bestätigen somit die vorherigen Beobachtungen.



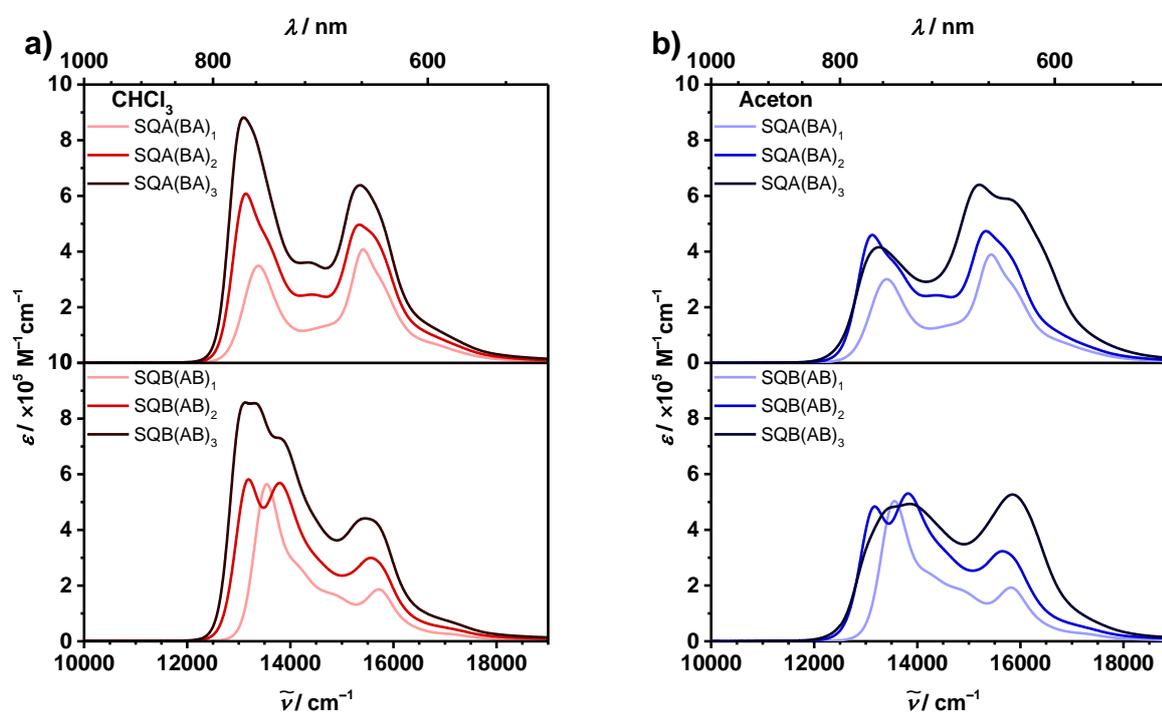
**Schema 31.** Iterative SM-Kupplungen der alternierenden Cooligomere **SQB(AB)<sub>2</sub>** und **SQA(BA)<sub>3</sub>** über die isolierte Zwischenstufe **SQA(BA)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>**.

### 4.3 Absorptionsspektroskopie

Alle sechs Cooligomere wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, Polarisierbarkeit, aromatischen Charakters und Wasserstoffbrückenbildungsvermögen hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften untersucht. Von besonderem Interesse sind auch hier die Spektren in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton (Abbildung 47). Eine tabellarische Zusammenfassung findet sich am Ende dieses Kapitels. Die in diesem Kapitel nicht gezeigten Spektren wie auch die dazugehörige tabellarische Zusammenfassung befinden sich im Anhang (s. Kapitel 11.2 Abbildung S43).

Innerhalb der dargestellten Cooligomere steigt mit wachsender Kettenlänge der Extinktionskoeffizient leicht an und erreicht Werte von bis zu  $8.82 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $13100 \text{ cm}^{-1}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  bzw. bis zu  $6.40 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $15200 \text{ cm}^{-1}$ ) in Aceton. Die Übergangsdipolmomente der exzitonischen Zustände verhalten sich dabei linear additiv und erfüllen somit die Thomas-Reiche-Kuhn-Regel (Kapitel 11.2.1 Abbildung S44).<sup>[287]</sup> Des Weiteren nimmt die Absorptionsbande der exzitonischen Zustände mit zunehmender Kettenlänge an Breite zu und erreicht innerhalb ab dem 2.5-meren an der niederenergetischen Flanke die maximale Rotverschiebung bei etwa

13100  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$  sowie Aceton. Die höherenergetische Flanke stagniert dagegen bereits ab dem 1.5-meren bei etwa 16000  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ , steigt jedoch im Fall von Aceton bis etwa 16600  $\text{cm}^{-1}$  bei den 3.5-meren weiter an. Die Spektren der jeweils höheren Homologen verhalten sich entsprechend zur Exzitonentheorie für J-Heteroaggregate.<sup>[37]</sup> Dabei sind Übergänge in die niedrigen und höheren Exzitonenzustände erlaubt, dazwischen (etwa 14000  $\text{cm}^{-1}$ ) liegt jedoch ein theoretisch verbotener Übergang. Dies wird auch aus den hier gezeigten Spektren ersichtlich, wobei der optische Übergang durch strukturelle Unordnung trotzdem leicht erlaubt ist. Weiterhin ist die Oszillatorstärke der jeweiligen Banden abhängig von der Anzahl der jeweiligen Chromophore SQA oder SQB, den Übergangsdipolmomenten und schließlich der bevorzugten Konformation im jeweiligen Lösungsmittel.



**Abbildung 47.** Absorptionsspektren der Cooligomere in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) Aceton. Oben sind jeweils die Spektren der SQA-überwiegenden Cooligomere **SQA(AB)<sub>n</sub>** dargestellt, unten der SQB-überwiegenden **SQB(AB)<sub>n</sub>**.

Wie bereits beschrieben, steigt die Oszillatorstärke der nieder- bzw. höherenergetischen Bande mit zunehmender Kettenlänge abhängig von dem überwiegenden Chromophor an. Das Squarain, das das 1:1-Verhältnis der beiden Chromophore innerhalb des Oligomers verändert, führt dann zum jeweiligen Bandenwachstum (s. Abbildung 47a **SQA(AB)<sub>1</sub>** vs. **SQB(AB)<sub>1</sub>**). Gleichzeitig dazu führt eine bevorzugte Konformation durch Exzitonenkopplung der jeweiligen Übergangsdipolmomente, wie auch schon bei den SQB-Oligomeren, zur weiter zunehmenden Oszillatorstärke in den jeweiligen höher- oder niederenergetischen Zustand.

Bei den Absorptionsspektren von **SQA(BA)<sub>n</sub>** in CHCl<sub>3</sub> kann eine leicht bathochrome Verschiebung der niederenergetischen Bande beobachtet werden, von 13400 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>1</sub>**) bis 13100 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>3</sub>**), wobei sich die höherenergetische Bande unverändert zeigt (ca. 15400 cm<sup>-1</sup>; Abbildung 47a oben). Gleichzeitig ist eine Änderung des Intensitätsverhältnisses der höher- und niederenergetischen Banden zu beobachten: ist bei **SQA(BA)<sub>1</sub>** noch die höherenergetische Bande das Hauptmerkmal, ändert sich das zu **SQA(BA)<sub>2</sub>**. Bei **SQA(BA)<sub>3</sub>** besitzt die niederenergetische Bande bereits eindeutig die höhere Oszillatorstärke. Alle drei Spektren weisen eine gute Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren der Squarain-Copolymere in Toluol (und auch CHCl<sub>3</sub>) auf (s. Kapitel 5.4, Abbildung 56a). Dies sind die ausgeprägte J-Bande, die mit steigender Kettenlänge relativ abnehmende H-Bande und die schwach erlaubten Übergänge zwischen diesen beiden Banden. Für das Copolymer in Toluol und CHCl<sub>3</sub> wird aufgrund der J-Bande eine Kopf-Schwanz-artige-Orientierung der Übergangsdipolmomente und somit eine offenkettige Struktur bzw. Random Coil vermutet (Abbildung 48a).<sup>[37]</sup>

Bei den Absorptionsspektren von **SQB(AB)<sub>n</sub>** in CHCl<sub>3</sub> wird ein ähnliches Verhalten beobachtet: eine bathochrome Verschiebung der niederenergetischen Bande, von 13500 cm<sup>-1</sup> (**SQB(AB)<sub>1</sub>**) bis 13100 cm<sup>-1</sup> (**SQB(AB)<sub>3</sub>**), sowie eine vermehrte Population der niederenergetischen Zustände (Abbildung 47a unten). Überraschend sind bei den größeren Cooligomeren die distinktiven Banden der niederenergetischen Seite. **SQB(AB)<sub>2</sub>** wie auch **SQB(AB)<sub>3</sub>**, wenn auch etwas schwächer aufgrund mehrerer sich überdeckenden Banden, fallen in allen Lösungsmitteln in dieser Hinsicht verstärkt auf. Dies spricht z.B. bei **SQB(AB)<sub>2</sub>** für zwei verstärkt populierte Zustände, einem niederenergetischen (13200 cm<sup>-1</sup>) und einem etwas höherenergetischen (13800 cm<sup>-1</sup>) Exzitonenzustand, die womöglich auf die Position und Orientierung der jeweiligen SQBs innerhalb des Moleküls zurückzuführen sind. Die Anzahl und Intensität der jeweiligen niederenergetischen Banden wird vermutlich bei noch längeren Cooligomeren nicht mehr zu unterscheiden sein. Auch bei diesen drei Absorptionsspektren liegt eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der Copolymere vor und es kann eine J-Typ-Kopplung vermutet werden.

Das Absorptionsspektrum von **SQA(BA)<sub>1</sub>** in Aceton weist dieselben Merkmale wie das Spektrum in CHCl<sub>3</sub> auf (Abbildung 47b oben). Es findet zunächst eine bathochrome Verschiebung der niederenergetischen Bande statt, von 13400 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>1</sub>**) bis 13100 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>2</sub>**), ehe diese sich wieder leicht hypsochrom auf 13300 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>3</sub>**) verschiebt. Auch ändert sich das Verhältnis der nieder- und höherenergetischen Banden deutlich. So ist bei **SQA(BA)<sub>1</sub>** noch die höherenergetische Bande das Hauptmerkmal, erreicht bei **SQA(BA)<sub>2</sub>** ein 1:1 Verhältnis zur niederenergetischen Bande und gewinnt bei **SQA(BA)<sub>3</sub>** dann wieder deutlich an Oszillatorstärke, während die niederenergetische Bande deutlich absinkt. Die Population weiterer höherenergetischer Zustände verbreitert die Bande indes bei längeren Copolymeren. Auch hier sind die Spektren der Cooligomere in Aceton (und DMF) in guter Übereinstimmung mit denen der

Copolymere in DMF (s. Kapitel 5.4, Abbildung 56b). Die mit wachsender Kettenlänge steigende Intensität der höherenergetischen Bande lässt eine Seite-an-Seite-artige-Orientierung und somit H-Typ-Kopplung der Übergangsdipolmomente vermuten. Es kann also angenommen werden, dass, analog zu der Helix der SQB-Oligomere, eine helix- oder schlaufen-artige (*open loop*) Konformation in Aceton vorliegt, in welcher eine derartige Orientierung der Übergangsdipolmomente ermöglicht wird (Abbildung 48b und c). Wird weiterhin angenommen, dass, wie auch bei den SQB-Oligomeren, drei *cisoid*e SQBs für eine Windung benötigt werden, so wären hier drei SQAB-Einheiten für eine Windung nötig. Dieser Umstand wäre zumindest für die beiden längeren Cooligomere, **SQA(BA)<sub>3</sub>** und **SQB(AB)<sub>3</sub>**, ermöglicht, womit in den Absorptionsspektren dieser der potenzielle Beginn einer Helixfaltung zu beobachten ist. Eine derartige Helix wäre jedoch durch die alternierenden SQAs deutlich verzerrt.

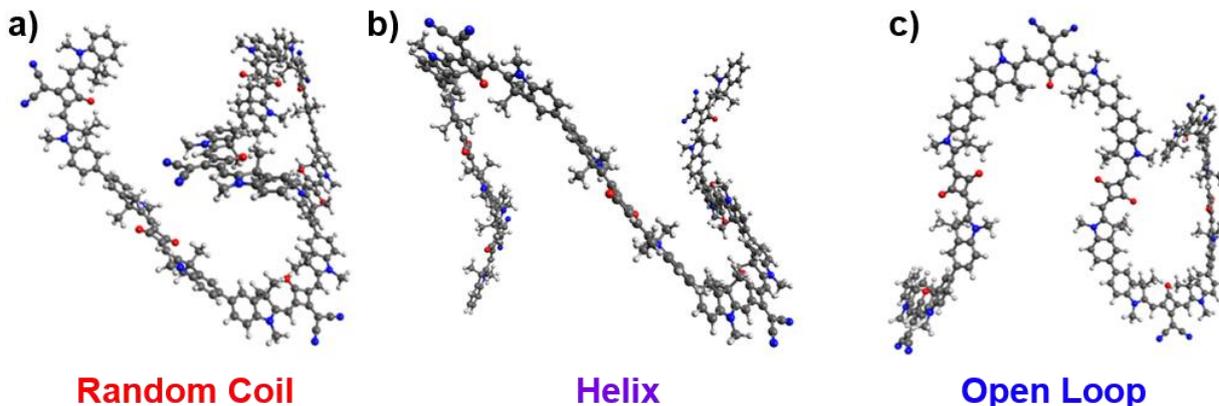
Ein ähnliches Verhalten wird in den Absorptionsspektren von **SQB(AB)<sub>n</sub>** in Aceton beobachtet (Abbildung 47b unten). Die niederenergetische Bande erreicht ihre maximale Verschiebung bei **SQB(AB)<sub>2</sub>**, begleitet von einer verstärkten Population niederenergetischer Zustände. Jedoch steigt auch zu **SQB(AB)<sub>3</sub>** hin die Intensität dieser Bande nicht weiter an, während die höherenergetische Bande deutlich ansteigt. Dies kann wie auch im vorherigen Abschnitt mit einer Seite-an-Seite-artigen-Orientierung der Chromophore erklärt werden, womit die H-Typ-Kopplung ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der der Copolymere in DMF ist.

Mit steigender Kettenlänge sollte die Überrepräsentation eines Chromophors, SQA oder SQB, innerhalb der ungeradzahigen Cooligomere immer insignifikanter werden, wodurch angenommen werden kann, dass die jeweiligen J- (CHCl<sub>3</sub>) bzw. H-Banden (Aceton) in beiden Lösungsmitteln auf die Exzitonenkopplung zurückzuführen sind. Im Vergleich zu den SQA-SQB-Copolymeren (s. Kapitel 5) wird ersichtlich, dass sich die Hauptmerkmale der Bandenstruktur, besonders in CHCl<sub>3</sub> und Toluol, infolge der zunehmende Exzitonenkopplung durch eine größere Anzahl benachbarter Chromophore weiter intensiviert.

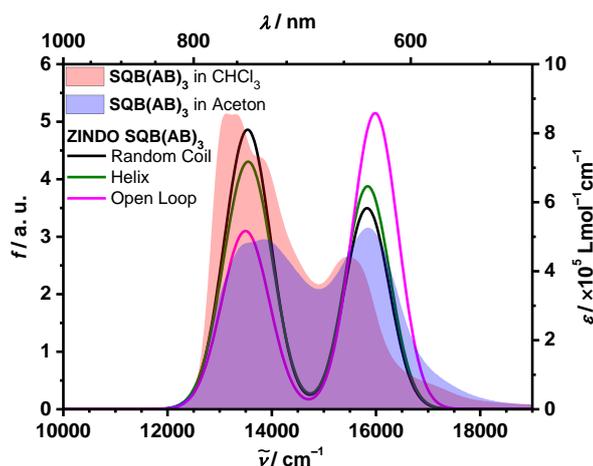
Für die in Abbildung 48 dargestellten Konformationen wurden Absorptionsspektren berechnet (Abbildung 49). Hierbei zeigt sich, dass in einem Random Coil überwiegend J-Typ-Verhalten in dem Absorptionsspektrum beobachtet werden kann (schwarz). Das Spektrum der vermuteten Helix dagegen, die Konformation hier hat Diederwinkel von 43° zwischen den Chromophoren, weist ein nahezu ausgeglichenes Verhältnis von J-Typ- zu H-Typ-Kopplung auf, wobei das J-Typ-Verhalten leicht überwiegt (grün).

Das Spektrum der Schleife (*Open Loop*) zeigt indes eine deutlich ausgeprägtere H-Bande (magenta). Diese Bande weist relativ zur J-Bande eine größere Oszillatorstärke auf, was sich im experimentellen Absorptionsspektrum von **SQB(AB)<sub>3</sub>** nicht widerspiegelt. Somit liegt in Aceton (und DMF) vermutlich anteilig Helix- und Schlaufenkonformation vor, was aufgrund der kurzen

Cooligomere unwahrscheinlich erscheint. Realistischer ist eine Mischung der beiden, bei der keine Konformation tatsächlich dominiert.



**Abbildung 48.** Mögliche Konformationen von **SQB(AB)<sub>3</sub>** in Lösung.<sup>[308]</sup> (a) Random Coil, hier liegt überwiegend eine J-Typ-Kopplung vor. (b) Helix und (c) *Open Loop*, hier liegen beide Kopplungen vor, jedoch überwiegt theoretisch die H-Typ-Kopplung.

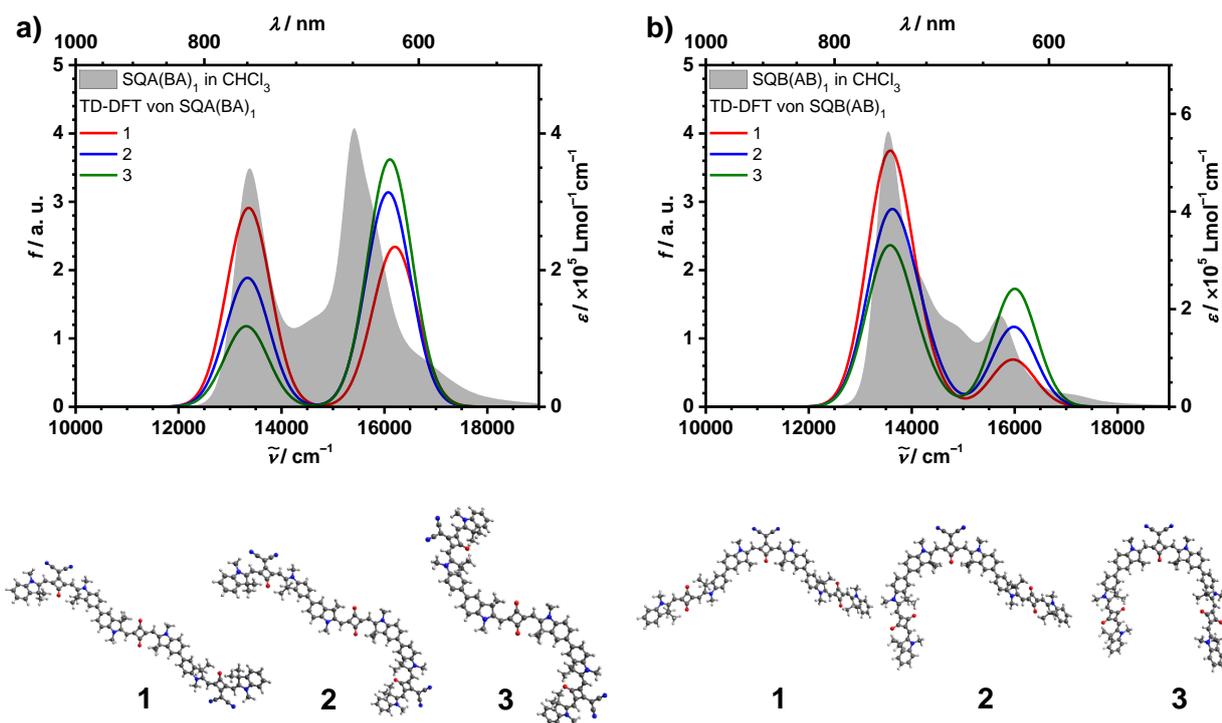


**Abbildung 49.** ZINDO-gerechnete Absorptionsspektren (farbige Kurven) und experimentelle Spektren (rot und blau schattiert) von **SQB(AB)<sub>3</sub>**. Alle gerechneten Strichspektren sind mit einer Gauss-Funktion um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  verbreitert worden.

Aufgrund der nahezu lösungsmittelunabhängigen Absorptionsspektren der kürzeren Cooligomere **SQA(BA)<sub>1</sub>** und **SQB(AB)<sub>1</sub>** kann unter Berücksichtigung der Diederwinkel zwischen den Chromophoren die Auswirkung der Kopf-Schwanz-artigen- bzw. Seite-an-Seite-artigen-Orientierung auf die Spektren untersucht werden (Abbildung 50).

So kann für beide 1.5-mere sowohl die jeweils gestreckte ( $140 - 150^\circ$ , Struktur 1) als auch die kompakte Konformation ( $30 - 40^\circ$ , Struktur 3) aufgrund der unzulänglich passenden Bandenverhältnisse (J- vs. H-Bande) ausgeschlossen werden. Die Spektren von Struktur 2 stimmen hinsichtlich des J- zu H-Bandenverhältnisses deutlich besser mit den gezeigten Spektren überein, wenngleich eine Konformation zwischen den Strukturen 1 und 2 durch

Änderung der Diederwinkel eine etwas bessere Übereinstimmung aufweisen könnte. Somit deutet Struktur 2 von **SQA(BA)<sub>1</sub>** (Abbildung 50 links) eine mögliche Helixbildung durch Ausbildung der Kopf-Schwanz-artigen- sowie Seite-an-Seite-artigen-Orientierung zwischen SQA und SQB an. Ein wichtiges Indiz hierfür ist die Ausrichtung der terminalen Enden beider SQBs. Weiterhin zeigt Struktur 2 von **SQB(AB)<sub>1</sub>** (Abbildung 50 rechts), dass die Aussage bezüglich der Orientierung auch hier zutrifft, womit eine deutlich verzerrte und ungeordnete Helix zu erwarten wäre, was sich auch in verbreiterten Absorptionsbanden längerer Cooligomere widerspiegeln würde.

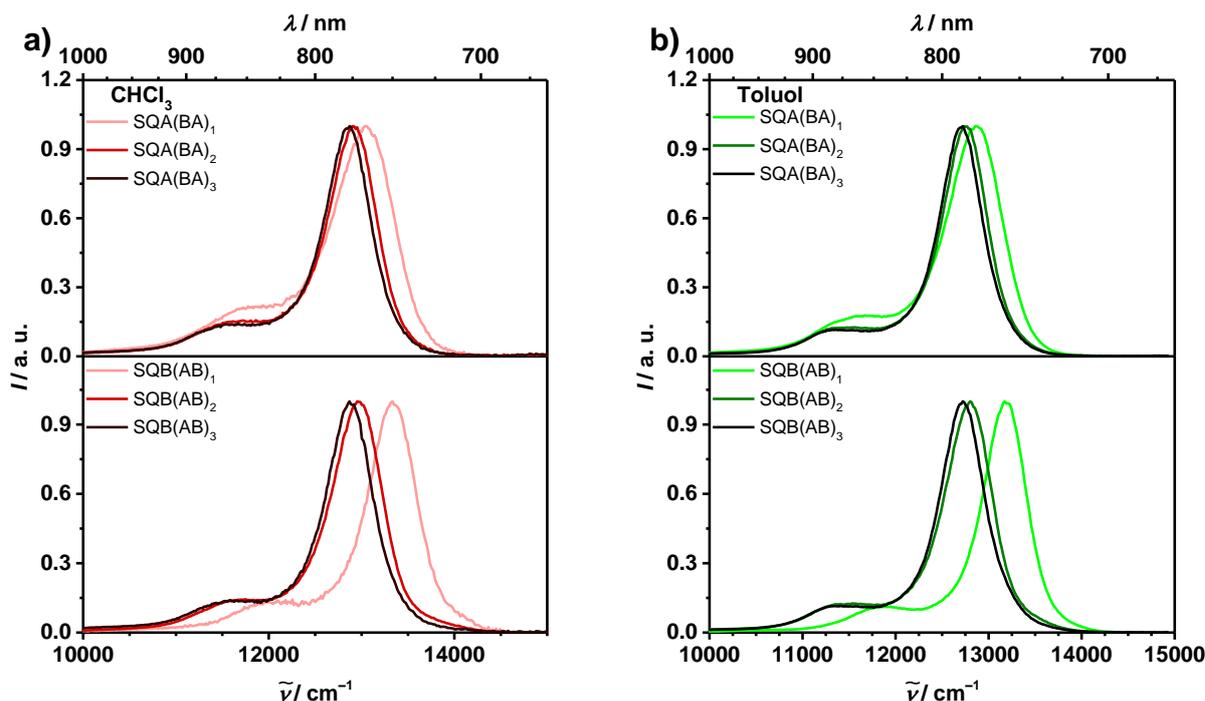


**Abbildung 50.** Absorptionsspektren von (a) **SQA(BA)<sub>1</sub>** und (b) **SQB(AB)<sub>1</sub>** (grau schattiert). Auf TD-DFT B3LYP/6-31G\*-Niveau berechnete Absorptionsspektren der jeweils darunter dargestellten Heterotrimeren.<sup>[308]</sup> Alle gerechneten Strichspektren sind mit einer Gauss-Funktion um 1000 cm<sup>-1</sup> verbreitert worden.

In Kombination mit den ZINDO-Spektren der Abbildung 49 weisen die TD-DFT-Spektren in Abbildung 50 auf eine deutlich verzerrte helikale Konformation oder eine Mischung einer schlaufenartigen Konformation mit Helixansatz in Aceton hin.

#### 4.4 Fluoreszenzspektroskopie

Steady-state und zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente der Cooligomere wurden in CHCl<sub>3</sub> und Toluol durchgeführt (Abbildung 51). Eine tabellarische Zusammenfassung aller relevanten Daten findet sich am Ende des Kapitels. Aufgrund starker spektraler Ähnlichkeit, gepaart mit kurzen Lebenszeiten und niedrigen Quantenausbeuten, werden die Spektren in CHCl<sub>3</sub> an dieser Stelle nicht ausführlicher diskutiert, sind aber in Kapitel 11.3.2 dargestellt.

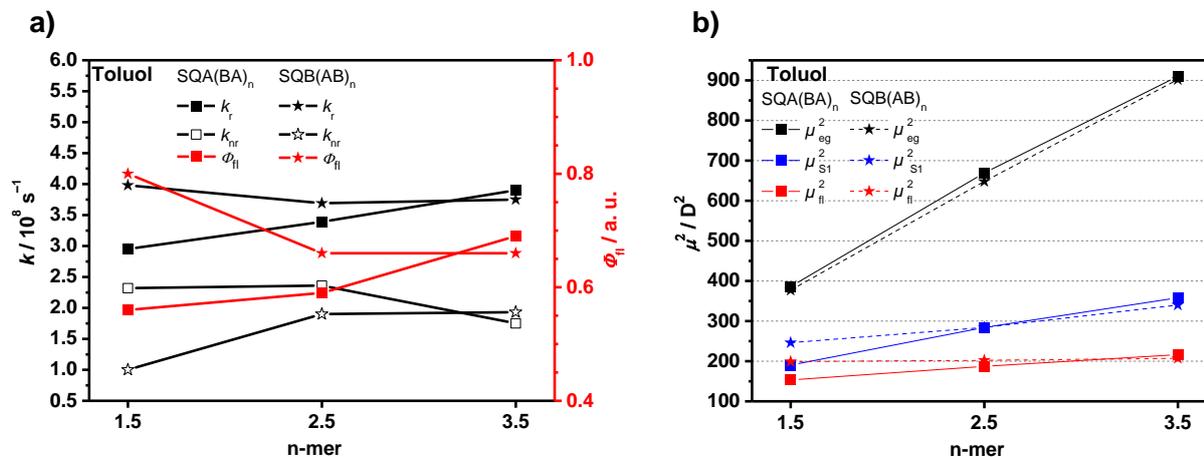


**Abbildung 51.** Normalisierte Fluoreszenzspektren der SQA-SQB-Cooligomere in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) Toluol. Oben ist jeweils  $\text{SQA}(\text{BA})_n$  dargestellt, unten  $\text{SQB}(\text{AB})_n$ . Die Proben wurden bei  $15400 \text{ cm}^{-1}$  und  $15200 \text{ cm}^{-1}$  angeregt.

Alle Cooligomere weisen eine für Monomere typische Fluoreszenzbande auf. Weiterhin nimmt mit zunehmender Kettenlänge die bathochrome Verschiebung zu und erreicht das Maximum mit  $\text{SQB}(\text{AB})_3$  bei  $12700 \text{ cm}^{-1}$  in Toluol. Dabei ist der Stokes-Shift mit  $200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  in etwa gleichbleibend klein. Des Weiteren folgen die Fluoreszenzspektren der Cooligomere, wie auch schon die der SQB-Oligomere, der Kasha-Regel bezüglich der Emission aus dem niederenergetischsten Zustand. Auch verändern sich die Halbwertsbreite und die  $I_{00}/I_{01}$ -Amplitude nur unwesentlich. Anders als in den Heterotrimerfluoreszenzspektren von Schreck et al. konnte hier keine höherenergetische Fluoreszenzbande beobachtet werden.<sup>[18]</sup> Die Gegenüberstellung der Fluoreszenz-, Anregungs- und Absorptionsspektren findet sich in Kapitel 11.2.2 Abbildung S45 und Abbildung S46.

In Toluol steigt die Quantenausbeute innerhalb der  $\text{SQA}(\text{BA})_n$ -Verbindungen von 56 % ( $\text{SQA}(\text{BA})_1$ ) auf 69 % ( $\text{SQA}(\text{BA})_3$ ) und nimmt innerhalb der  $\text{SQB}(\text{AB})_n$ -Verbindungen von 80 % ( $\text{SQB}(\text{AB})_1$ ) auf 66 % ( $\text{SQB}(\text{AB})_3$ ) ab (Abbildung 52a, rot). Damit bewegt sich die Quantenausbeute der längeren Cooligomere für NIR-Emitter auf einem sehr hohen Niveau. Jedoch weichen die Quantenausbeuten der kurzen Cooligomere  $\text{SQA}(\text{BA})_1$  und  $\text{SQB}(\text{AB})_1$  nicht unwesentlich von den zuvor ermittelten Quantenausbeuten von 74 % und 73 % der beiden Heterotrimere ab.<sup>[18, 111, 321]</sup> Die Quantenausbeuten aller längeren Cooligomere sind in etwa auf demselben Niveau wie die der Monomere **SQA** (62 %) und **SQB** (75 %) sowie des Heterodimers

**SQAB** (69 %; Tabelle 5). Weiterhin ist die Quantenausbeute der Cooligomere im direkten Vergleich höher als die der SQB-Oligomere (s. Kapitel 3.7 Tabelle 4).



**Abbildung 52.** (a) Kettenlängenabhängiger Verlauf der radiativen Ratenkonstante  $k_r$  (gefülltes schwarzes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, gefüllter schwarzer Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**), nichtradiativen Ratenkonstanten  $k_{nr}$  (hohles schwarzes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, hohler schwarzer Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**) und der Quantenausbeuten (rotes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, roter Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**). (b) Kettenlängenabhängiger Verlauf des Quadrats der Übergangsdipolmomente  $\mu_{eg}^2$  (für die Absorption der exzitonischen Zustände,  $\mu_{S1}^2$  für die Absorption in den untersten Exzitonenzustand,  $\mu_{fl}^2$  für die Fluoreszenz). Die Linien dienen nur der optischen Führung.

Die Fluoreszenzlebenszeit der Cooligomere sinkt zunächst von etwa 2 ns (1.5-mere) auf etwa 1.8 ns (3.5-mere) ab, bei den höheren Homologen ist jedoch keine weitere Absenkung erkennbar (Tabelle 5). Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Ratenkonstanten  $k_r$  und  $k_{nr}$  wider (Abbildung 52a, schwarz): innerhalb der **SQA(BA)<sub>n</sub>**-Verbindungen steigt  $k_r$  von  $2.95 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQA(BA)<sub>1</sub>**) auf  $3.90 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQA(BA)<sub>3</sub>**) kontinuierlich an, wohingegen  $k_{nr}$  leicht abfällt, von  $2.32 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQA(BA)<sub>1</sub>**) auf  $1.75 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQA(BA)<sub>3</sub>**). Bei den **SQB(AB)<sub>n</sub>**-Verbindungen wird ein gegensätzlicher Trend beobachtet: hier nimmt  $k_r$  von  $3.98 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQB(AB)<sub>1</sub>**) auf  $3.75 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQB(AB)<sub>3</sub>**) leicht ab und dafür nimmt  $k_{nr}$  von  $1.00 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQB(AB)<sub>1</sub>**) auf  $1.93 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  (**SQB(AB)<sub>3</sub>**) stärker zu.

Mithilfe der Ratenkonstanten und der Strickler-Berg-Gleichung 22 können die Quadrate der Fluoreszenzübergangsdipolmomente  $\mu_{fl}^2$  berechnet werden (Abbildung 52b, rote Datenpunkte). Während sich das Quadrat des Übergangsdipolmoments der Absorption  $\mu_{eg}^2$  (schwarze Datenpunkte) wie weiter oben bereits beschrieben linear additiv verhält, gilt das für  $\mu_{fl}^2$  nicht. Bei **SQA(BA)<sub>n</sub>** steigt  $\mu_{fl}^2$  leicht an, bei **SQB(AB)<sub>n</sub>** nur minimal. Auch wurde für die Cooligomere nach der in Kapitel 3.5 beschriebenen Methode die Bandenform und Intensität des untersten Exzitonenzustands abgeschätzt, die als das obere Limit des Quadrats des Übergangsdipolmoments  $\mu_{S1}^2$  angesehen werden kann (blaue Datenpunkte, für die jeweiligen

Spektren s. Kapitel 11.2.2 Abbildung S49). Mit zunehmender Kettenlänge steigt  $\mu_{S_1}^2$  linear an, erreicht aber maximal 40 % vom Quadrat des Übergangsdipolmoments der gesamten exzitonischen Zustände. Das heißt, dass die restlichen 60 % über höhere Zustände verteilt sind, was ein weiterer Rückschluss auf das nicht perfekte J-Typ-Verhalten in CHCl<sub>3</sub> ist. Der hier abgeschätzte Wert ist zu den 40 % der SQB-Oligomere in CHCl<sub>3</sub> äquivalent und höher als die 30 % in Toluol. Weiterhin sind die Werte im Vergleich zu  $\mu_{fl}^2$  etwa 50 % größer, was eine Exzitonenlokalisierung im untersten Exzitonenzustand nach der Anregung andeutet.<sup>[323]</sup> Die Werte für die Cooligomere in CHCl<sub>3</sub> finden sich in Kapitel 11.2.2 Abbildung S46 und Abbildung S48, sowie Tabelle S8 und S9.

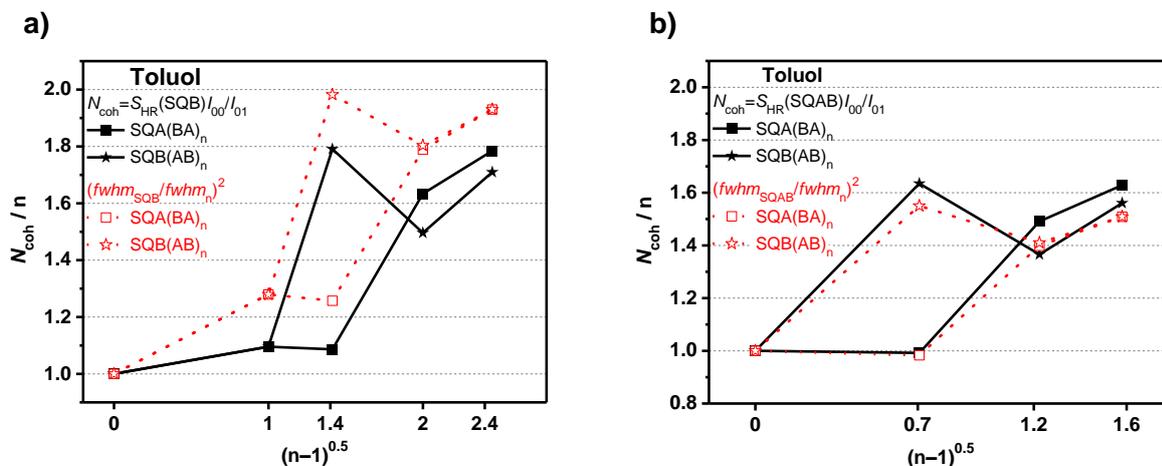
**Tabelle 5.** Zusammenfassung der Lebenszeiten, Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol.

	$\tau_{fl}^a / \text{ns}$	$k_r^b / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^c / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{fl}$
<b>SQA</b>	<sup>d</sup> 0.25 (0.09)	3.92	2.41	0.62
	1.71 (0.91)			
<b>SQB</b>	3.41	2.17	0.76	0.75
<b>SQAB</b>	<sup>e</sup> 1.80 (0.51)	3.29	1.48	0.69
	2.41 (0.49)			
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	1.90	2.95	2.32	0.56
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	<sup>f</sup> 1.24 (0.30)	3.39	2.36	0.59
	1.96 (0.70)			
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	1.77	3.90	1.75	0.69
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	<sup>g</sup> 1.83 (0.80)	3.98	1.00	0.80
	2.72 (0.20)			
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	<sup>h</sup> 1.51 (0.61)	3.69	1.90	0.66
	2.24 (0.39)			
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	<sup>i</sup> 1.54 (0.66)	3.75	1.93	0.66
	2.20 (0.34)			

<sup>a</sup>Multiexponentieller Zerfall wurde mittels TCSPC gemessen, Anregung bei 15200 cm<sup>-1</sup> (656 nm), die Amplituden sind in den Klammern gegeben. <sup>b</sup> $k_r$  ist die radiative Ratenkonstante  $k_r = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_{fl}}$  und <sup>c</sup> $k_{nr}$  die nichtradiative Ratenkonstante  $k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r$ . Amplitudengemittelte Lebenszeit: <sup>d</sup>1.58, <sup>e</sup>2.10, <sup>f</sup>1.76 ns, <sup>g</sup>2.01 ns, <sup>h</sup>1.79 ns, <sup>i</sup>1.76 ns.

Anhand der  $I_{00}/I_{01}$ -Amplitude bzw. der Halbwertsbreite kann auch hier die Kohärenzlänge berechnet werden (Gleichung 4 und 5, s. Tabelle 6). Für die Berechnung der Delokalisationslänge wurde zum einen das Monomer **SQB** gewählt, da es den niederenergetischen Zustand am

ehesten repräsentiert (Abbildung 53a), zum anderen das Heterodimer **SQAB** (Abbildung 53b).<sup>[18, 46]</sup>



**Abbildung 53.** Vergleich der Kohärenzlängen  $N_{\text{coh}}$ , wobei die Referenzwerte für  $n$  in (a) **SQB** bzw. (b) **SQAB** sind.<sup>[18, 46]</sup> Die Delokalisation wurde über die  $i_{00}/i_{01}$ -Amplitude (durchgezogene Linien) sowie die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande (gestrichelten Linien) berechnet.

**Tabelle 6.** Berechnete Kohärenzlängen der experimentellen Daten der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol. Als Referenz wurde das Monomer **SQB** bzw. Das Heterodimer **SQAB** verwendet. Je nach Zeile entspricht SQX SQA bzw. SQB.

	$N_{\text{coh}} = S_{\text{HR}} \frac{i_{00}}{i_{01}}$		$N_{\text{coh}} = \left( \frac{fwhm_{\text{SQ(A)B}}}{fwhm_{\text{SQX(AB)}_n}} \right)^2$	
Referenz	SQB	SQAB	SQB	SQAB
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	1.26	0.98	1.09	0.99
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	1.79	1.40	1.63	1.49
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	1.93	1.51	1.78	1.62
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	1.98	1.55	1.79	1.63
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	1.80	1.41	1.50	1.37
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	1.93	1.51	1.71	1.56

Unabhängig von der Wahl des Referenzwertes steigt die Delokalisationslänge bei den Cooligomeren im Mittel an. Beiden Bestimmungsmethoden gemein ist, dass die Heterotrimere **SQA(BA)<sub>1</sub>** und **SQB(AB)<sub>1</sub>**, die größten Abweichungen innerhalb der Reihe zeigen, besonders innerhalb der **SQB(AB)<sub>n</sub>**-Verbindungen (rote bzw. schwarze Sterne in Abbildung 53). Dies liegt womöglich an dem Monomerfluoreszenzspektrum des überwiegenden SQB, welches im Vergleich zu SQA eine größere Halbwertsbreite und eine kleinere  $i_{00}/i_{01}$ -Amplitude aufweist.<sup>[18, 46]</sup> Des Weiteren gleichen sich die Delokalisationslängen für längere Cooligomere. Ein möglicher Grund ist das mit steigender Kettenlänge abnehmende Verhältnis von SQA bzw. SQB zum Referenzheterodimer **SQAB**.

Wird die Halbwertsbreite bzw.  $I_{00}/I_{01}$ -Amplitude von **SQB** als Monomerparameter verwendet, ist eine leichte Diskrepanz zwischen **SQA(BA)<sub>n</sub>** und **SQB(AB)<sub>n</sub>** zu beobachten (Abbildung 53a). Die für die längsten Cooligomere, **SQA(BA)<sub>3</sub>** und **SQB(AB)<sub>3</sub>**, errechneten Kohärenzlängen entsprechen etwa 1.9 (Halbwertsbreite, rot) und etwa 1.8 Chromophoren ( $I_{00}/I_{01}$ -Amplitude, schwarz). Dies ist ca. 20 % kürzer als die Delokalisationslänge des Homoheptamers **SQB<sub>7</sub>** ( $N_{\text{coh}} = 2.2$ ) und entspricht eher der von **SQB<sub>4</sub>** ( $N_{\text{coh}} = 2.1$ ). Interessant ist auch hier, dass die Delokalisationslänge weiter zunimmt. Dies, in Kombination mit der dazu relativ steigenden Kettenlänge, ist ein Indiz für eine zunehmende strukturelle Unordnung.

Wird die Halbwertsbreite bzw.  $I_{00}/I_{01}$ -Amplitude von **SQAB** als Referenzwert verwendet, fällt die Diskrepanz zwischen den zwei Methoden geringer aus (Abbildung 53b). Die maximale Delokalisationslänge beträgt etwa 1.5 – 1.6 Heterodimere, entsprechend etwa drei Chromophoren und somit deutlich größer als die Delokalisationslänge von **SQB<sub>4</sub>** ( $N_{\text{coh}} = 2.1$ ) bzw. **SQB<sub>7</sub>** ( $N_{\text{coh}} = 2.2$ ). Dies erscheint aufgrund der schwächeren Kopplung unwahrscheinlich.<sup>[46, 56]</sup>

#### 4.5 Zusammenfassung

Mittels der iterativen SM-Kupplung wurden alternierende SQA-SQB-Cooligomere **SQA(BA)<sub>n</sub>** und **SQB(AB)<sub>n</sub>** mit einer Länge von 1.5, 2.5 und 3.5 Wiederholeinheiten dargestellt. Durch die ungerade Anzahl an Chromophoren überwiegt immer ein Squarain, SQA oder SQB.

Die Absorptionsspektren zeigen aufgrund von Exzitonenkopplung in CHCl<sub>3</sub> eine bathochrome Verschiebung der J-Bande, die bei den 3.5-meren beider Serien ihr Maximum erreichte. Der Grund hierfür ist eine J-Typ-Kopplung der Chromophore in der postulierten offenkettigen Konformation. In Aceton kann ein gegenläufiger Trend beobachtet werden. Hier zeigen die Cooligomere eine sequenzielle Ausbildung und hypsochrome Verschiebung der H-Bande, die innerhalb der synthetisierten Cooligomere nicht das Maximum erreicht. In Kombination mit berechneten Absorptionsspektren verschiedener Konformationen von 3.5-meren sowie variierenden Orientierungen der Chromophore von 1.5-meren kann vermutet werden, dass der Ansatz einer Helixfaltung bzw. eine schlaufenartige Konformation und der daraus resultierenden H-Typ-Exzitonenkopplung der Grund für dieses Verhalten ist. Insgesamt wurde die bereits zuvor beobachtete Verbreiterung der exzitonischen Zustände inklusive einer additiven Zunahme der Übergangsdipolmomente verzeichnet. Die größten spektralen Änderungen wurden für **SQA(BA)<sub>3</sub>** und **SQB(AB)<sub>3</sub>** gefunden, da bei diesen Verbindungen drei *cisoid*e SQBs zur potenziellen Ausbildung einer überlappenden Windung vorliegen, wodurch eine helikale Konformation erst ermöglicht wird.

Die Fluoreszenzspektren zeigen in Toluol und CHCl<sub>3</sub> die erwartete bathochrome Verschiebung, die bis zu 12700 cm<sup>-1</sup> (**SQA(BA)<sub>3</sub>**) reichte. Dabei sind die Quantenausbeuten der längeren Cooligomere mit etwa 70 % für NIR-Emitter (Toluol) vergleichsweise hoch. Weiterhin werden eine

Abnahme der relativen  $I_{00}/I_{01}$ -Intensität und die zunehmende Austauschverschmälnerung beobachtet. Dadurch konnte die Kohärenzlänge abgeschätzt werden, welche sukzessiv zunimmt und bei den Heteroheptameren eine maximale Länge von etwa 1.5 Heterodimeren (drei Chromophore) beträgt. Die relativ zur Kettenlänge kleiner werdende Kohärenzlänge suggerierte eine zunehmende strukturelle Unordnung bei den Cooligomeren.

Eine geradzahlige Darstellung der Cooligomere, bei der ein 1:1 Verhältnis von SQA zu SQB vorliegt, wäre für einen Vergleich mit den Copolymeren akkurater und sollte als Alternative erwogen werden. Damit können die hier dargestellten Cooligomere nicht als direkte Modellverbindungen dienen, jedoch näherungsweise den Verlauf vom Monomer zum Copolymer beschreiben.

**Tabelle 7.** Zusammenfassung aller relevanten spektroskopischen Daten der SQA-SQB-Cooligomere. Die entsprechenden Maxima sind immer der jeweils niederenergetischste bzw. höherenergetischste Peak.

	LM	$\tilde{\nu}_{\text{abs1}}^a / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{abs2}}^b / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max1}} / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max2}} / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\mu_{\text{eg}}^2 / \text{D}^2$
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13400 (748)	15400 (649)	3.49	4.08	413
	Aceton	13400 (746)	15300 (652)	3.00	3.88	443
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13100 (761)	15300 (652)	6.08	4.96	713
	Aceton	13100 (761)	15300 (653)	4.59	4.74	712
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13100 (764)	15300 (652)	8.82	6.38	1024
	Aceton	13300 (755)	15200 (658)	4.15	6.40	999
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13500 (739)	15700 (636)	5.64	1.86	402
	Aceton	13600 (738)	15800 (633)	5.03	1.92	432
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13200 (758)	15600 (643)	5.82	2.99	666
	Aceton	13200 (760)	15700 (639)	4.84	3.23	727
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13100 (763)	15500 (647)	8.57	4.41	1026
	Aceton	13900 (721)	15800 (631)	4.93	5.26	930

<sup>a</sup>Lokale Maxima der niederenergetischen Bande (J-Bande). <sup>b</sup>Lokale Maxima der höherenergetischen Bande (H-Bande).

**Tabelle 8.** Zusammenfassung aller relevanten spektroskopischen Daten der SQA-SQB-Cooligomere in CHCl<sub>3</sub> und Toluol.

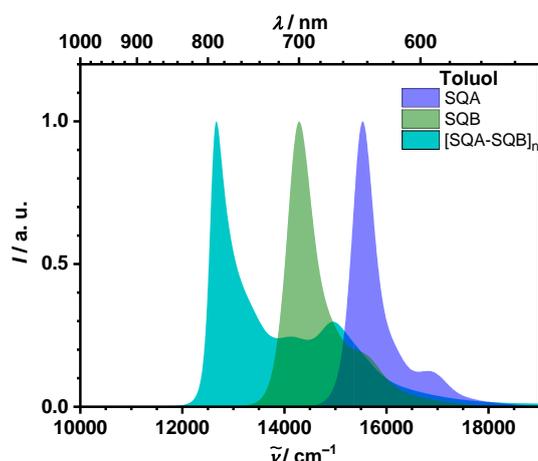
	LM	$\tilde{\nu}_{\text{fl}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$^a\tau_{\text{fl}} / \text{ns}$	$\mu_{\text{fl}}^2 / \text{D}^2$	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13000 (767)	0.240	–	0.06
	Toluol	12700 (785)	1.90	153	0.56
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	12900 (775)	<sup>b</sup> 0.245	–	0.08
	Toluol	12700 (786)	<sup>c</sup> 1.24 (0.30) 1.96 (0.70)	187	0.59
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	12900 (777)	0.281	–	0.09
	Toluol	12700 (786)	1.77	216	0.69
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13300 (750)	0.254	–	0.10
	Toluol	13200 (759)	<sup>d</sup> 1.83 (0.80) 2.72 (0.20)	199	0.80
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	13000 (772)	<sup>b</sup> 0.275	–	0.10
	Toluol	12900 (777)	<sup>e</sup> 1.51 (0.61) 2.24 (0.39)	202	0.66
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	12900 (777)	0.257	–	0.10
	Toluol	12800 (781)	<sup>f</sup> 1.54 (0.66) 2.20 (0.34)	207	0.66

<sup>aa</sup>Multiexponentieller Zerfall gemessen mittels TCSPC Anregung bei 15200 cm<sup>-1</sup> (656 nm), Amplituden sind in den Klammern gegeben. <sup>b</sup>Der Fit der Lebenszeiten ist aufgrund eines Nachpulses erschwert und wird daher nur für einen Teilbereich der Abklingkurve ermittelt, welcher noch etwa zwei Größenordnungen entsprach (s. Kapitel 11.2.2 Abbildung S47). Amplitudengemittelte Lebenszeiten: <sup>c</sup>1.76 ns, <sup>d</sup>2.01 ns, <sup>e</sup>1.79 ns, <sup>f</sup>1.76 ns.

## 5 SQA-SQB-Copolymere SQ(AB)<sub>n</sub><sup>6</sup>

### 5.1 Einleitung

Aufgrund der Eigenschaften des von Völker et al. dargestellten Squarain-Copolymers **[SQA-SQB]<sub>n</sub>** (Abbildung 54), wie etwa der Exziton-Exziton-Annihilierung, einer hohen Exzitonendelokalisationslänge und -diffusionslänge, wurde das Copolymer erneut synthetisiert.<sup>[37]</sup> Zielvorgaben hierbei waren unterschiedliche Kettenlängen sowie ein etwas längeres Copolymer, um in Kooperation mit der AG Brixner (Physikalische Chemie, Universität Würzburg) die kettenlängenabhängige Exzitonendynamik und -wechselwirkungen zu untersuchen.

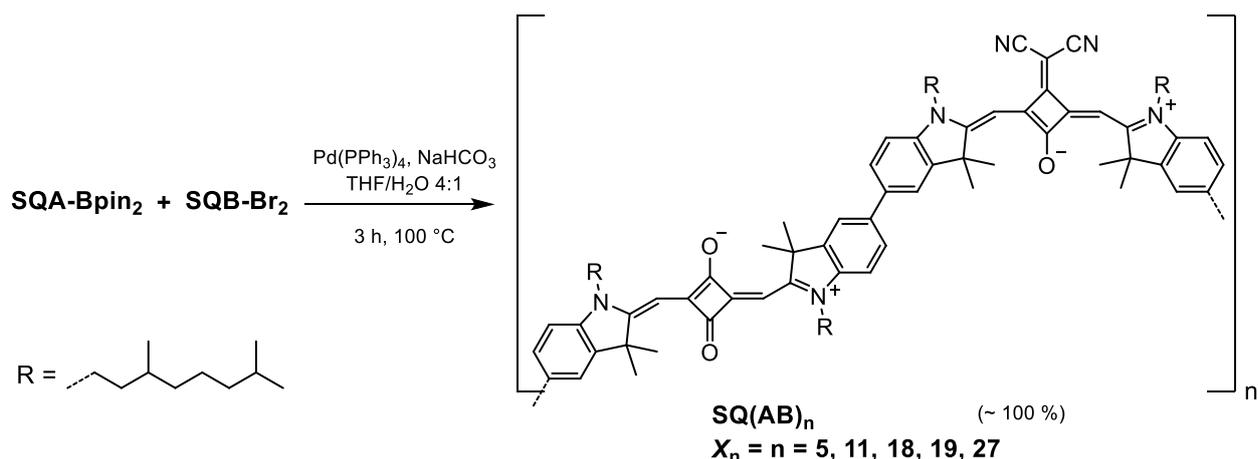


**Abbildung 54.** Normierte Absorptionsspektren von **SQA**, **SQB** und dem SQA-SQB-Copolymer von Völker et al.<sup>[37]</sup>

### 5.2 Synthese

Basierend auf der Publikation von Lambert et al. wurde das Copolymer erneut synthetisiert (Schema 32). Hierbei wurden jedoch zwei Anpassungen vorgenommen: Zum einen wurde die Reaktionsdauer von 6 d auf 3 h reduziert, da bei vorherigen Arbeiten ermittelt wurde, dass die Copolymerisation tatsächlich bereits nach 30 min praktisch beendet ist. Zum anderen wurde anstatt mit einer Soxhletapparatur mittels präparativer GPC aufgearbeitet. Dies hat den Vorteil, dass nicht nur Monomere bzw. kleinere Polymere entfernt werden, sondern auch das Copolymergemisch an unterschiedlichen Elutionszeitpunkten in verschiedene Kettenlängen fraktioniert werden kann.

<sup>6</sup> Auszüge dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht. Abdruck und Anpassungen der Abbildung von *From wavelike to sub-diffusive motion: exciton dynamics and interaction in squaraine copolymers of varying length*, Pavel Malý, Julian Lüttig, Arthur Turkin, Jakub Dostál, Christoph Lambert und Tobias Brixner, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 456 – 466 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.



**Schema 32.** SM-kupplungsbasierende Polymerisation von **SQA-Bpin<sub>2</sub>** und **SQB-Br<sub>2</sub>** zu **SQ(AB)<sub>n</sub>**. Der Polymerisationsgrad  $X_n$  der Copolymerfraktionen ist hier  $n$ , dabei entspricht eine Wiederholeinheit einem SQA-SQB-Dimer (**SQAB**).

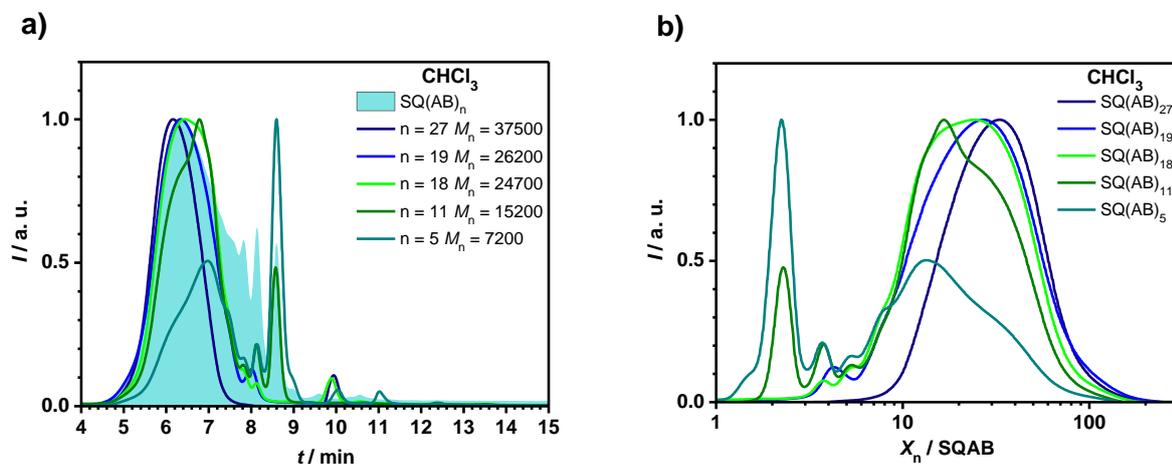
Hierfür wurden die Edukte in einem 4:1 THF/Wasser-Gemisch mit dem Katalysator  $Pd(PPh_3)_4$  3 h bei 100 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde anschließend aufgearbeitet und mittels der zuvor genannten Methode aufgereinigt und fraktioniert. Das Copolymer **SQ(AB)<sub>n</sub>** wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

### 5.3 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Fraktionierung des Rohprodukts erfolgte an vier verschiedenen Elutionszeitpunkten, zu fünf verschiedenen Kettenlängen:  $n = 5, 11, 18, 19$  und  $27$  (Tabelle 9). Dabei entspricht  $n$  dem Polymerisationsgrad  $X_n$  und eine Wiederholeinheit einem SQA-SQB-Dimer (**SQAB**). Aufgrund der niedrigen maximalen Stoffmengenkapazität der GPC wurde das Copolymer in vier Ladungen fraktioniert, was womöglich zu einer breiteren Polydispersität  $\mathcal{D}$  – und im Fall **SQ(AB)<sub>n</sub>** mit  $n = 18$  und  $19$  – zu sehr ähnlichen Kettenlängen geführt hat.

Die so erhaltenen Copolymerfraktionen **SQ(AB)<sub>n</sub>** wurden nachfolgend mittels analytischer GPC ( $CHCl_3$ ) untersucht (Abbildung 55a). Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt nicht vorhandenen monodispersen Oligomere wurde die GPC mittels eines Polystyrolstandards (PS) kalibriert, wodurch die Copolymere größer erscheinen als sie tatsächlich sind. Dies liegt an der Größe der einzelnen Monomere und der niedrigen Beweglichkeit des Polymers relativ zu Polystyrol, bei welchem die Hauptkette aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Untersuchungen von Höger et al. ergaben ebenfalls eine überschätzte Molmasse für Oligo(*p*-phenylenbutadiinylen)-Verbindungen.<sup>[331, 332]</sup> Jedoch gleicht das intrinsische Verhalten dieser Moleküle eher einem wenig beweglichen Stab als einem an den Biarylachsen frei drehbaren Squarain-Polymer und noch weniger einem frei beweglichen Polymer wie PS. Somit kann das Copolymer, das den J-Hauptbanden der Absorptionsspektren in  $CHCl_3$  nach als offenkettige Struktur vorliegt, eine Position zwischen den beiden Extremen besetzen, womit die getroffene Aussage zumindest zu

erwarten wäre. Eine etwaige Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial wird hierbei außer Acht gelassen und für einen relativen Vergleich ist die Datenerhebung ausreichend. Unveröffentlichte Daten von Selby et al. zeigen ebenfalls, dass nach Kalibrierung mittels der SQB-Oligomere eine Überschätzung der Polymerlänge nach PS-Standardkalibrierung vorliegt.



**Abbildung 55.** Normalisierte GPC-Daten aufgetragen gegen (a) die Eluationszeit und gegen (b) den Polymerisationsgrad.

**Tabelle 9.** GPC-Daten der einzelnen Fraktionen.  $M_n$  ist das Zahlenmittel der Molmasse,  $M_w$  das Massenmittel der Molmasse,  $M_z$  das Zentrifugenmittel der Molmasse,  $\mathcal{D}$  die Polydispersität der Copolymere und  $X_n$  der Polymerisationsgrad mit **SQAB** ( $1398.04 \text{ g mol}^{-1}$ ) als Wiederholeinheit.<sup>[37]</sup>

n / SQA-SQB	Fraktion / min	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$M_z / \text{g mol}^{-1}$	$\mathcal{D}$	$X_n$
27	Start – 39.75	37500	49800	66400	1.33	27
19	– 41.00	26200	42400	65800	1.62	19
18	– 42.50	24700	38000	56500	1.54	18
11	– 44.00	15200	32200	51600	2.11	11
5	– 46.50	7300	20900	44700	2.88	5
Rohprodukt	–	13000	33800	68300	2.60	9

Die Polydispersität  $\mathcal{D}$ , für Polykondensationen wird ein Wert von  $\mathcal{D} = 2$  erwartet, errechnet sich aus  $M_w/M_n$  und gibt die Molmassenverteilung wieder. Monodisperse Polymere oder Oligomere wie z.B. im Fall der Oligomere dieser Arbeit oder natürliche Peptide, haben eine Polydispersität von 1. Für lebende Polymerisationen (anionische Polymerisation, RAFT, ATRP) wird eine niederdisperse Verteilung von  $\ll 1.10$  erwartet, womit demzufolge die Copolymere hier eine relativ breite Verteilung der Molmasse haben.<sup>[333]</sup> Dies ist nicht zuletzt dem Stufenwachstumsmechanismus geschuldet und somit ein intrinsisches Problem der SM-kupplungsbasierenden Reaktionsmechanismen. Anhand der Molmasse der Wiederholeinheiten, die hier einem SQA-SQB-Dimer (**SQAB** =  $1398.04 \text{ g mol}^{-1}$ ) entsprechen, kann der mittlere

Polymerisationsgrad  $X_n$  bestimmt werden.<sup>[37]</sup> Demnach ist das längste Copolymer 27 Wiederholeinheiten lang, das kürzeste nur 5.

Anhand von Abbildung 55b wird ersichtlich, aus welchem Grund die Absorptionsspektren (s. Kapitel 5.4) so unterschiedlich ausfallen: bei **SQ(AB)<sub>5</sub>** ist ein hoher Anteil kleinerer Oligomere, vermutlich auch Cyclomere, vorhanden, der zu den größeren Ketten hin deutlich abnimmt. Die Situation bei längeren Ketten wie **SQ(AB)<sub>27</sub>** ist dagegen umgekehrt, hier ist der Anteil kleiner Oligomere sehr gering, dagegen dehnt sich die Bande bis zu 150 Wiederholeinheiten aus – ein sehr großer Wert für komplexe, polykondensierte Systeme.<sup>[15, 91]</sup> Aufgrund der Breite der Verteilung wird auch offensichtlich, dass die Dispersität hier mit abnehmender Kettenlänge ansteigt.

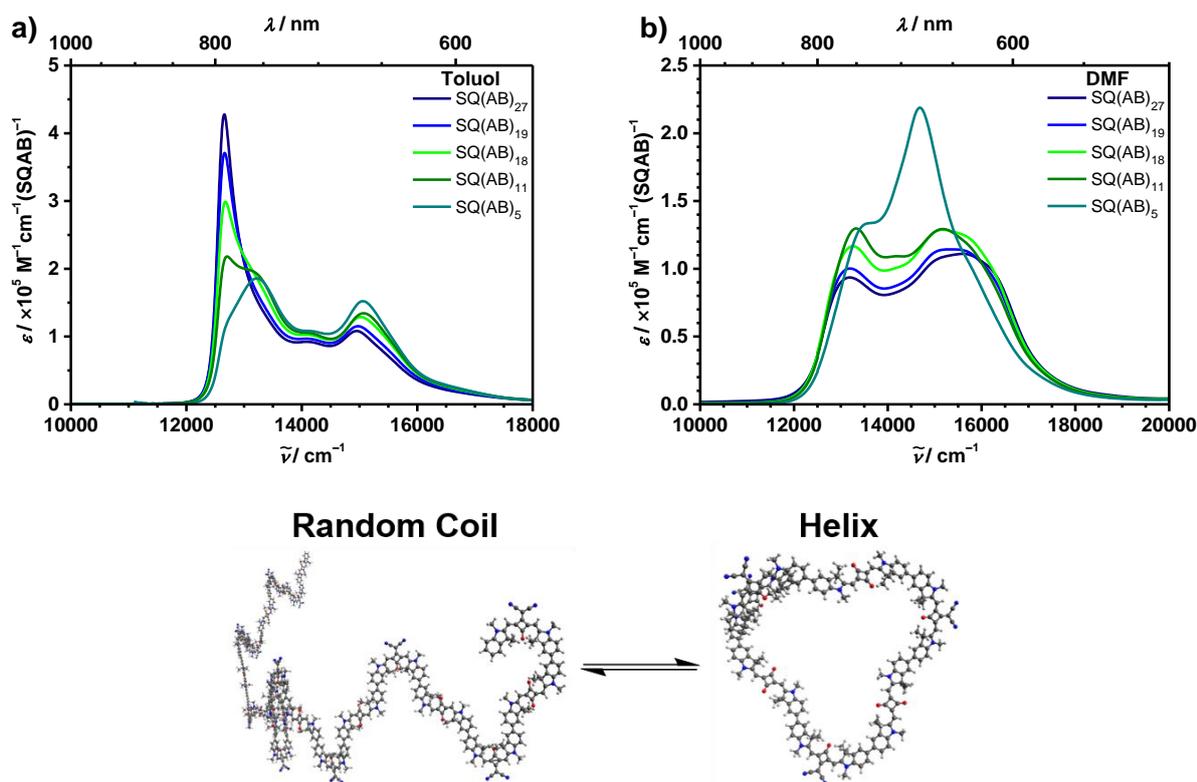
Da jede Fraktion untersucht wurde, kann die Ausbeute der Polymerisation als quantitativ angesehen werden. Bei einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von  $X_n = 9$  kann mittels der Carothers Gleichung 25 der ungefähre Umsatz  $p$  berechnet werden:

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad 25$$

womit für das Rohprodukt ein Wert von  $p = 0.89$  erhalten wird, der die nahezu quantitative Ausbeute der Reaktion widerspiegelt.

## 5.4 Absorptionsspektroskopie

Zur weiteren Untersuchung der spezifischen Konformationen wurden die Copolymere in einer Reihe von Lösungsmitteln vermessen: CHCl<sub>3</sub>, Toluol, DMF und PhCN. Im Folgenden wird jedoch nur auf die Spektren in Toluol und DMF (Abbildung 56) eingegangen und die anderen beiden aufgrund großer Ähnlichkeit der Bandenform nicht näher betrachtet (s. Kapitel 11.3.2 Abbildung S51 für Spektren in CHCl<sub>3</sub> und PhCN).



**Abbildung 56.** Absorptionsspektren der **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere in (a) Toluol und (b) DMF bei Konzentrationen von etwa 10<sup>-6</sup> M. Darunter jeweils die möglichen Konformationen AM1-optimierter SQA-SQB-Copolymere in CHCl<sub>3</sub> (Random Coil) und DMF (Helix).<sup>[308]</sup>

In Toluol (und auch CHCl<sub>3</sub> in abgeschwächter Form) zeigen die Copolymere eine mit zunehmender Kettenlänge ansteigende und verschmälerte J-Bande (12700 cm<sup>-1</sup>), gefolgt von weiteren schwach erlaubten Zuständen und einer mild ausgeprägten, abnehmenden H-Bande (15100 cm<sup>-1</sup>; Abbildung 56a). Somit entsprechen die dargestellten Copolymere der von Lambert et al. entwickelten Exzitonentheorie für J-Heteroaggregate.<sup>[37]</sup> Aus den Spektren kann gefolgert werden, dass die Copolymere als offenkettige, fast lineare Superstruktur vorliegen und hierdurch vorwiegend J-Typ-Verhalten zeigen (Abbildung 56 Random Coil). Insgesamt sind die Spektren relativ zum Monomer stark verbreitert und decken einen Bereich von etwa 12000 – 16000 cm<sup>-1</sup> ab. Die Zunahme des Extinktionskoeffizienten bei steigender Kettenlänge liegt möglicherweise an der geringeren Menge sehr kurzer Ketten gepaart mit der niedrigen Polydispersität, die für eine erhöhte Ordnung der Spektren sorgen und zu einer austauschverschmälerungsartigen

Bandenentwicklung beitragen. Das Suffix -artig ist mit Absicht gewählt, da eine Beteiligung der abnehmenden Polydispersität an der Verschmälerung nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist der Gegentrend, die größeren Stoffmengenanteile kleinerer Polymere (und Oligomere), die so zu einer Verbreiterung der J-Bande beitragen. Da aber abseits hiervon keine weitere Verbreiterung oder Verschmälerung und sogar eine kettenlängenabhängige Abnahme in den Absorptionsspektren sichtbar ist, erscheint eine Austauschverschmälerung wahrscheinlicher. Hierdurch unterscheidet sich das Copolymer auch deutlich von den (Co-)Oligomeren, in denen die J-Bande von verschiedenen niederenergetischen Exzitonenzuständen überlagert wird. Der vergleichsweise niedrige Extinktionskoeffizient aller Copolymere resultiert aus der Konzentrationsberechnung mit dem Molekulargewicht von **SQAB**, da aufgrund der Dispersität und abgeschätzten Kettenlänge keine Aussage über die tatsächliche Stoffmenge getroffen werden kann. Es ist anzumerken, dass der Extinktionskoeffizient bzw. die J-Bande trotz derart langer Ketten weiterhin steigt und hierfür kein Vergleich in der Literatur gefunden werden konnte.

Bei dem kürzesten Copolymer, **SQ(AB)<sub>5</sub>**, ist die Interpretation aller Spektren deutlich schwieriger. Dies hat zweierlei Gründe: zum einen kann nicht gewährleistet werden, dass potenziell abweichend absorbierende Cyclomere im Spektrum involviert sind und zum anderen fallen die Spektren von **SQ(AB)<sub>5</sub>** je nach Einwaage unterschiedlich aus, verhalten sich danach aber konzentrations- und temperaturunabhängig (s. Kapitel 11.3.1 Abbildung S51c).<sup>[16]</sup> Ursache könnte eine kinetisch gehemmte Konformation sein, welche das Copolymer erst durch erhöhte Temperatur oder nach einer gewissen Zeitspanne überwinden kann. Alternativ, wenn auch unwahrscheinlicher, kann eine inhomogene Probenmischung für das spektrale Verhalten verantwortlich sein.

In DMF ist die stark verbreiterte höherenergetische Bande das Hauptmerkmal ( $15500\text{ cm}^{-1}$ ; Abbildung 56b). Verglichen zu den Spektren in Toluol findet eine hypsochrome Verbreiterung über  $17000\text{ cm}^{-1}$  statt. Mit abnehmender Kettenlänge gewinnt die niederenergetische Bande relativ zur höheren an Intensität und weist schließlich ab **SQ(AB)<sub>11</sub>** dieselbe Intensität auf. Somit gilt auch hier eine höhere Ordnung für die längeren Copolymere. Es kann damit auch von einer helix- oder schlaufenartigen Struktur bzw. mehreren Helixsegmenten innerhalb einer Kette und somit H-Typ-Verhalten ausgegangen werden, jedoch wird die Helix des Copolymers durch das *transoide* SQA aufgrund der freien Drehbarkeit der Biarylachsen in jede Richtung verzerrt (Abbildung 56 Helix, s. Kapitel 4.3).<sup>[221]</sup> Auch in DMF gleicht das Spektrum von **SQ(AB)<sub>5</sub>** keinem der übrigen Copolymerspektren. Dies kann an der monomeren „Verunreinigung“ liegen sowie an kleineren Oligo- und Cyclomeren.

Der Größe nach reiht sich das Copolymer von Völker et al. zwischen **SQ(AB)<sub>27</sub>** und **SQ(AB)<sub>19</sub>** ein, weist dabei dieselbe Bandenform auf, hat aber einen höheren Extinktionskoeffizienten, trotz

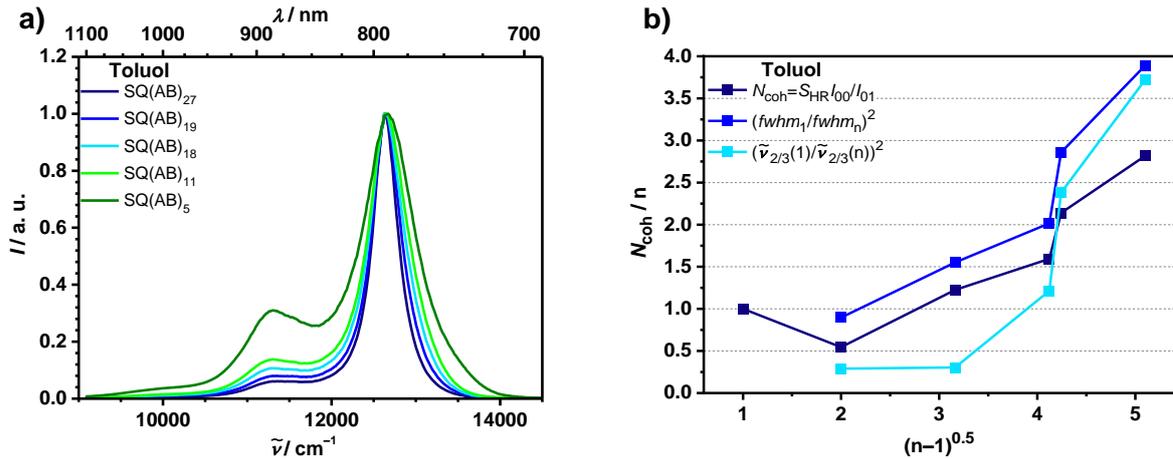
größerer Dispersität und kleiner mittleren Kettenlänge. Womöglich ist jedoch gerade die Dispersität ausschlaggebend, da dann noch längere Ketten mit höherer Gewichtung vorliegen.

Im direkten Vergleich zu den SQA-SQB-Cooligomeren fällt die große Diskrepanz der Absorptionsspektren auf (s. Kapitel 4.3 Abbildung 47). Zwar nähern sich die Heteroheptamere in CHCl<sub>3</sub> spektral den Copolymeren an, insbesondere hinsichtlich der Bandenstruktur, jedoch ist die Exzitonenkopplung bei den Cooligomeren eindeutig noch nicht so ausgeprägt. Letzteres ist vermutlich auf das Fehlen weiterer benachbarter SQA-SQB-Chromophore zurückzuführen. Selbiges gilt für die Spektren in Aceton (vs. DMF bei den Copolymeren), wobei auch hier die Heteroheptamere noch am ehesten verglichen werden können.

## 5.5 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren der Copolymere wurden nur in Toluol und CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, in PhCN und DMF wurde keine Emission detektiert. Im Folgenden werden ausschließlich die Spektren in Toluol näher betrachtet, da sich die Spektren in CHCl<sub>3</sub> zu diesen stark ähneln, jedoch deutlich niedrigere Quantenausbeuten und Fluoreszenzlebenszeiten gemessen wurden (Abbildung 57a, s. Kapitel 11.3.2 Abbildung S52 in Kapitel 11.3.2 für Spektren in CHCl<sub>3</sub>). Die Spektren weisen dasselbe Fluoreszenzmaximum auf, etwa 12600 cm<sup>-1</sup>, jedoch deutlich unterschiedliche Bandenformen. Die finale bathochrome Verschiebung ist in guter Übereinstimmung mit der maximal erreichten Verschiebung der Cooligomerfluoreszenzspektren. Insgesamt sind die Spektren vergleichbar zur Fluoreszenz von **SQB** (und dem Copolymer von Völker et al.) und dementsprechend kein direktes Spiegelbild der Absorption.<sup>[16, 37]</sup> Wie auch bei der Absorption ist mit zunehmender Kettenlänge eine Verschmälerung der Bande zu beobachten, bei gleichzeitiger Zunahme der relativen Amplitude der Haupt- und vibronischen Bande. Ebenfalls ist eine Anteilnahme der Polydispersität und somit Vielzahl an exzitonischen Zuständen eine mögliche Ursache für die Verbreiterung zu kleineren Kettengrößen, jedoch wird dies im Fall der Fluoreszenz zumindest auf den untersten Exzitonenzustand eingeschränkt. Zusätzlich ist das Verhältnis der *I*<sub>00</sub>/*I*<sub>01</sub>-Bande ein begründeter Hinweis für eine Exzitonendelokalisation.

Analog zu Kapitel 3.5.2 kann auch hier die Exzitonendelokalisation über die Halbwertsbreite bzw. über das *I*<sub>00</sub>/*I*<sub>01</sub>-Verhältnis abgeschätzt werden (Abbildung 57b, s. auch Tabelle 10). Wie auch bei den (Co-)Oligomeren steigt die Kohärenzlänge hier mit zunehmender Kettenlänge weiterhin an, trotz des fortgeschrittenen Polymerisationsgrades. Für die Berechnung der Delokalisation über Gleichung 4 wurde das *I*<sub>00</sub>/*I*<sub>01</sub>-Verhältnis des SQA-SQB-Dimers **SQAB** aus der Dissertation von Dr. M. Schreck entnommen (Abbildung 57b Dunkelblau).<sup>[18]</sup>



**Abbildung 57.** (a) Normierte Fluoreszenzspektren der SQA-SQB-Copolymere in Toluol. (b) Vergleich der Kohärenzlängen  $N_{\text{coh}}$ . Die Delokalisation wurde über das Verhältnis der Fluoreszenzhaupt- zur vibronischen Bande (dunkelblau) und über die Halbwertsbreite der Fluoreszenz  $fwhm$  (blau) berechnet. Zusätzlich wurde die Delokalisation über die 2/3-Breite der Absorptionsspektren abgeschätzt (hellblau). Dabei entspricht  $n$  hier **SQAB**. Die Linien dienen nur der optischen Führung.

**Tabelle 10.** Berechnete Kohärenzlängen der SQA-SQB-Copolymere ermittelt durch Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in Toluol.

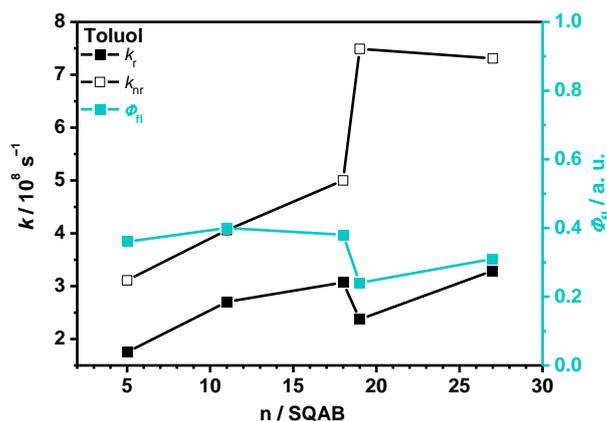
	$N_{\text{coh}} = \left( \frac{fwhm_{\text{SQAB}}}{fwhm_{\text{SQ(AB)}_n}} \right)^2$		$N_{\text{coh}} = S_{\text{HR}} \frac{I_{00}}{I_{01}}$
	<sup>a</sup> abs	fl	fl
<b>SQ(AB)<sub>27</sub></b>	3.72	3.89	2.82
<b>SQ(AB)<sub>19</sub></b>	2.38	2.86	2.14
<b>SQ(AB)<sub>18</sub></b>	1.21	2.02	1.59
<b>SQ(AB)<sub>11</sub></b>	0.30	1.55	1.22
<b>SQ(AB)<sub>5</sub></b>	–	0.89	0.55

<sup>a</sup>2/3 anstatt 1/2 der Intensitätshöhe.

Die Absenkung der Kohärenzlänge zu **SQ(AB)<sub>5</sub>** ist der relativ niedrigen 00-Bande geschuldet, die wiederum auf die hohe Polydispersität zurückzuführen ist. Für die höheren Copolymere steigt die Kohärenzlänge jedoch nahezu linear und erreicht bei **SQ(AB)<sub>27</sub>** das Maximum innerhalb der Serie mit  $N_{\text{coh}} = 2.8$  Segmenten, was real etwa 5 – 6 Squarainen entspricht (Abbildung 57b dunkelblau). Wird nun die Halbwertsbreite der Fluoreszenz von **SQAB** in Gleichung 5 für die Berechnung der Delokalisation verwendet, ähneln sich die Daten für die drei kürzesten, steigt jedoch für die beiden längsten Copolymere zu einer höheren Kohärenzlänge (Abbildung 57b blau). Das Maximum entspricht für **SQ(AB)<sub>27</sub>** 3.9 Segmenten, also etwa acht Squarainen, und ist dementsprechend rund 30 % höher als der über die Amplitudenrelation erhaltene Wert. Die Breite der Absorption kann ebenfalls verglichen werden, wenn auch in 2/3 der Bandenhöhe, da sonst andere Exzitonenzustände überlappen würden (Abbildung 57b hellblau). Für die beiden kürzesten

Copolymere wird aufgrund der breiten Hauptbande ebenfalls ein Wert unter null berechnet und kann dementsprechend vernachlässigt werden. Die längsten Copolymere steigen in ihrer Kohärenzlänge abrupt an und ähneln dann denen über die Halbwertsbreite der Fluoreszenz berechneten Werte. Das Maximum entspricht für **SQ(AB)<sub>27</sub>** 3.7 Segmente, ebenfalls etwa acht Squaraine. Das Copolymer von Völker et al. weist denselben Wert auf, womit eine gute Übereinstimmung bei allen Datensätzen vorliegt.<sup>[37]</sup> Inwiefern die Daten aufgrund der Polydispersität der Realität entsprechen, wird im nächsten Unterkapitel genauer betrachtet. Bezüglich ihrer Qualität sind wie auch bei den SQB-Oligomeren die über Gleichung 4 (Amplitudenrelation) abgeschätzten Kohärenzlängen aufgrund der guten Übereinstimmung mit den direkt berechneten Kohärenzlängen bei den SQB-Oligomeren (s. Kapitel 3.5.2.1) vermutlich am genauesten.<sup>[47]</sup>

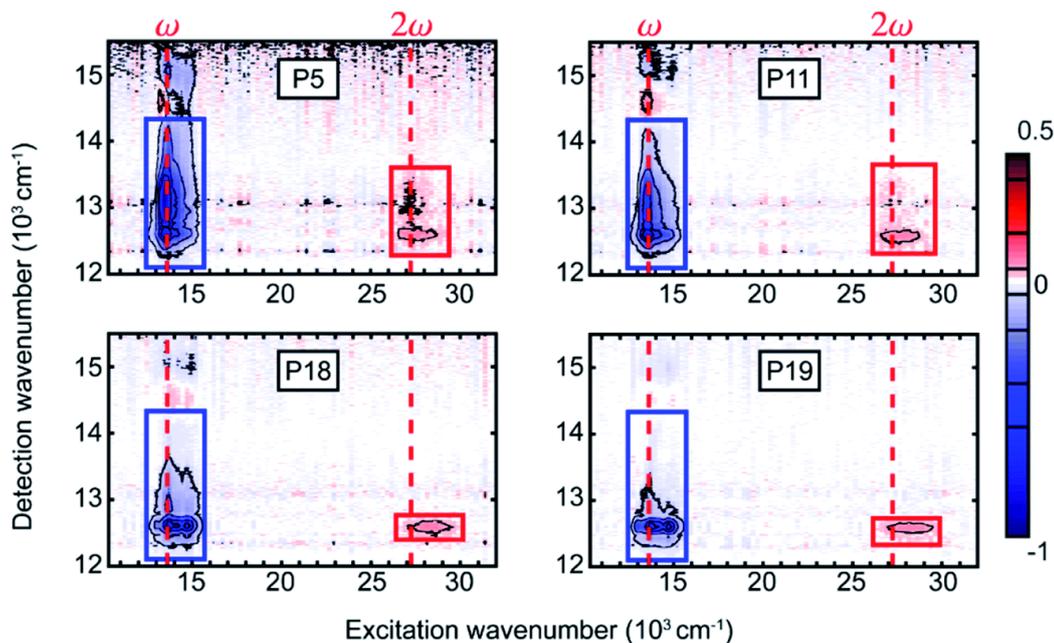
Die Fluoreszenzlebenszeiten der Copolymere nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab, von etwa 2 ns (**SQ(AB)<sub>5</sub>**) auf etwa 0.9 ns (**SQ(AB)<sub>27</sub>**) (Tabelle 11). Zum Vergleich, **SQAB** besitzt eine Lebenszeit von 2.10 ns und stimmt somit gut mit den Lebenszeiten der kürzeren Copolymeren überein.<sup>[18]</sup> Die Quantenausbeute hält sich innerhalb der Serie ungefähr auf einem leicht abnehmenden Niveau von 30 – 40 % und sinkt nur bei **SQ(AB)<sub>19</sub>** stärker ab (Abbildung 58). Jedoch erreichen die Copolymere nicht den Wert des Dimers, nämlich 69 %, oder den der anderen (Co-)Oligomere. Der Grund hierfür kann in den Ratenkonstanten  $k_r$  und  $k_{nr}$  gefunden werden. Diese steigen sowohl für  $k_r$  als auch  $k_{nr}$  an, für Letztere jedoch deutlich stärker. Auch hier ist der Ausschlag bei **SQ(AB)<sub>19</sub>** deutlich beobachtbar. Möglicherweise hat die Copolymerfraktion viele Fehlstellen, die dann durch die niedrigere Polydispersität nicht ausgemittelt wird.



**Abbildung 58.** Vergleich der radiativen Ratenkonstante  $k_r$  (gefülltes schwarzes Quadrat), nichtradiativen Ratenkonstante  $k_{nr}$  (hohles schwarzes Quadrat) und der Quantenausbeute (farbiges Quadrat) der SQA-SQB-Copolymere in Toluol in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Die Linien dienen nur der optischen Führung.

## 5.6 Exzitonendynamik

In Kooperation mit Prof. Dr. Tobias Brixner, Dr. Pavel Malý und Julian Lüttig (Physikalische Chemie, Universität Würzburg) wurden die Exzitencharakteristika und -dynamiken der **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere **SQ(AB)<sub>5</sub> → (P5)**, **SQ(AB)<sub>11</sub> → (P11)**, **SQ(AB)<sub>18</sub> → (P18)** und **SQ(AB)<sub>19</sub> → (P19)**<sup>7</sup> mittels *5th order exciton-exciton-interaction two-dimensional (EEI2D) electronic spectroscopy* und theoretischer Modellierung untersucht.<sup>[334]</sup> Der Anhaltspunkt für diese Modellierungen war die Exziton-Exziton-Annihilierung in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Anhand dessen wurde zunächst die relative Exzitonendelokalisationslänge bestimmt und danach in Kombination mit der Zeitabhängigkeit die Dynamik charakterisiert. Für die Simulation der Spektren wurde ein nichtlinearer Antwortfunktionsformalismus verwendet. Das **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymer wurde mittels einem Frenkel-Exzitonmodell beschrieben, bei dem jedes Chromophor durch ein Drei-Niveau-System repräsentiert wird. Es wurden nur Kopplungen zu benachbarten Segmenten (SQA-SQB) berücksichtigt.



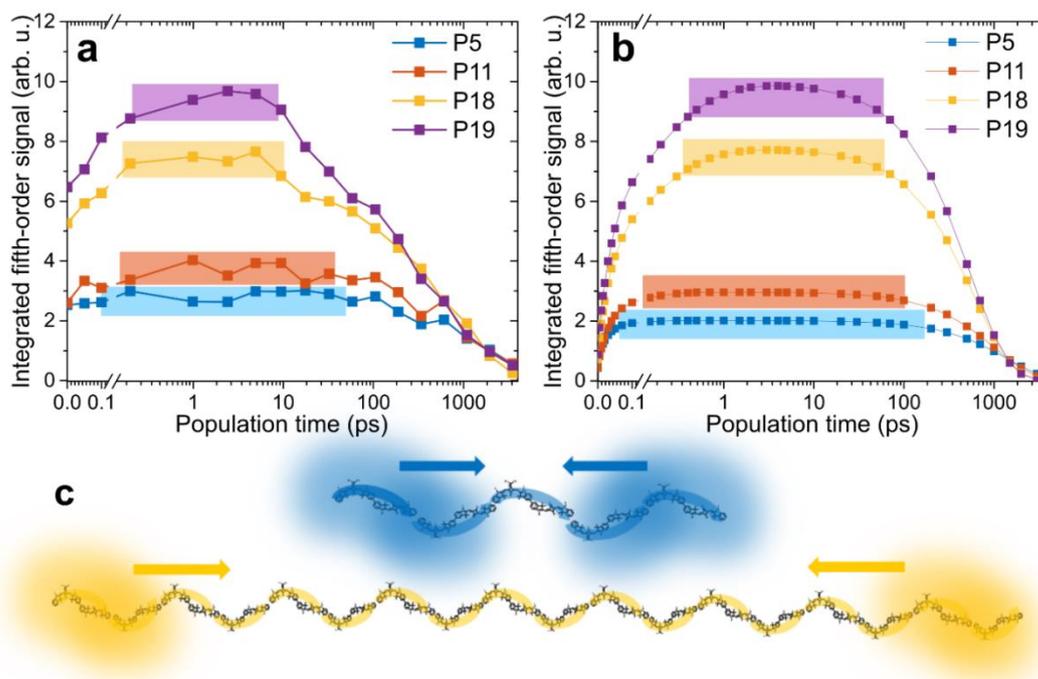
**Abbildung 59.** EEI2D-Spektren der SQA-SQB-Copolymere in Toluol zum Zeitpunkt  $t = 991$  fs. Blau umrahmt die Absorptionsspektren, rot umrahmt die EEI2D-Spektren bei der doppelten *fundamental pump* Wellenzahl (rot gestrichelt). Die umrahmten Flächen wurden integriert und zeitaufgelöst untersucht.

Das gemessene 2D-Spektrum zum Zeitpunkt  $t = 991$  fs ist in Abbildung 59 dargestellt. Entlang der Abszisse ist jeweils die Anregungswellenzahl angegeben, hier sind bei  $\omega$  (*pump central frequency*) die Absorptionsspektren und etwa bei der doppelten Energie  $2\omega$  die EEI2D-Spektren zu sehen. Übereinstimmend mit den Absorptionsspektren ist eine Verschmälerung und

<sup>7</sup> **SQ(AB)<sub>27</sub>** konnte aufgrund von Messzeitmangel nicht zeitgleich mit den anderen Copolymeren vermessen werden. Eine zusätzliche Messung unter anderen Bedingungen hätte die gesamte Auswertung verkompliziert.

bathochrome Verschiebung des Peaks mit steigender Kettenlänge zu beobachten. Für die weitere Auswertung und Vergleich der Daten wird der EEI2D-Bereich integriert und die Zeitabhängigkeit der Signalintensität untersucht (Abbildung 60).

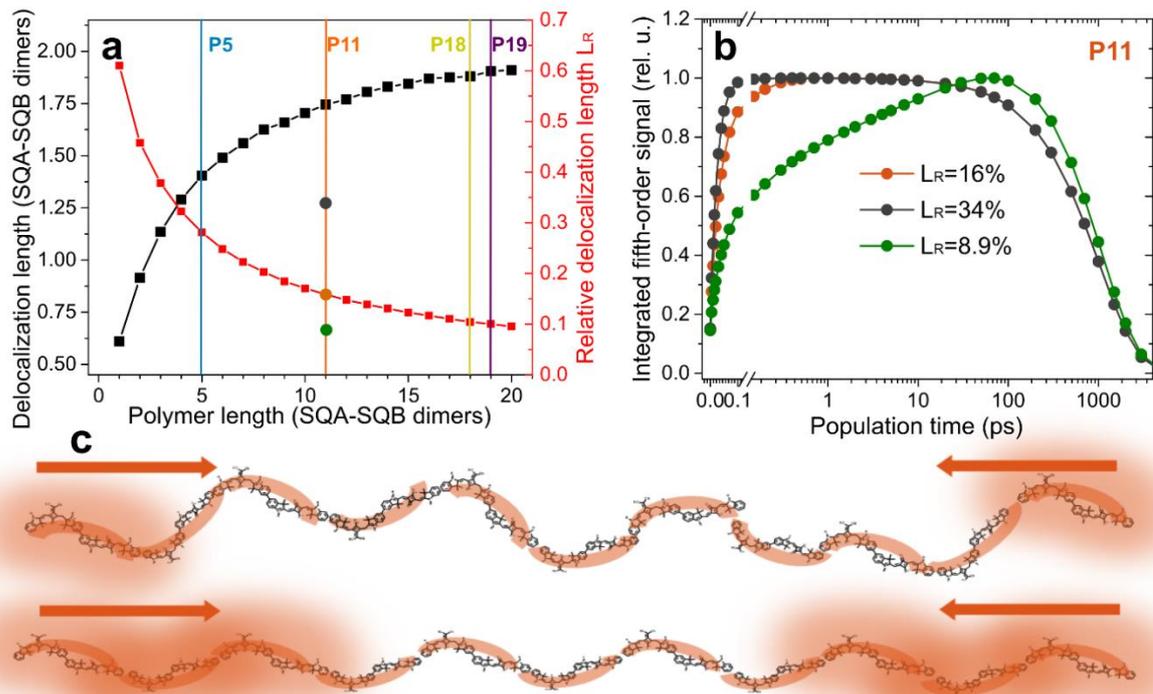
Die zeitaufgelösten Spektren können in drei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten wird ein schneller Signalanstieg aufgrund von Annihilation der Exzitonen in räumlicher Nähe, also delokalisiert auf denselben Squarainen, beobachtet. Im zweiten Abschnitt steigt das Signal nur noch langsam an und erreicht ein Plateau, das in den Abbildungen jeweils farblich hinterlegt ist und 90 % des Signalmaximums umfasst. Dabei werden die Exzitonen entlang der Kette transportiert. Im dritten Abschnitt sinkt das Signal aufgrund des Exzitonenzerfalls, charakterisiert durch die maximale Lebenszeit. Die Lebenszeit selbst sinkt mit zunehmender Kettenlänge, da die Wahrscheinlichkeit einer potenziell löschenden Fehlstelle ebenfalls zunimmt.<sup>[335]</sup>



**Abbildung 60.** Zeitaufgelöste Spektren der integrierten Flächen aus den EEI2D-Experimenten, die Datenpunkte wurden im Zerfallsabschnitt, also bei späten Zeiten, normalisiert. (a) Experimentelle und (b) berechnete Entwicklung des EEI2D-Signals. Hier dargestellt sind in blau **P5**, rot **P11**, gelb **P18** und violett **P19**, dabei sind die Segmente, die 90 % des Signalmaximums übersteigen, nochmals mit der jeweiligen Farbe hinterlegt. (c) Bildhafte Darstellung der Delokalisationslänge der Exzitonen in Relation zum jeweiligen Copolymer **P5** und **P18**.

Bei dem kleinsten Copolymer **P5** – und in abgeschwächter Form auch **P11** – steigt das Signal so schnell, dass nahezu direkt das Plateau erreicht wird (Abbildung 60a). Nach etwa 100 ps nehmen die Signale wieder ab und erreichen bei 1 ns das Niveau der anderen Copolymere. Mit steigender Kettenlänge ändert sich dieses Verhalten, bei den größeren Copolymeren ist der erst starke und dann langsamere Signalzuwachs deutlich zu erkennen. Gleichzeitig sinkt die Zeit im Plateau des

zweiten Abschnitts, relativ zu dem jeweils kleineren Polymer, und tritt bereits nach etwa 10 ps in die dritte Phase, dem Signalzerfall, ein. Trotz ähnlicher Kettenlängen von **P18** und **P19** fallen die Signale unterschiedlich aus. Dies liegt vermutlich an der Polydispersität und der Zusammensetzung der polymeren Mischung. Die simulierten Spektren stimmen gut mit den experimentellen Spektren überein, besonders im Hinblick auf das Erreichen und Verlassen der Transportphase (Abbildung 60b).



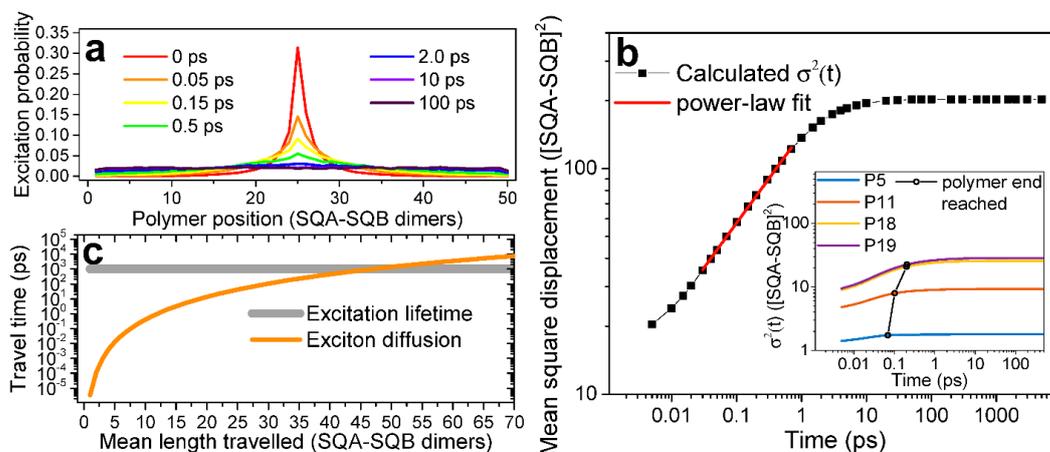
**Abbildung 61.** (a) Entwicklung der berechneten (schwarz) und relativen (rot) Exzitonendelokalisationslänge in Abhängigkeit von der Copolymerlänge. Die vertikalen farblichen Linien geben jeweils die Position der Copolymere auf der Abszisse wieder. (b) Gerechnete zeitaufgelöste Spektren des integrierten EEI2D-Signals unter Annahme unterschiedlicher relativer Exzitonendelokalisation. (c) Bildhafte Darstellung mit erhöhter energetischer Unordnung (9 %, oben) und dadurch verringerte relative Delokalisation im Vergleich zu verringerter energetischer Unordnung (34 %, unten) und dadurch erhöhte relative Delokalisation.

Die Delokalisationslänge wurde mittels eines Frenkel-Exzitonmodells auf 1.9 Segmente, also 3.8 Chromophore, für **P19** berechnet. Diese Kohärenzlänge stimmt gut mit dem über die relative Amplitude berechneten Wert von 2.1 Segmenten überein, wenngleich für die über das Modell berechneten Werte kein signifikanter weiterer Anstieg verzeichnet wird, anders als bei den mittels Amplitudenrelation bzw. Halbwertsbreite bestimmten Kohärenzlängen (Abbildung 57b). Die berechneten Werte sinken zwar auch mit abnehmender Kettenlänge, jedoch nicht im selben Ausmaß der mittels Gleichungen 4 und 5 bestimmten Werte. Die unterschiedlich starke Abnahme

der Kohärenzlänge im Vergleich zur Kettenlänge führt zu mehr Annihilierungsprozessen bei kleineren Copolymeren aufgrund der steigenden räumlichen Nähe (Abbildung 60c).

Wird nun die Kohärenzlänge in Relation zur Kettenlänge gesetzt, wird mit der roten Kurve in Abbildung 61a ein gegensätzlicher Trend erhalten. Mit steigender Kettenlänge sinkt die relative Kohärenzlänge, was mit einer steigenden räumlichen Distanz zwischen den Exzitonen einhergeht. Um die Hypothese weiter zu untermauern, wird die energetische Unordnung, die in das Modell mit eingeht, verändert. So wird die Unordnung relativ zur Normalverteilung (orange) zum einen vervierfacht (grün) und zum anderen geviertelt (grau; Abbildung 61b). Die daraus resultierenden zeitabhängigen Spektren sind vergleichbar zu denen in Abbildung 60c. Die erhöhte Delokalisation (34 % der Kette) führt zu einem schnelleren Anstieg im ersten Abschnitt, das heißt mehr Annihilierungsprozesse werden beobachtet.

Dieselbe Beobachtung gilt auch für höhere Anregungsleistungen. Dagegen führt die niedrigere Delokalisation (9 % der Kette) zu einem längeren Anstieg des Signals. Die relative Delokalisation ist in Abbildung 61c dargestellt, wobei in der oberen Abbildung die relative Delokalisationslänge aufgrund der höheren Unordnung kleiner ist, im Vergleich zur unteren Abbildung, in der die Ordnung hoch und somit eine größere Delokalisation gegeben ist.



**Abbildung 62.** (a) Simulierte Wahrscheinlichkeitsverteilung des Exzitons in Abhängigkeit von der Zeit (0 – 100 ps) auf einem hypothetischen Copolymer **P50**. (b) Mittlere quadratische Verschiebung (schwarz) aufgetragen gegen die Zeit. Die rote Linie resultiert aus einem Fit und ergibt den nichtlinearen Koeffizienten  $\alpha = 0.4$  und weist auf ein subdiffuses Verhalten, sowie die Diffusionsweglänge hin. Die schwarzen Punkte im Inset geben den Verlauf der Exzitonendiffusionsweglänge innerhalb der Serie wieder. (c) Berechnete Diffusionsweglänge eines Exzitons in Abhängigkeit von der Kettenlänge (orange). Mit dem Schnittpunkt der grauen Linie, die das Limit von 1 ns Lebenszeit des Exzitons darstellt, ist auf dem Copolymer eine Strecke von 44 Segmenten zurückgelegt worden.

Aufbauend auf den bekannten Exzitoncharakteristika kann nun auch der Exzitonentransport untersucht werden. Hierfür wird ein theoretisches **P50** – also ein Copolymer mit 100

Chromophoren – simuliert und in der Mitte der Kette ein Exziton generiert. Danach wird die Exzitodynamik zeitabhängig beobachtet (Abbildung 62a). Anhand der zackenförmigen Bande lässt sich eine anomale Diffusion erahnen.<sup>[336]</sup> Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Exzitons lässt sich mit einem Fit beschreiben (Abbildung 62b). Zuerst findet eine schnelle Gleichgewichtseinstellung des Exzitons statt, gefolgt von einer Leistungsabhängigkeit, erkennbar am linearen Anstieg des logarithmischen Fits. Die Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilung erreicht schließlich ihr Limit bei etwa 10 ps, womit die Exzitonendiffusion das Kettenende erreicht hat. Dieses initial wellenförmige, dann subdiffusive Verhalten des Exzitons wurde bereits theoretisch vorhergesagt, aber bisher nicht experimentell nachgewiesen.<sup>[337, 338]</sup>

Im Inset der Abbildung 62b wird die Subdiffusion für die Copolymere simuliert und festgestellt, dass mit steigender Kettenlänge die Diffusionsweglänge zunimmt (markiert mittels schwarzer Linie). Anhand der mittleren quadratischen Verschiebung lässt sich mittels  $\sigma^2(t) = Dt^\alpha$  die Diffusionskonstanten ermitteln. Hierbei wird mit  $\alpha = 0.4$ , erhalten aus einem Fit der mittleren quadratischen Verschiebung und ebenfalls ein subdiffuses Verhalten anzeigend, für die Diffusion  $D = 140 (\text{SQAB})^2 \text{ ps}^{-0.4}$  errechnet. Für konventionelle Diffusion wird  $\alpha = 1$  erwartet.

Somit lässt sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge die Diffusionsweglänge innerhalb der Lebenszeit von 1 ns berechnen (Abbildung 62c). Der Schnittpunkt markiert dabei eine Länge von 44 Segmenten, was etwa 130 nm entspricht, passend zu zuvor veröffentlichten Diffusionsweglängen dieses Copolymers.<sup>[339]</sup>

## 5.7 Zusammenfassung

Die **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere wurden mittels SM-Kupplung in einer Stufenwachstumspolymerisation und anschließender Fraktionierung mittels präparativer GPC in fünf verschiedenen mittleren Kettenlängen,  $X_n = n = 5, 11, 18, 19$  und  $27$ , erhalten.

Die Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen zeigten in Toluol (und  $\text{CHCl}_3$ ) aufgrund von Exzitonenkopplung (J-Typ) die bereits bekannte und erwartete Bandenform, zuzüglich einer kettenlängenabhängigen Austauschverschmälerung der J-Bande. In den beiden genannten Lösungsmitteln liegen die Ketten als Random Coil vor, weshalb die J-Bande deutlicher ausgeprägt als die H-Bande ist. In DMF (und PhCN) stiegen wegen der helixartigen Konformation die höherenergetischen H-Banden an (H-Typ-Kopplung). Es wurde ebenfalls angenommen, dass die Polydispersität einschließlich der Gewichtsverteilung der polymeren Mischung Auswirkung auf die Bandenform hat. Generell stieg auch mit zunehmender Kettenlänge der Extinktionskoeffizient.

Die Fluoreszenzspektren der Copolymere ähneln dem des **SQB**. Auch konnte bei den Copolymeren die Austauschverschmälerung der Fluoreszenzbande beobachtet werden. Mithilfe

von **SQAB** als Referenzwert und der relativen Amplitude wurde die Kohärenzlänge für das größte Copolymer auf  $N_{\text{coh}} = 2.8$  Segmente geschätzt, also etwa sechs Chromophore.

Mittels *5th order exciton-exciton-interaction two-dimensional (EEI2D) electronic spectroscopy* und eines Frenkel-Exzitonenmodells wurde in Kooperation mit der AG Brixner (Physikalische Chemie, Universität Würzburg) die Exzitonendynamik in Abhängigkeit der Kettenlänge weitergehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die relativ zur zunehmenden Kettenlänge abnehmende Exzitonendelokalisationslänge relevant für die zunächst wellenförmige, dann subdiffusive Bewegung ist.

**Tabelle 11.** Tabellarische Zusammenfassung **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymer Daten in Toluol. Der Extinktionskoeffizient ist pro **SQAB** gegeben.

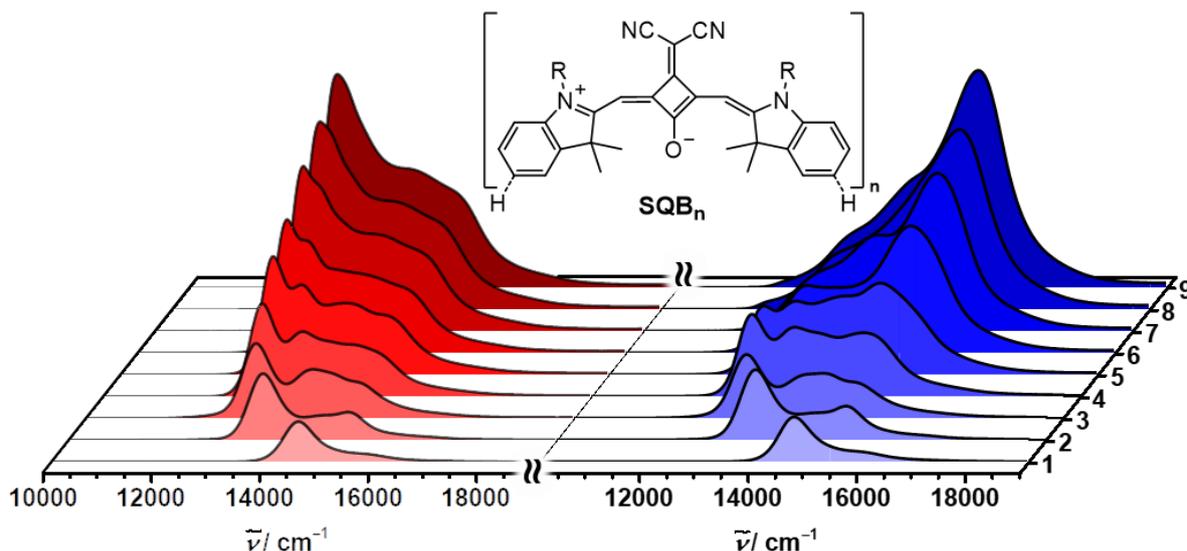
	LM	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}} / 10^5$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{fl}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}$	${}^a\tau_{\text{fl}} / \text{ns}$
<b><sup>b</sup>SQ(AB)<sub>5</sub></b>	Toluol	13200 (756)	1.86	12700 (789)	0.36	<sup>c</sup> 1.44 (0.76) 4.01 (0.24)
	DMF	14700 (681)	2.19	–	–	–
<b>SQ(AB)<sub>11</sub></b>	Toluol	12700 (787)	2.18	12600 (791)	0.40	<sup>d</sup> 0.95 (0.57) 2.18 (0.43)
	DMF	13300 (751)	1.30	–	–	–
<b>SQ(AB)<sub>18</sub></b>	Toluol	12700 (789)	2.99	12600 (791)	0.38	<sup>e</sup> 0.68 (0.53) 1.87 (0.47)
	DMF	15200 (659)	1.29	–	–	–
<b>SQ(AB)<sub>19</sub></b>	Toluol	12700 (790)	3.71	12600 (791)	0.24	<sup>f</sup> 0.49 (0.51) 1.56 (0.49)
	DMF	15600 (643)	1.14	–	–	–
<b>SQ(AB)<sub>27</sub></b>	Toluol	12700 (790)	4.28	12600 (792)	0.31	<sup>g</sup> 0.64 (0.59) 1.38 (0.41)
	DMF	15700 (673)	1.11	–	–	–

<sup>a</sup>Multiexponentieller Zerfall gemessen mittels TCSPC Anregung bei  $15200 \text{ cm}^{-1}$  (656 nm), Amplituden sind in den Klammern gegeben. <sup>b</sup>Die Daten von **SQ(AB)<sub>5</sub>** sind aus den im Text genannten Gründen mit Vorsicht zu interpretieren. Amplitudengemittelte Lebenszeit: <sup>c</sup>2.06 ns, <sup>d</sup>1.48 ns, <sup>e</sup>1.24 ns, <sup>f</sup>1.01 ns, <sup>g</sup>0.94 ns.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Synthese und photophysikalischen Eigenschaften definierter Squarain-Oligomere, Cooligomere und auch Copolymere beschrieben. Hierfür wurde eine iterative SM-Syntheseroute unter Einsatz von 1,8-Naphthylendiamin als Schutzgruppe für Boronsäuren für die Kupplung der Squaraine verwendet und optimiert. Hierdurch konnten zahlreiche monodisperse (Co-)Oligomere erfolgreich dargestellt werden. Die ausgewählten Squaraine waren hier das *transoide* SQA und das *cisoide* SQB, wobei letzteres die wichtigste Rolle spielte. Aufgrund des Aufspannwinkels von etwa  $120^\circ$  von Letzterem wurden Windungen und somit eine Helixkonformation ermöglicht. Anhand der definierten Oligomere konnte dann die längenabhängigen Konformationsänderung beobachtet werden.

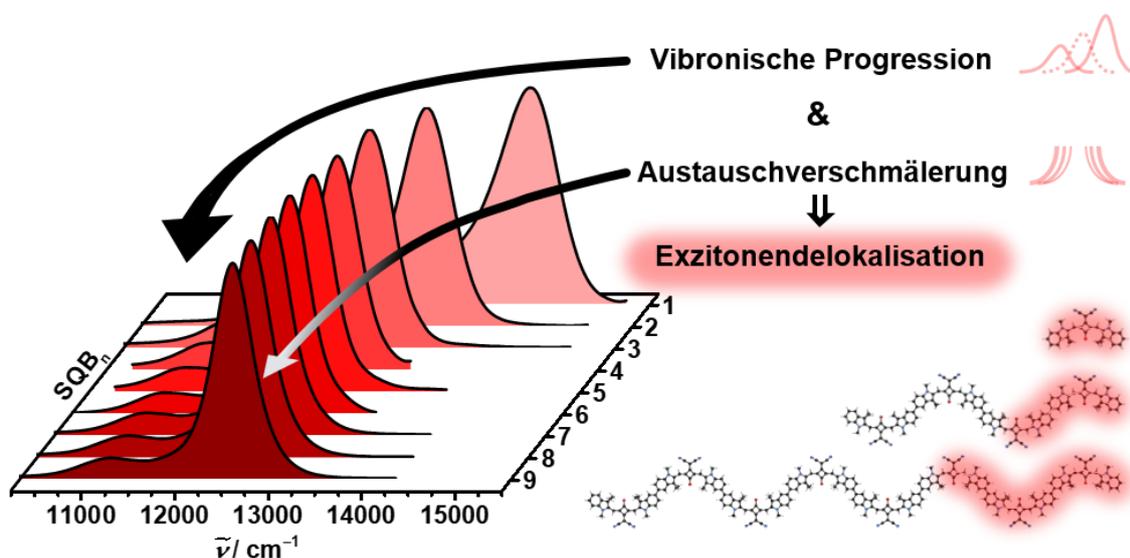
Für die mittels iterativer SM-Kupplung dargestellten SQB-Homooligomere **SQB<sub>n</sub>** in Kapitel 3 wurden die zuvor synthetisierten asymmetrischen Bausteine verwendet. Die Ausbeuten beliefen sich hierbei auf 20 – 90 % pro Kettenverlängerungsreaktion. Die erhaltenen SQB-Oligomere mit  $n = 1 - 9$  wurden anschließend mittels optischer Spektroskopie eingehend untersucht. Dabei wird für  $n > 3$  eine starke Solvatochromie in den Absorptionsspektren festgestellt, welche sich mit zunehmender Kettenlänge intensiviert. Diese resultiert aus der jeweiligen Konformation in Lösung: der Random Coil (offenkettige Struktur) in  $\text{CHCl}_3$  und der Helix in Aceton (Abbildung 63).



**Abbildung 63.** Chemische Struktur von SQB und die kettenlängenabhängige Absorptionsspektren in  $\text{CHCl}_3$  (rot) und Aceton (blau).

Die jeweilige Konformation bedingt schließlich auch das J-Typ- und H-Typ-Verhalten aufgrund von Exzitonenkopplung der einzelnen Chromophore sowie der damit verbundenen Änderung der exzitonenischen Zustände. Dies bedeutete eine generelle Bandenverbreiterung, lineare Zunahme der Quadrate der Übergangsdipolmomente und progressive Rotverschiebung in  $\text{CHCl}_3$  und

Blauverschiebung in Aceton, welche ab etwa  $n = 7$  die maximale Verschiebung erreichen. Die Auswirkung des Lösungsmittels auf die Konformation ist abhängig von den Hansen-Lösungsmittelparametern, im speziellen dem Dispersionsfaktor  $\delta_D$ . Hier wurde eine Grenze bei  $\delta_D \approx 17.4$  festgestellt, unterhalb der eine Helixkonformation und oberhalb der eine Random Coil vorliegt. Temperaturabhängige Absorptionsspektren in PhCN und Titrationsexperimente in  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ -Mischungen gaben schließlich Aufschluss über die thermodynamische Größenordnung der Helixstabilisierung. Weitere Strukturanalysen mittels DOSY- und Festkörper-NMR, SANS-Experimenten sowie ZINDO- und TD-DFT-Rechnungen ergaben eine lose Helixkonformation mit großer Ganghöhe, in der intramolekulare Wechselwirkungen keine Rolle spielten. Hieraus konnten ein Diederwinkel von etwa  $43^\circ$  und ein Windungsabstand sowie Durchmesser von etwa 2 nm entnommen werden. Zwischen den Windungen der Helix werden Lösungsmittelmoleküle interkaliert, wo sie als eine Art „Kleber“ fungieren. Die Fluoreszenzspektren zeigen ebenfalls eine mit zunehmender Kettenlänge zunehmende Rotverschiebung, welche ab  $n = 7$  das Maximum erreicht. Die Quantenausbeuten stabilisieren sich auf einem für den NIR-Bereich guten Niveau von etwa 30 %. Des Weiteren wird eine relative Abnahme der vibronischen Progression und gleichzeitige Zunahme der Austauschverschmälerung beobachtet. Dies deutete auf eine zunehmende Exzitonendelokalisationslänge hin, die ebenfalls bei etwa  $n = 7$  limitiert wird. (Abbildung 64).



**Abbildung 64.** Fluoreszenzspektren der SQB-Oligomere in  $\text{CHCl}_3$ .

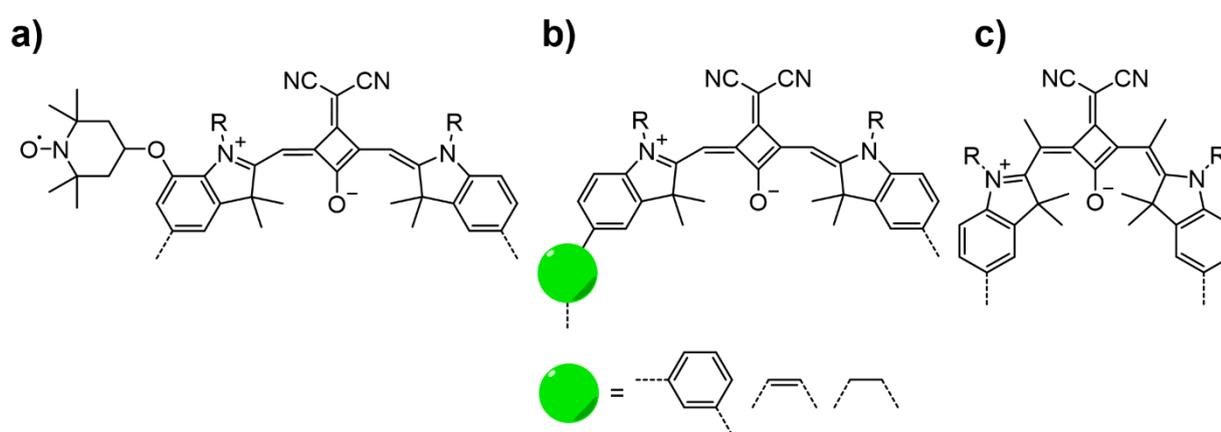
Mittels berechneter und experimenteller Spektren wurden einfache Modelle der Kohärenzlängenbestimmung getestet, wobei sich für Squaraine die Amplitudenrelation  $I_{00}/I_{01}$ , sowie Halbwertsbreite der Fluoreszenz für die Berechnung am besten eigneten. Weiterhin wurde die Auswirkung der strukturellen und energetischen Unordnung auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren untersucht. Hierbei wurde eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der energetischen (Un-)Ordnung sowie der Absorptionsspektren von

der strukturellen (Un-)Ordnung festgestellt. Abschließend wurden transiente Absorptionsspektren mit fs-Zeitauflösung in einem Zeitbereich bis ca. 8 ns gemessen, die ebenfalls eine kettenlängen- und lösungsmittelabhängige Dynamik aufweisen.

Die Darstellung der alternierenden SQA-SQB-Cooligomere **SQX(AB)<sub>n</sub>** ( $n = 1 - 3$ ) in Kapitel 4 erfolgte mittels iterativer SM-Kupplung in Ausbeuten von 30 – 90 % pro Kettenverlängerungsreaktion. Aufgrund der gewählten Syntheseroute, Kupplung eines Squaraines mit jeweils einem Baustein an beiden Seiten, wurden ungerade alternierende Cooligomere erhalten. Hierdurch überwiegt jeweils ein Chromophor, SQA oder SQB, in den sechs Verbindungen. In den Absorptionsspektren der Cooligomere kann eine Kettenlängen- und Lösungsmittelabhängigkeit festgestellt werden. Es werden in  $\text{CHCl}_3$  eine prominente J- und in DMF eine prominente H-Bande beobachtet, welche auf die jeweilige Konformation, offenkettig bzw. helix-/schlaufenartig, zurückgeführt werden kann. Gestützt wurde dies mittels TD-DFT und ZINDO berechneten Absorptionsspektren der jeweiligen Konformationen. Mit der Exzitonenkopplung einhergehend werden dementsprechend auch eine Verbreiterung und Rot- bzw. Blauverschiebung beobachtet, die ab dem 3.5-mer die maximale Verschiebung erreicht. Dasselbe Verhalten wird auch in den Fluoreszenzspektren der Cooligomere festgestellt, welche eine progressive, wenn auch limitierte, Rotverschiebung, sowie zunehmende Austauschverschmälerung und abnehmende Amplitudenrelation  $I_{00}/I_{01}$  aufweist. Die ermittelten Quantenausbeuten sind für NIR-Emitter relativ hoch (bis zu 70 % bei längeren Cooligomeren). Die mittels der einfachen Modelle (Amplitudenrelation und Halbwertsbreite) berechneten Kohärenzlängen nehmen mit zunehmender Kettenlänge zu, relativ jedoch ab.

Im abschließenden Kapitel 5 wurde die Darstellung verschieden langer SQA-SQB-Copolymere **SQ(AB)<sub>n</sub>** mit  $n = 5, 11, 18, 19$  und 27 mittels SM-Kupplung beschrieben. So wird übereinstimmend mit Völker et al. eine Lösungsmittel- und eine Kettenlängenabhängigkeit in den Absorptionsspektren festgestellt. In Toluol nimmt die J-Bande stark mit wachsender Kettenlänge zu, was auf eine offenkettige Form zurückgeführt werden konnte. In DMF zeigt sich eine Zunahme der H-Bande, womit beide Verhaltenstypen in guter Übereinstimmung mit der hierfür entwickelten Exzitonentheorie sind. Aufgrund der Polymerlänge wird keine Verschiebung der Fluoreszenzmaxima in Toluol beobachtet, jedoch eine stark zunehmende Austauschverschmälerung und gleichzeitig abnehmende Amplitudenrelation  $I_{00}/I_{01}$ , die auf eine Exzitonendelokalisation verweisen. Mittels EEI2D-Experimenten wurde die Exzitonendynamik in Abhängigkeit von der Kettenlänge eingehender untersucht. Hierbei wird eine steigende, aber relativ abnehmende Kohärenzlänge bestimmt, die Auswirkungen auf die Exzitonendynamik hat. Der Exzitonentransport weist erst wellenförmiges und dann subdiffuses Verhalten auf. Dies wiederum wird auf die Exzitonennihilation in kurzen und Exzitonendynamik in langen Copolymeren zurückgeführt.

Optionale Studien an der Helix wären kinetische Experimente bezüglich der Faltungsgeschwindigkeit. Beispielsweise können T-jump (Temperatursprünge) Relaxationsstudien durchgeführt werden, um die monoexponentiellen Kinetiken und so die Faltungsrate zu bestimmen. Hierdurch ließe sich auch das Zwei-Zustands-Modell weiter verifizieren bzw. falsifizieren.<sup>[222]</sup> Auch wären die Addition von Radikalzentren wie TEMPO an jeweils über- und untereinanderliegenden Squarainen eine Option (Abbildung 65a). Durch die Spinmarkierung (*spin labeling*) kann der Windungsabstand mittels EPR-Experimente (*electron paramagnetic resonance*) abgeschätzt werden, sofern der Abstand nicht zu groß ist. Durch die Markierung zweier benachbarter Chromophore könnte auch die minimale Distanzänderung einer *gauche/anti*-Konformation bestimmt werden.



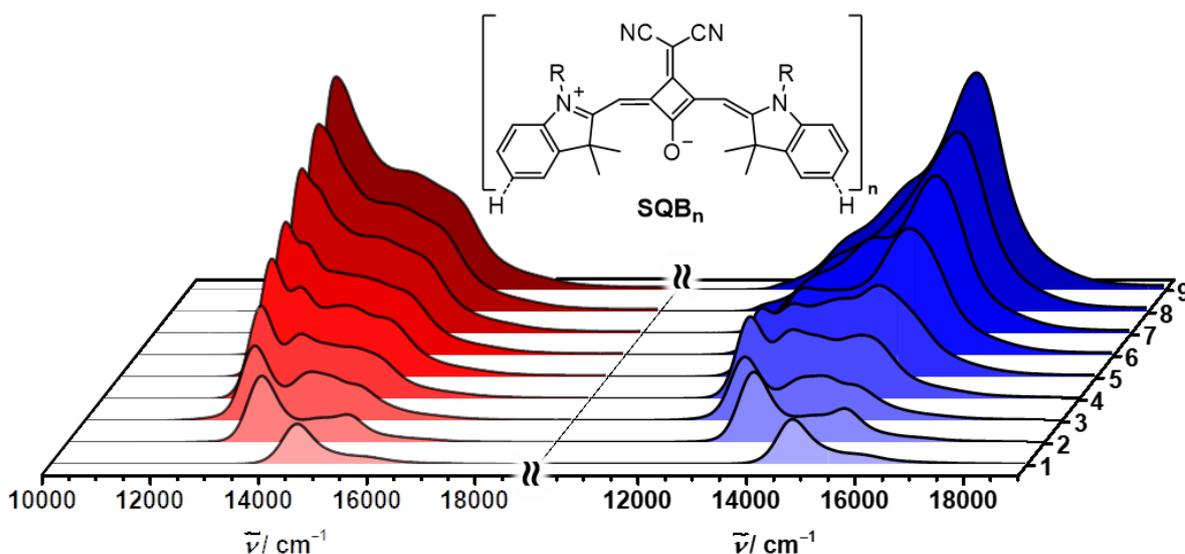
**Abbildung 65.** Beispiolverbindungen für weitere Strukturstudien. (a) Squarain mit TEMPO als Spinmarkierung. (b) Insertion verschiedener Linker wie Phenylen, Ethenylen und Ethylen. (c) Methylgruppen an den Methinbrücken zur Stauchung des Helixradius.

Weiterhin kann auch die Natur der Helix selbst, z.B. der Windungsabstand, durch Insertion verschiedener Linker verändert werden (Abbildung 65b). Jedoch konnte Herpich et al. zeigen, dass ein SQB-Polymer mit Phenylenlinker nicht eindeutig helikale Strukturen ausbildet.<sup>[340]</sup> In Anbetracht des weitaus größeren SQAs im **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymer – welches eine Helix formt – erscheint die Beobachtung widersprüchlich. Möglicherweise ist die Verwendung von Seitenketten auch an der verbrückenden alternierenden Einheit nötig. Auch könnte der Helixradius durch Methylgruppen an der Methinbrücke verkleinert werden (Abbildung 65c).

## 7 Conclusion and Outlook

This thesis provides a description of the synthesis and photophysical properties of defined squaraine oligomers, cooligomers and copolymers. An iterative SM-coupling procedure was utilised and optimised for squaraines using 1,8-diaminonaphthalene as a boronic acid protective group. Based on this approach numerous monodisperse (co-)oligomers were synthesised. The parent squaraines in this study were the *transoid* SQA and the *cisoid* SQB of which the latter was of major significance. Due to the clamping angle of approximately  $120^\circ$  the formation of a helical conformation was possible. By these means, the monitoring of the length dependent helix formation was enabled due to the defined length of the oligomers.

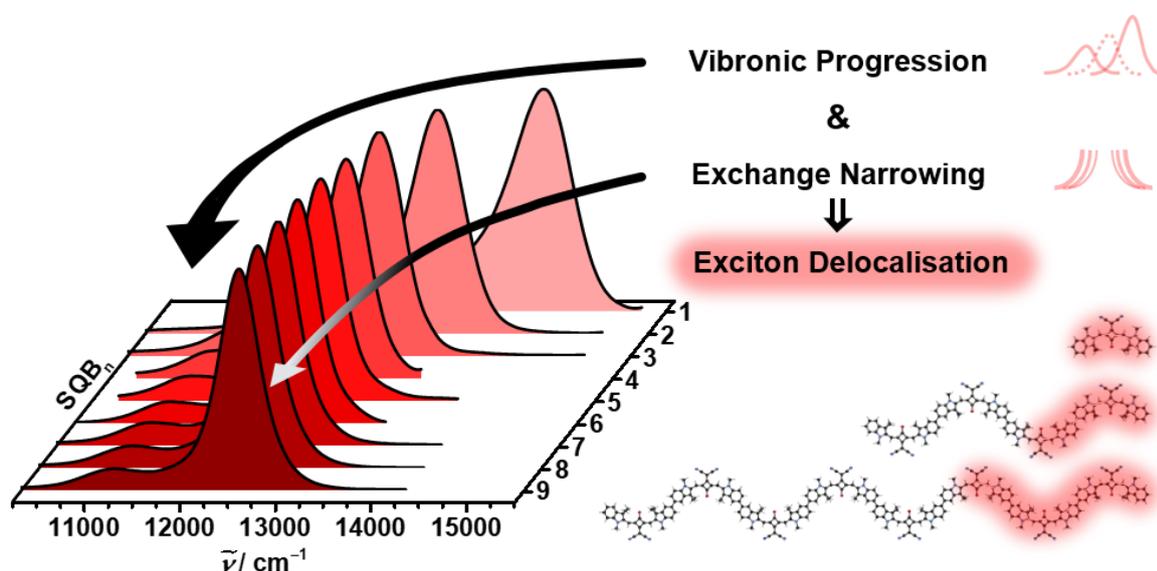
The syntheses of SQB homo oligomers described in chapter 3 were performed utilising iterative SM-coupling of asymmetric building blocks. The obtained yields of the chain elongation reaction were about 20 – 90 % per step. The **SQB<sub>n</sub>** oligomers with  $n = 2 - 9$  were then characterised spectroscopically. For  $n > 3$  a solvent dependent absorption behaviour was observed, where the respective spectral shifts increased with greater chain length. This is the result of the two different conformations in solution: a random coil (open-chain) in  $\text{CHCl}_3$  and a helix in acetone (Figure 63).



**Figure 63.** Chemical structure of SQB and the chain length dependent absorption spectra of **SQB<sub>n</sub>** in  $\text{CHCl}_3$  (red) and acetone (blue).

This observation can be explained by the J- and H-type behaviour due to exciton coupling of the individual chromophores. These in turn affected the spectra by broadening of the absorption band, a linear increase of the transition dipole moments, as well as a progressive red shift in  $\text{CHCl}_3$  and blue shift in acetone. The respective shift reaches a limit at roughly  $n = 7$ . The conformation in each solvent depends on the Hansen solvent parameters, in particular the dispersion factor  $\delta_D$ , where a limit was found at  $\delta_D \approx 17.4$ . Below this value a helix is formed, while greater values facilitate the formation of the random coil conformation. Temperature-dependent absorption

spectra in PhCN and titration experiments in  $\text{CHCl}_3$ /acetone mixtures provided information about the thermodynamics of the helix folding. Further structural studies by means of DOSY and solid-state NMR, SANS experiments, as well as calculations revealed a loose helix conformation with a large helical pitch. Therefore, intramolecular interactions were ruled out as the cause for the helix formation. From these findings, a dihedral angle of about  $43^\circ$  and a helical pitch and diameter of about 2 nm were calculated. In these pitches, solvent molecules were intercalated. With increasing chain length, a progressive red-shift was observed in the fluorescence spectra, which also reached its limit at about  $n = 7$ . The QY initially decreased on going from the monomer to the higher oligomers but reached a stable limit at ca. 30 % in toluene. Furthermore, a relative decrease in vibronic progression and an increase of exchange narrowing were observed. This indicated an increasing exciton delocalisation length that also reaches a limit at roughly  $n = 7$  (Figure 64).



**Figure 64.** Fluorescence spectra of  $\text{SQB}_n$  in  $\text{CHCl}_3$ .

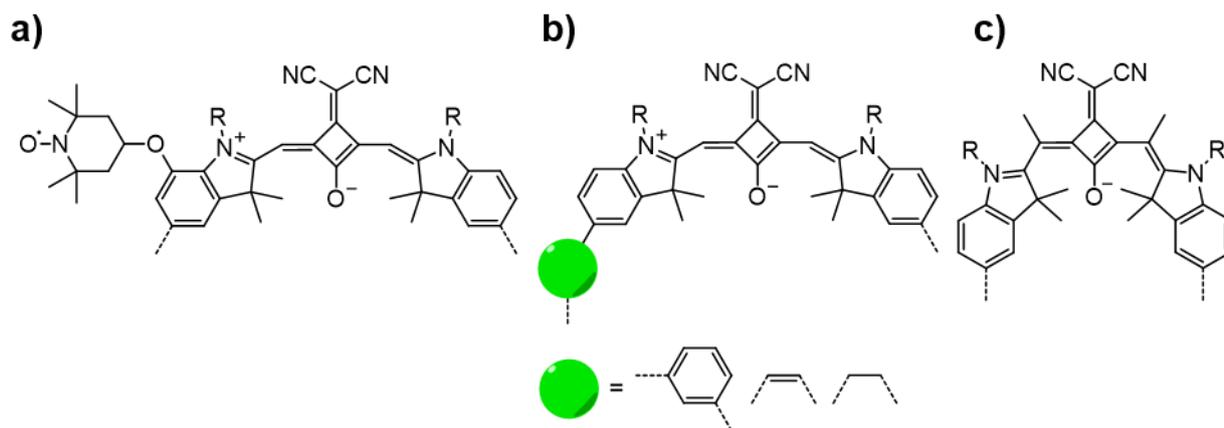
Using experimental and calculated spectra empirical models were tested in order to determine the coherence length. In this regard the relative amplitude  $I_{00}/I_{01}$ , as well as the *fwhm* proved to be suitable and accurate. The impact of structural and energetical disorder were investigated on the absorption and fluorescence spectra. In this respect, a dependency of the fluorescence spectra on the energetical disorder, as well as a dependency of the absorption spectra on the structural disorder was observed. The studies were concluded by transient absorption spectroscopy in the fs - ns regime. Here, the chain length and solvent dependent dynamics were also observed.

The syntheses of alternating SQA-SQB cooligomers  $\text{SQA(BA)}_n$  and  $\text{SQB(AB)}_n$  ( $n = 1 - 3$ ) in chapter 4 were also carried out by means of iterative SM coupling with yields of 30 – 90 % per chain elongation reaction. Due to the coupling of a central squaraine to one building block on

each side either a SQA or SQB predominates in these six compounds. A chromophoric length and solvent dependency of the absorption spectra was able to be determined. Here, a prominent J band in  $\text{CHCl}_3$  and a prominent H band in DMF were observed, resulting from the respective conformations, open-chain and helical/open loop. This was supported by the calculated absorption spectra of the respective conformations by means of TD-DFT and ZINDO. Owing to the exciton coupling, a broadening and red/blue shift were observed, which reaches a limit at the 3.5-mer. The same behaviour was also evident in the fluorescence spectra. These showed a progressive, albeit saturating redshift, as well as an increasing exchange narrowing and decreasing relative amplitude  $I_{00}/I_{01}$ . Also, the determined quantum yields are relatively high for NIR emitters (up to 70 % for longer cooligomers). The coherence lengths were calculated using aforementioned models (*fwhm* and the amplitude ratio). As the chain length increases, expanding delocalisation lengths were observed, though they decrease in relative terms to the chain length.

Finally, chapter 5 dealt with the synthesis of various SQA-SQB copolymers **SQ(AB)<sub>n</sub>** with  $n = 5, 11, 18, 19$  and  $27$  by means of SM-coupling. In agreement with the copolymer by Völker et al., a solvent and chain length dependency was found in the absorption spectra. In toluene, the J band increased sharply with greater chain lengths, resulting from an open-chain form. In DMF on the other hand, an increase of the H band was observed. Accordingly, both of these findings were in good agreement with the prior developed exciton theory. Due to the polymer length no shift in fluorescence was observed in toluene. However, an increasing exchange narrowing and decrease of the relative amplitude  $I_{00}/I_{01}$  were noticeable and were attributed to the exciton delocalisation. Additionally, the exciton dynamics as a function of the chain length were investigated in more detail by means of EEI2D experiments. An increasing, but relatively to the actual chain length decreasing coherence length was determined. This proved to have an impact on the exciton dynamics, which first showed wavelike and then subdiffusive behaviour, which was attributed to exciton annihilation in short polymers and exciton traps in long polymers.

Additional options to study the SQB helix are kinetic experiments with respect to the folding speed. For example, temperature-jump (T-jump) studies could be performed to determine the mono-exponential kinetics and by this the folding rate. Additionally, this can be used to verify the used two-state model.<sup>[222]</sup> The addition of radical centers such as TEMPO to squaraines lying above and below one another would also be an option (Figure 65a). The spin labeling can be used to estimate the helix pitch using EPR (electron paramagnetic resonance) experiments, provided the pitch is not too large. By marking two neighboring chromophores, the minimal difference in distance of a *gauche/anti* conformation could also be determined.



**Figure 65.** Exemplary compounds for more in-depth studies. (a) Squaraine spin-labeled with TEMPO. (b) Insertion of different linkers such as phenylen, ethylen and ethylen. (c) Methyl groups at the methine bridges to compress the helical radius.

Beyond these certain parameters describing the helix, e.g. the helical pitch, can be varied by insertion of different linkers (Figure 65b). In this regard, Herpich et al. could show that an alternating SQB copolymer with a phenylene linker did not explicitly form a helix.<sup>[340]</sup> In view of the much larger SQA in the **SQ(AB)<sub>n</sub>** copolymer – which does form a helix – this observation appears contradicting. The use of side chains on the bridging alternating unit may be a necessity. Finally, the helical radius could also be reduced by methyl groups at the methine bridge (Figure 65c).

## 8 Experimenteller Teil (*Experimental Section*)<sup>8</sup>

### 8.1 Vorwort

Dieser Teil der Dissertation wird, wie auch die Zusammenfassung, aufgrund der potenziell breiteren Leserschaft auf Englisch verfasst.

### 8.2 Materials and Methods

#### 8.2.1 Steady-State Absorption Spectroscopy

- Jasco V670 UV/vis/NIR spectrophotometer (software: SpectraManager v.2.08.04)
- Agilent Technologies Cary 5000 UV/vis/NIR spectrophotometer (software: Agilent Cary WinUV Analysis and Bio v.4.2)

Spectroscopic grade solvents were used as received (Acros Organics, Supelco, VWR). Absorption measurements were carried out in silylated quartz cuvettes from Starna (10 mm, Pfungstadt, Germany) at rt. Silylation procedure was carried out according to literature.<sup>[341]</sup> Aggregation of oligomers could be excluded by measuring a series of samples with different concentrations ( $10^{-7}$  –  $10^{-5}$ ). Variable temperature absorption experiments were performed with an external cryostat OptistatDN (Oxford Instruments Nanoscience, England). The cryostat was placed into the beam path of the spectrophotometer (Cary 5000). The temperature was manually regulated with an electronic temperature control unit while the sample is being stirred. Stirring was stopped while measuring the spectra. For sub rt temperatures the measuring cell was purged with argon while inserting the sample and sealed with a cuff to exclude moisture. Transition dipole moments were calculated by eq. 26:

$$\mu_{\text{eg}}^2 = \frac{3hc\varepsilon_0 \ln(10) 9n}{2000\pi^2 N_{\text{Av}}(n^2 + 2)^2} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \quad 26$$

where  $h$  is the Planck's constant,  $c$  is the speed of light ( $3 \times 10^{10}$  cm s<sup>-1</sup>),  $\varepsilon_0$  is the electric field constant,  $n$  is the refractive index of the solvent,  $N_{\text{Av}}$  is the Avogadro constant and  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  is the extinction coefficient as a function of the wavenumber  $\tilde{\nu}$ .

Temperature dependent spectra were recorded with the above-mentioned spectrometer/cryostat set-up. The Samples were first cooled and then heated up in 10 K steps. The sample were equilibrated for 30 min prior measuring. Each spectrum was density and baseline corrected and normalized to 0 at 10000 cm<sup>-1</sup> (1000 nm).<sup>[342]</sup> Detector and grating changeover were set to

<sup>8</sup> Reproduced or adapted in part with permission from: (a) A. Turkin, M. Holzapfel, M. Agarwal, D. Fischermeier, R. Mitric, R. Schweins, F. Gröhn, C. Lambert, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8380 – 8389. (b) A. Turkin, P. Malý, C. Lambert, *PCCP*, **2021**. (c) P. Malý, J. Lüttig, A. Turkin, J. Dostál, C. Lambert, T. Brixner, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 456 – 466.

870 nm, 1 nm steps with a scan rate of 400 nm min<sup>-1</sup>. **SQB – SQB<sub>3</sub>** were excluded since they show little or no temperature dependent behaviour.

Absorption spectra in a series of solvent mixtures with known %vol were recorded with the above-mentioned spectrometer. These mixtures were prepared by mixing stock solutions with known concentration. Here, we determined the %vol of the mixtures by weighing the stock solutions and recalculating the %vol using the density. Since mixing acetone and CHCl<sub>3</sub> is exothermic it was necessary to thermalise the solvent mixtures before measuring the absorption spectra. Volumetric changes were only minor (~ 1 %) and thus could be disregarded.<sup>[343]</sup>

### 8.2.2 Steady-State Emission Spectroscopy

Edinburgh Instruments FLS980 fluorescence lifetime spectrometer

- Software F980 v.1.4.5
- 450 W continuous xenon arc lamp
- Double excitation and emission monochromator
- PMT (R5509-42)

Steady-state emission spectra were recorded at r.t. in silylated 10 mm quartz cells from Starna (Pfungstadt, Germany). All solvents were of spectroscopic grade and were used as received. Emission and excitation scans were performed on strongly diluted samples ( $OD < 0.05$  at  $I_{max}$ ) in order to prevent self-absorption. Emission spectra were corrected ( $I_{fl} \times \lambda^2$ ) before normalizing and transitioning to wavenumbers. Fluorescence quantum yields were determined using optical dense samples in an integrating sphere and eq. 27:

$$\Phi_{obs} = \frac{\int F_{sample}}{\int E_{solvent} - \int E_{sample}} \quad 27$$

where  $\Phi_{obs}$  is the observed quantum yield,  $F_{sample}$  is the fluorescence spectrum of the sample,  $E_{sample}$  is the spectrum of the light used to excite the sample and  $E_{solvent}$  is the spectrum of the light used for excitation with a blank sample. The observed fluorescence quantum yields were corrected for self-absorption by means of the method of Bardeen et al.<sup>[344]</sup> using eq. 28:

$$1 - a = \frac{\int_0^{\infty} F_{fl}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} F_{emission}(\lambda) d\lambda} \quad 28$$

where  $a$  is the probability of self-absorption of an emitted photon, thus  $1 - a$  is the escape probability, and the fluorescence spectrum of a diluted sample  $F_{fl}$  ( $OD < 0.05$ , 90° setup) is compared to an optical dense sample  $F_{emission}$ . Using eq. 28 the quantum yield  $\Phi_{fl}$  of the sample can be determined (eq. 29):

$$\Phi_{fl} = \frac{\Phi_{obs}}{1 - a + a\Phi_{obs}} \quad 29$$

Excitation spectra were recorded with the same setup.

### 8.2.3 Time Dependent Fluorescence

Edinburgh Instruments FLS980 fluorescence lifetime spectrometer

- Pulsed laser diode (PLD): 15300 nm<sup>-1</sup> (656 nm)
- PMT (H10720-01)
- Software: FAST v.3.4.2

Fluorescence lifetimes were determined by time-correlated single photon counting (TCSPC). The samples were prepared similar to the steady-state emission experiments ( $OD < 0.04$  at  $I_{max}$ ) and measured under magic angle conditions. The instrument response function (IRF) was determined using a scatterer solution consisting of colloidal silica (LUDOX) in deionised water. Lifetimes were determined by reconvolution of the experimental decay with the IRF. The decay was fitted with exponential decay functions.

### 8.2.4 Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy<sup>9</sup>

- Newport-Spectra-Physics Solstice one box amplified ultrafast Ti:Sapphire laser system with a fundamental wavenumber of 12500 cm<sup>-1</sup> (800 nm), a pulse length of 100 fs and a repetition rate of 1 kHz
- Ultrafast Systems Helios transient absorption spectrometer with a CMOS sensor (1.5 nm intrinsic resolution, 310 – 915 nm sensitivity range).

Experiments were performed in 0.2 mm quartz cuvettes from Spectrocell (Oreland, PA). All samples were dissolved in either CHCl<sub>3</sub> or DMF (Uvasol from Merck and Spectronorm from VWR). The optical density was adjusted to around 0.3 at the specified pump wavelength.

The pump pulse (20 nJ, Ø ca. 0.1 mm) at wavenumbers of 12700, 14700, 15000 and 15400 cm<sup>-1</sup> was generated by an OPA (NOPA) with a pulse length of 30 – 50 fs. A TOPAS-C at 9090 cm<sup>-1</sup> was used to generate a white light continuum from 10900 – 21700 cm<sup>-1</sup>, by guidance to a sapphire crystal to probe (Ø ca. 0.5 mm) the excited samples. A potential absorbance change was observed during the TA-experiment to exclude degradation of the samples. The raw data were corrected for stray light prior to analysis.

The maps recorded under magic angle conditions were analysed via GLOTARAN including the correction for the white light dispersions and modelling the IRF and the coherent artifact at time zero.<sup>[327, 328]</sup> The time characteristics of the employed consecutive model were those of the IRF and additional exponential functions which then result in the EADS.

---

<sup>9</sup> Femtosecond spectroscopy experiments were performed by Alexander Schmiedel and the analysis was conducted by Dr. Marco Holzapfel.

### 8.2.5 NMR Spectroscopy<sup>10</sup>

- Avance III HD 400 FT-Spectrometer (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz, <sup>13</sup>C: 100.61 MHz) with a Bruker Ultrashield magnet
- Avance III HD 400 FT-Spectrometer (<sup>1</sup>H: 400.03 MHz, <sup>13</sup>C: 100.59 MHz) with a Bruker Ascend magnet
- Avance III HD 600 FT-Spectrometer (<sup>1</sup>H: 600.13 MHz, <sup>13</sup>C: 150.90 MHz) with an Oxford Instruments magnet
- Avance III HD 600 FT-Spectrometer (<sup>1</sup>H: 600.43 MHz, <sup>13</sup>C: 150.98 MHz) with a Bruker Ascend magnet

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra were acquired using one of the spectrometers listed above with sample concentrations of > 0.1 mM in deuterated solvents (acetone-*d*<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, dimethylsulfoxide-*d*<sub>6</sub>). All solvents were used as received. Chemical shifts are given in ppm relative to the residual nondeuterated solvent signal (<sup>1</sup>H; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ 5.32, CHCl<sub>3</sub>: δ 7.26, acetone: δ 2.05, dimethylsulfoxide: δ 2.50, PhCN: 7.22; <sup>13</sup>C: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ 53.84, CHCl<sub>3</sub>: δ 77.16, acetone: δ 29.87, dimethylsulfoxide: δ 39.52).<sup>[345]</sup> The abbreviations used for assigning the spin multiplicities and C-atoms are: s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, dd = doublet, ddd = doublet of doublet of doublet; prim = primary, sec = secondary, tert = tertiary, quart = quarternary. Overlapping signals of chemically nonequivalent protons in <sup>1</sup>H NMR spectra that could not be assigned to first-order couplings are given as (-). <sup>13</sup>C NMR peak assignment was done in accord to the absolute number of carbon atoms. The coupling constants are given in Hertz (Hz). Order of description for <sup>1</sup>H NMR spectra: chemical shift (spin multiplicity, coupling constant, number of protons, assignment).

DOSY NMR measurements were performed in acetone-*d*<sub>6</sub> and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The hydrodynamic radii *R*<sub>0</sub> of the oligomers were calculated from the corresponding diffusion coefficients *D* of the Stokes-Einstein eq. 19 at 293 K:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad 19$$

where *k*<sub>B</sub> is the Boltzmann constant, *T* is the temperature, and *η* is the viscosity of the solvent (*η*<sub>DCM</sub> = 4.40 × 10<sup>-4</sup> Ns m<sup>-2</sup>, *η*<sub>acetone</sub> = 3.20 × 10<sup>-4</sup> Ns m<sup>-2</sup> and *η*<sub>PhCN</sub> = 1.15 × 10<sup>-3</sup> Ns m<sup>-2</sup>).<sup>[18, 346]</sup> The sample concentration of each measurement was approx. 1.29 × 10<sup>-3</sup> M and thus not adjusted to the number of repeating units. For the evaluation of the data the TopSpin Software (v.3.2) from Bruker GmbH was used. The squaraine peaks were integrated and the exported data fitted with the function type "vargard". The resulting diffusion constants were averaged and further used in the Stokes-Einstein equation in order to calculate the radius *R*<sub>0</sub>.

<sup>10</sup> DOSY and VT NMR experiments were performed by the Dr. Matthias Grüne and the NMR service. Solid-state NMR experiments were performed and analysed by Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler.

VT (variable temperature) NMR measurements were performed in benzonitrile- $d_5$  (PhCN- $d_5$ ) in a NMR tube equipped with a valve for moderate pressure from Wilmad-LabGlass (Vineland, USA). The temperature ranges from 268 K – 423 K in 10 K steps. The chemical shift of PhCN- $d_5$  was referenced via tetrakis(trimethylsilyl)silane relative to the residual nondeuterated solvent signal ( $\delta = 7.23$  ppm for the right peak). Dry nitrogen gas was used to prevent water condensation at the NMR tube.

Solid-state NMR experiments were performed on one of the spectrometers listed above. Prior to solid-state NMR measurements **SQB<sub>9</sub>** was dissolved in little spectroscopical grade DMF or acetone and dropped onto a glass substrate. The solvent was evaporated at rt and atmospheric pressure under a gentle stream of argon. This yielded a dark purple and partly crystalline solid. The NMR experiments were performed using a 3.2 mm double-channel Bruker probe at 14.1 T and 15 kHz magic angle spinning (MAS). The sample was actively cooled to 273 K, with the actual sample temperature during the measurement being slightly higher due to frictional heating. The  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  frequency switched Lee-Goldburg cross-polarization heteronuclear correlation (FSLG CP HETCOR) MAS NMR experiments were performed using 50, 500 and 1000  $\mu\text{s}$  contact time with a ramp (50 – 100 %) on the  $^1\text{H}$  channel.  $^1\text{H}$  experiments were further used to validate the stability before and after data acquisition. For heteronuclear decoupling during acquisition SPINAL64 was executed with a 100 kHz nutation frequency ( $^1\text{H}$ ) and the chemical shifts as well as the magic angle were calibrated via adamantane in KBr by subsequent adjustment of the magnetic field.

### 8.2.6 Mass Spectrometry

- Bruker Daltonics microTOF focus (ESI)
- Bruker Daltonics autoflex II LRF (MALDI)
- Bruker Daltonics UltrafleXtreme (MALDI)

Mass spectra were recorded with a Bruker Daltonics autoflex II LRF or a Bruker Daltonics UltrafleXtreme (MALDI) in positive mode (POS) using a DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) matrix. High resolution mass spectra were recorded with a Bruker Daltonics microTOF focus (ESI). All mass peaks are reported as  $m/z$ . For calculation of the respective mass values of the isotopic distributions the software Compass 1.1 from Bruker Daltonics GmbH (Bremen, Germany) was used. Calculated (calc.) and measured (found) peak values refer to the most intense peak ( $I_{\text{max}}$ ) of the isotopic distributions or the monoisotopic mass ( $I_{\text{mono}}$ ).

### 8.2.7 Small-Angle Neutron Scattering<sup>11</sup>

The helix experiment was performed at the beamline D11 at Institute Laue Langevin (ILL), Grenoble, France.<sup>[347]</sup> A sample of the octamer **SQB<sub>8</sub>** with a concentration of  $c = 1 \text{ g L}^{-1}$  ( $= 1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) was prepared in acetone- $d_6$  and transferred into a Hellma 120-QS quartz cell with 5 mm path length. Two configurations with a neutron wavelength of  $\lambda = 6 \text{ \AA}$  (FWHM 9 %) and sample detector distances of  $d = 1.4 \text{ m}$  and  $d = 8 \text{ m}$  were used. The collimation distance was 8.0 m for both the sample detector distances and the employed neutron beam was 15 mm in diameter. A total scattering vector range of  $0.1 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 4.5 \text{ nm}^{-1}$  was investigated. Scattered neutrons were detected using a  $^3\text{He}$  gas detector (CERCA) consisting of  $256 \times 256$  pixels of  $3.75 \text{ mm} \times 3.75 \text{ mm}$  size. Data were put on an absolute scale by measuring a 1 mm  $\text{H}_2\text{O}$  cuvette as secondary calibration standard, with the known differential scattering cross-section of  $0.983 \text{ cm}^{-1}$ .

The SANS intensity after incoherent background subtraction (see below) is

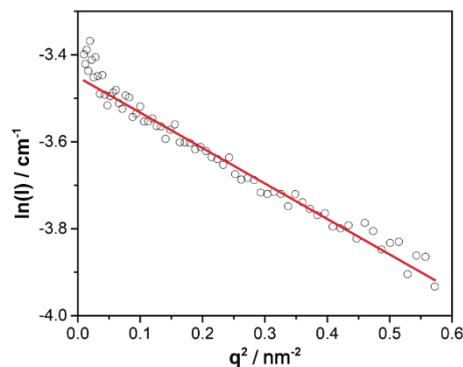
$$I(q) = \phi V_{\text{NP}} (\Delta\rho_{\text{SLD}})^2 P(q) S(q) \quad 30$$

where  $\phi$  is the volume fraction,  $V_{\text{NP}}$  the particle volume,  $\Delta\rho_{\text{SLD}}$  the difference in scattering length density between the solute and the solvent and  $P(q)$  the particle form factor characteristic of the particle shape. The structure factor  $S(q)$  determined by interparticle correlations is approximated as  $S(q) = 1$ , as the sample has been diluted such that no interparticle correlations are expected to play a role in the investigated  $q$ -range. SasView 4.2.2<sup>[309]</sup> is used to fit the scattering data to model form factors.<sup>[309]</sup> The incoherent background scattering is determined as part of this fitting procedure.

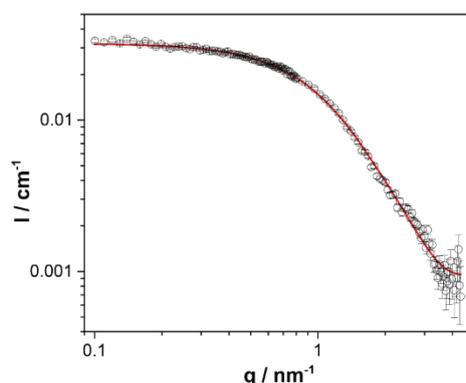
From a Guinier plot, i.e.  $\ln(I)$  vs.  $q^2$  for low  $q$  (see Figure 66) the radius of gyration  $R_G$  can be determined. Figure 66 shows a linear behavior in the Guinier region for  $q R_G \leq 1.17$  with a resulting radius of gyration  $R_G = (1.56 \pm 0.02) \text{ nm}$ .

Figure 67 shows the complete SANS scattering curve of **SQB<sub>8</sub>** after background subtraction as a log-log plot. Data could be fitted with the form factor of a monodisperse flexible cylinder,<sup>[309, 348, 349]</sup> as seen from the red line in Figure 67. The fitting yields a cross-section radius  $R_c = (0.9 \pm 0.1) \text{ nm}$ , a total length (contour length) of  $L = (8.5 \pm 0.5) \text{ nm}$ , and a Kuhn segment length of  $l_k = (2.1 \pm 0.1) \text{ nm}$ . Based on form factor fitting and scaling behaviour, the presence of a Gauss coil, excluded volume coil and a stiff cylinder could be excluded.

<sup>11</sup> SANS measurement was performed by Mohit Agarwal and Dr. Ralf Schweins and analysed by Mohit Agarwal and Prof. Dr. Franziska Gröhn.



**Figure 66.** SANS of **SQB<sub>8</sub>** in acetone-*d*<sub>6</sub>: Guinier plot. Error bars lie within the symbol size. The slope of the linear dependency in the low  $q$ -region up to  $q_{\max} = 0.75 \text{ nm}^{-1}$  yields the radius of gyration  $R_G = (1.56 \pm 0.02) \text{ nm}$ .



**Figure 67.** SANS of **SQB<sub>8</sub>** in acetone-*d*<sub>6</sub>: data points (open symbols) and flexible cylinder model fit. (red line, reduced  $\chi^2 = 2.305$ .) The fit reveals a cross-section radius  $R_c = (0.9 \pm 0.1) \text{ nm}$ , a total length (contour length)  $L = (8.5 \pm 0.5) \text{ nm}$  and a Kuhn segment length  $l_k = (2.1 \pm 0.1) \text{ nm}$ .

### 8.2.8 Microwave Oven

- MLS Microwave Digestion System  $\mu$ CHEMIST microPREP
- Anton Paar Monowave 400

Microwave reactions were performed in a microwave oven with a stirrer, control unit (labTERMINAL 1024), optical fibre thermometer sensor ATC-FO (FO30006, 0 – 270 °C) or an IR sensor (0 – 300 °C) which control the temperature by regulation of the output power (up to 1200 W, or 850 W). Reactions were performed in a pressure quartz vessel or borosilicate glass vessel (12 – 50 mL, or 2 – 20 mL). The maximum pressure is limited to 15 bar and 30 bar, respectively.

### 8.2.9 Flash Chromatography

- Interchim PF 450 flash-chromatography-system

Flash Chromatography was performed using Reveleris HP Silica 24 g cartridges from GRACE, or Interchim puriFlash SI-HP F0025 33.2 mL cartridges. Flow rate of up to 250 mL/min and

pressure of up to 50 bar can be applied. Eluted substances were located by a spectrophotometer dual-wavelength (DAD technology, 200 – 600 nm) and collected via a fraction collector.

### 8.2.10 Recycling Gel Permeation Chromatography (GPC)

Shimadzu Recycling GPC-System

- Photodiode array UV/vis detector (SPD-M20A, 190-800 nm)
- Card type system controller (CBM-20Alite)
- Liquid Chromatograph (LC-20AD)
- Degassing unit (DGU-20A3R)
- Shimadzu valve unit (FCV-20AH<sub>2</sub>)
- Fraction collector (FRC-10A)
- Shimadzu Lcsolution (v. 1.25)
- Preparative PSS columns (styrene-divinylbenzene-copolymer / 10 $\mu$  / 20 x 600 mm / 50 Å, 100 Å, 500 Å)

Gel permeation chromatography (GPC) was done using two columns from PSS. DCM or CHCl<sub>3</sub> were used as eluent with a flow rate of 4-6 mL min<sup>-1</sup>.

### 8.2.11 Recycling High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Jasco Recycling GPC/HPLC system

- Four Channel UV/vis detector (195-700 nm)
- Fraction collector (CHF 122SC)
- (Semi-)preparative MN HPLC columns (VP Nucleosil / 5 $\mu$  / 21 x 250 mm / 120 Å)

High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) was done using two columns from Macherey-Nagel. DCM + 0.2 % MeOH was used as eluent with a flow rate of 10 mL min<sup>-1</sup>.

### 8.2.12 Solvent Purification System (SPS)

Inert anhydrous solvent dispensing system

- Model: PS-MD-6/7-EN
- Drying Columns: dual purifying columns design / polystyrene / medium density / 101 x 635 mm / 4 L internal volume
- 29/30 stainless steel glassware adaptors
- Particle filter (7 micron)
- 17 L solvent reservoirs for (DCM, DMF, Et<sub>2</sub>O, toluene, THF ...)

HPLC grade and stabilizer free solvents were used to fill the reservoirs. Solvent was taken from the outlet valves, degassed for 15 min and stored in flame dried Schlenk flasks.

### 8.3 Synthesis

All reactions were carried out in standard glass ware. All chemicals were purchased from commercial suppliers and were used without further purification. For reactions performed under nitrogen atmosphere flame-dried Schlenk flasks were used. Nitrogen was dried over Sicapent® from Merck and oxygen was removed via copper catalyst R3-11 from BASF. Solvents, if not taken from the SPS, were dried according to standard literature procedure and stored under inert gas atmosphere. Column chromatography and thin layer chromatography were performed on silica gel (40 – 63 µm, Macherey-Nagel) in wet-packed glass columns and TLC plates (Macherey-Nagel), respectively.

#### 8.3.1 Reagents and Synthesis of Precursors

Synthesis of the precursors **QS(CN)<sub>2</sub>**<sup>[275]</sup>, 1-iodo-3,7-dimethyloctane<sup>[350]</sup>, **1**<sup>[351]</sup>, **2**<sup>[7]</sup>, **3**<sup>[97]</sup>, **8**<sup>[16]</sup>, **9**<sup>[16]</sup>, **SemiSQ-Ester**<sup>[15]</sup>, **Br-SemiSQ-Ester**<sup>[15]</sup>, **SemiSQ-Säure**<sup>[15]</sup>, **Br-SemiSQ-Säure**<sup>[15]</sup>, **SemiSQ-Salz**<sup>[4]</sup>, **Br-SemiSQ-Salz**<sup>[4]</sup>, **SQA**<sup>[17]</sup>, **SQA-Br**<sup>[17]</sup>, **SQA-Br<sub>2</sub>**<sup>[17]</sup>, **SQA-Bpin**<sup>[45]</sup>, **SQA-Bpin<sub>2</sub>**<sup>[45]</sup>, **SQB**<sup>[16]</sup>, **SQB-Br**<sup>[36]</sup>, **SQB-Br<sub>2</sub>**<sup>[16]</sup>, **SQB-Bpin**<sup>[45]</sup> and **SQB-Bpin<sub>2</sub>**<sup>[45]</sup> according to literature.

**SQB<sub>2</sub>** was thankfully provided by Dr. Maximilian Schreck.<sup>[18]</sup>

#### 8.3.2 General Procedures

General procedure for the alkylation of indolenine derivatives according to literature<sup>[17, 114]</sup> (**GP I**)

An indolenine derivative (1.00 eq) was dissolved in nitromethane. An excess of iodoalkane (2.00 – 2.20 eq) was added and the solution was refluxed for 1 d. After cooling to rt the solution was removed *in vacuo*. Et<sub>2</sub>O was added to the residue and the suspension was left at –4 – –30 °C for 3 – 24 h. The resulting precipitate was filtered, washed with Et<sub>2</sub>O and dried under high vacuum.

General procedure for the synthesis of the unsymmetrical squaraines according to literature<sup>[4, 17]</sup> (**GP II**)

A semisquaraine salt (1.00 eq) and quaternary indolenine salt (1.05 eq) were dissolved in pyridine and *n*-butanol/toluene 1:1. The solution was stirred for 24 h at 135 °C using a *Dean-Stark* apparatus. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by flash column chromatography. The product was further purified by precipitation in *n*-hexane, filtered off and dried under high vacuum.

General procedure for the deprotection of diamino naphthyl protected boron compounds<sup>[193]</sup> (**GP III**)

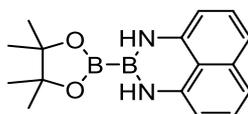
Under nitrogen atmosphere, in a flame dried flask a 1,8-diaminonaphthyl protected squaraine (1.00 eq) was dissolved in air- and peroxide free THF and 2 M hydrochloric acid (24.0 eq) was added. The solution was stirred for 24 h at rt. DCM was added and the residue was filtered off. The intermediate product was extracted using DCM, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The product was used without further purification.

#### General procedure for the iterative SM-cross-coupling (**GP IV**)

Under nitrogen atmosphere, in a flame dried flask the intermediate product of **GP IV**, **SQA-Bpin<sub>2</sub>** or **SQB-Bpin<sub>2</sub>**, another building block unit (**SQA-BrBdan**, **SQB-BrBdan**, **SQB-BpinBdan** or another bromine functionalized capping compound, 2.40 eq), XPhos-Pd-G2 catalyst (0.10 eq), XPhos (0.20 eq) and caesium carbonate (4.00 eq) were dissolved in a degassed THF/water (4:1) mixture. The reaction mixture was stirred for 24 h at 60 °C. The mixture was diluted with water, extracted using DCM and dried over magnesium sulfate. After removing the solvent *in vacuo*, the crude product was purified by flash column chromatography, precipitation in *n*-hexane and if necessary, by preparative recycling GPC or HPLC.

### 8.3.3 Precursors

#### Synthesis of pinB-Bdan



CAS: [1214264-88-6]

Synthesis following literature.<sup>[194]</sup>

To a mixture of tetrakis(dimethylamino)diboron (2.85 g, 14.4 mmol), 1,8-diaminonaphthalene (2.28 g, 14.4 mmol) and pinacol (1.70 g, 14.4 mmol) in DCM (50 mL) an ethereal solution of hydrogen chloride (1 M, 144  $\mu$ L, 144  $\mu$ mol) was added dropwise at 0 °C and stirred for 30 min. After stirring for additional 36 h at rt the solvent was removed *in vacuo*. The residue was extracted with hot toluene (3  $\times$  300 mL) and the solvent was removed *in vacuo* after. The solid was washed with *n*-hexane (3  $\times$  50 mL) and dried under high vacuum.

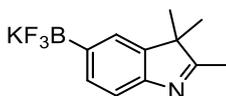
Yield: 2.80 g (9.53 mmol, 66 %) of a colorless solid.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [293.96]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.07 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, 2  $\times$  -CH-), 6.97 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, 2  $\times$  -CH-), 6.26 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, 2  $\times$  -CH-), 6.17 (bs, 2H, 2  $\times$  -NH), 1.29 (s, 12H, 2  $\times$  -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

#### Synthesis of Precursor 4



CAS: [-]

Synthesis following literature.<sup>[170, 172]</sup>

(**3**) (1.00 g, 3.51 mmol) was dissolved in MeOH (10 mL) and thereafter acetonitrile (10 mL) was added. KF (815 mg, 14.0 mmol) was dispensed in water (1.5 mL) and added. The reaction mixture was then stirred until the educts were completely dissolved. Afterwards, L-(+)-tartaric acid (1.08 g, 7.20 mmol) dissolved in THF (10 mL) was dropwise added to the mixture over 5 min. After 10 min more acetonitrile (30 mL) was added, and again after 5 min (10 mL). The mixture was filtrated, washed with acetonitrile and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was dissolved in a small amount of acetonitrile and dropped into an excess of Et<sub>2</sub>O. The resulting precipitate was filtered off and dried under high vacuum.

Yield: 930 mg (3.51 mmol, 100 %) of an orange solid.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>3</sub>KN [265.12]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.30 (s, 1H, -CH-), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 1H, -CH-), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, -CH-), 2.14 (s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 184.8 (quart.), 151.5 (quart.), 143.6 (quart.), 130.0 (tert.), 124.3 (tert.), 117.2 (tert.), 52.3 (quart.), 23.0 (prim.), 14.9 (prim.).

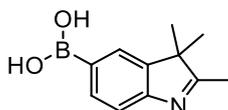
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>-</sup>]

calc.: 226.101

found: 226.122

Synthesis of **Precursor 5**



CAS: [-]

Synthesis on the basis of literature.<sup>[267, 268]</sup>

Under nitrogen atmosphere freshly distilled (**2**) (2.44 g, 10.2 mmol) and ethane-1,2-diol (2.55 g, 41.1 mmol) were dissolved in dry methanol (40 mL) and degassed for 15 min. The solution was then transferred into a flame dried flask with bisboronic acid (1.84 g, 20.5 mmol), potassium acetate (3.02 g, 30.8 mmol), XPhos-Pd-G2 (81.0 mg, 103 μmol) and XPhos (97.7 mg, 205 μmol). The colourless solution was stirred for 36 h at 35 °C. Afterwards the mixture was filtrated through a pad of silica gel (eluent: EA) and the solvent was removed *in vacuo*. Water was added to the brown oil until a light brown solid precipitated which then was dissolved in EA. The organic phase was washed with a saturated NaCl solution and the aqueous phase was extracted with EA. The combined organic phases were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo* and further used without purification.

Yield: 2.08 g (10.2 mmol, 100 %) of a yellow solid.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>BNO<sub>2</sub> [203.05]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.96 (bs, 2H, -B(OH)<sub>2</sub>), 7.79 (m, 1H, -CH-), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, -CH-), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.4 Hz, 1H, -CH-), 2.21 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 188.9 (quart.), 155.4 (quart.), 144.9 (quart.), 133.8 (tert.), 127.2 (tert.), 118.4 (tert.), 53.0 (quart.), 22.7 (2 × prim.), 15.2 (prim.).

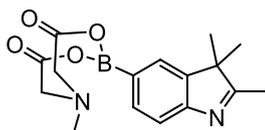
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 203.111

found: 203.130

Synthesis of **Precursor 6**



CAS: [-]

Synthesis following literature.<sup>[167, 188]</sup>

In a microwave vial (**5**) (1.39 g, 6.85 mmol) was dissolved in DMF (15 mL). *N*-Methyliminodiacetic acid (1.01 g, 6.86 mmol) was added and the mixture was stirred for 30 min at 130 °C. The reaction was precipitated in copious amounts of water and afterwards extracted with DCM. The organic phase was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed *in vacuo*. Then again, the crude product was suspended in a water/brine mixture (1:1) and the organic phase was extracted with DCM (3 × 30 mL), separated, and dried over MgSO<sub>4</sub>. After removal of the solvent *in vacuo* the crude product was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 1.5 % MeOH → THF).

Yield: 924 mg (2.94 mmol, 43 %) of a yellow solid.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [314.14]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 1H, -CH-), 7.47 – 7.46 (m, 1H, -CH-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, -CH-), 3.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.5 Hz, 2H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CO), 3.81 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 16.4 Hz, 2H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CO), 2.52 (s, 3H, -NCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 189.5 (quart.), 167.8 (2 × quart.), 156.1 (quart.), 146.5 (quart.), 132.1 (tert.), 125.4 (tert.), 119.9 (tert.), 62.3 (2 × sec.), 53.9 (quart.), 48.0 (prim.), 23.2 (2 × prim.), 15.6 (prim.).

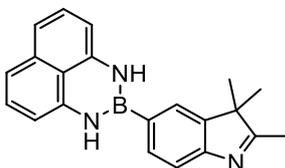
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>] + H<sup>+</sup>

calc.: 315.151

found: 315.144

Synthesis of **Precursor 7**



CAS: [2648597-91-3]

Synthesis following literature.<sup>[193]</sup>

Under nitrogen atmosphere (**5**) (2.11 g, 10.4 mmol) and naphthalene-1,8-diamine (1.65 g, 10.4 mmol) were dissolved in dry toluene (50 mL). The solution was degassed for 15 min and then refluxed for 2 h using a *Dean-Stark* apparatus. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by flash column chromatography (eluent: PE/EA 2:1 → 1:2).

Yield: 2.05 g (6.30 mmol, 61 % over two steps) of a brown solid.

Alternative synthetic route:<sup>[352]</sup>

Under nitrogen atmosphere (**2**) (3.59 g, 15.1 mmol), **pinB-Bdan** (4.43 g, 15.1 mmol), KOAc (4.44 g, 45.2 mmol), XPhos-Pd-G2 catalyst (356 mg, 452 μmol) and XPhos (431 mg, 904 μmol) were dissolved in dry 1,4-dioxane, previously degassed for 15 min. After stirring for 24 h at 100 °C the crude mixture was filtrated and the solvent removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: PE/EA 2:1 → 1:1).

Yield: 3.93 g (12.1 mmol, 80 %) of a brown solid.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>3</sub> [325.22]

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.65 – 7.60 (m, 2H, 2 × -CH-), 7.59 – 7.56 (m, 1H, -CH-), 7.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1H, -CH-), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1H, -CH-), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz,

2H, 2 × -CH-), 6.44 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H, 2 × -CH-), 6.06 (bs, 2H, 2 × -NH-), 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 189.9 (quart.), 153.7 (quart.), 145.4 (quart), 141.2 (2 × quart.), 136.5 (quart.), 131.5 (tert.), 127.8 (2 × tert.), 124.4 (tert.), 119.9 (quart.), 119.8 (tert.), 118.0 (2 × tert.), 106.2 (2 × tert.), 53.8 (quart.), 23.3 (2 × prim.), 15.6 (prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**<sup>11</sup>B NMR** (128.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

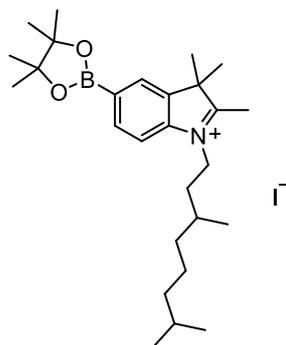
δ [ppm] = 29.3 (s, 1B).

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 325.17503

found: 325.17297

Synthesis of **Precursor 10**



CAS: [-]

Synthesis according to **GP I**:

(**3**) (3.28 g, 11.5 mmol), 1-iodo-3,7-dimethyloctane (6.17 g, 23.0 mmol), nitromethan (50 mL).

Yield: 3.37 g (6.09 mmol, 53 %) of a dark brown solid.

C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>BINO<sub>2</sub> [553.37]

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 8.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.94 (s, 1H, -CH-), 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H, -CH-), 4.75 – 4.60 (m, 2H, -NCH<sub>2</sub>-), 3.12 (s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), 1.91 – 1.80 (m, 1H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.73 – 1.58 (-, 2H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.57 – 1.45 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.30 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.37 (s,

12H, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 – 1.19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.18 – 1.10 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 196.4 (quart.), 143.2 (quart.), 141.0 (quart.), 136.2 (tert.), 129.4 (tert.), 114.3 (tert.), 84.8 (2 x quart.), 54.8 (quart.), 48.8 (sec.), 39.1 (sec.), 36.9 (sec.), 35.1 (sec.), 31.2 (sec.), 28.0 (sec.), 25.0 (2 x prim.), 25.0 (2 x prim.) 24.7 (sec.), 23.3 (prim.), 23.2 (prim.), 22.8 (prim.), 22.7 (prim.), 19.7 (prim.), 17.0 (prim.).

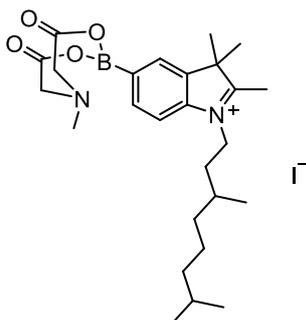
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 426.354

found: 426.360

Synthesis of **Precursor 11**



CAS: [-]

Synthesis according to **GP I**:

(**6**) (1.04 g, 3.31 mmol), 1-iodo-3,7-dimethyloctane (1.78 g, 6.64 mmol), nitromethane (30 mL), stirred at 110 °C for 1 d.

Yield: 1.74 g (2.99 mmol, 90 %) of a light brown solid.

C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [582.32]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.86 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 1H, -CH-), 7.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, -CH-), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, -CH-), 4.54 – 4.42 (m, 2H, -NCH<sub>2</sub>-), 4.08 (s, 4H, -NCH<sub>2</sub>CO), 2.92 (s, 3H, -NCH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), 1.98 – 1.84 (-, 1H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.81 – 1.61 (m, 2H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>), 1.66 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.58 – 1.47 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.33 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.23 (m,

2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-$ ), 1.23 – 1.12 (m, 2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-$ ), 1.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 3H,  $-\text{CHCH}_3$ ), 0.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 195.8 (quart.), 168.1 (2 × quart.), 142.4 (quart.), 141.9 (quart.), 134.1 (tert.), 128.0 (tert.), 115.1 (tert.), 63.1 (2 × sec.), 55.3 (quart.), 49.0 (prim.), 48.3 (sec.), 39.4 (sec.), 37.2 (sec.), 35.3 (sec.), 31.5 (tert.), 28.3 (tert.), 25.0 (sec.), 23.3 (prim.), 23.2 (prim.), 22.8 (prim.), 22.7 (prim.), 19.6 (prim.), 15.9 (prim.).

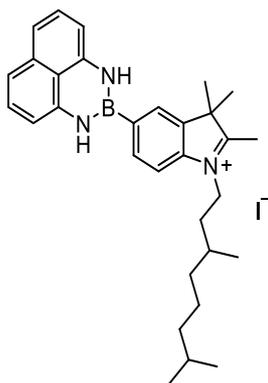
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS** (high resolution):  $[\text{M}^{**}]$

calc.: 455.308

found: 455.344

Synthesis of **Precursor 12**



CAS: [2648597-93-5]

Synthesis according to **GP I**:

(**7**) (4.98 g, 15.3 mmol), 1-iodo-3,7-dimethyloctane (9.03 g, 33.7 mmol), nitromethane (60 mL), stirred at 110 °C for 1 d.

Yield: 7.80 g (13.1 mmol, 86 %) of a brown solid.

$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{BIN}_3$  [593.39]

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 8.40 (s, 2H, 2 ×  $-\underline{\text{NH}}$ ), 8.33 (s, 1H,  $-\underline{\text{CH}}$ -), 8.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H,  $-\underline{\text{CH}}$ -), 7.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H,  $-\underline{\text{CH}}$ -), 7.12 (m, 2H, 2 ×  $-\underline{\text{CH}}$ -), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H, 2 ×  $-\underline{\text{CH}}$ -), 6.60 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, 2 ×  $-\underline{\text{CH}}$ -), 4.48 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 2H,  $-\text{NCH}_2\underline{\text{CH}}_2-$ ), 2.87 (s, 3H,  $-\text{CCH}_3$ ), 1.93 – 1.79 (m, 1H,  $-\text{NCH}_2\underline{\text{CH}}_2-$ ),

1.73 – 1.56 (-, 2H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 – 1.44 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 – 1.29 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.29 – 1.19 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.19 – 1.07 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.851 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.849 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 196.8 (quart.), 149.8 (quart.), 142.3 (quart.), 142.1 (2 × quart.), 136.0 (quart.), 133.3 (tert.), 127.8 (2 × tert.), 127.4 (tert.), 119.8 (quart.), 116.7 (2 × tert.), 114.5 (tert.), 105.8 (2 × tert.), 55.0 (quart.), 46.2 (sec.), 38.7 (sec.), 36.3 (sec.), 34.0 (sec.), 30.3 (tert.), 27.4 (tert.), 24.0 (sec.), 22.6 (prim.), 22.5 (prim.), 22.31 (prim.), 22.27 (prim.), 19.2 (prim.), 14.0 (prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

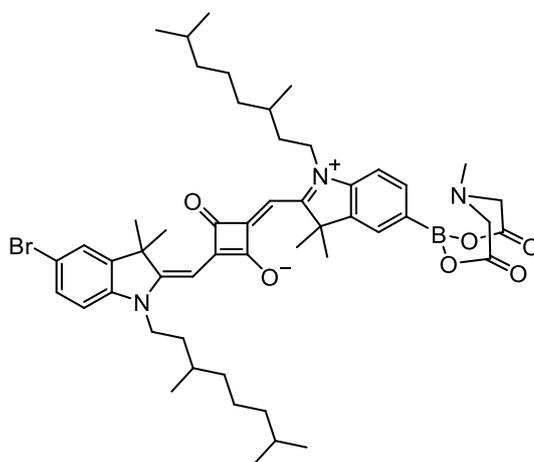
**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 466.33881

found: 466.33845

### 8.3.4 Squaraine Building Blocks

Synthesis of **SQB-BrBmida**



CAS: [-]

Synthesis according to **GP II**:

**Br-SemiSQ-Säure** (460 mg, 970 μmol), **(11)** (513 mg, 881 μmol), pyridine (10 mL), 1-butanol/toluene 1:1 (120 mL), stirred at 135 °C for 18 h; flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5 → 2.0 % MeOH).

Due to complete deprotection in the basic environment the intermediate product (310 mg, 388  $\mu\text{mol}$ ) and *N*-methyliminodiacetic acid (68.0 mg, 462  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in DMF (15 mL) and stirred at 130 °C for 5 min in a microwave. After cooling to rt, the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was dissolved in little DCM and precipitated in an excess of *n*-hexane. The supernatant solvent was carefully removed and the product was dried under high vacuum.

**Yield:** 210 mg (231  $\mu\text{mol}$ , 26 %) of a green solid.

$\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{BBrN}_3\text{O}_6$  [910.83]

**$^1\text{H NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

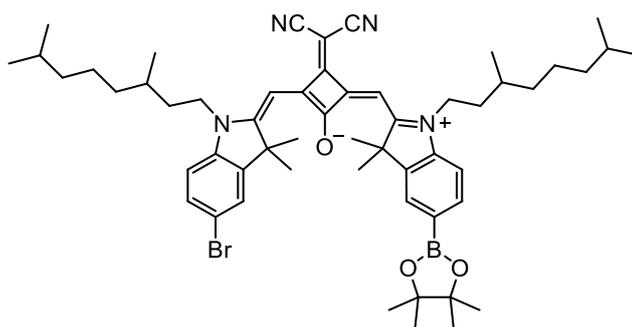
$\delta$  [ppm] = 7.51 – 7.41 (-, 4H, 4 x  $-\text{CH}-$ ), 7.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 6.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 5.94 (s, 1H,  $-\text{CCHC}-$ ), 5.89 (s, 1H,  $-\text{CCHC}-$ ), 4.11 – 3.87 (-, 4H, 2 x  $-\text{NCH}_2-$ ), 3.94 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.6$  Hz, 2H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CO}$ ), 3.81 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.5$  Hz, 2H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CO}$ ), 2.55 (s, 3H,  $-\text{NCH}_3$ ), 1.88 – 1.69 (-, 2H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.75 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.74 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.67 – 1.46 (-, 6H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ , 2 x  $-\text{CHCH}_3$ , 2 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 – 1.31 (-, 4H, 2 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.31 – 1.20 (-, 4H, 2 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.20 – 1.11 (-, 4H, 2 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.08 – 1.03 (-, 6H, 2 x  $-\text{CHCH}_3$ ), 0.88 – 0.84 (-, 12H, 2 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**MALDI-MS** (high resolution):  $[\text{M}^{*}]$

calc.: 911.44566

found: 911.47323

Synthesis of **SQB-BrBpin**



CAS: [-]

Synthesis according to **GP II**:

**Br-SemiSQ-Salz** (1.45 g, 2.32 mmol), **(10)** (1.47 g, 2.66 mmol), pyridine (20 mL), 1-butanol/toluene 1:1 (120 mL), stirred at 135 °C for 18 h; flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1 → 5.0 % MeOH); recycling HPLC (DCM + 0.2 % MeOH).

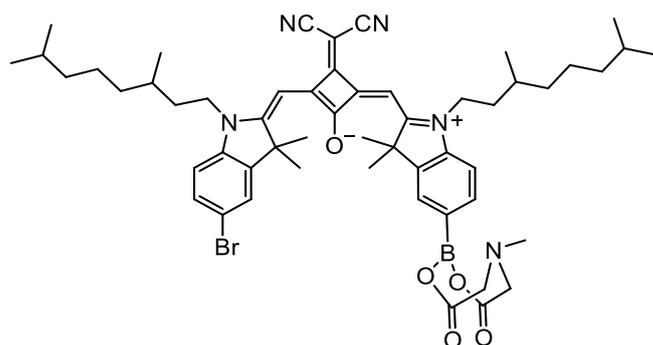
Yield: 972 mg (1.05 mmol, 45 %) of a purple solid.

$C_{55}H_{74}BBrN_4O_3$  [929.92]

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.78 (dd,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz, 1H, -CH-), 7.77 – 7.76 (m, 1H, -CH-), 7.50 (d,  $^4J_{HH} = 1.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.47 (dd,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.08 (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 1H, -CH-), 6.93 (d,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, -CH-), 6.51 (s, 1H, -CCHC-), 6.46 (s, 1H, -CCHC-), 4.14 – 3.91 (-, 4H, 2 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.90 – 1.70 (-, 2H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.76 – 1.73 (-, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 – 1.46 (-, 6H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 x -CHCH<sub>3</sub>-, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.46 – 1.11 (-, 12H, 2 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (d,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.01 (d,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.859 (d,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.856 (d,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Synthesis of **SQB-BrBmida**



CAS: [-]

Synthesis according to **GP II**:

**Br-SemiSQ-Salz** (1.39 g, 2.23 mmol), **(11)** (1.23 g, 2.11 mmol), pyridine (12 mL), 1-butanol/toluene 1:1 (120 mL), stirred at 135 °C for 18 h; flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5 → 1.0 % MeOH).

Due to complete deprotection in the basic environment the intermediate product (925 mg, 1.09 mmol) and *N*-methyliminodiacetic acid (193 mg, 1.31 mmol) were dissolved in DMF (20 mL) and stirred at 130 °C for 5 min in a microwave. After cooling to rt, the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was dissolved in little DCM and precipitated in an excess of *n*-hexane. The supernatant solvent was carefully removed and the product was dried under high vacuum.

Yield: 875 mg (913  $\mu$ mol, 43 %) of a green solid.

$C_{54}H_{69}BBrN_5O_5$  [958.87]

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.55 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.51 – 7.48 (-, 2H-, 2 x -CH-), 7.47 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H, -CH-), 7.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, -CH-), 6.93 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 1H, -CH-), 6.51 (s, 1H, -CCHC-), 6.45 (s, 1H, -CCHC-), 4.14 – 3.89 (-, 4H, 2 x -NCH<sub>2</sub>-), 3.97 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.6$  Hz, 2H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CO), 3.83 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.6$  Hz, 2H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CO), 2.57 (s, 3H, -NCH<sub>3</sub>), 1.84 – 1.69 (-, 2H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.76 – 1.74 (- 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.69 – 1.46 (-, 6H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 x -CHCH<sub>3</sub>, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.43 – 1.29 (-, 4H, 2 x -CH<sub>2</sub>-), 1.29 – 1.11 (-, 8H, 4 x -CH<sub>2</sub>-), 1.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.01 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 – 0.83 (-, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

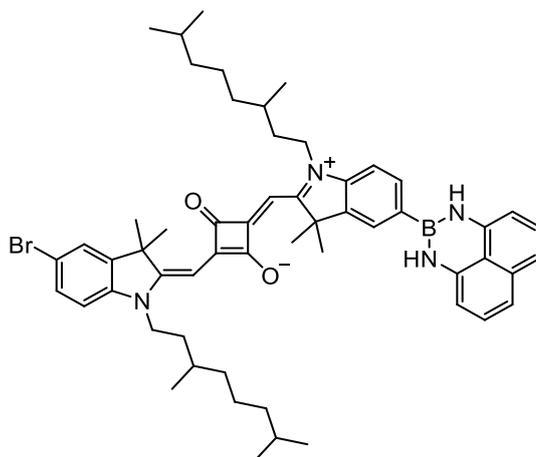
**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 173.3 (quart.), 172.7 (quart.), 171.2 (quart.), 168.0 (quart.), 167.6 (quart.), 167.5 (2 x quart.), 166.8 (quart.), 144.8 (quart.), 143.8 (quart.), 143.1 (quart.), 141.6 (quart.), 132.7 (tert.), 131.2 (tert.), 126.2 (tert.), 126.1 (tert.), 119.00 (quart.), 118.99 (quart.), 117.5 (quart.), 111.7 (tert.), 110.6 (tert.), 89.9 (tert.), 89.6 (tert.), 62.4 (2 x sec.), 49.9 (quart.), 49.8 (quart.), 48.0 (prim.), 43.5 (sec.), 43.4 (sec.), 40.8 (quart.), 40.8 (sec.), 40.8 (sec.), 39.5 (sec.), 39.5 (sec.), 34.4 (sec.), 34.2 (sec.), 31.31 (tert.), 31.27 (tert.), 28.4 (tert.), 28.4 (tert.), 26.74 (prim.), 26.72 (prim.), 26.70 (prim.), 26.68 (prim.), 25.0 (sec.), 25.0 (sec.), 22.82 (prim.), 22.81 (prim.), 22.73 (prim.), 22.72 (prim.), 19.8 (prim.), 19.8 (prim.).

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 959.457

found: 959.383

Synthesis of **SQA-BrBdan**

CAS: [-]

Synthesis according to **GP II**:

**Br-SemiSQ-Säure** (687 mg, 1.45 mmol), **(12)** (818 mg, 1.38 mmol), pyridine (10 mL), 1-butanol/toluene 1:1 (120 mL), stirred at 135 °C for 18 h; flash column chromatography (eluent: DCM); precipitation in *n*-hexane.

Yield: 350 mg (380 μmol, 26 %) of a green solid.

$C_{56}H_{70}BBrN_4O_2$  [921.90]

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.69 – 7.64 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.47 (d,  $^4J_{HH} = 1.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.44 (dd,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.9$  Hz, 1H, -CH-), 7.18 – 7.13 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.09 (d,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz, 1H, -CH-), 7.04 (dd,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz,  $^5J_{HH} = 0.8$  Hz, 1H, -CH-), 6.87 ( $^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, -CH-), 6.50 (dd,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz,  $^5J_{HH} = 0.8$  Hz, 2H, -CH-), 6.23 (bs, 2H, 2 x -NH-), 5.97 (s, 1H, -CCHC-), 5.91 (s, 1H, -CCHC-), 4.12 – 3.89 (-, 4H, 2 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.87 (-, 2H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.81 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.75 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.68 – 1.47 (-, 6H, 2 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 x -CHCH<sub>3</sub>, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.31 (-, 4H, 2 x -CH<sub>2</sub>-), 1.31 – 1.21 (-, 4H, 2 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.12 (-, 4H, 2 x -CH<sub>2</sub>-), 1.07 (d,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (d,  $^3J_{HH} = 6.3$  Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.869 (d,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.867 (d,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}C$  NMR (100.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 181.6 (quart.), 181.6 (quart.), 181.0 (quart.), 181.0 (quart.), 170.2 (quart.), 169.2 (quart.), 144.7 (2 x quart.), 142.5 (quart.), 142.0 (quart.), 141.6 (2 x quart.), 136.7 (quart.), 131.9 (tert.), 131.0 (tert.), 128.1 (2 x tert.), 126.0 (tert.), 125.5 (tert.), 120.1

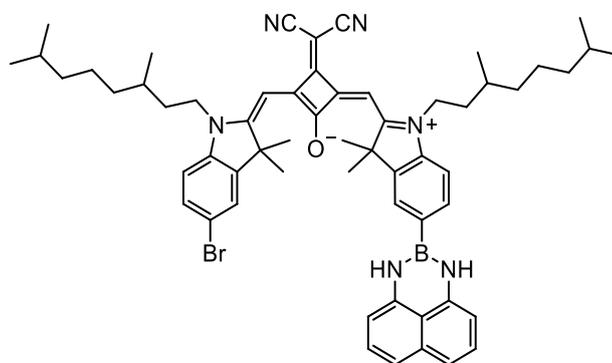
(quart.), 118.0 (2 × tert.), 116.5 (quart.), 111.0 (tert.), 109.7 (tert.), 106.4 (2 × tert.), 87.5 (tert.), 87.3 (tert.), 49.59 (quart.), 49.58 (quart.), 42.5 (sec.), 42.5 (sec.), 39.52 (sec.), 39.50 (sec.), 37.45 (sec.), 37.44 (sec.), 34.1 (sec.), 34.0 (sec.), 31.50 (tert.), 31.45 (tert.), 28.4 (tert.), 28.4 (tert.), 27.23 (prim.), 27.21 (prim.), 27.14 (prim.), 27.13 (prim.), 25.1 (sec.), 25.1 (sec.), 22.82 (prim.), 22.81 (prim.), 22.73 (prim.), 22.72 (prim.), 19.8 (prim.), 19.7 (prim.).

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 922.47709

found: 922.52206

Synthesis of **SQB-BrBdan**



CAS: [2648597-96-8]

Synthesis according to **GP II**:

**Br-SemiSQ-Salz** (1.52 g, 2.56 mmol), (**12**) (1.68 g, 2.83 mmol), pyridine (20 mL), 1-butanol/toluene 1:1 (120 mL), stirred at 135 °C for 18 h; flash column chromatography (eluent: DCM); precipitation in *n*-hexane.

Yield: 781 mg (805 μmol, 33 %) of a green solid.

C<sub>59</sub>H<sub>70</sub>BBrN<sub>6</sub>O [969.94]

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.72 – 7.65 (m, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 7.51 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 7.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 7.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 7.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.6 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 7.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 6.53 (s, 1H, -CCHC-), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 6.47 (s, 1H, -CCHC-), 6.20 (bs, 2H, 2 × -NH-), 4.18 – 3.89 (-, 4H, 2 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.89 – 1.71 (-, 2H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.80 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 – 1.11

(-, 18H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 × -CHCH<sub>3</sub>, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 × -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 173.3 (quart.), 172.4 (quart.), 171.3 (quart.), 168.1 (quart.), 167.5 (quart.), 166.9 (quart.), 144.9 (quart.), 144.1 (quart.), 142.8 (quart.), 141.53 (quart.), 141.46 (2 × quart.), 136.7 (quart.), 132.1 (tert.), 131.3 (tert.), 128.1 (2 × tert.), 126.1 (tert.), 125.6 (tert.), 120.1 (quart.), 119.0 (2 × quart.), 118.1 (2 × tert.), 117.6 (quart.), 111.8 (tert.), 110.5 (tert.), 106.4 (2 × tert.), 90.0 (tert.), 89.7 (tert.), 49.9 (quart.), 49.8 (quart.), 43.46 (sec.), 43.41 (sec.), 41.0 (quart.) 39.53 (sec.), 39.51 (sec.), 37.48 (sec.), 37.46 (sec.), 34.44 (sec.), 34.26 (sec.), 31.32 (tert.), 31.28 (tert.), 28.394 (tert.), 28.389 (tert.), 26.80 (prim.), 26.75 (prim.), 26.74 (prim.), 26.70 (prim.), 25.0 (2 × sec.), 22.83 (prim.), 22.82 (prim.), 22.74 (prim), 22.73 (prim), 19.80 (prim.), 19.77 (prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

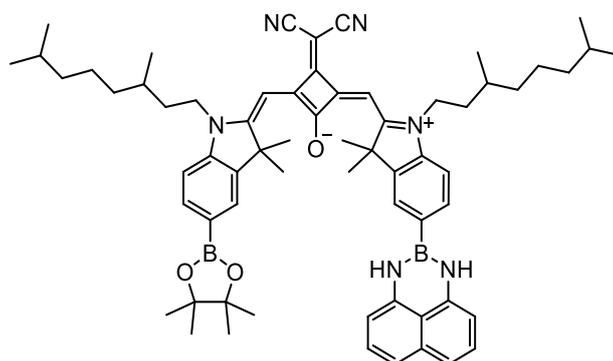
**<sup>11</sup>B NMR** (128.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 29.3 (s, 1B).

**MALDI-MS** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 968.48875

found: 968.49171

Synthesis of **SQB-BpinBdan**

CAS: [2648597-97-9]

Under nitrogen atmosphere PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> catalyst (9.89 mg, 25.8 μmol) and dppf (14.0 mg, 25.3 μmol) were dissolved in dry 1,4-dioxane (10 mL) and stirred for 30 min at 60 °C. This mixture was then added to another flame dried flask with **SQB-BrBdan** (500 mg, 515 μmol), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (183 mg, 721 μmol) and potassium acetate (162 mg, 1.65 mmol) in dry 1,4-dioxane (40 mL) and degassed for 15 min. After stirring for 24 h at 115 °C the mixture was filtrated and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1 → 0.5 % MeOH). The product was precipitated in *n*-hexane.

Yield: 179 mg (176 μmol, 34 %) of a green solid.

C<sub>65</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [1017.01]<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, -CH-), 7.77 – 7.76 (m, 1H, -CH-), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, -CH-), 7.68 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz, 1H, -CH-), 7.19 – 7.13 (-, 3H, 3 × -CH-), 7.09 – 7.04 (-, 3H, 3 × -CH-), 6.52 (s, 1H, -CCHC-), 6.51 (s, 1H, -CCHC-), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, 2 × -CH-), 6.21 (s, 2H, 2 × -NH), 4.28 – 3.96 (-, 4H, 2 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.87 – 1.72 (-, 2H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.81 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.58 (-, 4H, 2 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.46 (-, 2H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.11 (-, 12H, 2 × -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 12H, 2 × C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 173.4 (quart.), 172.5 (quart.), 172.1 (quart.), 168.1 (quart.), 167.3 (quart.), 167.1 (quart.), 144.8 (quart.), 144.2 (quart.), 142.7 (quart.), 142.2 (quart.), 141.5 (2 × quart.), 136.7 (quart.), 135.5 (tert.), 132.1 (tert.), 128.4 (tert.), 128.1 (2 × tert.),

125.5 (tert.), 120.1 (quart.), 119.05 (quart.), 119.03 (quart.), 118.1 (2 × tert.), 110.3 (tert.), 110.0 (tert.), 106.4 (2 × tert.), 90.0 (tert.), 89.9 (tert.), 84.4 (2 × quart.), 49.8 (quart.), 49.7 (quart.), 43.37 (sec.), 43.36 (sec.), 40.8 (quart.), 39.53 (sec.), 39.52 (sec.), 37.48 (sec.), 37.46 (sec.), 34.41 (sec.), 34.40 (sec.), 31.32 (tert.), 31.29 (tert.), 28.40 (tert.), 28.39 (tert.), 26.85 (prim.), 26.81 (prim.), 26.74 (prim.), 26.70 (prim.), 25.1 (2 × prim.), 25.1 (2 × prim.), 25.03 (sec.), 25.01 (sec.), 22.83 (prim.), 22.82 (prim.), 22.74 (prim.), 22.73 (prim.), 19.80 (prim.), 19.79 (prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

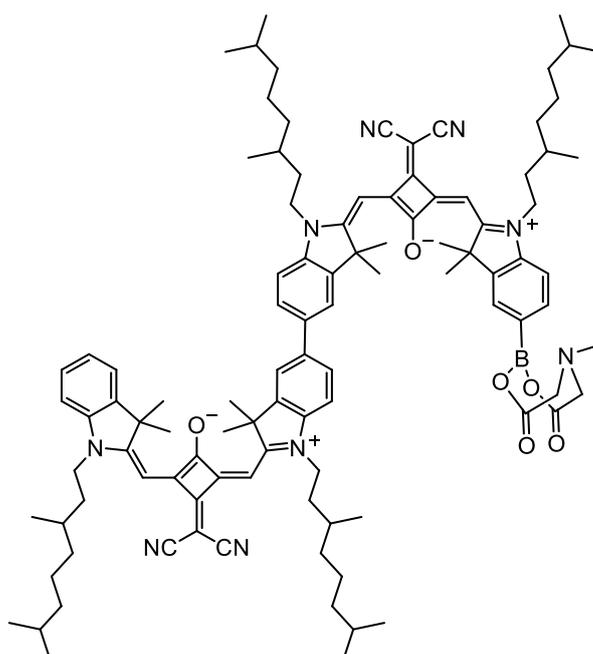
#### MALDI-MS pos: [M<sup>+</sup>]

calc.: 1016.665

found: 1016.672

### 8.3.5 SQB Oligomers

#### Synthesis of SQB<sub>2</sub>-Bmida



CAS: [-]

**SQB-Bpin** (50.0 mg, 58.8  $\mu\text{mol}$ ), **SQB-BrBmida** (47.0 mg, 49.0  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 catalyst (3.85 mg, 4.89  $\mu\text{mol}$ ) and oven-dried  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (64.0 mg, 196  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in degassed THF (10 mL). After stirring for 1 d at 35 °C the reaction was diluted with water, extracted with DCM, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  1 % MeOH). The product was precipitated in *n*-hexane.

Yield: 48.0 mg (29.9  $\mu\text{mol}$ ; 61 %) of a green powder.

$\text{C}_{103}\text{H}_{132}\text{BN}_9\text{O}_6$  [1603.02]

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

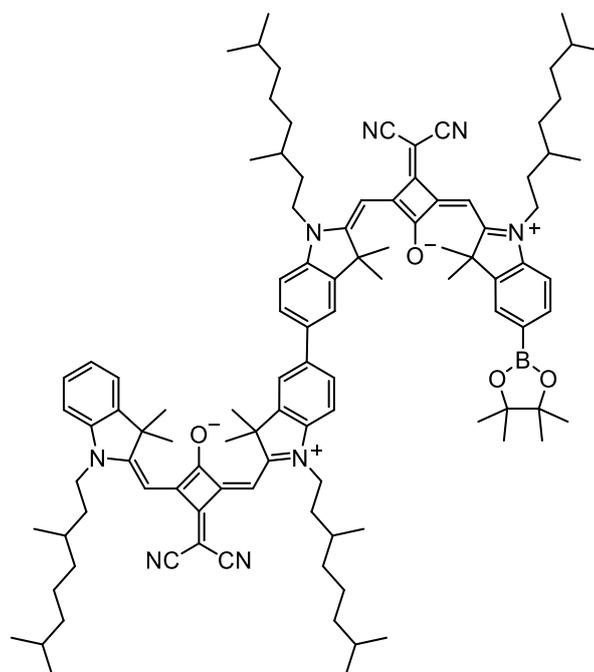
$\delta$  [ppm] = 7.64 – 7.59 (-, 4H, 4 x  $-\text{CH}-$ ), 7.55 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 7.48 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 7.43 – 7.39 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 7.37 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 7.26 – 7.20 (m, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 1.86 – 7.13 (-, 2H, 2 x  $-\text{CH}-$ ), 7.12 – 7.08 (-, 2H, 2 x  $-\text{CH}-$ ), 6.52 (s, 1H,  $-\text{CCHC}-$ ), 6.50 (s, 1H,  $-\text{CCHC}-$ ), 6.50 – 6.48 (-, 2H, 2 x  $-\text{CCHC}-$ ), 4.19 – 3.97 (-, 8H, 4 x  $-\text{NCH}_2-$ ), 3.97 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.6$  Hz, 2H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CO}$ ), 3.83 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 16.5$  Hz, 2H, 2 x  $-\text{NCH}_2\text{CO}$ ), 2.58 (s, 3H,  $-\text{NCH}_3$ ), 1.94 – 1.73 (-, 16H, 4 x  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , 2 x  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.84 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.82 (s, 6H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.72 – 1.61 (-, 8H, 4 x  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ , 4 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 1.61 – 1.47 (-, 4H, 4 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.46 – 1.31 (-, 8H, 4 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.31 – 1.21 (-, 8H, 4 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.21 – 1.13 (-, 8H, 4 x  $-\text{CH}_2-$ ), 1.08 – 1.01 (-, 12H, 4 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 0.89 – 0.84 (-, 24H, 4 x  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**MALDI-MS pos:**  $[\text{M}^+]$

calc.: 1603.043

found: 1603.037

Synthesis of **SQB<sub>2</sub>-Bpin**



CAS: [-]

**SQB<sub>2</sub>-Bmida** (36.0 mg, 22.5  $\mu\text{mol}$ ), pyridine (18.0 mg, 228  $\mu\text{mol}$ ) and pinacol (3.98 mg, 33.7  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in 1-butanol (1 mL) and stirred at 100 °C for 3 h. After cooling to rt the

solvent was removed *in vacuo* and NaHCO<sub>3</sub> (9.44 mg, 108 mmol) and CaCl<sub>2</sub> (12.0 mg, 112 mmol) were added. The mixture was suspended in toluene (5 mL) and stirred at rt for 1 h. The residue was filtered off and the solvent removed *in vacuo*.

Yield: 36.8 mg (23.4 μmol, 105 %) of a green powder.

C<sub>104</sub>H<sub>137</sub>BN<sub>8</sub>O<sub>4</sub> [1574.07]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

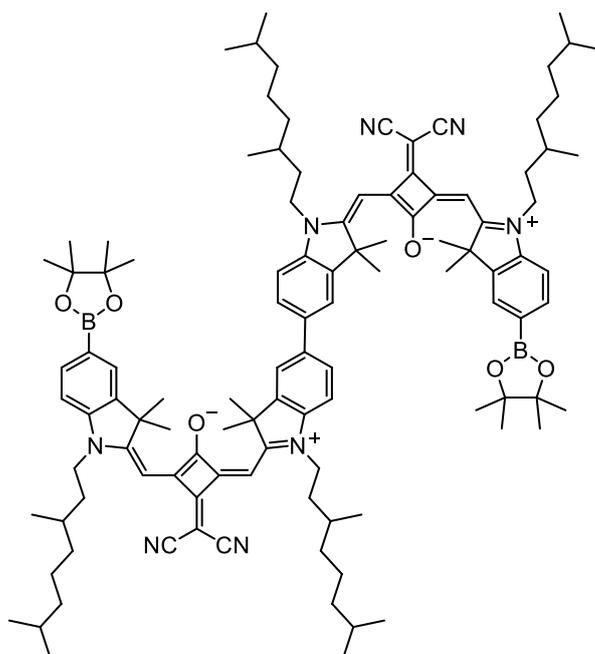
δ [ppm] = 7.80 – 7.75 (-, 2H, 2 x -CH-), 7.64 – 7.57 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.43 – 7.39 (-, 1H, -CH-), 7.39 – 7.34 (-, 1H, -CH-), 7.26 – 7.20 (-, 1H, -CH-) 7.19 – 7.12 (-, 2H, 2 x -CH-), 7.11 – 7.04 (-, 2H, 2 x -CH-), 6.53 (s, 1H, -CCHC-), 6.50 (s, 1H, -CCHC-), 6.51 – 6.48 (-, 2H, 2 x -CCHC-), 4.18 – 3.96 (-, 8H, 4 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.91 – 1.72 (-, 28H, 4 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.58 (-, 8H, 4 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.47 (-, 4H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.12 (-, 36H, 4 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 – 1.00 (-, 12H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)), 0.89 – 0.84 (-, 24H, 3 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MALDI-MS pos:** [M<sup>+</sup>]

calc.: 1574.089

found: 1573.765

Synthesis of **SQB<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>**



CAS: [-]

Ni(COD)<sub>2</sub> (710 mg, 258 μmol), 2,2'-bipyridine (40.0 g, 256 μmol), and (1Z,5Z)-cycloocta-1,5-diene (280 mg, 259 μmol) were dissolved in DMF (2 mL) and toluene (2 mL), which were both flushed with nitrogen beforehand, and stirred at 65 °C for 30 min. In a second Schlenk tube, **SQB-BrBpin** (0.200 g, 215 μmol) was solved in DMF (4 mL) and toluene (4 mL). The content of the second Schlenk tube was added to the first one by dropping its content via a transfer cannula and stirred for 6 d at 65 °C. The crude product was added to a mixture of MeOH/HCl (20 %) (4:1, 200 mL) and stirred for 5 h at rt. The precipitation was filtrated and purified by flash column chromatography (eluent: DCM/MeOH 99.5:0.5 → 95:5). The product was recrystallized from *n*-hexane.

Yield: 48.0 mg (35.3 μmol, 13 %) of a green powder.

C<sub>110</sub>H<sub>148</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub> [1700.03]

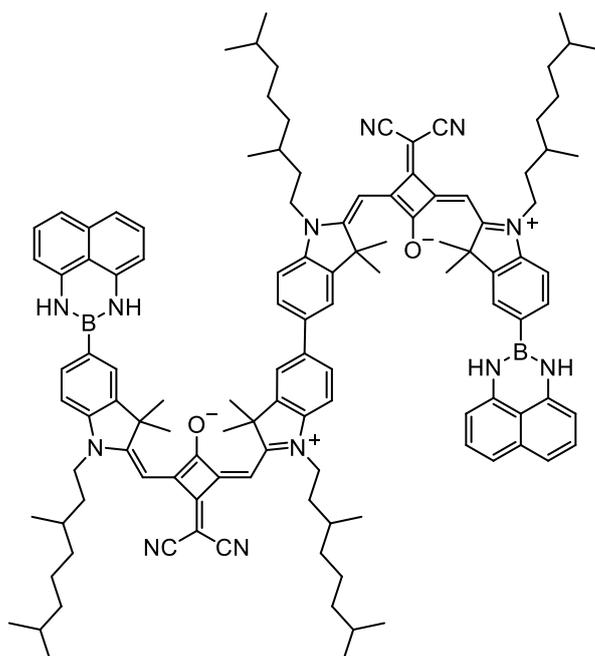
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.80 – 7.75 (-, 4H, 4 × -CH-), 7.64 – 7.59 (-, 4H, 4 × -CH-), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 2H, 2 × -CH-), 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 × -CH-), 6.53 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 4.17 – 3.96 (-, 8H, 4 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.94 – 1.73 (-, 4H, 4 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.58 (-, 8H, 4 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.46 (-, 4H, 4 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 – 1.30 (-, 8H, 4 × -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (s, 24H, 4 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 – 1.11 (-, 16H, 4 × -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 6H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 6H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)), 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 1700.17526

found: 1700.14127

Synthesis of **SQB<sub>2</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [2648598-00-7]

Under nitrogen atmosphere **SQB-BrBdan** (269 mg, 277  $\mu\text{mol}$ ), **SQB-BpinBdan** (296 mg, 291  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 catalyst (22.0 mg, 28.0  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (26.0 mg, 54.5  $\mu\text{mol}$ ) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (361 mg, 1.11 mmol) were dissolved in a degassed 4:1 mixture of THF (20 mL) and water (5 mL). After stirring for 2 d at 60 °C the reaction was diluted with water extracted with DCM, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtrated, and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  0.75 % MeOH). The product was precipitated in *n*-hexane.

Yield: 422 mg (237  $\mu\text{mol}$ , 86 %) of a green solid.

 $\text{C}_{118}\text{H}_{140}\text{B}_2\text{N}_{12}\text{O}_2$  [1780.08]

 $^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.70 – 7.66 (-, 4H, 4  $\times$  -CH-), 7.66 – 7.61(-, 4H, 4  $\times$  -CH-), 7.20 – 7.13 (-, 8H, 8  $\times$  -CH-), 7.06 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 4H, 4  $\times$  -CH-), 6.55 (s, 2H, 2  $\times$  -CH-), 6.52 (s, 2H, 2  $\times$  -CH-), 6.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 4H, 4  $\times$  -CH-), 6.20 (s, 4H, 4  $\times$  -NH), 4.19 – 3.98 (-, 8H, 4  $\times$  -NCH<sub>2</sub>-), 1.95 – 1.74 (-, 4H, 4  $\times$  -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84 (s, 12H, 2  $\times$  -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2  $\times$  -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 – 1.59 (-, 8H, 4  $\times$  -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 4  $\times$  -CH(CH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.47 (-, 4H, 4  $\times$  -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.12 (-, 24H, 4  $\times$  -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.06 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 6H, 2  $\times$  -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 6H, 2  $\times$  -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 – 0.86 (-, 24H, 4  $\times$  -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

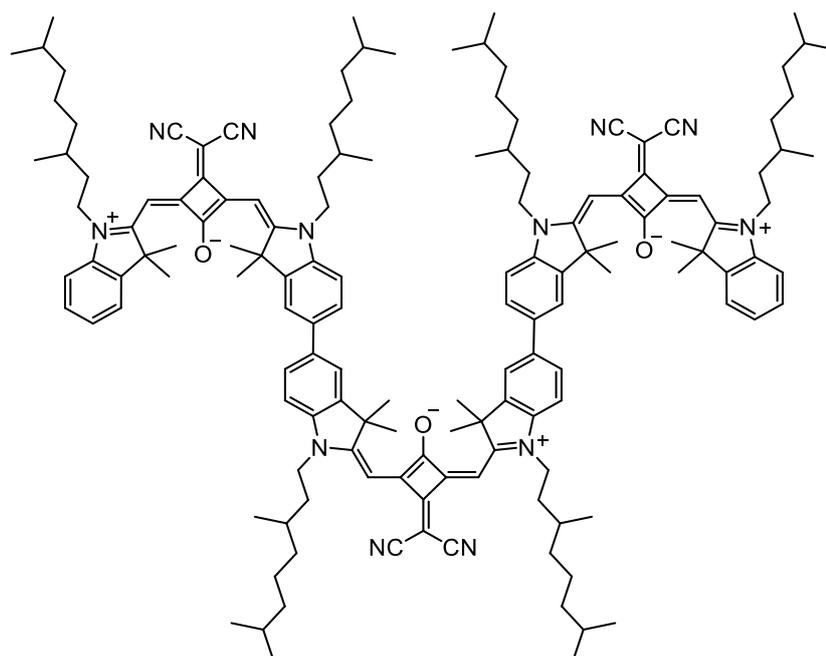
 $^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 173.5 (2 x quart.), 172.1 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 168.1 (2 x quart.), 167.1 (2 x quart.), 166.6 (2 x quart.), 144.3 (2 x quart.), 143.9 (2 x quart.), 142.7 (2 x quart.), 141.8 (2 x quart.), 141.5 (4 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 132.1 (2 x tert.), 128.1 (4 x tert.), 127.4 (2 x tert.), 125.5 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 120.1 (2 x quart.), 119.1 (2 x quart.), 118.1 (4 x tert.), 111.0 (2 x tert.), 110.3 (2 x tert.), 106.4 (4 x tert.), 90.0 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 50.0 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 43.4 (2 x sec.), 43.3 (2 x sec.), 40.9 (2 x quart.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.4 (2 x sec.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 26.90 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.78 (2 x prim.), 25.1 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 1779.14335

found: 1779.12040

Synthesis of **SQB<sub>3</sub>**

CAS: [1980849-14-6]

Synthesis based on literature.<sup>[279]</sup>

Under a nitrogen atmosphere **SQB-Bpin<sub>2</sub>** (50.0 mg, 51.2  $\mu\text{mol}$ ), **SQB-Br** (82.0 mg, 102  $\mu\text{mol}$ ), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.18 mg, 1.02  $\mu\text{mol}$ ) and NaHCO<sub>3</sub> (172 mg, 2.05 mmol) were dissolved in a degassed 4:1 mixture of THF/water (10 mL). The reaction was heated at 80 °C for 1 d. The solution was cooled to rt and Brine (20 mL) and DCM (20 mL) were added. The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with DCM (2 x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated and the solvent removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.5 % MeOH), subsequent recycling HPLC (DCM + 0.2 % MeOH) and precipitation in *n*-hexane.

Yield: 50.0 mg (23.1 mmol, 45 %) of a green solid.

C<sub>147</sub>H<sub>188</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub> [2171.15]<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

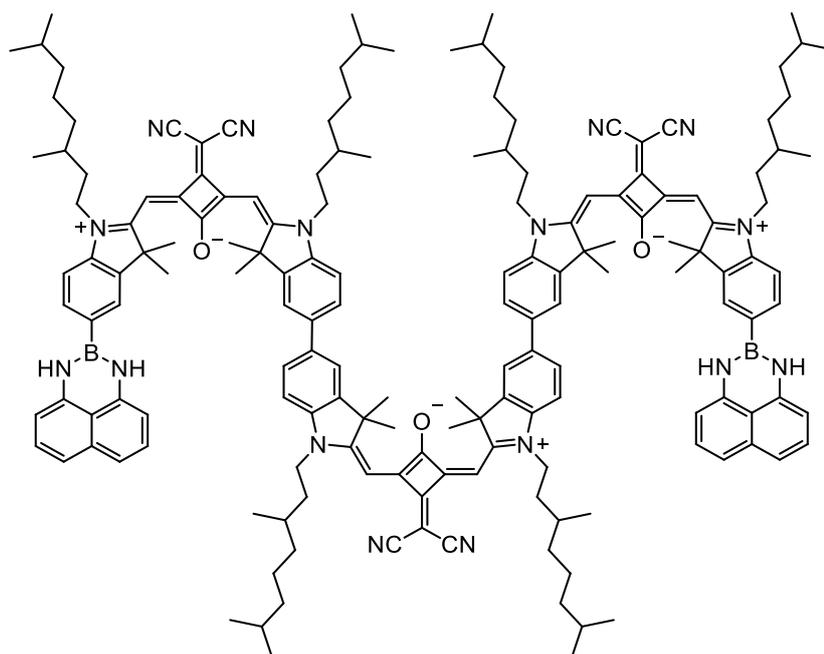
$\delta$  [ppm] = 7.64 – 7.59 (-, 8H, 8 x -CH-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.37 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.22 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.18 – 7.13 (m, 4H, 4 x -CH-), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.52 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.49 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.18 – 3.96 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.91 – 1.73 (-, 6H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.59 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 6 x CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.47 (-, 6H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.32 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-),

1.32 – 1.12 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.01 (-, 18H, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.874 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.869 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 2170.49541

found: 2170.49263

Synthesis of **SQB<sub>3</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [2648597-99-1]

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-Bpin<sub>2</sub>** (250 mg, 256  $\mu\text{mol}$ ), **SQB-BrBdan** (546 mg, 563  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 (10.1 mg, 12.8  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (12.0 mg, 25.2  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (333 mg, 1.02 mmol), THF/water 4:1 (50 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.7 % MeOH), preparative HPLC (DCM + 0.2 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 271 mg (108  $\mu\text{mol}$ , 42 %) of a green solid.

 $\text{C}_{167}\text{H}_{202}\text{B}_2\text{N}_{16}\text{O}_3$  [2503.13]
<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.69 – 7.60 (-, 12H, 12 x -CH-), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.8$  Hz, 4H, 4 x -CH-), 7.16 – 7.10 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.03 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.55 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.53 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.51 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.48 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.18 (s, 4H, 4 x -NH), 4.22 – 3.96 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.91 – 1.74 (-, 30H, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 – 1.59 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.48 (-, 6H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 – 1.32 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.12 (-, 24H, 6 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.08 – 1.03 (-, 18H, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 – 0.86 (-, 24H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

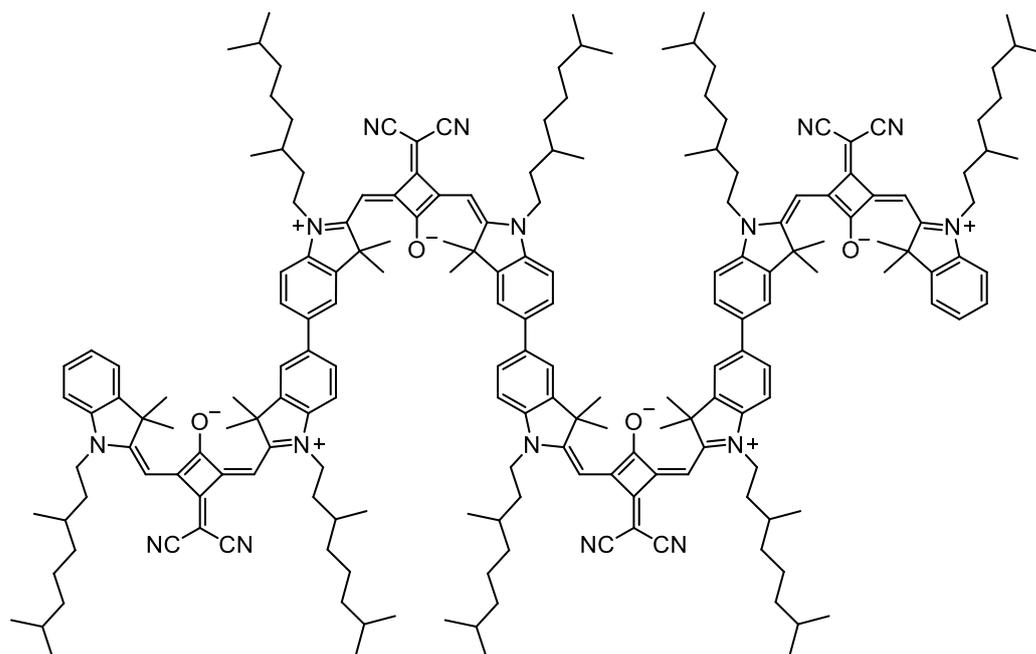
$\delta$  [ppm] = 173.6 (quart.), 173.5 (2 x quart.), 172.1 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 168.1 (2 x quart.), 168.0 (quart.), 167.0 (2 x quart.), 166.6 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 144.2 (2 x quart.), 143.84 (2 x quart.), 143.80 (2 x quart.), 142.6 (2 x quart.), 141.9 (2 x quart.), 141.8 (2 x quart.), 141.5 (4 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 137.6 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 132.1 (2 x tert.), 128.0 (4 x tert.), 128.0 (2 x tert.), 127.3 (2 x tert.), 125.5 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 119.11 (2 x quart.), 119.10 (2 x quart.), 119.05 (2 x quart.), 118.1 (4 x tert.), 111.0 (2 x tert.), 110.9 (2 x tert.), 110.3 (2 x tert.), 106.4 (4 x tert.), 90.0 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 50.0 (2 x quart.), 49.9 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 43.55 (sec.), 43.43 (sec.), 43.50 (sec.), 43.48 (sec.), 43.33 (sec.), 43.32 (sec.), 40.9 (quart.), 40.9 (quart.), 40.8 (quart.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 34.49 (2 x sec.), 34.47 (2 x sec.), 34.40 (2 x sec.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 26.89 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.84 (2 x prim.), 26.83 (2 x prim.), 26.83 (2 x prim.), 26.79 (2 x prim.), 25.05 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.04 (2 x sec.), 22.8 (6 x prim.), 22.7 (6 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 2502.63829

found: 2502.64076

Synthesis of **SQB<sub>4</sub>**

CAS: [2648598-01-8]

Synthesis following **GP III**:**SQB<sub>2</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (80.0 mg, 44.9  $\mu$ mol), 2 M HCl (540  $\mu$ L, 1.08 mmol), THF (3 mL).Synthesis following **GP IV**:**SQB-Br** (80.0 mg, 99.5  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (3.54 mg, 4.50  $\mu$ mol), XPhos (4.29 mg, 9.00  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (58.6 mg, 180  $\mu$ mol), THF/water (5 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.4 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.Yield: 40.0 mg (13.8  $\mu$ mol, 31 %) of a green solid.C<sub>196</sub>H<sub>250</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub> [2894.19]<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.63 – 7.58 (-, 12H, 12 x -CH-), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.22 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.18 – 7.15 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.53 – 6.52 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.49 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.16 – 3.99 (-, 16H, 8 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.92 – 1.73 (-, 32H, 8 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.58 (-, 16H, 8 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 8 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.48 (-, 8H, 8 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 – 1.32 (-, 16H, 8 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.20 (-, 16H, 8 x -CH<sub>2</sub>-), 1.20 – 1.12 (-, 16H, 8 x -CH<sub>2</sub>-),

1.06 – 1.05 (-, 12H, 4 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 – 0.85 (-, 48H, 8 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

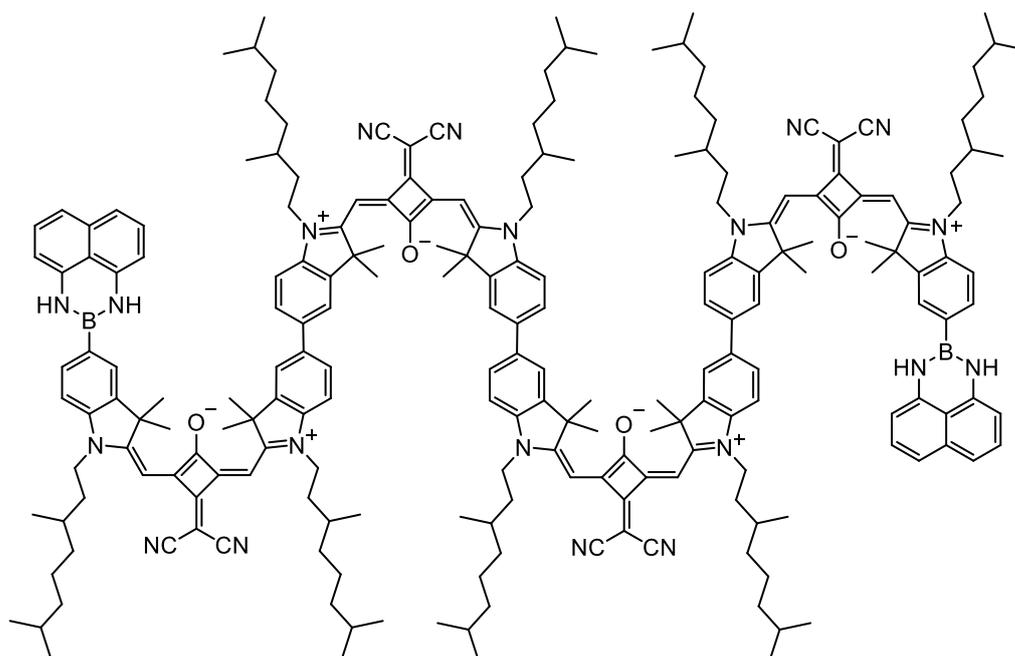
δ [ppm] = 173.6 (2 × quart.), 173.5 (2 × quart.), 172.5 (2 × quart.), 171.74 (2 × quart.), 171.67 (2 × quart.), 171.3 (2 × quart.), 168.0 (2 × quart.), 167.9 (2 × quart.), 167.1 (2 × quart.), 166.6 (2 × quart.), 166.5 (2 × quart.), 166.2 (2 × quart.), 143.8 (4 × quart.), 143.7 (2 × quart.), 143.0 (2 × quart.), 142.3 (2 × quart.), 142.0 (2 × quart.), 141.9 (2 × quart.), 141.8 (2 × quart.), 137.7 (2 × quart.), 137.7 (2 × quart.), 137.4 (2 × quart.), 128.4 (2 × tert.), 127.4 (2 × tert.), 127.30 (2 × tert.), 127.25 (2 × tert.), 125.0 (2 × tert.), 122.6 (2 × tert.), 121.3 (2 × tert.), 121.2 (2 × tert.), 121.2 (2 × tert.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 110.9 (2 × tert.), 110.9 (2 × tert.), 110.7 (2 × tert.), 110.6 (2 × tert.), 89.9 (2 × tert.), 89.9 (2 × tert.), 89.6 (2 × tert.), 89.6 (2 × tert.), 49.93 (2 × quart.), 49.93 (2 × quart.), 49.92 (2 × quart.), 49.8 (2 × quart.), 43.5 (2 × sec.), 43.5 (2 × sec.), 43.4 (2 × sec.), 43.4 (2 × sec.), 40.8 (2 × quart.), 40.7 (2 × quart.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.48 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.4 (2 × sec.), 34.4 (2 × sec.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.403 (2 × tert.), 28.396 (2 × tert.), 26.90 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.81 (2 × prim.), 26.63 (2 × prim.), 26.59 (2 × prim.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.73 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.78 (2 × prim.).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>-2+</sup>]

calc.: 1446.99522

found (*I*<sub>max</sub>): 1446.99539

Δ = 0.12 ppm

Synthesis of **SQB<sub>4</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [2648598-02-9]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>2</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (382 mg, 215  $\mu$ mol), 2 M HCl (2.58 mL, 5.15 mmol), THF (20 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-BrBdan** (458 mg, 472  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (17.0 mg, 21.6  $\mu$ mol), XPhos (20.0 mg, 42.0  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (280 mg, 859  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (30 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.3 % MeOH), recycling HPLC (eluent: DCM + 0.2 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 155 mg (48.0  $\mu$ mol, 22 %) of a green solid.

C<sub>216</sub>H<sub>264</sub>B<sub>2</sub>N<sub>20</sub>O<sub>4</sub> [3226.17]

**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.68 – 7.65 (-, 2H, 2 x -CH-), 7.65 – 7.58 (-, 12H, 12 x -CH-), 7.19 – 7.11 (-, 12H, 12 x -CH-), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.56 – 6.52 (-, 6H, 6 x -CCHC-), 6.51 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.92 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.20 (s, 4H, 4 x -NH), 4.19 – 3.98 (-, 16H, 8 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.93 – 1.75 (-, 8H, 8 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84 (-, 24H, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.83 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.81 (s,

12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1.75 – 1.58 (-, 16H, 8 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 8 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.47 (-, 8H, 8 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.11 (- 48H, 8 × -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.04 (-, 12H, 4 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.86 (-, 24H, 4 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.869 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.865 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

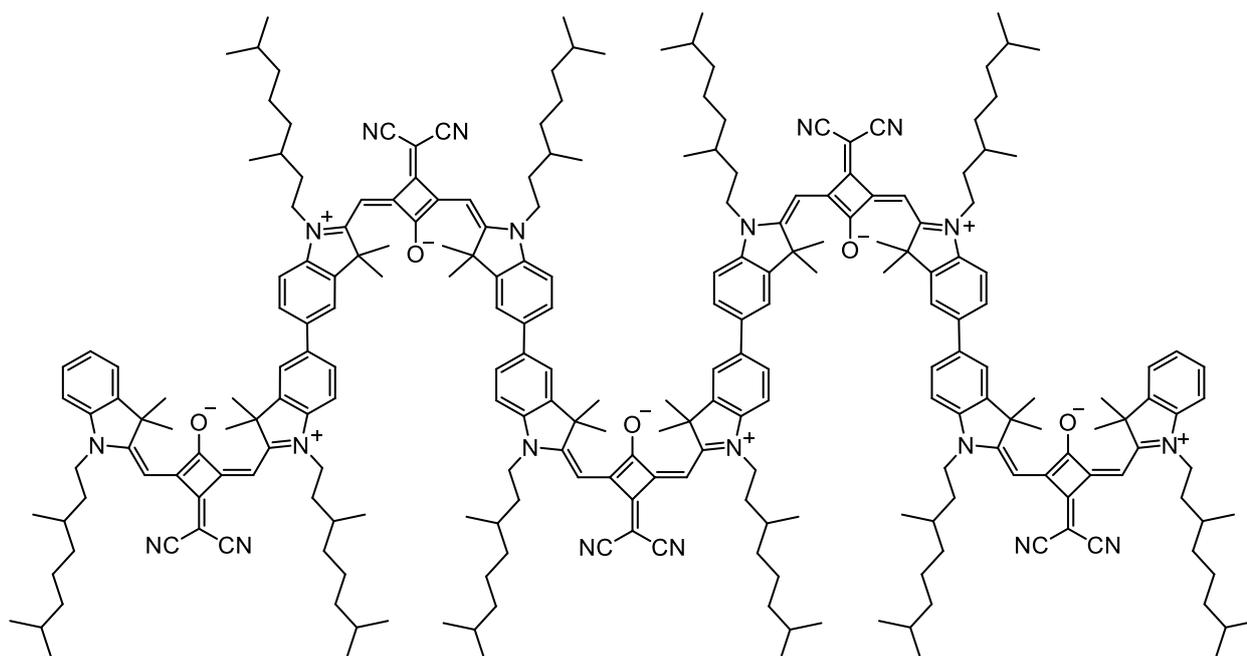
<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 173.6 (2 × quart.), 173.5 (2 × quart.), 172.1 (2 × quart.), 171.7 (2 × quart.), 171.7 (2 × quart.), 171.7 (2 × quart.), 168.1 (2 × quart.), 168.1 (2 × quart.), 167.0 (2 × quart.), 166.6 (2 × quart.), 166.5 (2 × quart.), 166.5 (2 × quart.), 144.3 (2 × quart.), 143.81 (2 × quart.), 143.77 (2 × quart.), 143.77 (2 × quart.), 142.7 (2 × quart.), 141.90 (2 × quart.), 141.89 (2 × quart.), 141.78 (2 × quart.), 141.5 (4 × quart.), 137.8 (2 × quart.), 137.7 (2 × quart.), 137.6 (2 × quart.), 136.7 (2 × quart.), 132.1 (2 × tert.), 128.0 (4 × tert.), 127.4 (2 × tert.), 127.4 (2 × tert.), 127.3 (2 × tert.), 125.5 (2 × tert.), 121.22 (2 × tert.), 121.19 (2 × tert.), 121.19 (2 × tert.), 120.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.0 (2 × quart.), 118.1 (4 × tert.), 111.0 (2 × tert.), 110.9 (2 × tert.), 110.9 (2 × tert.), 110.3 (2 × tert.), 106.4 (4 × tert.), 90.0 (2 × tert.), 89.9 (2 × tert.), 89.9 (2 × tert.), 89.8 (2 × tert.), 50.0 (2 × quart.), 49.93 (2 × quart.), 49.92 (2 × quart.), 49.7 (2 × quart.), 43.53 (2 × sec.), 43.49 (2 × sec.), 43.49 (2 × sec.), 43.3 (2 × sec.), 40.9 (2 × quart.), 40.8 (2 × quart.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 39.5 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.48 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.4 (2 × sec.), 31.33 (2 × tert.), 31.33 (2 × tert.), 31.33 (2 × tert.), 31.30 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.40 (2 × tert.), 28.40 (2 × tert.), 26.90 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.77 (2 × prim.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.8 (2 × prim.), 22.8 (2 × prim.), 22.8 (2 × prim.), 22.8 (2 × prim.), 22.7 (2 × prim.), 22.7 (2 × prim.), 22.7 (2 × prim.), 22.7 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.82 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 3226.13361

found: 3226.12600

Synthesis of **SQB<sub>5</sub>**

CAS: [2649113-56-2]

Synthesis following **GP III**:**SQB<sub>3</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (50.0 mg, 20.0  $\mu$ mol), 2 M HCl (240  $\mu$ mol, 480 mmol), THF (3 mL).Synthesis following **GP IV**:**SQB-Br** (35.0 mg, 43.5  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (1.57 mg, 2.00  $\mu$ mol), XPhos (1.91 mg, 4.01  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (26.0 mg, 79.8  $\mu$ mol), THF/water (5 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5 % MeOH), preparative recycling GPC (CHCl<sub>3</sub>), precipitation in *n*-hexane.Yield: 22.0 mg (6.08  $\mu$ mol, 30 %) of a green solid.C<sub>245</sub>H<sub>312</sub>N<sub>20</sub>O<sub>5</sub> [3617.24]<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.64 – 7.58 (-, 16H, 16 x -CH-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.21 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.19 – 7.15 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.53 (-, 4H, -CCHC-), 6.52 (s, 2H, -CCHC-), 6.50 (s, 2H, -CCHC-), 6.48 (s, 2H, -CCHC-), 4.17 – 3.98 (-, 20H, 20 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.73 (-, 10H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.84 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.85 – 1.82 (-, 24H, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.59 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.48 (-, 10H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 – 1.13 (-, 60H, 10 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.05 (-, 12H, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>, 1.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 60H, 10 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

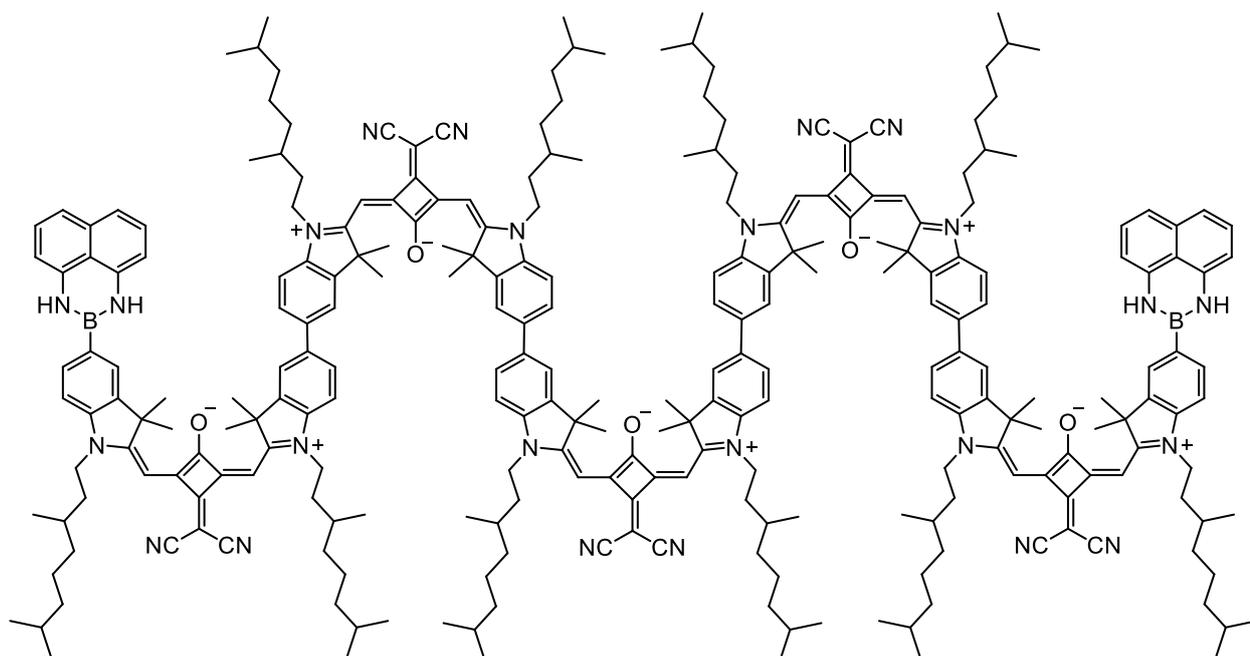
$\delta$  [ppm] = 173.57 (quart.), 173.55 (2 × quart.), 173.50 (2 × quart.), 172.4 (2 × quart.), 171.74 (2 × quart.), 171.70 (2 × quart.), 171.6 (2 × quart.), 171.3 (2 × quart.), 168.04 (quart.), 168.03 (2 × quart.), 167.9 (2 × quart.), 167.1 (2 × quart.), 166.6 (2 × quart.), 166.52 (2 × quart.), 166.46 (2 × quart.), 166.2 (2 × quart.), 143.77 (2 × quart.), 143.76 (2 × quart.), 143.76 (2 × quart.), 143.71 (2 × quart.), 142.9 (2 × quart.), 142.3 (2 × quart.), 141.95 (2 × quart.), 141.89 (2 × quart.), 141.88 (2 × quart.), 141.83 (2 × quart.), 137.71 (2 × quart.), 137.71 (2 × quart.), 137.66 (2 × quart.), 137.4 (2 × quart.), 128.4 (2 × tert.), 127.36 (2 × tert.), 127.34 (2 × tert.), 127.30 (2 × tert.), 127.2 (2 × tert.), 125.0 (2 × tert.), 122.6 (2 × tert.), 121.24 (2 × tert.), 121.24 (2 × tert.), 121.16 (2 × tert.), 121.16 (2 × tert.), 119.14 (2 × quart.), 119.14 (2 × quart.), 119.11 (2 × quart.), 119.11 (2 × quart.), 119.11 (2 × quart.), 110.91 (2 × tert.), 110.89 (2 × tert.), 110.86 (2 × tert.), 110.7 (2 × tert.), 110.6 (2 × tert.), 89.85 (2 × tert.), 89.85 (2 × tert.), 89.81 (2 × tert.), 89.6 (2 × tert.), 89.6 (2 × tert.), 49.93 (2 × quart.), 49.93 (2 × quart.), 49.93 (2 × quart.), 49.90 (2 × quart.), 49.8 (2 × quart.), 43.5 (sec.), 43.5 (2 × sec.), 43.5 (2 × sec.), 43.4 (sec.), 43.4 (2 × sec.), 43.4 (2 × sec.), 40.8 (quart.), 40.8 (quart.), 40.8 (quart.), 40.7 (quart.), 40.7 (quart.), 39.5 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.50 (2 × sec.), 37.47 (2 × sec.), 34.5 (sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.4 (sec.), 34.4 (2 × sec.), 34.4 (2 × sec.), 31.32 (2 × tert.), 31.32 (2 × tert.), 31.32 (2 × tert.), 31.32 (2 × tert.), 31.30 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.41 (2 × tert.), 28.40 (2 × tert.), 28.39 (2 × tert.), 26.90 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.84 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.81 (2 × prim.), 26.62 (2 × prim.), 26.59 (2 × prim.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.73 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.78 (2 × prim.).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>·2+</sup>] + 2 Na<sup>+</sup>

calc.: 1831.23117

found ( $I_{\text{max}}$ ): 1831.23364

$\Delta = 1.35 \text{ ppm}$

Synthesis of **SQB<sub>5</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [2649113-59-5]

Synthesis following **GP III**:**SQB<sub>3</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (230 mg, 91.9  $\mu$ mol), 2 M HCl (1.10 mL, 2.21 mmol), THF (10 mL).Synthesis following **GP IV**:**SQB-BrBdan** (214 mg, 221  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (7.24 mg, 9.20  $\mu$ mol), XPhos (8.77 mg, 18.4  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (120 mg, 368  $\mu$ mol), THF/water (15 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.4 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.Yield: 194 mg (49.1  $\mu$ mol, 53 %) of a green solid.C<sub>265</sub>H<sub>326</sub>B<sub>2</sub>N<sub>24</sub>O<sub>5</sub> [3949.21]<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.71 – 7.67 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.65 – 7.58 (-, 16H, 16 x -CH-), 7.19 – 7.11 (-, 14H, 14 x -CH-), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.55 – 6.51 (-, 10H, 10 x -CCHC-), 6.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.23 (s, 4H, 4 x -NH), 4.19 – 3.98 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.91 – 1.74 (-, 10H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84 (-, 36H, 6 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.83 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.81 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 – 1.59 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10 x CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.47 (-, 10H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.12 (-, 60H, 10 x -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.03 (-, 30H, 10 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 12H, 2 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 – 0.86 (-, 36H, 6 x CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

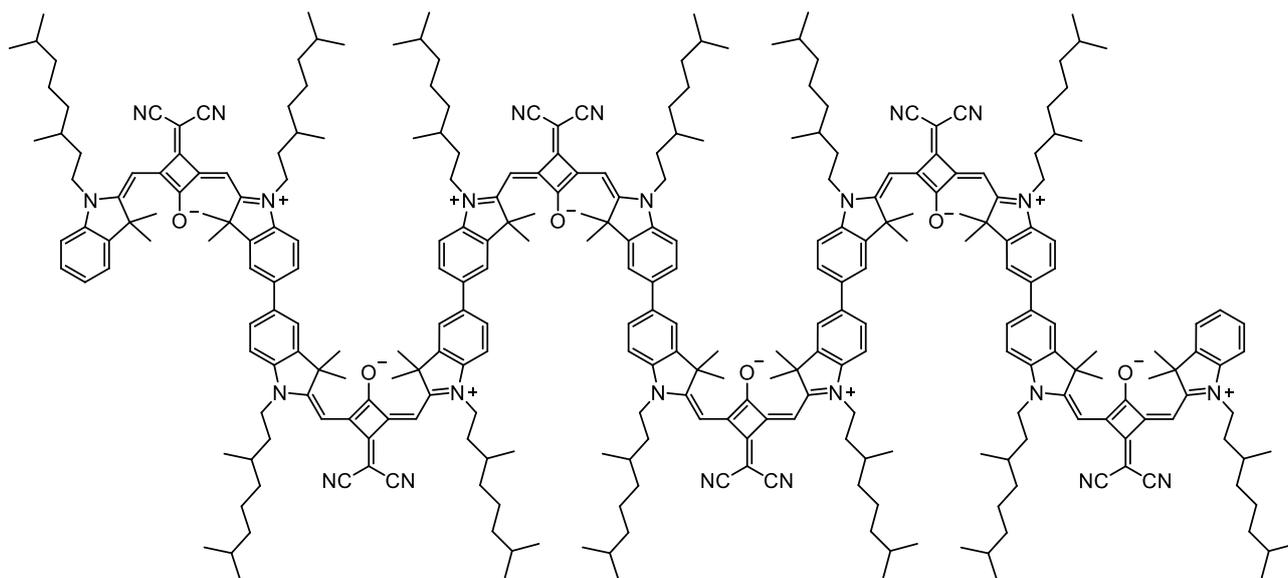
<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 173.56 (quart.), 173.55 (2 x quart.), 173.5 (2 x quart.), 172.0 (2 x quart.), 171.72 (2 x quart.), 171.68 (2 x quart.), 171.68 (2 x quart.), 171.68 (2 x quart.), 168.05 (2 x quart.), 168.05 (2 x quart.), 168.03 (quart.), 167.0 (2 x quart.), 166.6 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 144.3 (2 x quart.), 143.83 (2 x quart.), 143.77 (2 x quart.), 143.74 (2 x quart.), 143.74 (2 x quart.), 142.7 (2 x quart.), 141.90 (2 x quart.), 141.87 (2 x quart.), 141.85 (2 x quart.), 141.79 (2 x quart.), 141.5 (4 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.6 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 132.1 (2 x tert.), 128.0 (4 x tert.), 127.4 (2 x tert.), 127.4 (2 x tert.), 127.4 (2 x tert.), 127.4 (2 x tert.), 125.5 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 119.1 (2 x quart.), 119.1 (2 x quart.), 119.1 (2 x quart.), 119.0 (2 x quart.), 118.1 (4 x tert.), 111.0 (2 x tert.), 110.9 (2 x tert.), 110.9 (2 x tert.), 110.9 (2 x tert.), 110.3 (2 x tert.), 106.4 (4 x tert.), 90.0 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 50.0 (2 x quart.), 49.9 (2 x quart.), 49.9 (2 x quart.), 49.9 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 43.3 (2 x sec.), 40.9 (2 x quart.), 40.8 (quart.), 40.8 (quart.), 40.8 (quart.), 39.54 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.4 (2 x sec.), 31.3 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 26.90 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.78 (2 x prim.), 25.1 (sec.), 25.1 (2 x sec.), 25.1 (2 x sec.), 25.0 (sec.), 25.0 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 3948.62463

found: 3948.63705

Synthesis of **SQB<sub>6</sub>**

CAS: [2649113-61-9]

Synthesis following **GP III**:**SQB<sub>4</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (100 mg, 31.0  $\mu\text{mol}$ ), 2 M HCl (372  $\mu\text{L}$ , 745  $\mu\text{mol}$ ), THF (10 mL).Synthesis following **GP IV**:**SQB-Br** (60.0 mg, 74.6  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 (2.44 mg, 3.10  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (2.96 mg, 6.21  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (40.0 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ), THF/water 4:1 (10 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  0.75 % MeOH), recycling preparative GPC ( $\text{CHCl}_3$ ), precipitation in *n*-hexane.Yield: 32.0 mg (7.37  $\mu\text{mol}$ , 24 %) of a green solid. $\text{C}_{294}\text{H}_{374}\text{N}_{24}\text{O}_6$  [4340.28] $^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.64 – 7.58 (-, 20H, 20 x -CH-), 7.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.21 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.19 – 7.12 (-, 10H, 10 x -CH-), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.53 – 6.52 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 6.52 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.51 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.48 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.17 – 3.98 (-, 24H, 12 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.92 – 1.73 (-, 60H, 12 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 8 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.81 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.58 (-, 24H, 12 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 12 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.48 (-, 12H, 12 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.32 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.20 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>-), 1.20 – 1.13 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.01 (-, 36H, 12 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 72H, 12 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 173.55 (2 x quart.), 173.55 (2 x quart.), 173.49 (2 x quart.), 172.4 (2 x quart.), 171.74 (2 x quart.), 171.70 (2 x quart.), 171.66 (2 x quart.), 171.61 (2 x quart.), 171.3 (2 x quart.), 168.03 (2 x quart.), 168.02 (2 x quart.), 167.9 (2 x quart.), 167.1 (2 x quart.), 166.6 (2 x quart.), 166.54 (2 x quart.), 166.50 (2 x quart.), 166.45 (2 x quart.), 166.2 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.0 (2 x quart.), 142.3 (2 x quart.), 141.95 (2 x quart.), 141.89 (2 x quart.), 141.89 (2 x quart.), 141.89 (2 x quart.), 141.8 (2 x quart.), 137.70 (2 x quart.), 137.70 (2 x quart.), 137.66 (2 x quart.), 137.66 (2 x quart.), 137.4 (2 x quart.), 128.4 (2 x tert.), 127.36 (2 x tert.), 127.33 (2 x tert.), 127.33 (2 x tert.), 127.31 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 125.0 (2 x tert.), 122.6 (2 x tert.), 121.22 (2 x tert.), 121.22 (2 x tert.), 121.22 (2 x tert.), 121.16 (2 x tert.), 121.16 (2 x tert.), 119.13 (2 x quart.), 119.10 (2 x quart.), 119.10 (2 x quart.), 119.10 (2 x quart.), 119.10 (2 x quart.), 110.91 (2 x tert.), 110.91 (2 x tert.), 110.88 (2 x tert.), 110.85 (2 x tert.), 110.7 (2 x tert.), 110.6 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.9 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 89.6 (2 x tert.), 89.6 (2 x tert.), 49.93 (2 x quart.), 49.93 (2 x quart.), 49.93 (2 x quart.), 49.91 (2 x quart.), 49.90 (2 x quart.), 49.8 (2 x quart.), 43.50 (2 x sec.), 43.50 (2 x sec.), 43.50 (2 x sec.), 43.50 (2 x sec.), 43.39 (2 x sec.), 43.37 (2 x sec.), 40.81 (2 x quart.), 40.79 (2 x quart.), 40.7 (2 x quart.), 39.5 (12 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 37.50 (2 x sec.), 37.47 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.40 (2 x sec.), 34.39 (2 x sec.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.39 (2 x tert.), 26.90 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.63 (2 x prim.), 26.59 (2 x prim.), 25.1 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 22.84 (2 x prim.), 22.82 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.73 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.78 (2 x prim.).

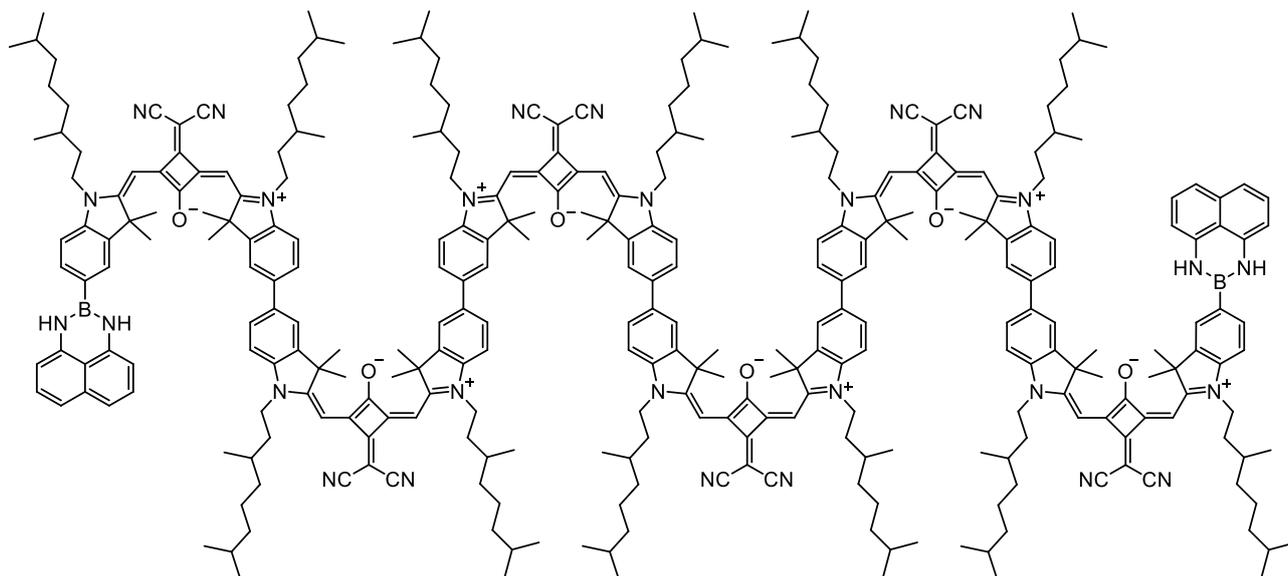
**ESI-MS** (pos., high res.):  $[\text{M}^{-2+}] + 2 \text{Na}^+$

calc.: 2192.9790

found ( $I_{\max}$ ): 2192.9789

$\Delta = 0.05$  ppm

### Synthesis of **SQB<sub>6</sub>-Bdan<sub>2</sub>**



CAS: [2649113-63-1]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>4</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (140 mg, 43.4  $\mu$ mol), 2 M HCl (521  $\mu$ L, 1.04 mmol), THF (5 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-BrBdan** (101 mg, 104  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (3.42 mg, 4.35  $\mu$ mol), XPhos (4.14 mg, 8.68  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (57.0 mg, 175  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (20 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  0.6 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 155 mg (33.2  $\mu$ mol, 76 %) of a green solid.

C<sub>314</sub>H<sub>388</sub>B<sub>2</sub>N<sub>28</sub>O<sub>6</sub> [4672.26]

<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.71 – 7.66 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.66 – 7.57 (-, 20H, 20 x -CH-), 7.19 – 7.12 (-, 16H, 16 x -CH-), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.55 – 6.50 (-, 12H, 12 x -CCHC-), 6.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.23 (s, 4H, 4 x -NH), 4.18 – 3.98 (-, 24H, 12 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.90 – 1.74 (-, 60H, 12 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 8 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.81 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 – 1.58 (-, 24H, 12 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 12 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.48 (-, 12H, 12 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.32 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.20 (-, 24H,

12 × -CH<sub>2</sub>-), 1.20 – 1.12 (-, 24H, 12 × -CH<sub>2</sub>-), 1.08 – 1.02 (-, 36H, 12 × -CHCH<sub>3</sub>),  
0.89 – 0.85 (-, 72H, 12 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 173.55 (2 × quart.), 173.55 (2 × quart.), 173.47 (2 × quart.), 172.0 (2 × quart.),  
171.72 (2 × quart.), 171.69 (2 × quart.), 171.67 (2 × quart.), 171.67 (2 × quart.),  
171.67 (2 × quart.), 168.1 (2 × quart.), 168.0 (2 × quart.), 168.0 (2 × quart.), 167.0  
(2 × quart.), 166.6 (2 × quart.), 166.53 (2 × quart.), 166.50 (2 × quart.), 166.48  
(2 × quart.), 166.48 (2 × quart.), 144.3 (2 × quart.), 143.83 (2 × quart.), 143.77  
(2 × quart.), 143.75 (2 × quart.), 143.75 (2 × quart.), 143.72 (2 × quart.), 142.7  
(2 × quart.), 141.90 (2 × quart.), 141.88 (2 × quart.), 141.87 (2 × quart.), 141.85  
(2 × quart.), 141.79 (2 × quart.), 141.5 (4 × quart.), 137.8 (2 × quart.), 137.7  
(2 × quart.), 137.7 (2 × quart.), 137.7 (2 × quart.), 137.6 (2 × quart.), 136.7  
(2 × quart.), 132.1 (2 × tert.), 128.0 (4 × tert.), 127.3 (2 × tert.), 127.3 (2 × tert.),  
127.3 (2 × tert.), 127.3 (2 × tert.), 125.5 (2 × tert.), 121.2 (2 × tert.), 121.2  
(2 × tert.), 121.2 (2 × tert.), 121.2 (2 × tert.), 121.2 (2 × tert.),  
120.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.1  
(2 × quart.), 119.1 (2 × quart.), 119.0 (2 × quart.), 118.1 (4 × tert.), 111.0  
(2 × tert.), 110.92 (2 × tert.), 110.92 (2 × tert.), 110.88 (2 × tert.), 110.88 (2 × tert.),  
110.3 (2 × tert.), 106.4 (4 × tert.), 90.0 (2 × tert.), 89.85 (2 × tert.), 89.85 (2 × tert.),  
89.85 (2 × tert.), 89.85 (2 × tert.), 89.80 (2 × tert.), 50.0 (2 × quart.), 49.9  
(2 × quart.), 49.9 (2 × quart.), 49.9 (2 × quart.), 49.9 (2 × quart.), 49.7 (2 × quart.),  
43.53 (2 × sec.), 43.49 (2 × sec.), 43.49 (2 × sec.), 43.49 (2 × sec.), 43.49  
(2 × sec.), 43.3 (2 × sec.), 40.9 (2 × quart.), 40.8 (2 × quart.), 40.8 (2 × quart.),  
39.5 (2 × sec.),  
39.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.),  
37.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.),  
34.45 (2 × sec.), 34.45 (2 × sec.), 34.40 (2 × sec.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.),  
31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 28.4 (2 × tert.), 28.4  
(2 × tert.), 28.4 (2 × tert.), 28.4 (2 × tert.), 28.4 (2 × tert.), 26.90  
(2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.86  
(2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82  
(2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.78 (2 × prim.), 25.0 (2 × sec.),  
25.0 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.),  
22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84  
(2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75  
(2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 19.84

(2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.).

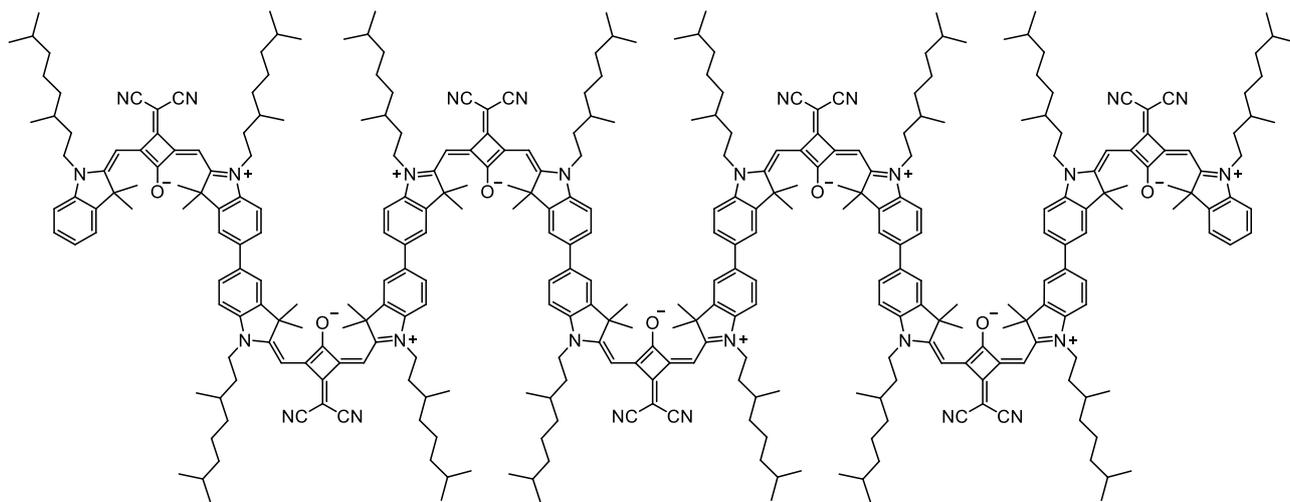
The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 4672.122

found: 4672.184

Synthesis of **SQB<sub>7</sub>**



CAS: [2649113-57-3]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>5</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (64.0 mg, 16.2 μmol), 2 M HCl (195 μL, 389 μmol), THF (3 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-Br** (31.0 mg, 38.6 μmol), XPhos-Pd-G2 (1.28 mg, 1.63 μmol), XPhos (1.55 mg, 3.25 μmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (21.0 mg, 64.5 μmol), THF/water 4:1 (5 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1 → 0.4 % MeOH), recycling HPLC (eluent: DCM + 0.2 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 38.0 mg (7.50 μmol, 46 %) of a green solid.

C<sub>343</sub>H<sub>436</sub>N<sub>28</sub>O<sub>7</sub> [5063.33]

<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.64 – 7.58 (-, 24H, 24 × -CH<sub>2</sub>-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 7.36 (m, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 7.21 (m, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 7.19 – 7.11 (-, 12H, 12 × -CH<sub>2</sub>-), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 × -CH<sub>2</sub>-), 6.53 – 6.52 (-, 4H, 4 × -CCH<sub>2</sub>C-), 6.52 (s, 2H, 2 × -CCH<sub>2</sub>C-), 6.52 – 6.50 (-, 4H, 4 × -CCH<sub>2</sub>C-), 6.50 (s, 2H,



(2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.8 (2 × prim.), 26.63 (2 × prim.), 26.60 (2 × prim.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (22 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.1 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.79 (2 × prim.).

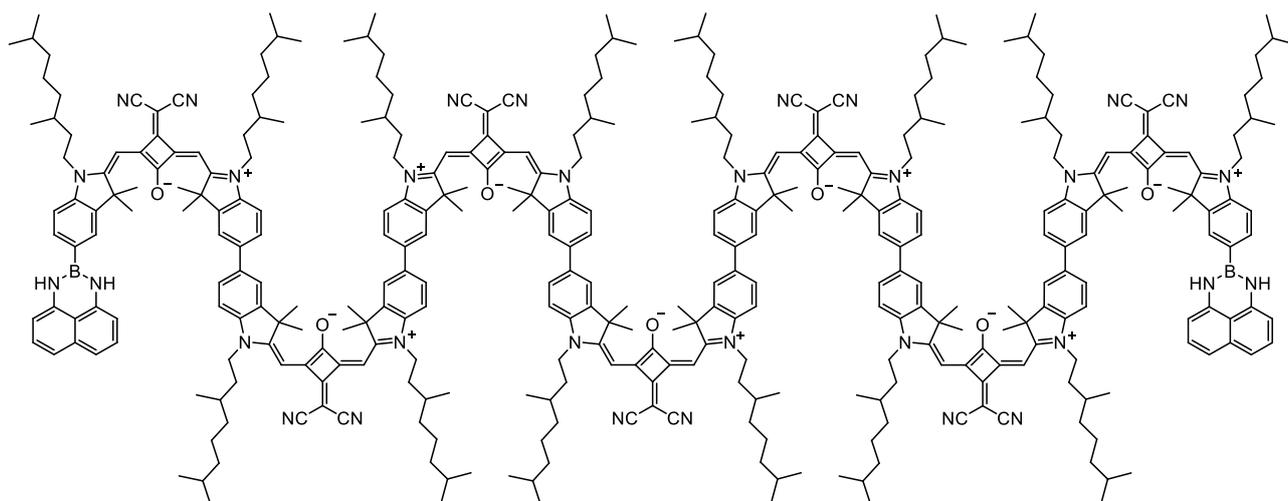
**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>5+</sup>]

calc.: 1012.49382

found ( $I_{\max}$ ): 1012.49330

$\Delta = 0.51$  ppm

Synthesis of **SQB<sub>7</sub>-Bdan<sub>2</sub>**



CAS: [2649113-60-8]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>5</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (130 mg, 32.9  $\mu$ mol), 2 M HCl (396  $\mu$ L, 791  $\mu$ mol), THF (3 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-BrBdan** (77.0 mg, 79.4  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (2.59 mg, 3.29  $\mu$ mol), XPhos (3.14 mg, 6.59  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43.0 mg, 132  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (10 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.5 % MeOH), recycling HPLC (eluent: DCM + 0.2 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 111 mg (20.6  $\mu$ mol, 63 %) of a green solid.

$C_{363}H_{450}B_2N_{32}O_7$  [5395.30]

$^1H$  NMR (600.1 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.70 – 7.66 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.64 – 7.56 (-, 24H, 24 x -CH-), 7.19 – 7.11 (-, 18H, 18 x -CH-), 7.03 (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.54 – 6.50 (-, 14H, 14 x -CCHC-), 6.49 (d,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.21 (s, 4H, 4 x -NH), 4.17 – 4.00 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.95 – 1.74 (-, 62H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 8 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.822 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.815 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.810 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 – 1.58 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 14 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.48 (-, 14H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 – 1.32 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.20 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.20 – 1.12 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.07 – 1.02 (-, 42H, 14 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 84H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}C$  NMR (150.9 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 295 K):

$\delta$  [ppm] = 173.55 (quart.), 173.55 (2 x quart.), 173.55 (2 x quart.), 173.47 (2 x quart.), 172.0 (2 x quart.), 171.72 (2 x quart.), 171.70 (2 x quart.), 171.70 (2 x quart.), 171.67 (2 x quart.), 171.67 (2 x quart.), 171.65 (2 x quart.), 168.06 (2 x quart.), 168.04 (quart.), 168.04 (2 x quart.), 168.04 (2 x quart.), 166.6 (2 x quart.), 166.53 (2 x quart.), 166.52 (2 x quart.), 166.51 (2 x quart.), 166.49 (2 x quart.), 166.49 (2 x quart.), 166.46 (2 x quart.), 144.3 (2 x quart.), 143.83 (2 x quart.), 143.76 (2 x quart.), 143.76 (2 x quart.), 143.76 (2 x quart.), 143.76 (2 x quart.), 142.7 (2 x quart.), 141.90 (2 x quart.), 141.87 (2 x quart.), 141.87 (2 x quart.), 141.87 (2 x quart.), 141.79 (2 x quart.), 141.5 (2 x quart.), 141.5 (2 x quart.), 141.5 (4 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 137.6 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 128.0 (4 x tert.), 127.3 (2 x tert.), 125.5 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 119.1 (2 x quart.), 118.1 (4 x tert.), 111.0 (2 x tert.), 110.9 (2 x tert.), 110.3 (2 x tert.), 106.4 (4 x tert.), 90.0 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 50.0 (2 x quart.), 49.92 (2 x quart.), 49.92 (2 x quart.), 49.92 (2 x quart.), 49.91 (2 x quart.), 49.91 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 43.3 (2 x sec.), 40.9 (2 x quart.), 40.8 (quart.), 40.8 (2 x quart.), 40.8 (2 x quart.), 39.5 (2 x sec.),

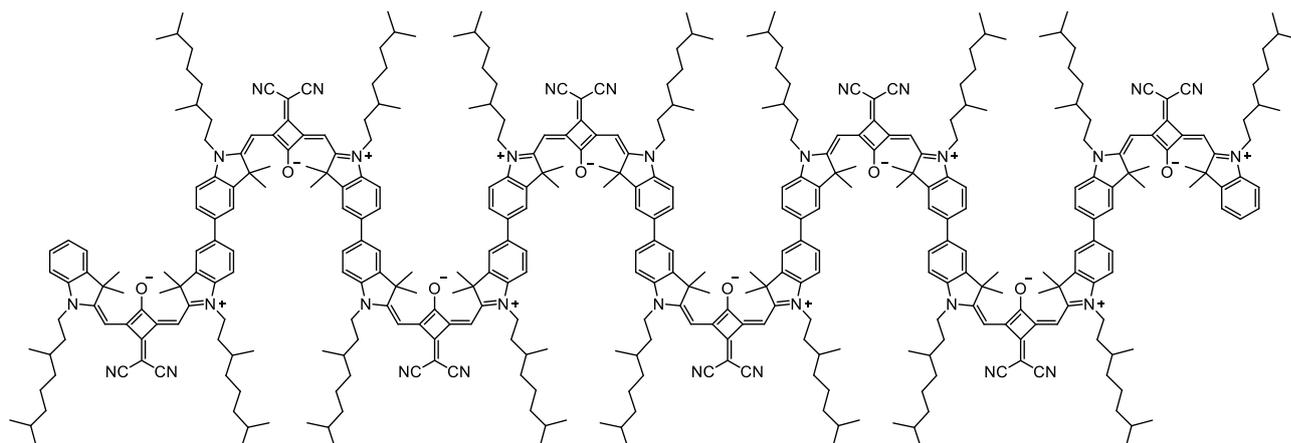
39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.),  
39.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.),  
37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 34.47 (2 x sec.), 34.47 (2 x sec.),  
34.47 (2 x sec.), 34.45 (2 x sec.), 34.45 (2 x sec.), 34.45 (2 x sec.), 34.41  
(2 x sec.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3  
(2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4  
(2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 28.4 (2 x tert.), 26.90  
(2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.85  
(2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81  
(2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 26.81  
(2 x prim.), 26.77 (2 x prim.), 25.0 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 25.0  
(2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 25.0 (2 x sec.), 22.8 (2 x prim.), 22.8  
(2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.8  
(2 x prim.), 22.7  
(2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.),  
19.83 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.81  
(2 x prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 5394.615

found: 5394.708

Synthesis of **SQB<sub>8</sub>**

CAS: [2649113-62-0]

Synthesis following **GP III**:**SQB<sub>6</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (50.0 mg, 10.7 μmol), 2 M HCl (129 μL, 257 μmol), THF (2 mL).Synthesis following **GP IV**:**SQB-Br** (21.0 mg, 26.1 μmol), XPhos-Pd-G2 (8.43 μg, 1.07 μmol), XPhos (1.02 mg, 2.14 μmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14.0 mg, 43.0 μmol), THF/water 4:1 (5 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5 → 0.7 % MeOH), recycling HPLC (eluent: DCM + 0.2 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.Yield: 26.0 mg (4.50 μmol, 42 %) of a green solid.C<sub>392</sub>H<sub>498</sub>N<sub>32</sub>O<sub>8</sub> [5786.37]**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.64 – 7.58 (-, 28H, 28 × -CH-), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2H, 2 × -CH-), 7.36 (-, 2H, 2 × -CH-), 7.22 (-, 2H, 2 × -CH-), 7.19 – 7.11 (-, 14H, 14 × -CH-), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 × -CH-), 6.538 – 6.524 (-, 4H, 4 × -CCHC-), 6.521 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 6.520 – 6.505 (-, 6H, 6 × -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 6.48 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 4.16 – 3.99 (-, 32H, 16 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.73 (-, 100H, 16 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 14 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.73 – 1.58 (-, 32H, 16 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 16 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.58 – 1.48 (-, 16H, 16 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.48 – 1.32 (-, 32H, 16 × -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.20 (-, 32H, 16 × -CH<sub>2</sub>-), 1.20 – 1.11 (-, 32H, 16 × -CH<sub>2</sub>-), 1.08 – 0.99 (-, 48H, 16 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.84 (-, 96H, 16 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):



(2 × prim.), 25.1 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.79 (2 × prim.).

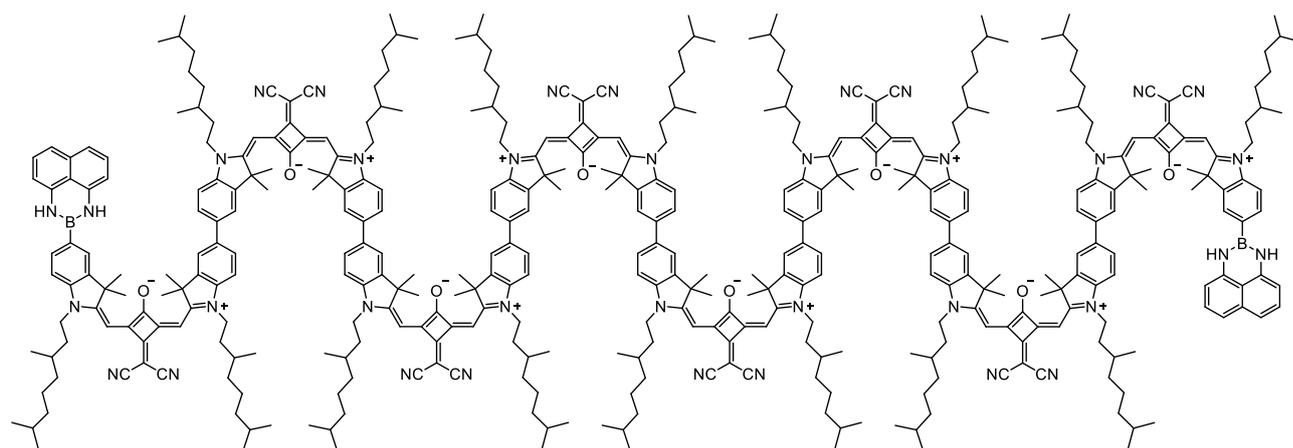
**ESI-MS** (pos., high res.): [ $M^{6+}$ ]

calc.: 963.65854

found ( $I_{\text{mono}}$ ): 963.65768

$\Delta = 0.90$  ppm

Synthesis of **SQB<sub>8</sub>-Bdan<sub>2</sub>**



CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>6</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (87.0 mg, 18.6  $\mu\text{mol}$ ), 2 M HCl (224  $\mu\text{L}$ , 447  $\mu\text{mol}$ ), THF (3 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-BrBdan** (43.0 mg, 44.3  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 (1.47  $\mu\text{g}$ , 1.87  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (1.78 mg, 3.73  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (24.0 mg, 73.7  $\mu\text{mol}$ ); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.7 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 75.0 mg (12.3  $\mu\text{mol}$ , 66 %) of a green solid.

$\text{C}_{412}\text{H}_{512}\text{B}_2\text{N}_{36}\text{O}_8$  [6118.35]

$^1\text{H NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K):



(2 × sec.), 34.47 (sec.), 34.47 (2 × sec.), 34.47 (2 × sec.), 34.47 (2 × sec.), 34.45 (sec.), 34.45 (2 × sec.), 34.45 (2 × sec.), 34.45 (2 × sec.), 34.41 (2 × sec.), 31.3 (2 × tert.), 28.4 (2 × tert.), 26.90 (2 × prim.), 26.86 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.78 (2 × prim.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.).

The boron-bound carbon was not found due to quadrupolar relaxation.

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 6118.10977

found: 6118.19880





(2 × prim.), 26.9 (2 × prim.), 26.9 (2 × prim.), 26.6 (2 × prim.), 26.6 (2 × prim.),  
 25.05 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.05  
 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.05 (2 × sec.), 25.02 (2 × sec.),  
 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84  
 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.84 (2 × prim.), 22.82  
 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75  
 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.75  
 (2 × prim.), 22.73 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.83  
 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.83  
 (2 × prim.), 19.83 (2 × prim.), 19.78 (2 × prim.).

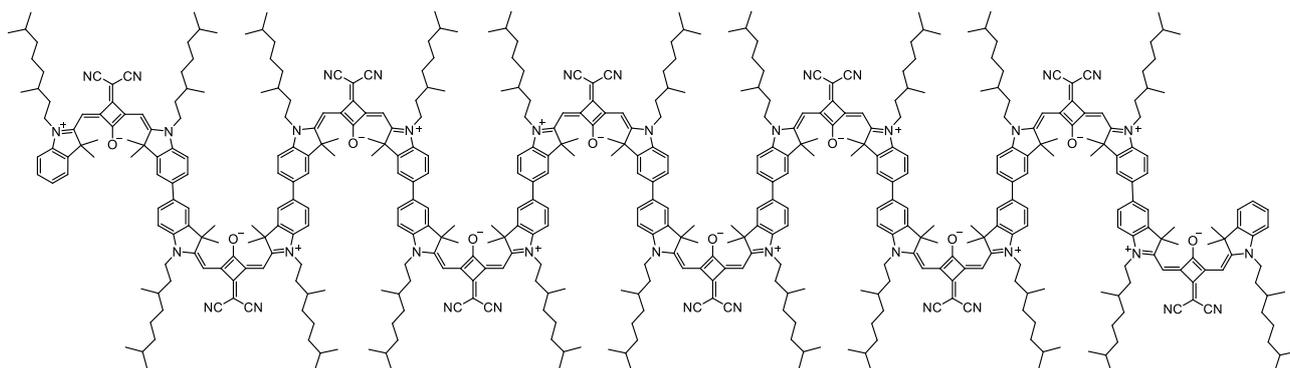
**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>6+</sup>]

calc.: 1084.74275

found ( $I_{\max}$ ): 1084.74072

$\Delta = 1.87$  ppm

Synthesis of **SQB<sub>10</sub>**



CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:

**SQB<sub>8</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (50.0 mg, 8.17  $\mu$ mol), 2 M HCl (100  $\mu$ L, 196  $\mu$ mol), THF (2 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-Br** (16.0 mg, 19.9  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (644  $\mu$ g, 819 nmol), XPhos (780  $\mu$ g, 1.64  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.7 mg, 32.8  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (7.5 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.4 % MeOH).

Yield: 28.5 mg (3.94  $\mu$ mol, 48 %) of a green solid.

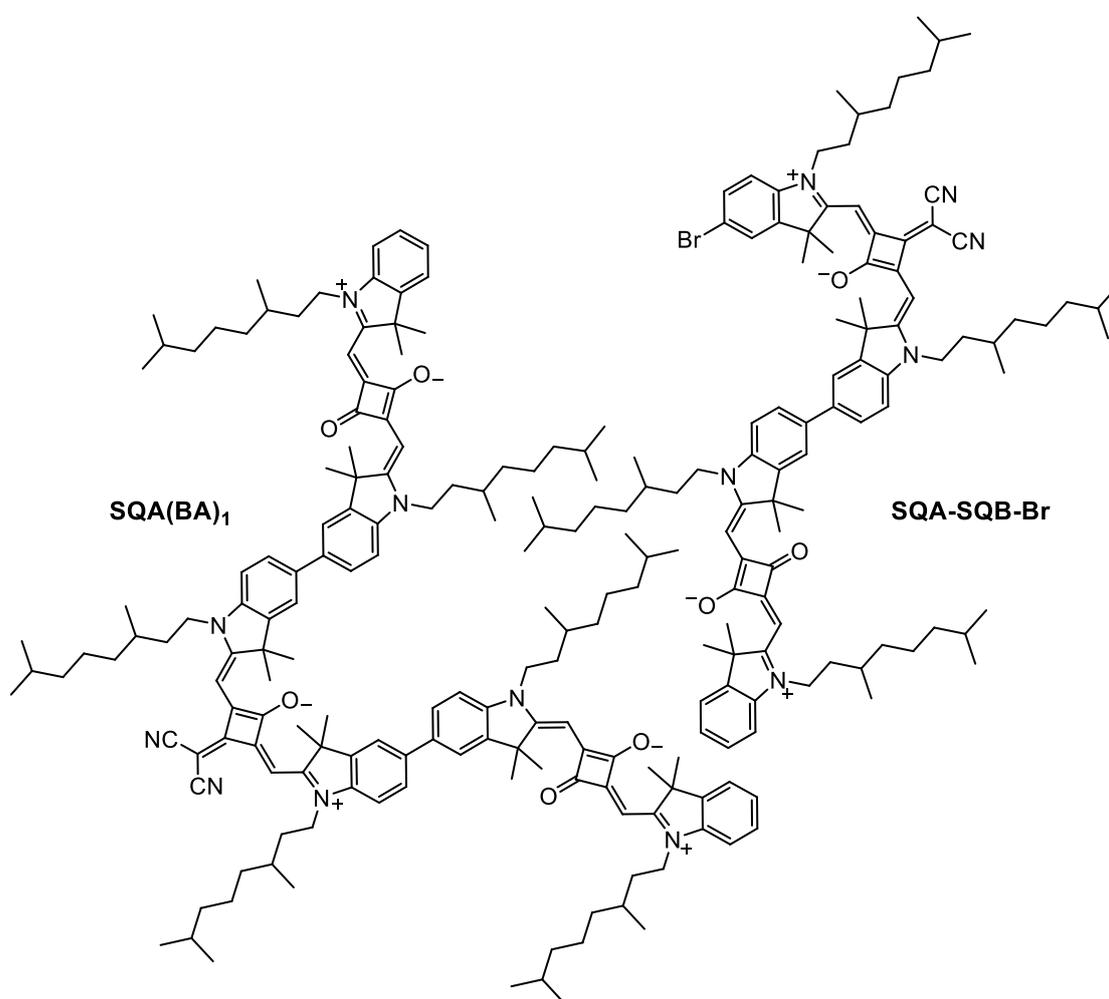
C<sub>490</sub>H<sub>622</sub>N<sub>40</sub>O<sub>10</sub> [7232.46]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.65 – 7.57 (-, 36H, 36 x -CH-), 7.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.21 (m, 2 x -CH-), 7.19 – 7.13 (-, 18H, 18 x -CH-), 7.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.54 – 6.50 (-, 16H, 16 x -CCHC-), 6.50 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.48 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.17 – 3.98 (-, 40H, 20 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.95 – 1.72 (-, 128H, 20 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 18 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.58 (-, 40H, 20 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 20 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.33 (-, 40H, 20 x -CH<sub>2</sub>-), 1.48 – 1.12 (-, 80H, 20 x -CH<sub>2</sub>-), 20 x -CH<sub>2</sub>-), 1.09 – 1.00 (-, 60H, 20 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.90 – 0.83 (-, 120H, 20 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 8.3.6 SQA-SQB Cooligomers

Synthesis of **SQA-SQB-Br** and **SQA(BA)<sub>1</sub>**



CAS: [-]

Under a nitrogen atmosphere **SQB-Br<sub>2</sub>** (61.0 mg, 69.0  $\mu\text{mol}$ ), **SQA-Bpin** (50.0 mg, 62.3  $\mu\text{mol}$ ), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.60 mg, 3.12  $\mu\text{mol}$ ) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20.0 mg, 189  $\mu\text{mol}$ ), were dissolved in a degassed 4:1 mixture of THF/water (10 mL). The reaction was heated at 80 °C for 1 d. The solution was

cooled to rt and brine (20 mL) and DCM (20 mL) were added. The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with DCM (2 × 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated and the solvent removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1 → 0.5 % MeOH), subsequent recycling GPC (DCM) and precipitation in *n*-hexane.

### SQA-SQB-Br

Yield: 60.0 mg (40.6 μmol, 65 %) of a purple solid.

C<sub>95</sub>H<sub>125</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [1478.95]

<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.63 – 7.57 (-, 4H, 4 × -CH-), 7.50 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, -CH-), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, -CH-), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, -CH-), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, -CH-), 7.19 – 7.15 (-, 2H, 2 × -CH-), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, -CH-), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, -CH-), 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, -CH-), 6.54 (s, 1H, -CCHC-), 6.44 (s, 1H, -CCHC-), 5.99 – 5.87 (-, 2H, 2 × -CCHC-), 4.17 – 3.91 (-, 8H, 4 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.97 – 1.72 (-, 16H, 4 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.77 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.75 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 – 1.57 (-, 8H, 4 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.57 – 1.49 (-, 4H, 4 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.32 (-, 8H, 4 × -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.22 (-, 8H, 4 × -CH<sub>2</sub>-), 1.22 – 1.13 (-, 8H, 4 × -CH<sub>2</sub>-), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 – 0.86 (-, 24H, 4 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 182.0 (quart.), 182.0 (quart.), 181.3 (quart.), 180.0 (quart.), 173.4 (quart.), 172.5 (quart.), 170.7 (quart.), 170.4 (quart.), 169.2 (quart.), 168.0 (quart.), 167.4 (quart.), 166.2 (quart.), 144.8 (quart.), 143.9 (quart.), 143.5 (quart.), 142.8 (quart.), 142.7 (quart.), 142.6 (quart.), 141.6 (quart.), 141.5 (quart.), 138.3 (quart.), 136.3 (quart.), 131.2 (tert.), 128.2 (tert.), 127.2 (tert.), 127.1 (tert.), 126.0 (tert.), 124.1 (tert.), 122.6 (tert.), 121.2 (tert.), 121.1 (tert.), 119.04 (quart.), 119.01 (quart.), 117.3 (quart.), 111.6 (tert.), 111.1 (tert.), 109.93 (tert.), 109.85 (tert.), 90.1 (tert.), 89.5 (tert.), 87.2 (tert.), 87.0 (tert.), 50.2 (quart.), 49.70 (quart.), 49.67 (quart.), 49.5 (quart.), 43.6 (sec.), 43.3 (sec.), 42.5 (sec.), 42.5 (sec.), 40.8 (quart.), 39.5 (sec.), 39.5 (sec.), 39.5 (sec.), 37.49 (sec.), 37.48 (sec.), 37.47 (sec.), 37.47 (sec.), 34.5 (sec.), 34.2 (sec.), 34.1 (sec.), 34.1 (sec.), 31.5 (tert.), 31.5 (tert.), 31.32 (tert.), 31.28 (tert.), 28.40 (tert.), 28.39 (tert.), 28.38 (tert.), 28.37 (tert.), 27.3

(2 × prim.), 27.1 (2 × prim.), 26.80 (prim.), 26.76 (prim.), 26.72 (prim.), 26.68 (prim.), 25.10 (sec.), 25.08 (sec.), 25.04 (sec.), 25.03 (sec.), 22.83 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 22.73 (2 × prim.), 19.82 (prim.), 19.81 (prim.), 19.78 (prim.), 19.76 (prim.).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>+</sup>]

calc.: 1476.89965

found (*I*<sub>max</sub>): 1476.90198

Δ = 1.57 ppm

**SQA(BA)<sub>1</sub>**

Yield: 5.20 mg (2.51 μmol, 8 %) of a purple solid.

C<sub>141</sub>H<sub>188</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub> [2075.06]

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

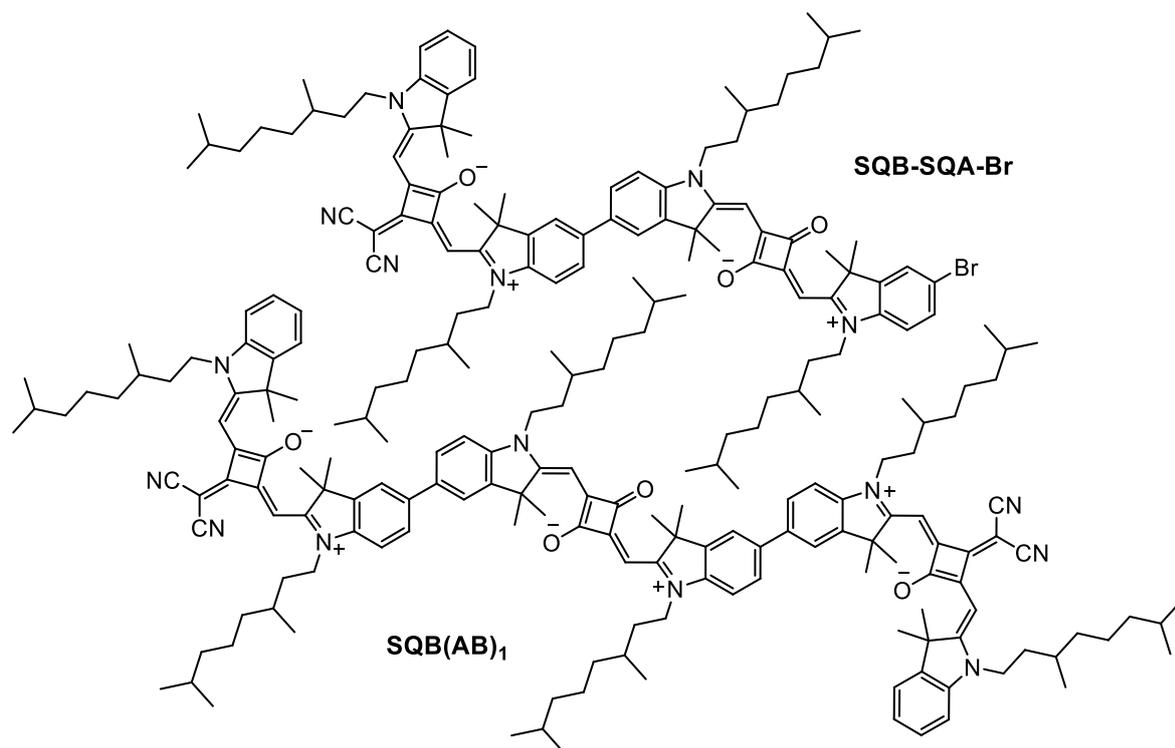
δ [ppm] = 7.63 – 7.56 (-, 8H, 8 × -CH-), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, 2 × -CH-), 7.33 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 2 × -CH-), 7.19 – 7.13 (-, 4H, 4 × -CH-), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 2H, 2 × -CH-), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 × -CH-), 6.51 (s, 2H, 2 × -CCHC-), 5.96 – 5.91 (-, 4H, 2 × -CCHC-), 4.18 – 3.94 (-, 12H, 6 × -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.73 (-, 6H, 6 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.834 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.828 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 × -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.71 – 1.59 (-, 12H, 6 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 6 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.48 (-, 6H, 6 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.33 (-, 12H, 6 × -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.22 (-, 12H, 6 × -CH<sub>2</sub>-), 1.22 – 1.13 (-, 12H, 6 × -CH<sub>2</sub>-), 1.10 – 1.04 (-, 18H, 6 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 36H, 6 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>·2+</sup>]

calc.: 1036.73459

found (*I*<sub>mono</sub>): 1036.73423

Δ = 0.34 ppm

Synthesis of **SQB-SQA-Br** and **SQB(AB)<sub>1</sub>**

CAS: [-]

Under a nitrogen atmosphere **SQA-Br<sub>2</sub>** (86.0 mg, 103  $\mu$ mol), **SQB-Bpin** (80.0 mg, 93.9  $\mu$ mol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5.42 mg, 4.69  $\mu$ mol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30.0 mg, 2.83  $\mu$ mol), were dissolved in a degassed 4:1 mixture of THF/water (10 mL). The reaction was heated at 80 °C for 1 d. The solution was cooled to rt and brine (20 mL) and DCM (20 mL) were added. The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with DCM (2  $\times$  20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtrated and the solvent removed *in vacuo*. The residue was purified by flash column chromatography (eluent: DCM + 0.1  $\rightarrow$  0.5 % MeOH), subsequent recycling GPC (DCM) and precipitation in *n*-hexane.

**SQB-SQA-Br**

Yield: 26.0 mg (17.6  $\mu$ mol, 19 %) of a purple solid.

C<sub>95</sub>H<sub>125</sub>BrN<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [1478.95]

<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.62 – 7.58 (-, 4H, 4  $\times$  -CH-), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 1H, -CH-), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H, -CH-), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 1H, -CH-), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H, -CH-), 7.23 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 1H, -CH-), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, -CH-), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, -CH-), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, -CH-), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz,

1H, -CH-), 6.50 – 6.48 (-, 2H, 2 x -CCHC-), 5.97 (s, 1H, -CCHC-), 5.90 (s, 1H, -CCHC-), 4.14 – 3.88 (-, 8H, 4 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.95 – 1.71 (-, 4H, 4 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.75 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.71 – 1.57 (-, 8H, 4 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.57 – 1.49 (-, 4H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.33 (-, 8H, 4 x -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.21 (-, 8H, 4 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.13 (-, 8H, 4 x -CH<sub>2</sub>-), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 3H, -CHCH<sub>3</sub>), 1.07 – 1.01 (-, 9H, 3 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 24H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 181.9 (quart.), 181.9 (quart.), 181.7 (quart.), 180.4 (quart.), 173.5 (quart.), 172.3 (quart.), 171.5 (quart.), 170.3 (quart.), 168.7 (quart.), 167.9 (quart.), 167.0 (quart.), 166.3 (quart.), 144.6 (quart.), 143.7 (quart.), 143.6 (quart.), 142.9 (quart.), 142.30 (quart.), 142.28 (quart.), 142.1 (quart.), 141.8 (quart.), 137.8 (quart.), 136.9 (quart.), 130.9 (tert.), 128.4 (tert.), 127.2 (tert.), 127.1 (tert.), 126.0 (tert.), 125.0 (tert.), 122.6 (tert.), 121.2 (tert.), 121.1 (tert.), 119.16 (quart.), 119.14 (quart.), 116.3 (quart.), 110.9 (tert.), 110.7 (tert.), 110.6 (tert.), 110.3 (tert.), 89.6 (tert.), 89.5 (tert.), 87.5 (tert.), 87.2 (tert.), 49.9 (quart.), 49.84 (quart.), 49.83 (quart.), 49.5 (quart.), 43.39 (sec.), 43.35 (sec.), 42.7 (sec.), 42.4 (sec.), 40.6 (quart.), 39.54 (sec.), 39.53 (sec.), 39.53 (sec.), 39.51 (sec.), 37.50 (sec.), 37.48 (sec.), 37.48 (sec.), 37.45 (sec.), 34.41 (sec.), 34.39 (sec.), 34.2 (sec.), 33.9 (sec.), 31.50 (tert.), 31.46 (tert.), 31.3 (tert.), 31.3 (tert.), 28.404 (tert.), 28.395 (tert.), 28.38 (tert.), 28.37 (tert.), 27.2 (prim.), 27.2 (prim.), 27.2 (prim.), 27.2 (prim.), 26.9 (prim.), 26.8 (prim.), 26.65 (prim.), 26.62 (prim.), 25.10 (sec.), 25.08 (sec.), 25.05 (sec.), 25.02 (sec.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 19.83 (prim.), 19.79 (prim.), 19.79 (prim.), 19.76 (prim.).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>+</sup>]

calc.: 1479.89965

found (*I*<sub>mono</sub>): 1479.89981

Δ = 0.11 ppm

**SQB(AB)<sub>1</sub>**

Yield: 17.1 mg (8.05 μmol, 9 %) of a purple solid.

C<sub>144</sub>H<sub>188</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub> [2123.10]

<sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 7.63 – 7.57 (-, 8H, 8 x -CH-), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.37 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.22 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz,

$^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.17 – 7.12 (-, 2H, 2 x -CH-), 7.12 – 7.07 (-, 4H, 4 x -CH-), 6.51 – 6.48 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 5.97 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.17 – 3.97 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.74 (-, 6H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.77 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.72 – 1.60 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.60 – 1.47 (-, 6H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 1.47 – 1.32 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.12 (-, 24H, 12 x -CH<sub>2</sub>-), 1.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 6H, 2 x -CHCH<sub>3</sub>-), 1.07 – 1.01 (-, 12H, 4 x -CHCH<sub>3</sub>-), 0.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 0.871 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-), 0.866 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>2+</sup>]

calc.: 1060.74020

found ( $I_{\text{mono}}$ ): 1060.74293

$\Delta = 2.57$  ppm

Synthesis of **SQA(BA)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [-]

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-Bpin<sub>2</sub>** (100 mg, 102  $\mu$ mol), **SQA-BrBdan** (198 mg, 215  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (4.02 mg, 5.11  $\mu$ mol), XPhos (4.88 mg, 10.2  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (133 mg, 408  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  0.7 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 133 mg (55.3  $\mu$ mol, 54 %) of a purple solid.

C<sub>161</sub>H<sub>202</sub>B<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>5</sub> [2407.03]<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.69 – 7.64 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.64 – 7.58 (-, 8H, 8 x -CH-), 7.18 – 7.13 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.52 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.25 (s, 4H, 4 x -NH), 5.99 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 5.97 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.18 – 3.94 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.74 (-, 30H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.58 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)), 1.58 – 1.50 (-, 6H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.33 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.21 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.13 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.11 – 1.03 (-, 18H, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.90 – 0.84 (-, 36H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

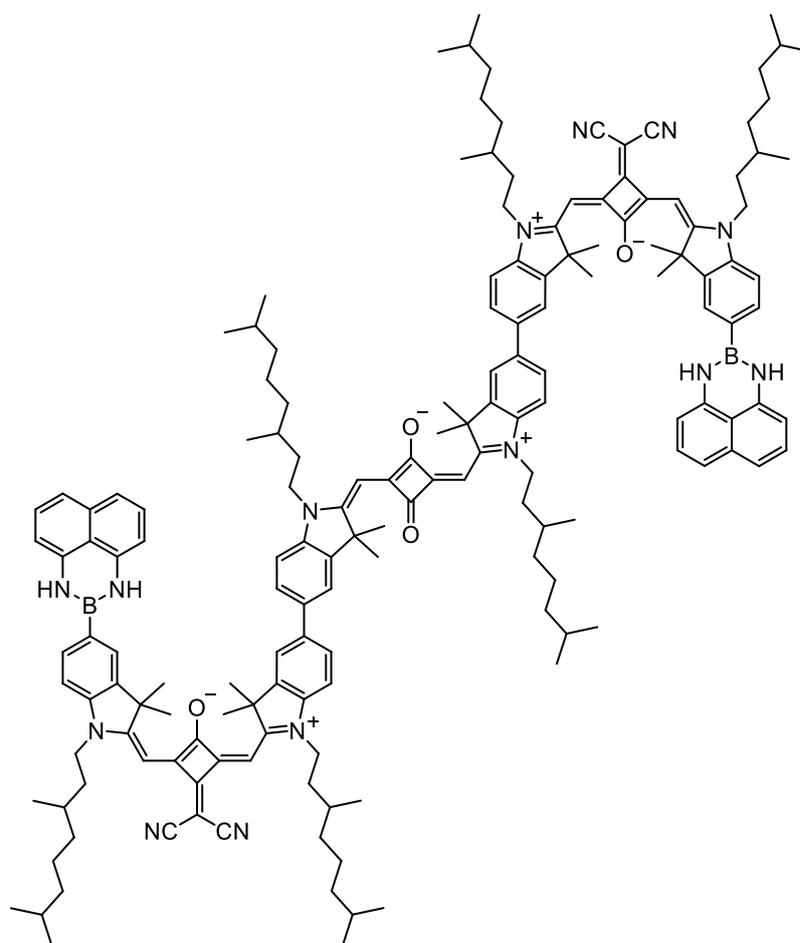
**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 182.1 (2 x quart.), 182.1 (2 x quart.), 181.2 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 173.6 (quart.), 171.7 (2 x quart.), 170.1 (2 x quart.), 169.5 (2 x quart.), 168.0 (quart.), 166.5 (2 x quart.), 144.9 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.6 (2 x quart.), 142.44 (2 x quart.), 142.35 (2 x quart.), 141.7 (2 x quart.), 141.6 (4 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 136.8 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 131.9 (2 x tert.), 128.1 (4 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 125.5 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.1 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 118.0 (4 x tert.), 110.8 (2 x tert.), 110.2 (2 x tert.), 109.5 (2 x tert.), 106.3 (4 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 87.5 (2 x tert.), 87.4 (2 x tert.), 49.9 (2 x quart.), 49.8 (2 x quart.), 49.4 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 42.4 (2 x sec.), 40.7 (quart.), 39.54 (2 x sec.), 39.53 (2 x sec.), 39.53 (2 x sec.), 37.50 (2 x sec.), 37.48 (2 x sec.), 37.48 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 34.1 (2 x sec.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.37 (2 x tert.), 27.32 (2 x prim.), 27.30 (2 x prim.), 27.24 (2 x prim.), 27.22 (2 x prim.), 26.9 (2 x prim.), 26.8 (2 x prim.), 25.10 (2 x sec.), 25.09 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.80 (2 x prim.), 19.78 (2 x prim.).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 2406.61581

found: 2406.65669

Synthesis of **SQB(AB)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>**

CAS: [-]

Synthesis following **GP IV**:

**SQA-Bpin<sub>2</sub>** (100 mg, 108  $\mu$ mol), **SQB-BrBdan** (220 mg, 226  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (4.23 mg, 5.38  $\mu$ mol), XPhos (5.14 mg, 10.8  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (140 mg, 430  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  0.7 % MeOH), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 230 mg (93.7  $\mu$ mol, 87 %) of a purple solid.

C<sub>164</sub>H<sub>202</sub>B<sub>2</sub>N<sub>14</sub>O<sub>4</sub> [2455.13]

<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.71 – 7.66 (-, 4H, 4 x -CH<sub>2</sub>-), 7.64 – 7.58 (-, 8H, 8 x -CH-), 7.19 – 7.09 (-, 10H, 10 x -CH-), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.54 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.51 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 4H, 4 x -CH-), 6.25 (s, 4H, 4 x -NH), 6.04 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 4.18 – 3.99 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.96 – 1.78 (-, 30H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 4 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.59 (-, 12H, 6 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.49 (-, 6H, 6 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 –

1.33 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.32 – 1.21 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.14 (-, 12H, 6 x -CH<sub>2</sub>-), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 6H, 2 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.07 – 1.03 (-, 12H, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 12H, 2 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 – 0.86 (-, 24H, 4 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

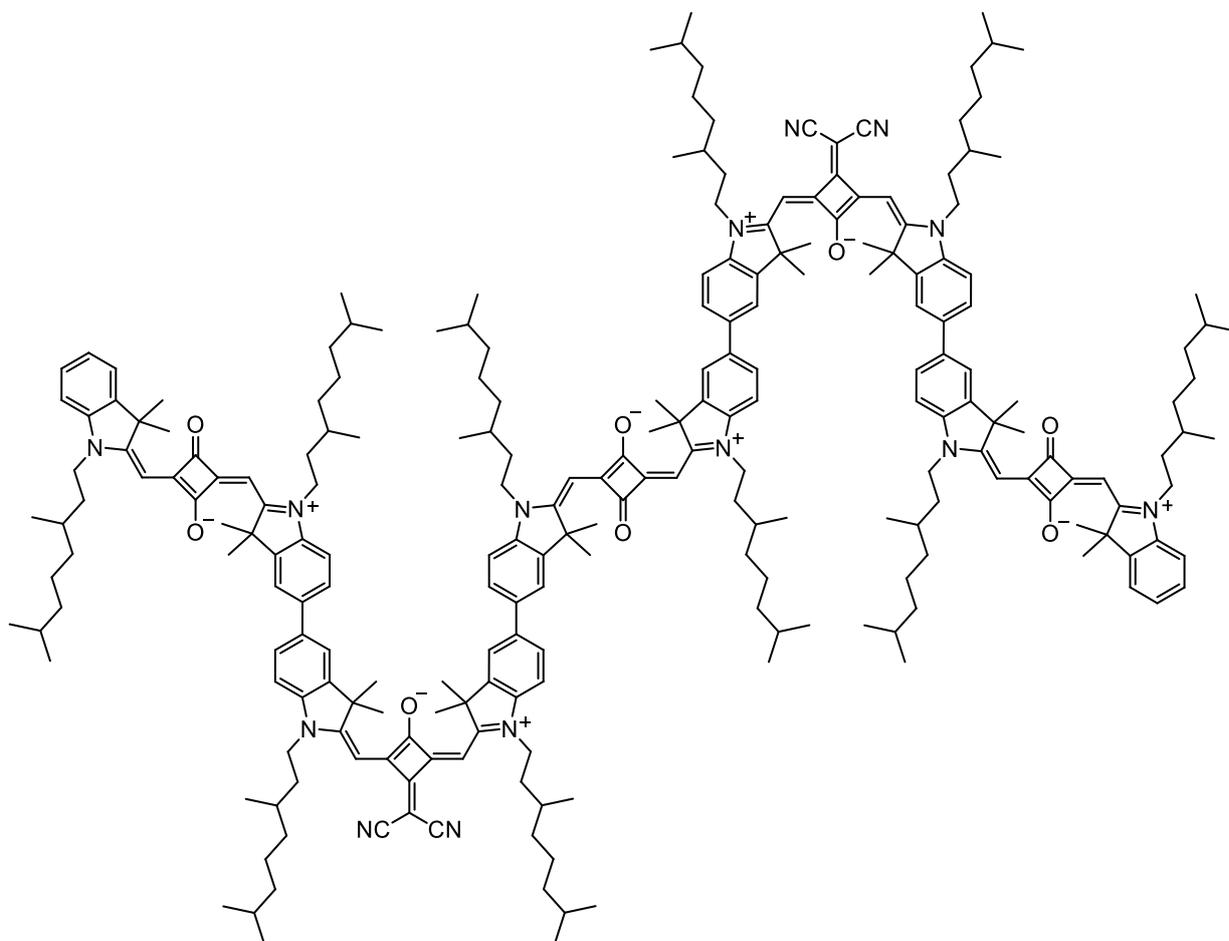
<sup>13</sup>C NMR (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

δ [ppm] = 182.1 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 173.5 (2 x quart.), 172.2 (2 x quart.), 171.6 (2 x quart.), 169.9 (2 x quart.), 168.1 (2 x quart.), 167.1 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 144.3 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.6 (2 x quart.), 142.6 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 141.6 (2 x quart.), 141.5 (4 x quart.), 138.0 (2 x quart.), 138.0 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 132.1 (2 x tert.), 128.1 (4 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 125.6 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.1 (2 x tert.), 120.1 (2 x quart.), 119.11 (2 x quart.), 119.08 (2 x quart.), 118.1 (4 x tert.), 111.0 (2 x tert.), 110.2 (2 x tert.), 110.2 (2 x tert.), 106.4 (4 x tert.), 90.0 (tert.), 90.0 (2 x tert.), 89.7 (tert.), 89.7 (2 x tert.), 50.1 (2 x quart.), 49.72 (2 x quart.), 49.66 (2 x quart.), 43.6 (2 x sec.), 43.3 (2 x sec.), 42.7 (2 x sec.), 40.8 (2 x quart.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 39.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 37.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.4 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 31.5 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 27.2 (2 x prim.), 27.2 (2 x prim.), 26.91 (2 x prim.), 26.87 (2 x prim.), 26.80 (2 x prim.), 26.76 (2 x prim.), 25.1 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.04 (2 x sec.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.8 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 22.7 (2 x prim.), 19.83 (2 x prim.), 19.811 (2 x prim.), 19.806 (2 x prim.).

**MALDI-MS pos** (high resolution): [M<sup>+</sup>]

calc.: 2454.62705

found: 2454.65012

Synthesis of **SQA(BA)<sub>2</sub>**

CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:**SQB(AB)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (50.0 mg, 20.4  $\mu$ mol), 2 M HCl (244  $\mu$ L, 489  $\mu$ mol), THF (20 mL).Synthesis following **GP IV**:

**SQA-Br** (32.0 mg, 42.3  $\mu$ mol), XPhos-Pd-G2 (1.60 mg, 2.03  $\mu$ mol), XPhos (1.94 mg, 4.07  $\mu$ mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (27.0 mg, 82.9  $\mu$ mol), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  1.5 % MeOH), preparative recycling GPC (DCM), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 36.0 mg (10.4  $\mu$ mol, 51 %) of a purple solid.C<sub>236</sub>H<sub>312</sub>N<sub>14</sub>O<sub>8</sub> [3473.10]<sup>1</sup>H NMR (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.63 – 7.57 (-, 16H, 16 x -CH-), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.33 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.18 – 7.14 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.02 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, 2 x -CH-), 6.53 – 6.50 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 5.97 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 5.95 – 5.93 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 4.16 – 3.97 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.89 – 1.79 (-, 58H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 8 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.71 – 1.60 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.49 (-, 10H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.34 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.34 – 1.21 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.15 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.11 – 1.04 (-, 30H, 10 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 60H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$  (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 181.2 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 180.0 (2 x quart.), 173.6 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 171.6 (2 x quart.), 170.4 (2 x quart.), 169.6 (2 x quart.), 169.2 (2 x quart.), 168.0 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 166.4 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 142.8 (2 x quart.), 142.7 (2 x quart.), 142.5 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 141.72 (2 x quart.), 141.66 (2 x quart.), 138.0 (2 x quart.), 137.9 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 136.4 (2 x quart.), 128.2 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 127.0 (2 x tert.), 124.1 (2 x tert.), 122.6 (2 x tert.), 121.22 (2 x tert.), 121.19 (2 x tert.), 121.11 (2 x tert.), 121.11 (2 x tert.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 110.8 (2 x tert.), 110.8 (2 x tert.), 110.1 (2 x tert.), 109.9 (2 x tert.), 109.8 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 87.3 (2 x tert.), 87.1 (2 x tert.), 87.0 (2 x tert.), 49.94 (2 x quart.), 49.92 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 49.5 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 42.5 (2 x sec.), 42.5 (2 x sec.), 40.7 (2 x quart.), 39.545 (2 x sec.), 39.545 (2 x sec.), 39.538 (2 x sec.), 39.538 (2 x sec.), 39.53 (2 x sec.), 37.50 (2 x sec.), 37.50 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.47 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 34.1 (2 x sec.), 34.1 (2 x sec.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.37 (2 x tert.), 27.31 (2 x prim.), 27.30 (2 x prim.), 27.27 (2 x prim.), 27.26 (2 x prim.), 27.07 (2 x prim.), 27.06 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.81 (2 x prim.), 25.11 (2 x sec.), 25.11 (2 x sec.), 25.08 (2 x sec.), 25.06 (2 x sec.), 25.06 (2 x sec.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.84 (2 x prim.), 22.82 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.73 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.), 19.76 (2 x prim.).

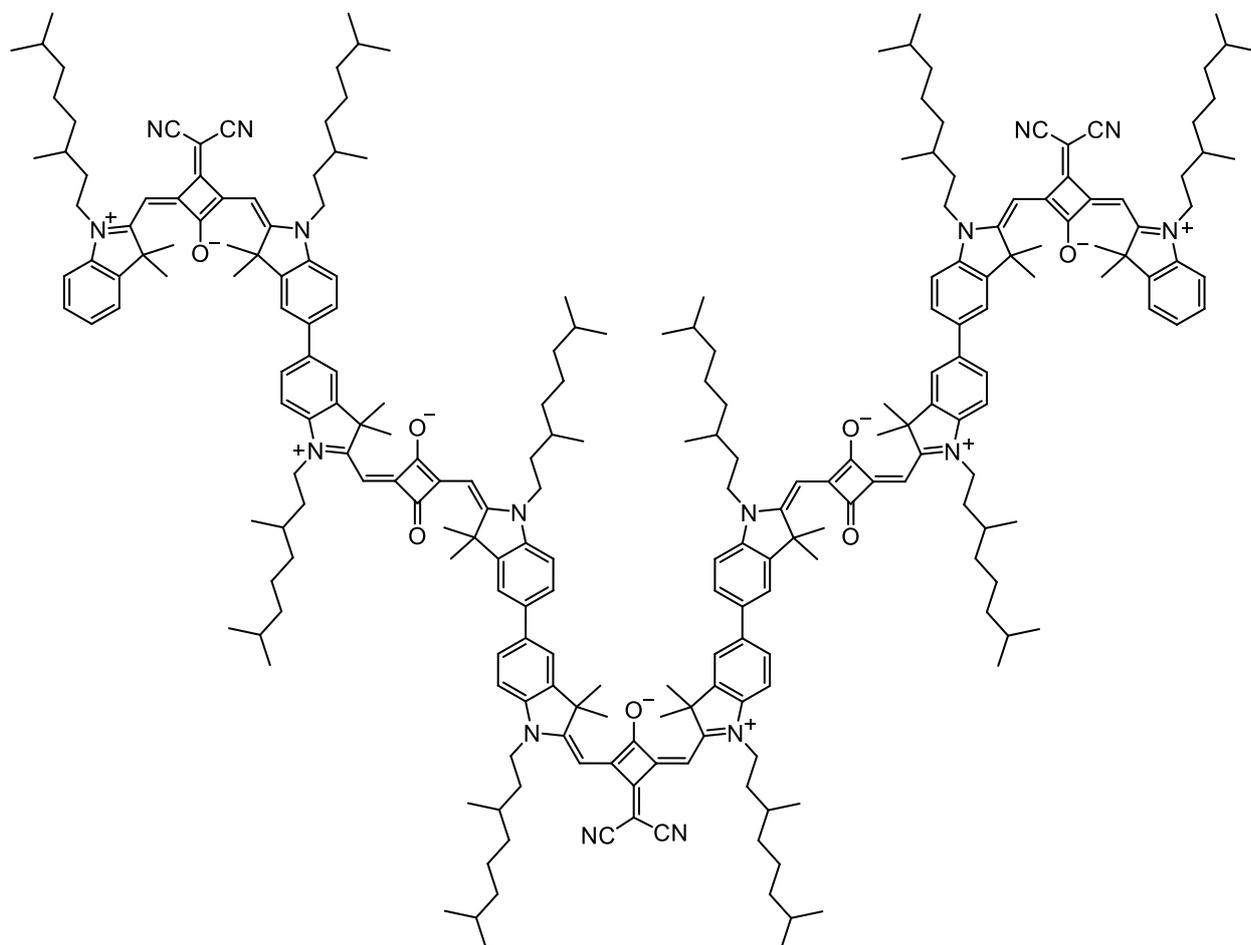
**ESI-MS** (pos., high res.): [ $M^{3+}$ ]

calc.: 1156.81404

found ( $I_{\text{mono}}$ ): 1156.81264

$\Delta = 1.21$  ppm

Synthesis of **SQB(AB)<sub>2</sub>**



CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:

**SQA(BA)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (50.0 mg, 20.8  $\mu\text{mol}$ ), 2 M HCl (249  $\mu\text{L}$ , 499  $\mu\text{mol}$ ), THF (20 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-Br** (35.0 mg, 43.5  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 (1.63 mg, 2.08  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (1.98 mg, 4.15  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (27.0 mg, 82.9  $\mu\text{mol}$ ), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  1.0 % MeOH), preparative recycling GPC (DCM), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 19.0 mg (5.40  $\mu\text{mol}$ , 26 %) of a purple solid.

$\text{C}_{239}\text{H}_{312}\text{N}_{16}\text{O}_7$  [3521.15]

**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.63 – 7.57 (-, 16H, 16 x -CH-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.22 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.17 – 7.12 (-, 4H, 4 x -CH-), 7.12 – 7.07 (-, 6H, 6 x -CH-), 6.52 (s, 2H, 2 x -CCHC-), 6.50 – 6.48 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 5.99 – 5.96 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 4.16 – 3.98 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.94 – 1.72 (-, 46H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 6 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.60 (-, 20H, 10 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.49 (-, 10H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 – 1.34 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.34 – 1.22 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.22 – 1.14 (-, 20H, 10 x -CH<sub>2</sub>-), 1.10 – 1.08 (-, 12H, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.07 – 1.04 (-, 12H, 4 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, 2 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.89 – 0.85 (-, 60H, 10 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 182.1 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 173.6 (quart.), 173.5 (2 x quart.), 172.3 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 171.5 (2 x quart.), 169.7 (2 x quart.), 169.6 (2 x quart.), 168.0 (quart.), 167.9 (2 x quart.), 166.9 (2 x quart.), 166.4 (2 x quart.), 166.3 (2 x quart.), 143.8 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 142.9 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.3 (2 x quart.), 141.75 (2 x quart.), 141.71 (2 x quart.), 137.9 (2 x quart.), 137.8 (2 x quart.), 136.69 (2 x quart.), 136.66 (2 x quart.), 128.4 (2 x tert.), 127.20 (2 x tert.), 127.15 (2 x tert.), 127.08 (2 x tert.), 127.06 (2 x tert.), 126.0 (2 x tert.), 122.6 (2 x tert.), 121.23 (2 x tert.), 121.21 (2 x tert.), 121.14 (2 x tert.), 121.10 (2 x tert.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 110.85 (2 x tert.), 110.76 (2 x tert.), 110.6 (2 x tert.), 110.1 (2 x tert.), 110.1 (2 x tert.), 89.8 (2 x tert.), 89.6 (2 x tert.), 89.5 (2 x tert.), 87.3 (2 x tert.), 87.3 (2 x tert.), 49.93 (2 x quart.), 49.89 (2 x quart.), 49.85 (2 x quart.), 49.67 (2 x quart.), 49.67 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 43.4 (2 x sec.), 43.3 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 40.7 (quart.), 40.6 (2 x quart.), 39.5 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.48 (2 x sec.), 34.46 (2 x sec.), 34.42 (2 x sec.), 34.39 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.40 (2 x tert.), 28.39 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 27.3 (2 x prim.), 27.3 (2 x prim.), 27.3 (2 x prim.), 27.3 (2 x prim.), 26.87 (2 x prim.), 26.85 (2 x prim.), 26.83 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.65 (2 x prim.), 26.62 (2 x prim.), 25.1 (2 x sec.), 25.1 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.02 (2 x sec.), 22.83 (2 x prim.), 22.83

(2 × prim.), 22.83 (2 × prim.), 22.83 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.74  
 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 22.73  
 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.), 19.81  
 (2 × prim.), 19.79 (2 × prim.).

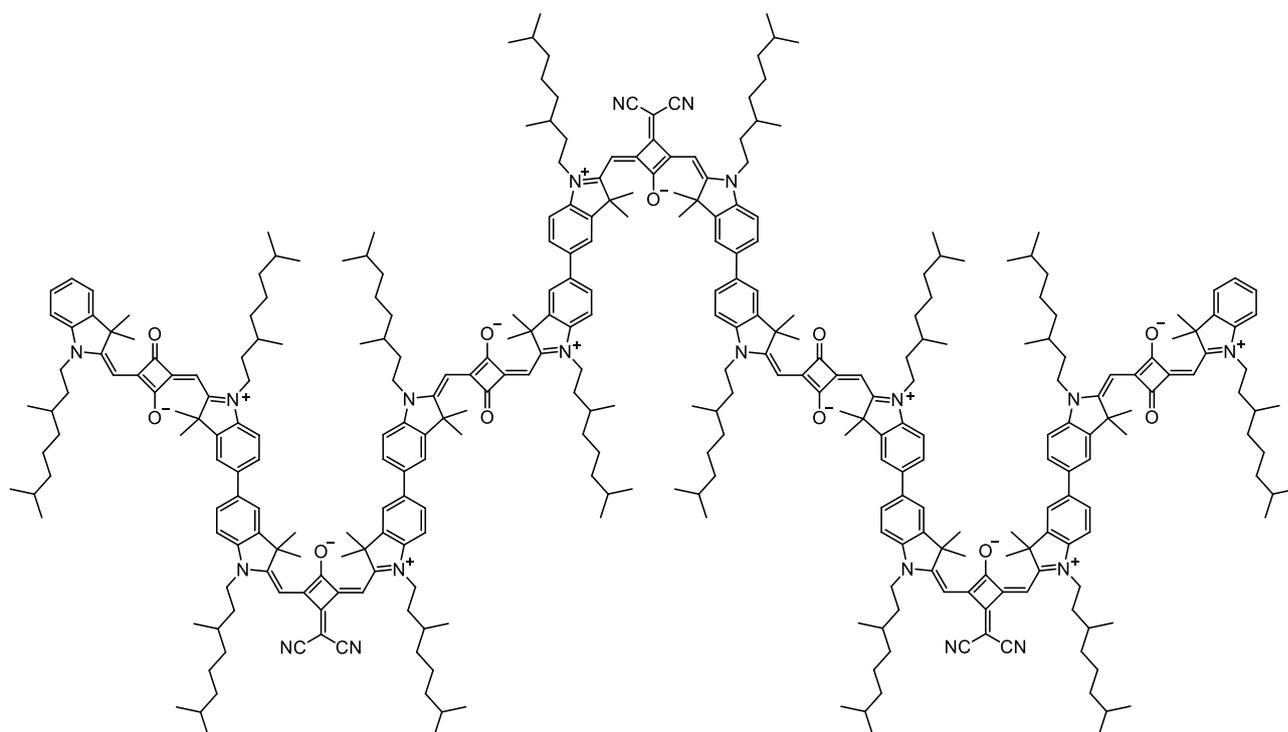
**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>·2+</sup>]

calc.: 1759.22695

found (*I*<sub>mono</sub>): 1759.22822

Δ = 0.72 ppm

Synthesis of **SQA(BA)<sub>3</sub>**



CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:

**SQA(BA)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (40.0 mg, 16.6 μmol), 2 M HCl (199 μL, 399 μmol), THF (5 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQA-SQB-Br** (52.0 mg, 35.2 μmol), XPhos-Pd-G2 (1.31 mg, 1.66 μmol), XPhos (1.58 mg, 3.32 μmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (22.0 mg, 67.5 μmol), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5 → 1.4 % MeOH), preparative recycling GPC (DCM), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 64.2 mg (13.2 μmol, 79 %) of a purple solid.

C<sub>331</sub>H<sub>436</sub>N<sub>20</sub>O<sub>11</sub> [4871.14]

**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.64 – 7.57 (-, 24H, 24 x -CH-), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.33 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.19 – 7.14 (-, 8H, 8 x -CH-), 7.12 – 7.07 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 2H, 2 x -CH-), 6.55 – 6.48 (-, 6H, 6 x -CCHC-), 6.09 – 5.88 (-, 8H, 8 x -CCHC-), 4.24 – 3.92 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.97 – 1.74 (-, 86H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 12 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.59 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 14 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.59 – 1.49 (-, 14H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.33 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.22 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.22 – 1.14 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.11 – 1.03 (-, 42H, 14 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.91 – 0.85 (-, 84H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 180.4 (2 x quart.), 173.6 (quart.), 173.6 (2 x quart.), 171.71 (2 x quart.), 171.67 (2 x quart.), 171.63 (2 x quart.), 170.5 (2 x quart.), 169.8 (2 x quart.), 169.8 (2 x quart.), 169.4 (2 x quart.), 168.0 (quart.), 168.0 (2 x quart.), 166.5 (2 x quart.), 166.44 (2 x quart.), 166.40 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.7 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 142.8 (2 x quart.), 142.7 (2 x quart.), 142.5 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 141.73 (2 x quart.), 141.73 (2 x quart.), 141.67 (2 x quart.), 137.93 (2 x quart.), 137.88 (2 x quart.), 137.85 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 136.5 (2 x quart.), 128.2 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.2 (2 x tert.), 127.10 (2 x tert.), 127.10 (2 x tert.), 127.05 (2 x tert.), 124.1 (2 x tert.), 122.6 (2 x tert.), 121.23 (2 x tert.), 121.23 (2 x tert.), 121.19 (2 x tert.), 121.1 (2 x tert.), 121.1 (2 x tert.), 121.1 (2 x tert.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 110.8 (2 x tert.), 110.8 (2 x tert.), 110.8 (2 x tert.), 110.2 (2 x tert.), 110.2 (2 x tert.), 110.0 (2 x tert.), 109.9 (2 x tert.), 89.77 (2 x tert.), 89.77 (2 x tert.), 89.77 (2 x tert.), 87.4 (2 x tert.), 87.2 (2 x tert.), 87.0 (2 x tert.), 49.94 (2 x quart.), 49.93 (2 x quart.), 49.92 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 49.7 (2 x quart.), 49.6 (2 x quart.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 43.5 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 42.6 (2 x sec.), 42.5 (2 x sec.), 42.5 (2 x sec.), 40.71 (quart.), 40.69 (2 x quart.), 39.54 (2 x sec.), 39.52 (2 x sec.), 37.49 (2 x sec.), 37.46 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.5 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 34.2 (2 x sec.), 34.1 (2 x sec.), 34.1 (2 x sec.),

31.5 (tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.5 (2 x tert.), 31.3 (tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 31.3 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.41 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.38 (2 x tert.), 28.37 (2 x tert.), 27.2 (2 x prim.), 27.0 (2 x prim.), 27.0 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.86 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 26.82 (2 x prim.), 25.10 (2 x sec.), 25.10 (2 x sec.), 25.10 (2 x sec.), 25.07 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 25.05 (2 x sec.), 22.84 (2 x prim.), 22.82 (2 x prim.), 22.75 (2 x prim.), 22.73 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.84 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.), 19.81 (2 x prim.), 19.77 (2 x prim.).

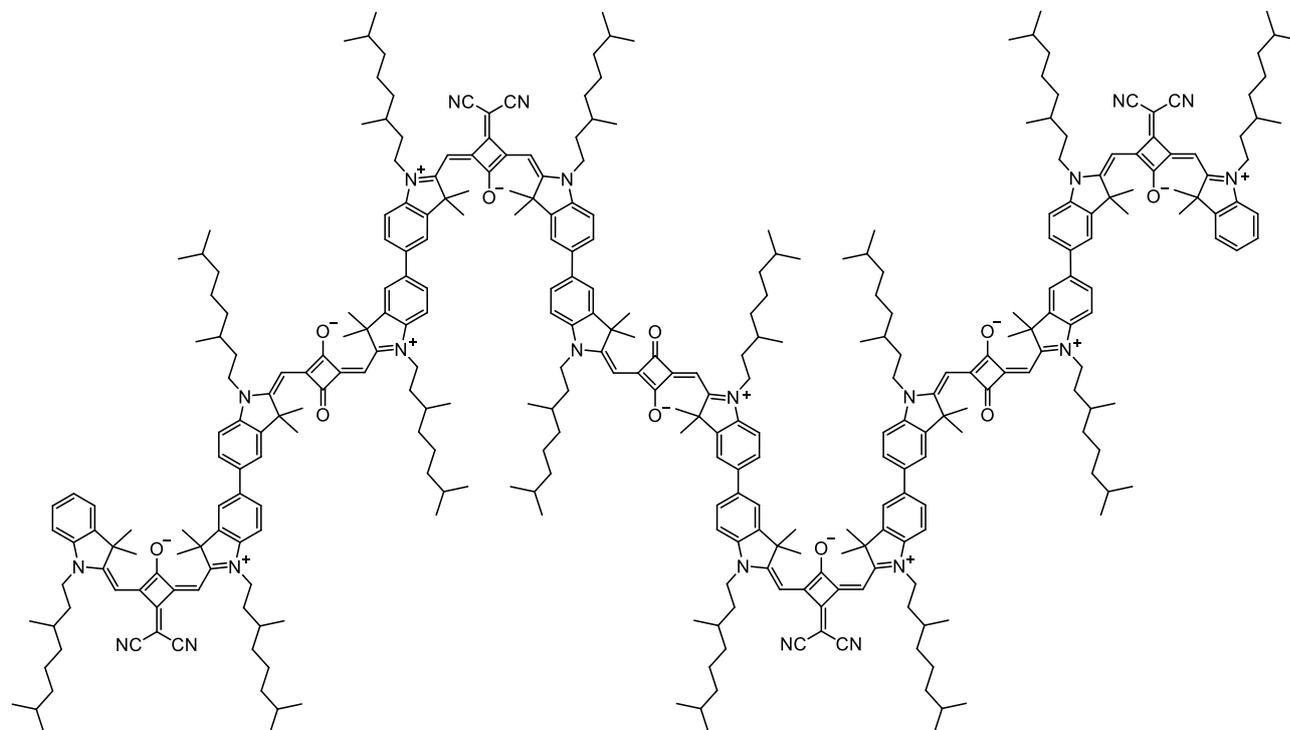
**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>4+</sup>]

calc.: 1217.86159

found ( $I_{\text{mono}}$ ): 1217.85993

$\Delta = 1.37$  ppm

Synthesis of **SQB(AB)<sub>3</sub>**



CAS: [-]

Synthesis following **GP III**:

**SQB(AB)<sub>1</sub>-Bdan<sub>2</sub>** (27.0 mg, 11.0  $\mu\text{mol}$ ), 2 M HCl (131  $\mu\text{L}$ , 263  $\mu\text{mol}$ ), THF (5 mL).

Synthesis following **GP IV**:

**SQB-SQA-Br** (34.0 mg, 23.0  $\mu\text{mol}$ ), XPhos-Pd-G2 (862  $\mu\text{g}$ , 1.10  $\mu\text{mol}$ ), XPhos (1.04 mg, 2.18  $\mu\text{mol}$ ), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14.0 mg, 43.0  $\mu\text{mol}$ ), THF/water 4:1 (25 mL); flash column chromatography (eluent: DCM + 0.5  $\rightarrow$  1.4 % MeOH), preparative recycling GPC (DCM), precipitation in *n*-hexane.

Yield: 23.3 mg (4.74  $\mu\text{mol}$ , 43 %) of a purple solid.

C<sub>334</sub>H<sub>436</sub>N<sub>22</sub>O<sub>10</sub> [4919.19]

**<sup>1</sup>H NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 7.63 – 7.57 (-, 24H, 24 x -CH-), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, 2 x -CH-), 7.36 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.22 (m, 2H, 2 x -CH-), 7.17 – 7.13 (-, 6H, 6 x -CH-), 7.12 – 7.07 (-, 8H, 8 x -CH-), 6.53 – 6.51 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 6.50 – 6.48 (-, 4H, 4 x -CCHC-), 6.03 – 5.94 (-, 6H, 6 x -CCHC-), 4.18 – 3.97 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>-), 1.97 – 1.74 (-, 74H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.76 (s, 12H, 2 x -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.72 – 1.61 (-, 28H, 14 x -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 14 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.61 – 1.49 (-, 14H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.47 – 1.34 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.33 – 1.21 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.21 – 1.14 (-, 28H, 14 x -CH<sub>2</sub>-), 1.11 – 1.08 (-, 18H, 6 x -CHCH<sub>3</sub>), 1.07 – 1.02 (-, 24H, 8 x -CHCH<sub>3</sub>), 0.90 – 0.85 (-, 84H, 14 x -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K):

$\delta$  [ppm] = 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 182.0 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 180.5 (2 x quart.), 173.6 (2 x quart.), 173.5 (2 x quart.), 172.3 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 171.7 (2 x quart.), 171.5 (2 x quart.), 169.7 (2 x quart.), 169.7 (2 x quart.), 169.7 (2 x quart.), 168.0 (2 x quart.), 167.9 (2 x quart.), 166.9 (2 x quart.), 166.4 (2 x quart.), 166.4 (2 x quart.), 166.3 (2 x quart.), 143.75 (2 x quart.), 143.75 (2 x quart.), 143.71 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 143.5 (2 x quart.), 142.9 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.4 (2 x quart.), 142.3 (2 x quart.), 141.8 (2 x quart.), 141.7 (2 x quart.), 141.7 (2 x quart.), 137.9 (2 x quart.), 137.9 (2 x quart.), 137.7 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 136.7 (2 x quart.), 128.4 (2 x tert.), 127.21 (2 x tert.), 127.21 (2 x tert.), 127.16 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 127.1 (2 x tert.), 125.0 (2 x tert.), 122.6 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.2 (2 x tert.), 121.13 (2 x tert.), 121.11 (2 x tert.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 119.2 (2 x quart.), 110.85 (2 x tert.), 110.85

(2 × tert.), 110.75 (2 × tert.), 110.6 (2 × tert.), 110.1 (2 × tert.), 110.1 (2 × tert.), 110.1 (2 × tert.), 89.8 (2 × tert.), 89.8 (2 × tert.), 89.6 (2 × tert.), 89.5 (2 × tert.), 87.4 (2 × tert.), 87.4 (2 × tert.), 87.4 (2 × tert.), 49.93 (2 × quart.), 49.93 (2 × quart.), 49.89 (2 × quart.), 49.85 (2 × quart.), 49.7 (2 × quart.), 49.7 (2 × quart.), 49.7 (2 × quart.), 43.5 (2 × sec.), 43.5 (2 × sec.), 43.40 (2 × sec.), 43.35 (2 × sec.), 42.6 (2 × sec.), 42.6 (2 × sec.), 42.6 (2 × sec.), 40.7 (2 × quart.), 40.6 (2 × quart.), 39.5 (2 × sec.), 37.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.5 (2 × sec.), 34.42 (2 × sec.), 34.39 (2 × sec.), 34.2 (2 × sec.), 34.2 (2 × sec.), 34.2 (2 × sec.), 31.5 (tert.), 31.5 (2 × tert.), 31.5 (2 × tert.), 31.5 (2 × tert.), 31.3 (tert.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 31.3 (2 × tert.), 28.412 (2 × tert.), 28.412 (2 × tert.), 28.406 (2 × tert.), 28.395 (2 × tert.), 28.385 (2 × tert.), 28.385 (2 × tert.), 28.385 (2 × tert.), 27.2 (2 × prim.), 27.2 (2 × prim.), 27.2 (2 × prim.), 27.2 (2 × prim.), 26.88 (2 × prim.), 26.85 (2 × prim.), 26.84 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.82 (2 × prim.), 26.7 (2 × prim.), 26.6 (2 × prim.), 25.11 (2 × sec.), 25.11 (2 × sec.), 25.11 (2 × sec.), 25.06 (2 × sec.), 25.06 (2 × sec.), 25.06 (2 × sec.), 25.0 (2 × sec.), 22.84 (2 × prim.), 22.82 (2 × prim.), 22.75 (2 × prim.), 22.74 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.84 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.), 19.81 (2 × prim.), 19.79 (2 × prim.).

**ESI-MS** (pos., high res.): [M<sup>••••4+</sup>]

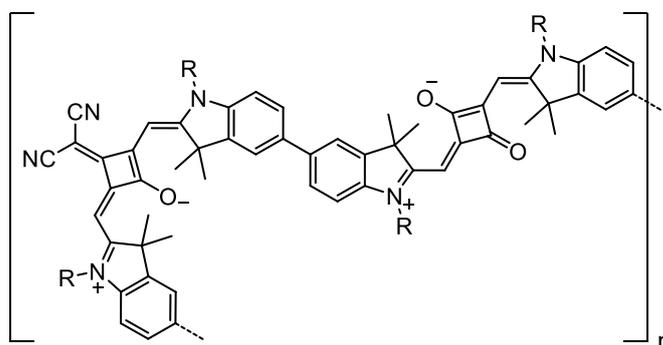
calc.: 1228.85657

found (*I*<sub>mono</sub>): 1228.85564

$\Delta = 0.76$  ppm

### 8.3.7 SQA-SQB Copolymer

Synthesis of **SQ(AB)<sub>n</sub>** n = 5, 11, 18, 19 and 27



CAS: [-]

Synthesis according to literature.<sup>11</sup>

Under nitrogen atmosphere **SQA-Bpin<sub>2</sub>** (170 mg, 183 μmol, 1.0 eq), **SQB-Br<sub>2</sub>** (162 mg, 183 μmol, 1.0 eq) and NaHCO<sub>3</sub> (615 mg, 7.32 mmol, 40 eq) were dissolved in a 4:1 mixture of THF/water (20 mL). The mixture was purged with a gentle stream of nitrogen for 15 min. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (4.23 mg, 3.66 μmol, 0.02 eq) was added and the reaction was continuously heated at 100 °C for 3 h under exclusion of light. The reaction was quenched with brine (20 mL) and CHCl<sub>3</sub> (20 mL) and the layers were separated. The organic layer was washed with brine (3 × 50 mL) and H<sub>2</sub>O (50 mL) and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was further purified and fractionated by preparative GPC.

Yield (crude): 270 mg (~193 μmol, >100 %) of ruby solid.

(C<sub>95</sub>H<sub>124</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> [1398.04]<sub>1</sub>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):

δ [ppm] = 7.60 – 7.49 (-, 8H, 8 × -CH-), 7.11 (-, 2H, 2 × -CH-), 7.06 (-, 2H, 2 × -CH-), 6.54 (-, 2H, 2 × -CCHC-), 6.05 (-, 2H, 2 × -CCHC-), 4.25 – 3.90 (-, 8H, 2 × -NCH<sub>2</sub>-), 2.05 – 1.11 (-, 40H, 4 × -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 4 × -CHCH<sub>3</sub>, 4 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 × -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.86 (-, 12H, 2 × C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.84 (-, 12H, 2 × C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (-, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 1.05 (-, 6H, 2 × -CHCH<sub>3</sub>), 0.87 (-, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.87 (-, 12H, 2 × -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Due to the polymeric nature the NMR signals are broadened in comparison to the monomers.

## 9 Literatur

- [1] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 1980, 961-994.
- [2] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 894-894.
- [3] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 530-535.
- [4] U. Mayerhöffer, M. Gsänger, M. Stolte, B. Fimmel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 218-232.
- [5] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 7069-7163.
- [6] U. Mayerhöffer, B. Fimmel, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 164-167.
- [7] M. V. Reddington, *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18, 2178-2190.
- [8] L. Serpe, S. Ellena, N. Barbero, F. Foglietta, F. Prandini, M. P. Gallo, R. Levi, C. Barolo, R. Canaparo, S. Visentin, *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 113, 187-197.
- [9] J. Park, N. Barbero, J. Yoon, E. Dell'Orto, S. Galliano, R. Borrelli, J. H. Yum, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, C. Barolo, G. Viscardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 24173-24177.
- [10] K. Strassel, A. Kaiser, S. Jenatsch, A. C. Véron, S. B. Anantharaman, E. Hack, M. Diethelm, F. Nüesch, R. Aderne, C. Legnani, S. Yakunin, M. Cremona, R. Hany, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 11063-11069.
- [11] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10320-10321.
- [12] C.-A. Shen, D. Bialas, M. Hecht, V. Stepanenko, K. Sugiyasu, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 11949-11958.
- [13] A. J. McKerrow, E. Buncel, P. M. Kazmaier, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 1605-1615.
- [14] A. Kaczmarek-Kedziera, D. Kędziera, *Theor. Chem. Acc.* **2016**, 135, 214.
- [15] S. Kuster, T. Geiger, *Dyes Pigment.* **2012**, 95, 657-670.
- [16] S. F. Völker, C. Lambert, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2541-2553.
- [17] S. F. Völker, T. Dellermann, H. Ceymann, M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, 52, 890-911.
- [18] M. H. Schreck, Synthesis and Photophysics of Linear and Star-Shaped Oligomers of Squaraine Dyes, Germany, Doctoral Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2018**.
- [19] C. L. Schreiber, C. Zhai, B. D. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 3213-3219.
- [20] C. L. Schreiber, C. Zhai, B. D. Smith, *Photochem. Photobiol.* **2021**, n/a, 1-8.
- [21] M. S. Barclay, S. K. Roy, J. S. Huff, O. A. Mass, D. B. Turner, C. K. Wilson, D. L. Kellis, E. A. Terpetschnig, J. Lee, P. H. Davis, B. Yurke, W. B. Knowlton, R. D. Pensack, *Commun. Chem.* **2021**, 4, 19.
- [22] J. He, Y. J. Jo, X. Sun, W. Qiao, J. Ok, T.-i. Kim, Z. a. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2008201.
- [23] K. Iliina, W. M. MacCuaig, M. Laramie, J. N. Jeouty, L. R. McNally, M. Henary, *Bioconjugate Chem.* **2020**, 31, 194-213.
- [24] K. Strassel, W.-H. Hu, S. Osbild, D. Padula, D. Rentsch, S. Yakunin, Y. Shynkarenko, M. Kovalenko, F. Nüesch, R. Hany, M. Bauer, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2021**, 22, 194-204.
- [25] J. H. Kim, A. Liess, M. Stolte, A.-M. Krause, V. Stepanenko, C. Zhong, D. Bialas, F. Spano, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100582.
- [26] A. K. Singh, A. N. Veetil, J. Nithyanandhan, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4, 3182-3193.
- [27] L. Li, H. Ma, J. Zhang, E. Zhao, J. Hao, H. Huang, H. Li, P. Li, X. Gu, B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 3856-3864.
- [28] A. Ajayaghosh, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 449-459.
- [29] E. Arunkumar, A. Ajayaghosh, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3156-3164.
- [30] D. S. Philips, S. Ghosh, K. V. Sudheesh, C. H. Suresh, A. Ajayaghosh, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 17973-17980.
- [31] J. J. McEwen, K. J. Wallace, *Chem. Commun.* **2009**, 6339-6351.
- [32] J. V. Ros-Lis, B. García, D. Jiménez, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, F. Gonzalvo, M. C. Valldecabres, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4064-4065.
- [33] C. Zhong, D. Bialas, C. J. Collison, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C.* **2019**, 123, 18734-18745.

- [34] C. Zheng, C. Zhong, C. J. Collison, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3203-3215.
- [35] C. Lambert, F. Koch, S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, A. Humeniuk, M. I. S. Röhr, R. Mitric, T. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7851-7861.
- [36] H. Ceymann, M. Balkenhohl, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 2646-2657.
- [37] S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, K. Renziehausen, V. Engel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17467-17482.
- [38] A. S. Davydov, *Soviet Physics Uspekhi* **1964**, *7*, 145-178.
- [39] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70.
- [40] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700236.
- [41] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [42] E. O. Potma, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4894-4903.
- [43] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [44] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721-722.
- [45] H. Ceymann, A. Rosspeintner, M. H. Schreck, C. Mützel, A. Stoy, E. Vauthey, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16404-16413.
- [46] M. I. S. Röhr, H. Marciniak, J. Hoche, M. H. Schreck, H. Ceymann, R. Mitric, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8082-8093.
- [47] F. C. Spano, H. Yamagata, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5133-5143.
- [48] J.-L. Brédas, E. H. Sargent, G. D. Scholes, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 35-44.
- [49] J. S. Huff, D. B. Turner, O. A. Mass, L. K. Patten, C. K. Wilson, S. K. Roy, M. S. Barclay, B. Yurke, W. B. Knowlton, P. H. Davis, R. D. Pensack, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 10240-10259.
- [50] G. Zhang, X.-K. Chen, J. Xiao, P. C. Y. Chow, M. Ren, G. Kupgan, X. Jiao, C. C. S. Chan, X. Du, R. Xia, Z. Chen, J. Yuan, Y. Zhang, S. Zhang, Y. Liu, Y. Zou, H. Yan, K. S. Wong, V. Coropceanu, N. Li, C. J. Brabec, J.-L. Bredas, H.-L. Yip, Y. Cao, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3943.
- [51] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429-439.
- [52] F. C. Spano, J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074904.
- [53] A. Liess, A. Arjona-Esteban, A. Kudzus, J. Albert, A.-M. Krause, A. Lv, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805058.
- [54] A. S. R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 171-176.
- [55] L. J. Patalag, L. P. Ho, P. G. Jones, D. B. Werz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15104-15113.
- [56] E. Collini, G. D. Scholes, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4223-4241.
- [57] E. Rousseau, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 8865-8870.
- [58] P. B. Walczak, A. Eisfeld, J. S. Briggs, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044505/044501-044505/044512.
- [59] L. Chen, C. Li, K. Müllen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938-1956.
- [60] M. Wehner, F. Würthner, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, 38-53.
- [61] T. E. Kaiser, H. Wang, V. Stepanenko, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541-5544.
- [62] W. Wagner, M. Wehner, V. Stepanenko, F. Würthner, *CCS Chem.* **2019**, *1*, 598-613.
- [63] X. Zhan, Z. a. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246-7247.
- [64] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679-686.
- [65] J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, A. P. Demchenko, *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, *6*, 012001.
- [66] K. C. Hannah, B. A. Armitage, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 845-853.
- [67] A. Liess, A. Lv, A. Arjona-Esteban, D. Bialas, A.-M. Krause, V. Stepanenko, M. Stolte, F. Würthner, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1719-1726.
- [68] F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 868-876.
- [69] J. L. McHale, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 587-597.

- [70] B. Bhavani, M. Mrinalini, J. Venkata Suman Krishna, P. Basak, L. Giribabu, S. Prasanthkumar, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2021**, 3, 176-183.
- [71] A. Florian, M. J. Mayoral, V. Stepanenko, G. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14957-14961.
- [72] E. R. Draper, B. Dietrich, D. J. Adams, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1864-1867.
- [73] J. Lee, A.-R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4128-4138.
- [74] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, K. P. Divya, *Chem. Commun.* **2008**, 969-971.
- [75] C.-A. Shen, F. Wuerthner, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9878-9881.
- [76] U. Mayerhöffer, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1215-1220.
- [77] S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 188-195.
- [78] A. Sarkar, R. Sasmal, A. Das, S. S. Agasti, S. J. George, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 3937-3940.
- [79] W. Wagner, M. Wehner, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12044-12054.
- [80] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 564-584.
- [81] C. A. Hunter, S. Tomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8975-8979.
- [82] N. Kamonsutthipajit, H. L. Anderson, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2729-2740.
- [83] J. Gershberg, F. Fennel, T. H. Rehm, S. Lochbrunner, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1729-1737.
- [84] M. H. Schreck, M. I. S. Röhr, T. Clark, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Lambert, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 2831-2839.
- [85] E. Kirchner, D. Bialas, F. Fennel, M. Grüne, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7428-7438.
- [86] D. Bialas, A. Zitzler-Kunkel, E. Kirchner, D. Schmidt, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12949.
- [87] C. Kaufmann, W. Kim, A. Nowak-Król, Y. Hong, D. Kim, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4253-4258.
- [88] V. Dehm, M. Büchner, J. Seibt, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2094-2100.
- [89] T. Geiger, H. Benmansour, B. Fan, R. Hany, F. Nüesch, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 651-658.
- [90] G. Koßmehl, P. Bocionek, *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 3427-3444.
- [91] F. E. Alemdaroglu, S. C. Alexander, D. Ji, D. K. Prusty, M. Börsch, A. Herrmann, *Macromolecules* **2009**, 42, 6529-6536.
- [92] Z. Zhang, D. Yuan, X. Liu, M.-J. Kim, A. Nashchadin, V. Sharapov, L. Yu, *Macromolecules* **2020**, 53, 2014-2020.
- [93] A. B. Nepomnyashchii, M. Bröring, J. Ahrens, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8633-8645.
- [94] S. Koyuncu, M. Kus, S. Demic, İ. Kaya, E. Ozdemir, S. Icli, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 1974-1989.
- [95] Y. Yang, G. Zhang, H. Luo, J. Yao, Z. Liu, D. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 3635-3643.
- [96] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, 29, 119-126.
- [97] J. Oriou, F. Ng, G. Hadziioannou, G. Garbay, M. Bousquet, L. Vignau, E. Cloutet, C. Brochon, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 7100-7108.
- [98] J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 410-418.
- [99] S. Yagi, Y. Nakasaku, T. Maeda, H. Nakazumi, Y. Sakurai, *Dyes Pigment.* **2011**, 90, 211-218.
- [100] T. Maeda, T. Tsukamoto, A. Seto, S. Yagi, H. Nakazumi, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 2590-2597.
- [101] N. Sakamoto, C. Ikeda, M. Yamamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4818-4820.
- [102] Y. Suna, J.-i. Nishida, Y. Fujisaki, Y. Yamashita, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3356-3359.
- [103] J. M. Giaimo, J. V. Lockard, L. E. Sinks, A. M. Scott, T. M. Wilson, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 2322-2330.
- [104] Z. Yuan, Y. Xiao, X. Qian, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2772-2774.

- [105] B. Fimmel, M. Son, Y. M. Sung, M. Grüne, B. Engels, D. Kim, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 615-630.
- [106] F. Su, G. Chen, P. A. Korevaar, F. Pan, H. Liu, Z. Guo, A. P. H. J. Schenning, H.-J. Zhang, J. Lin, Y.-B. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15273-15277.
- [107] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 135-137.
- [108] K. Susumu, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8550-8552.
- [109] T. V. Duncan, K. Susumu, L. E. Sinks, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9000-9001.
- [110] J. Kärnbratt, M. Gilbert, J. K. Sprafke, H. L. Anderson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 19630-19635.
- [111] E. J. Viere, W. Qi, I. N. Stanton, P. Zhang, M. J. Therien, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8095-8104.
- [112] C. Ikeda, Z. S. Yoon, M. Park, H. Inoue, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 534-535.
- [113] S. Kuster, T. Geiger, *Dyes Pigment.* **2015**, *113*, 110-116.
- [114] D. Scherer, R. Dörfler, A. Feldner, T. Vogtmann, M. Schwoerer, U. Lawrentz, W. Grahn, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 179-207.
- [115] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230-233.
- [116] X. Hu, J. O. Lindner, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3321-3325.
- [117] X. Hu, A. Schulz, J. O. Lindner, M. Grüne, D. Bialas, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8342-8352.
- [118] L. J. Patalag, J. Hoche, M. Holzapfel, A. Schmiedel, R. Mitric, C. Lambert, D. B. Werz, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7414-7425.
- [119] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436.
- [120] D. Baylor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 560-565.
- [121] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
- [122] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [123] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- [124] C. Meng, H. Niu, J. Ning, W. Wu, J. Yi, *Molecules* **2020**, *25*, 602.
- [125] T. Nakagiri, M. Murai, K. Takai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3346-3349.
- [126] A. Ortiz, T. Benkovics, G. L. Beutner, Z. Shi, M. Bultman, J. Nye, C. Sfougataki, D. R. Kronenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7185-7188.
- [127] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976.
- [128] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654-1666.
- [129] M. A. Umbreit, K. B. Sharpless, *Org. Synth.* **1981**, *60*, 29.
- [130] J. Yu, Y. Zhou, Z. Lin, R. Tong, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4734-4737.
- [131] J. L. Fiorio, L. M. Rossi, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 312-318.
- [132] T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10634-10640.
- [133] S. Asako, T. Sakae, M. Murai, K. Takai, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3966-3970.
- [134] G. K. Pathe, N. Ahmed, *Synthesis* **2015**, *47*, 3542-3552.
- [135] J. R. Lamb, A. K. Hubbell, S. N. MacMillan, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8029-8035.
- [136] B. N. Norris, T. Pan, T. Y. Meyer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5514-5517.
- [137] K. Pahnke, N. L. Haworth, J. Brandt, U. Paulmann, C. Richter, F. G. Schmidt, A. Lederer, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3244-3250.
- [138] K. Pahnke, J. Brandt, G. Gryn'ova, C. Y. Lin, O. Altintas, F. G. Schmidt, A. Lederer, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1514-1518.
- [139] K. K. Oehlenschlaeger, N. K. Guimard, J. Brandt, J. O. Mueller, C. Y. Lin, S. Hilf, A. Lederer, M. L. Coote, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4348-4355.
- [140] M. Nojima, R. Saito, Y. Ohta, T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 543-551.
- [141] S. Ciftci, A. J. C. Kuehne, *Macromolecules* **2015**, *48*, 8389-8393.
- [142] B. Albada, J. F. Keijzer, H. Zuilhof, F. van Delft, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7032-7058.
- [143] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121.
- [144] C. Le Droumaguet, C. Wang, Q. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1233-1239.

- [145] B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15020-15021.
- [146] M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, C. A. Johnson, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956-2957.
- [147] J. Wagner, L. Li, J. Simon, L. Krutzke, K. Landfester, V. Mailänder, K. Müllen, D. Y. W. Ng, Y. Wu, T. Weil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5712-5720.
- [148] L. Peng, F. Xu, K. Shinohara, A. Orita, J. Otera, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1610-1612.
- [149] T. Yuan, F. Chen, G.-p. Lu, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 13957-13962.
- [150] K. Shinohara, T. Nishida, R. Wada, L. Peng, Y. Minoda, A. Orita, J. Otera, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4427-4434.
- [151] K. M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3475-3478.
- [152] A. M. Eisterhold, T. Puangsamlee, S. Otterbach, S. Bräse, P. Weis, X. Wang, K. V. Kutonova, O. Š. Miljanić, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 781-785.
- [153] I. Nakamura, K. Shiga, M. Suzuki, M. Terada, *Synthesis* **2020**, *52*, 3461-3465.
- [154] Z. Kang, J. Shou, D. Xing, W. Hu, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9850-9862.
- [155] S. Yoshida, Y. Hatakeyama, K. Johmoto, H. Uekusa, T. Hosoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13590-13593.
- [156] K. M. Nicholas, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C21-C24.
- [157] T. Meguro, S. Yoshida, K. Igawa, K. Tomooka, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4126-4130.
- [158] X. Tan, T. Song, Z. Wang, H. Chen, L. Cui, C. Li, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1634-1637.
- [159] J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2500-2502.
- [160] G. J. P. Perry, J. M. Quibell, A. Panigrahi, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11527-11536.
- [161] M. Koyanagi, N. Eichenauer, H. Ihara, T. Yamamoto, M. Suginome, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 541-543.
- [162] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [163] J. P. G. Rygus, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18124-18137.
- [164] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [165] G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275-286.
- [166] G. A. Molander, L. Jean-Gérard, in *Boronic Acids, Vol. 2* (Ed.: D. G. Hall), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**, pp. 507-550.
- [167] E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716-6717.
- [168] S. Kamio, H. Yoshida, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 2310-2324.
- [169] G. Conole, A. Clough, A. Whiting, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 1056-1059.
- [170] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9385-9388.
- [171] F. Rauch, P. Endres, A. Friedrich, D. Sieh, M. Hähnel, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Finze, L. Ji, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12951-12963.
- [172] Q. I. Churches, J. F. Hooper, C. A. Hutton, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5428-5435.
- [173] D. W. Blevins, M.-L. Yao, L. Yong, G. W. Kabalka, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6534-6536.
- [174] G. A. Molander, J. Ham, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2031-2034.
- [175] G. A. Molander, M. Ribagorda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11148-11149.
- [176] G. A. Molander, R. Figueroa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 75-78.
- [177] G. A. Molander, D. E. Petrillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9634-9635.
- [178] G. A. Molander, J. Ham, B. Canturk, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 821-824.
- [179] G. A. Molander, N. M. Ellis, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7491-7493.
- [180] G. A. Molander, D. L. Sandrock, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2369-2372.
- [181] O. Skaff, K. A. Jolliffe, C. A. Hutton, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7353-7363.
- [182] G. A. Molander, B. Canturk, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 973-980.
- [183] M. Fujinaga, K. Suetake, K. Gyoji, T. Murafuji, K. Kurotobi, Y. Sugihara, *Synthesis* **2008**, *23*, 3745-3748.
- [184] B. J. Kim, D. S. Matteson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3056-3058.
- [185] G. A. Molander, L. N. Cavalcanti, B. Canturk, P.-S. Pan, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7364-7369.
- [186] T. Mancilla, R. Contreras, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 1-6.
- [187] A. M. Kelly, P.-J. Chen, J. Klubnick, D. J. Blair, M. D. Burke, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9408-9414.

- [188] A. J. Close, P. Kemmitt, M. K. Emmerson, J. Spencer, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9125-9131.
- [189] E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14084-14085.
- [190] J. A. Gonzalez, O. M. Ogba, G. F. Morehouse, N. Rosson, K. N. Houk, A. G. Leach, P. H. Y. Cheong, M. D. Burke, G. C. Lloyd-Jones, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1067.
- [191] E. M. Woerly, J. Roy, M. D. Burke, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 484.
- [192] D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961-6963.
- [193] H. Noguchi, K. Hojo, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758-759.
- [194] N. Iwamoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548-2549.
- [195] L. Xu, P. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5656-5659.
- [196] E. J. Wren, X. Wang, A. Farlow, S.-C. Lo, P. L. Burn, P. Meredith, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4338-4340.
- [197] A. R. Chianese, A. Mo, D. Datta, *Organometallics* **2009**, *28*, 465-472.
- [198] X. Guo, A. K. Nelson, C. Slebodnick, W. L. Santos, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2172-2176.
- [199] S. Krautwald, M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3868-3875.
- [200] H. Yoshida, Y. Takemoto, K. Takaki, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8299-8302.
- [201] I. Kageyuki, I. Osaka, K. Takaki, H. Yoshida, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 830-833.
- [202] N. Iwamoto, M. Sugimoto, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1899-1902.
- [203] W. J. Jang, W. L. Lee, J. H. Moon, J. Y. Lee, J. Yun, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1390-1393.
- [204] T. Tsuchimoto, H. Utsugi, T. Sugiura, S. Horio, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 77-82.
- [205] H. Yoshida, M. Seki, S. Kamio, H. Tanaka, Y. Izumi, J. Li, I. Osaka, M. Abe, H. Andoh, T. Yajima, T. Tani, T. Tsuchimoto, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 346-351.
- [206] Y. Mutoh, K. Yamamoto, S. Saito, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 352-357.
- [207] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- [208] G. R. McKeown, S. Ye, S. Cheng, D. S. Seferos, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17053-17056.
- [209] S. Ye, S. Cheng, A. A. Pollit, M. W. Forbes, D. S. Seferos, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11244-11251.
- [210] E. Elmalem, A. Kiriya, W. T. S. Huck, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9057-9061.
- [211] T. Yokozawa, Y. Ohta, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1950-1968.
- [212] S. Huber, S. Mecking, *Macromolecules* **2019**, *52*, 5917-5924.
- [213] D. Bückner, A. Sickinger, J. D. Ruiz Perez, M. Oestlinger, S. Mecking, M. Drescher, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1952-1956.
- [214] M. V. Bautista, A. J. Varni, J. Ayuso-Carrillo, C.-H. Tsai, K. J. T. Noonan, *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1357-1362.
- [215] M. V. Bautista, A. J. Varni, J. Ayuso-Carrillo, M. C. Carson, K. J. T. Noonan, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 1404-1414.
- [216] A. Kiriya, V. Senkovskyy, M. Sommer, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1503-1517.
- [217] M. C. Stefan, M. P. Bhatt, P. Sista, H. D. Magurudeniya, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1693-1701.
- [218] A. K. Leone, P. K. Goldberg, A. J. McNeil, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7846-7850.
- [219] K. Mikami, M. Nojima, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, R. Takita, T. Yokozawa, M. Uchiyama, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1708-1713.
- [220] C. N. Pace, B. A. Shirley, J. A. Thomson, (Ed.: T. E. Creighton), IRL Press, New York, **1989**, pp. 311-330.
- [221] D. Poland, H. A. Scheraga, *Theory of Helix-Coil Transitions in Biopolymers*, Academic Press, New York, **1970**.
- [222] J. S. Moore, C. R. Ray, in *Poly(arylene ethynylene)s: From Synthesis to Application* (Ed.: C. Weder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 91-149.
- [223] L. Pauling, R. B. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5349-5349.
- [224] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1951**, *37*, 205-211.
- [225] L. Pauling, R. B. Corey, *Nature* **1953**, *171*, 346-346.
- [226] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [227] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710.
- [228] P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4745-4747.
- [229] R. J. M. Nolte, A. J. M. Van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932-5933.

- [230] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
- [231] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.
- [232] S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850-8858.
- [233] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, *277*, 1793-1796.
- [234] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Rivière, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169-182.
- [235] Y. Hamuro, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7529-7541.
- [236] V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Nature* **2000**, *407*, 720-723.
- [237] M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606-611.
- [238] P. A. Korevaar, S. J. George, A. J. Markvoort, M. M. J. Smulders, P. A. J. Hilbers, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. De Greef, E. W. Meijer, *Nature* **2012**, *481*, 492-496.
- [239] J. Kang, D. Miyajima, T. Mori, Y. Inoue, Y. Itoh, T. Aida, *Science* **2015**, *347*, 646-651.
- [240] A. J. Wilson, M. Masuda, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2275-2279.
- [241] C. Kulkarni, P. A. Korevaar, K. K. Bejagam, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, S. J. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13867-13875.
- [242] A. P. H. J. Schenning, J. v. Herrikhuyzen, P. Jonkheijm, Z. Chen, F. Würthner, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252-10253.
- [243] G. D. Pantoş, P. Pengo, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 194-197.
- [244] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [245] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4012.
- [246] J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039-4070.
- [247] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
- [248] B. M. W. Langeveld-Voss, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6702-6704.
- [249] Y. Nagata, T. Yamada, T. Adachi, Y. Akai, T. Yamamoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104-10113.
- [250] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941-4942.
- [251] J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565-2569.
- [252] L. Allouche, A. Marquis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7520-7525.
- [253] F. Sanda, K. Terada, T. Masuda, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8149-8154.
- [254] E. Kolomiets, V. Berl, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5466-5479.
- [255] K.-C. Sham, C.-C. Yee, Y. Pan, K.-C. Lau, S.-M. Yiu, H.-L. Kwong, *RSC Advances* **2014**, *4*, 14513-14526.
- [256] Y. Yan, B. Qin, Y. Shu, X. Chen, Y. K. Yip, D. Zhang, H. Su, H. Zeng, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1201-1204.
- [257] K. Maeda, K. Morino, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3625-3631.
- [258] M. Waki, H. Abe, M. Inouye, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7839-7847.
- [259] R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3114-3121.
- [260] B. H. Zimm, J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 526-535.
- [261] H. Qian, J. A. Schellman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3987-3994.
- [262] D. C. Poland, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2071-2074.
- [263] G. Schulz, R. Schirmer, *Principles of Protein Structure*, Springer-Verlag New York, New York, **1979**.
- [264] E. A. Owens, N. Bruschi, J. G. Tawney, M. Henary, *Dyes Pigment.* **2015**, *113*, 27-37.

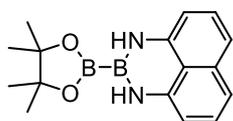
- [265] J. Schäfer, Synthesis and Photophysical Investigation of Donor-Acceptor-Substituted meta- and para-Benzene Derivatives, Doctoral Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [266] S. R. Gurung, C. Mitchell, J. Huang, M. Jonas, J. D. Strawser, E. Daia, A. Hardy, E. O'Brien, F. Hicks, C. D. Papageorgiou, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 65-74.
- [267] G. A. Molander, S. L. J. Trice, B. Tschaen, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5758-5764.
- [268] G. A. Molander, S. L. J. Trice, S. D. Dreher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701-17703.
- [269] J. Li, S. G. Ballmer, E. P. Gillis, S. Fujii, M. J. Schmidt, A. M. E. Palazzolo, J. W. Lehmann, G. F. Morehouse, M. D. Burke, *Science* **2015**, *347*, 1221-1226.
- [270] H. Yoshida, Y. Murashige, I. Osaka, *Org. Synth.* **2018**, *95*, 218-230.
- [271] R. Borrelli, S. Ellena, C. Barolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2390-2398.
- [272] R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.
- [273] E. J. Alvarez-Manzaneda, R. Chahboun, E. Cabrera Torres, E. Alvarez, R. Alvarez-Manzaneda, A. Haidour, J. M. Ramos López, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3755-3759.
- [274] N. Barbero, C. Magistris, J. Park, D. Saccone, P. Quagliotto, R. Buscaino, C. Medana, C. Barolo, G. Viscardi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3306-3309.
- [275] R. I. Zubatyuk, V. N. Baumer, A. L. Tatarets, L. D. Patsenker, O. V. Shishkin, *Acta Crystallogr. E* **2004**, *60*, o2252-o2254.
- [276] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, K. Radacki, T. Thiess, A. Turkin, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2179-2184.
- [277] A. B. Burg, C. L. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 953-957.
- [278] L. Haley, Donor-Akzeptor-Substituierte Squarain-Oligomere, Master Thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2021**.
- [279] D. J. Harkin, K. Broch, M. Schreck, H. Ceymann, A. Stoy, C. K. Yong, M. Nikolka, I. McCulloch, N. Stingelin, C. Lambert, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6378-6385.
- [280] R. Tanaka, H. Fujii, T. Kida, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **2021**, *54*, 1267-1272.
- [281] A. Hooper, A. Zambon, C. J. Springer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 963-969.
- [282] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154.
- [283] K. Heinze, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1346-1358.
- [284] E. Michail, M. H. Schreck, M. Holzapfel, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18340-18350.
- [285] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie, Vol. 5*, Springer Spektrum, Heidelberg, **2014**.
- [286] N. Dingenouts, A. Horvath, *Grundlagen & Versuchsbeschreibungen*, Karlsruher Institut für Technologie, **2015**.
- [287] W. W. Parson, in *Modern Optical Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, **2007**, p. 293.
- [288] T. Kirschbaum, R. Azumi, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 241-250.
- [289] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004.
- [290] P. Bäuerle, J. Becher, J. Lau, P. Mark, in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, W. G.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 105-233.
- [291] G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo, in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 345-402.
- [292] C. Reichardt, T. Welton, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, **2010**.
- [293] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Vol. Second Edition*, CDC Press, Boca Raton, **2007**.
- [294] M. Kim, K. Abdi, G. Lee, M. Rabbi, W. Lee, M. Yang, C. J. Schofield, V. Bennett, P. E. Marszalek, *Biophys. J.* **2010**, *98*, 3086-3092.
- [295] G. Chen, C. Si, P. Zhang, B. Wei, J. Zhang, Z. Hong, H. Sasabe, J. Kido, *Org. Electron.* **2017**, *51*, 62-69.
- [296] D. J. Hill, J. S. Moore, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5053-5057.
- [297] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430-3434.
- [298] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [299] P. Spent, A. Sieblist, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1667-1675.

- [300] F. Vögtle, E. Weber, *Host Guest Complex Chemistry Macrocycles: Synthesis, Structures, Applications*, Springer Science & Business Media, Luxemburg, **2012**.
- [301] W. Cai, G.-T. Wang, P. Du, R.-X. Wang, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13450-13459.
- [302] M. Inouye, M. Waki, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2022-2027.
- [303] I. Ando, *Polym. J.* **2012**, *44*, 734-747.
- [304] H. Takashi, I. Yoshio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 502-506.
- [305] A. A. H. Santiago, A. S. Buchelnikov, M. A. Rubinson, S. O. Yesylevskyy, J. A. Parkinson, M. P. Evstigneev, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 104202.
- [306] C. Wohlfarth, in *Viscosity of benzonitrile* (Ed.: M. D. Lechner), SpringerMaterials Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
- [307] T. Gopinath, K. R. Mote, G. Veglia, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2013**, *75*, 50-68.
- [308] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, *4*, 17.
- [309] <http://www.sasview.org/>.
- [310] P. L. A. Popelier, P. I. Maxwell, J. C. R. Thacker, I. Alkorta, *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *138*, 12.
- [311] A. M. Rosales, H. K. Murnen, S. R. Kline, R. N. Zuckermann, R. A. Segalman, *Soft Matter* **2012**, *8*, 3673-3680.
- [312] H. Goto, H. Katagiri, Y. Furusho, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7176-7178.
- [313] S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11315-11319.
- [314] G. W. Longman, G. D. Wignall, R. P. Sheldon, *Polymer* **1979**, *20*, 1063-1069.
- [315] X. Zhang, M. M. Cunningham, R. A. Walker, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3183-3195.
- [316] M. Zobel, R. B. Neder, S. A. J. Kimber, *Science* **2015**, *347*, 292-294.
- [317] M. J. Paterson, L. Blancafort, S. Wilsey, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11431-11439.
- [318] G. de Miguel, M. Marchena, M. Zitnan, S. S. Pandey, S. Hayase, A. Douhal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1796-1805.
- [319] E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 73-82.
- [320] A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 36-40.
- [321] A. Patra, L. J. Patalag, P. G. Jones, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 747-752.
- [322] A. Humeniuk, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 10143-10151.
- [323] H. Marciniak, N. Auerhammer, S. Ricker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C.* **2019**, *123*, 3426-3432.
- [324] H. Yamagata, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 622-632.
- [325] V. Novoderezhkin, R. Monshouwer, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10540-10548.
- [326] A. Turkin, P. Malý, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**.
- [327] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82-104.
- [328] J. J. Snellenburg, S. Liptenok, R. Seger, K. M. Mullen, I. H. M. van Stokkum, *J. Stat. Softw.* **2012**, *49*, 22.
- [329] M. H. Schreck, L. Breitschwerdt, H. Marciniak, M. Holzapfel, D. Schmidt, F. Würthner, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**.
- [330] D. Bulfield, S. M. Huber, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 13188-13203.
- [331] D. Mössinger, S.-S. Jester, E. Sigmund, U. Müller, S. Höger, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7974-7978.
- [332] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816-1821.
- [333] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979-6997.
- [334] P. Malý, J. Lüttig, A. Turkin, J. Dostál, C. Lambert, T. Brixner, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 456-466.
- [335] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3417-3428.
- [336] G. D. Scholes, *Faraday Discuss.* **2020**, *221*, 265-280.
- [337] W. Barford, C. D. P. Duffy, *Phys. Rev. B.* **2006**, *74*, 075207.

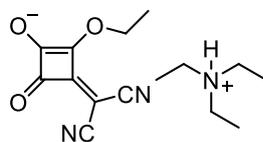
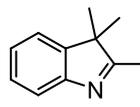
- [338] R. Dutta, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 164907.
- [339] K. Hader, V. May, C. Lambert, V. Engel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13368-13374.
- [340] J. Herpich, Squarain-Copolymere mit alternierenden aromatischen Linkern, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2021**.
- [341] G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1247-1251.
- [342] Y. Lei, Z. Chen, X. An, M. Huang, W. Shen, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4154-4161.
- [343] M. D. Mohammadi, M. Hamzehloo, *Fluid Phase Equilib.* **2019**, *483*, 14-30.
- [344] T.-S. Ahn, R. O. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz, C. J. Bardeen, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 086105.
- [345] 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.
- [346] P. S. Nikam, B. S. Jagdale, A. B. Sawant, M. Hasan, *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 214-218.
- [347] P. Lindner, R. Schweins, *Neutron News* **2010**, *21*, 15-18.
- [348] J. S. Pedersen, P. Schurtenberger, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7602-7612.
- [349] W.-R. Chen, P. D. Butler, L. J. Magid, *Langmuir* **2006**, *22*, 6539-6548.
- [350] C. J. Bennett, S. T. Caldwell, D. B. McPhail, P. C. Morrice, G. G. Duthie, R. C. Hartley, *Biorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2079-2098.
- [351] H. Illy, L. Funderburk, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4283-4285.
- [352] J. Dong, A. K. Tummanapelli, X. Li, S. Ying, H. Hirao, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7889-7897.
- [353] MOPAC2016, 19.313W, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
- [354] Gaussian 09 Rev. D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [355] A. Turkin, M. Holzapfel, M. Agarwal, D. Fischermeier, R. Mitric, R. Schweins, F. Gröhn, C. Lambert, *Chem. Eur. J.* **2021**, *4*, 8380-8389.

## 10 Formeltafel

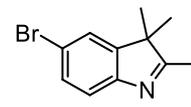
## 10.1 Vorstufen



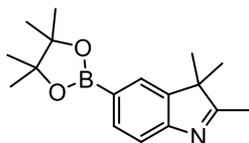
pinB-Bdan

QS(CN)<sub>2</sub>

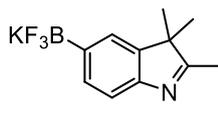
1



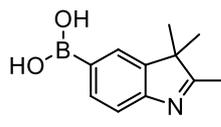
2



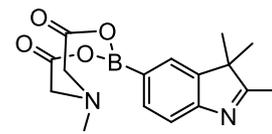
3



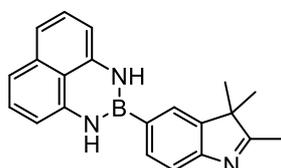
4



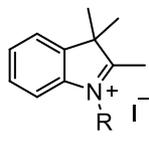
5



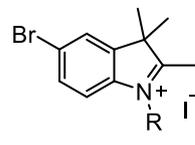
6



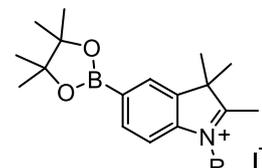
7



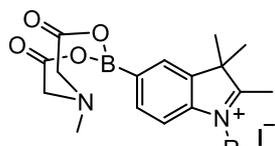
8



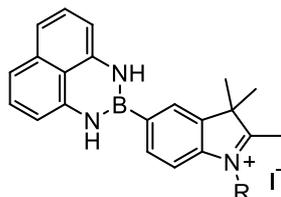
9



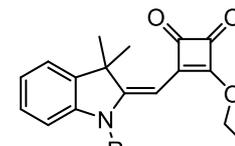
10



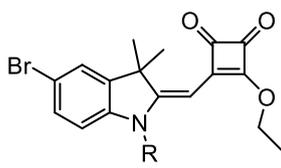
11



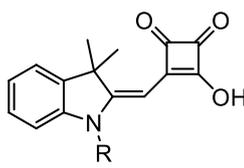
12



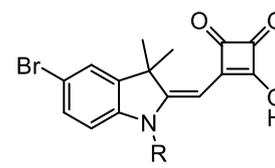
SemiSQ-Ester



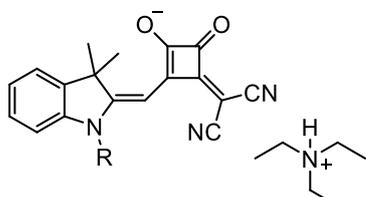
Br-SemiSQ-Ester



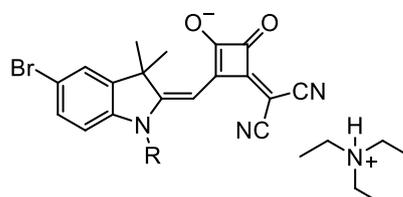
SemiSQ-Säure



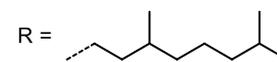
Br-SemiSQ-Säure



SemiSQ-Salz

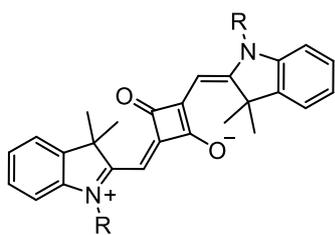
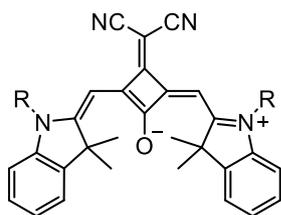
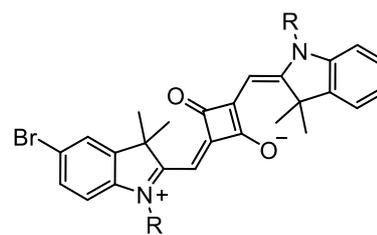
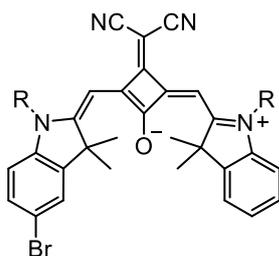
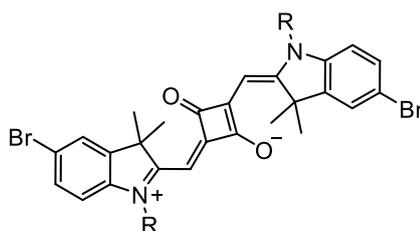
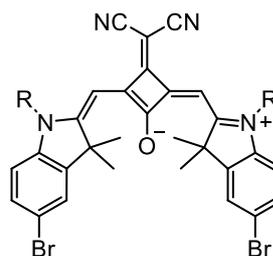
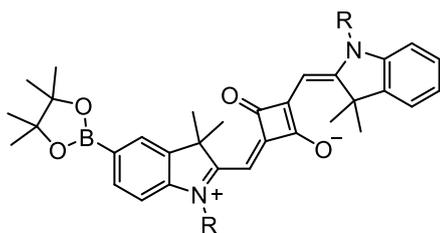
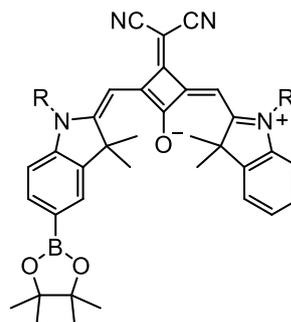
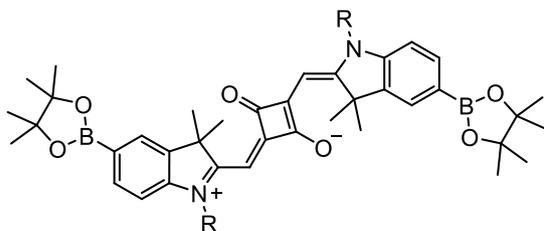
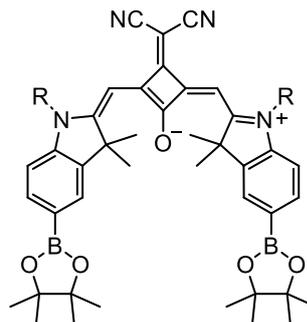


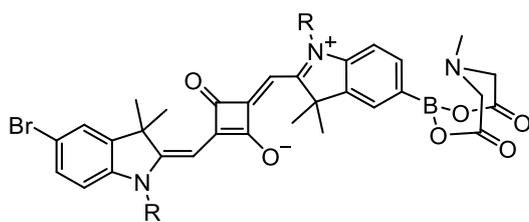
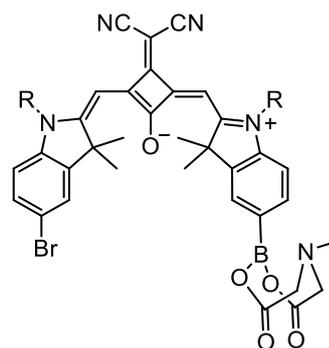
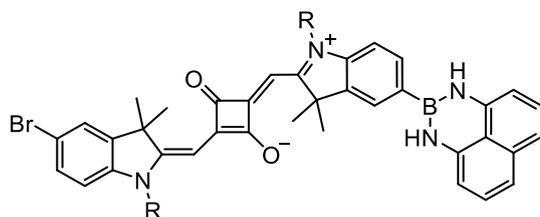
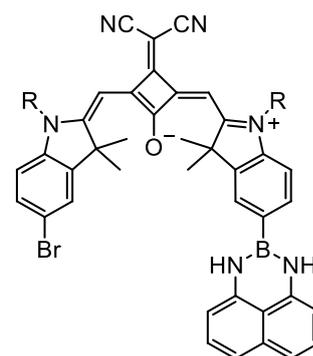
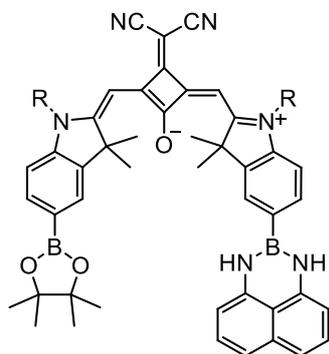
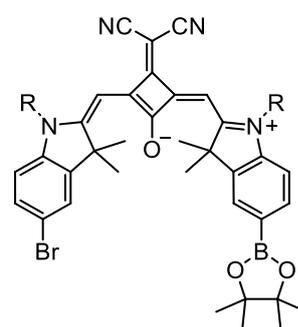
Br-SemiSQ-Salz



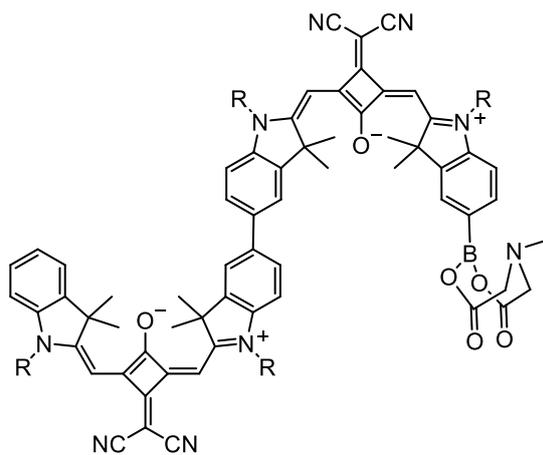
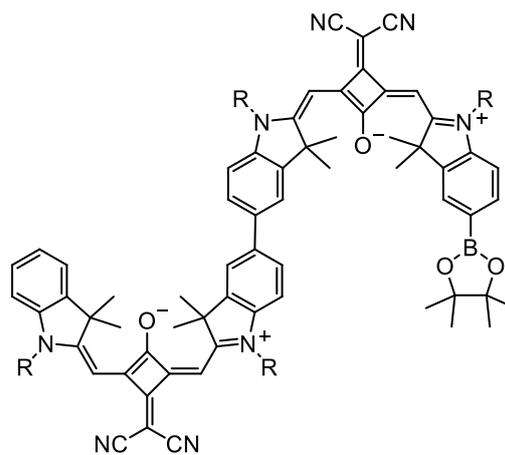
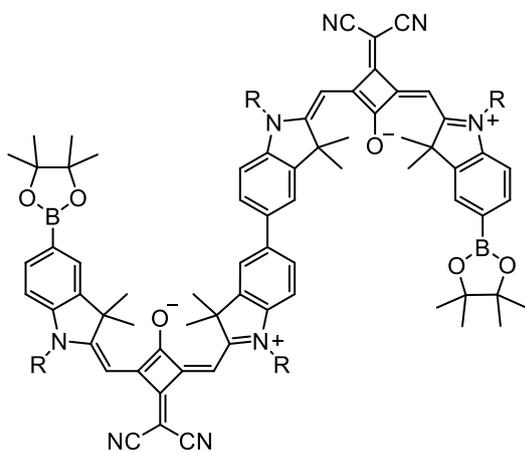
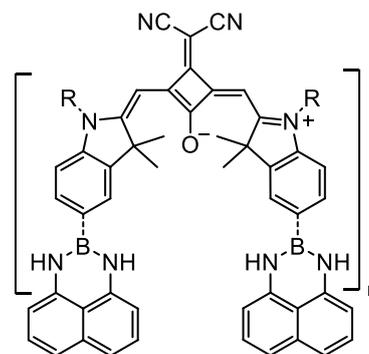
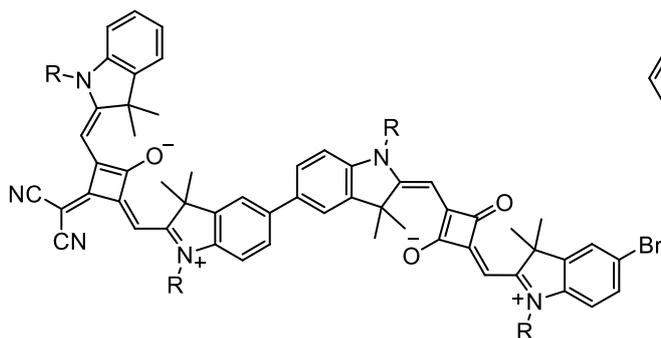
3,7-dimethyloctyl

## 10.2 Funktionalisierte Squarain-Monomere

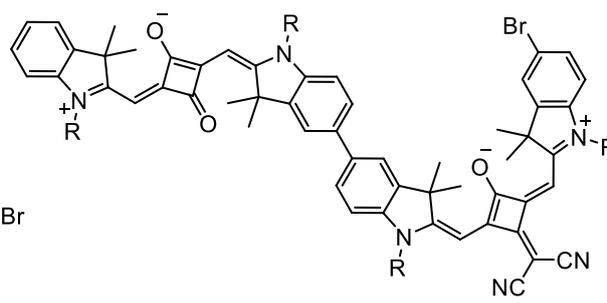
**SQA****SQB****SQA-Br****SQB-Br****SQA-Br<sub>2</sub>****SQB-Br<sub>2</sub>****SQA-Bpin****SQB-Bpin****SQA-Bpin<sub>2</sub>****SQB-Bpin<sub>2</sub>**

**SQA-BrBmida****SQB-BrBmida****SQA-BrBdan****SQB-BrBdan****SQB-BpinBdan****SQB-BrBpin**

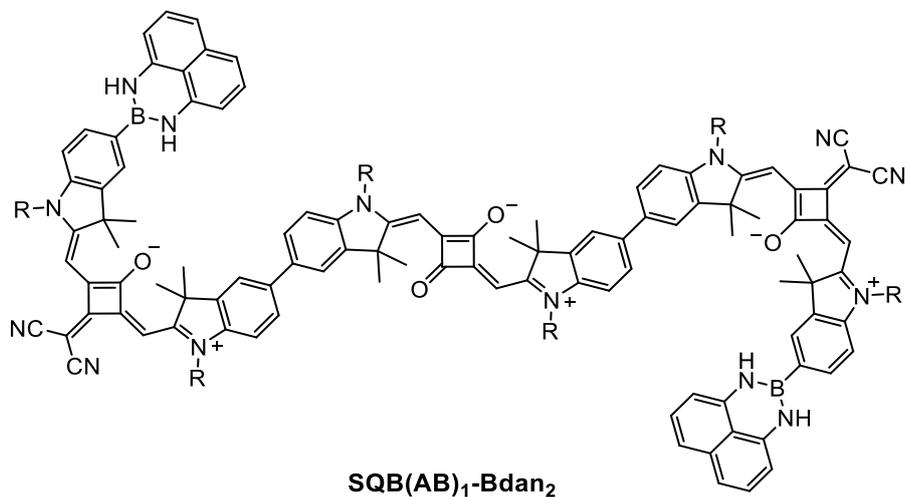
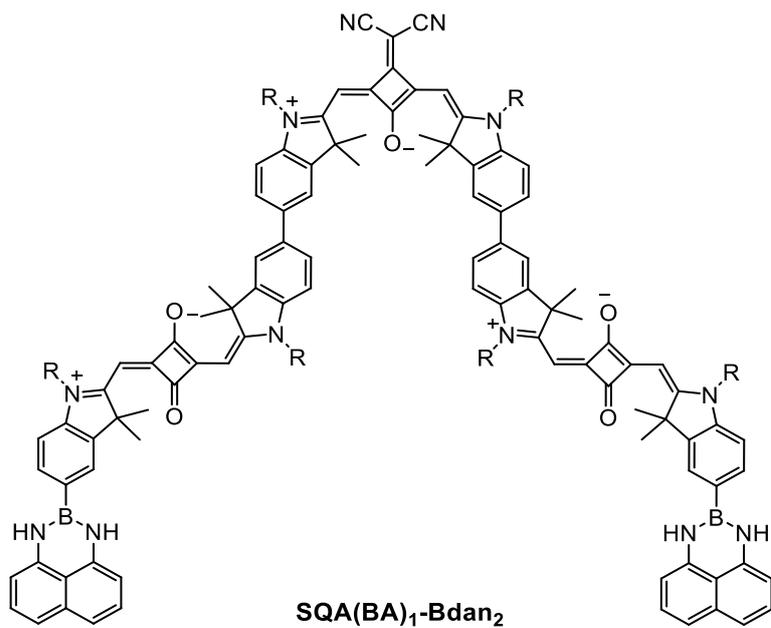
## 10.3 Funktionalisierte Squarain-Oligomere

SQB<sub>2</sub>-BmidaSQB<sub>2</sub>-BpinSQB<sub>2</sub>-Bpin<sub>2</sub>SQB<sub>n</sub>-Bdan<sub>2</sub>  
n = 2 - 8

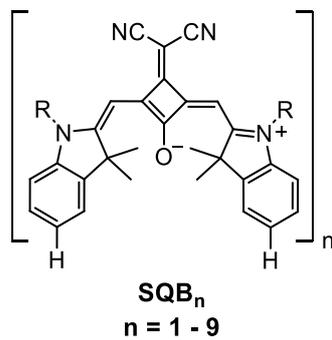
SQB-SQA-Br



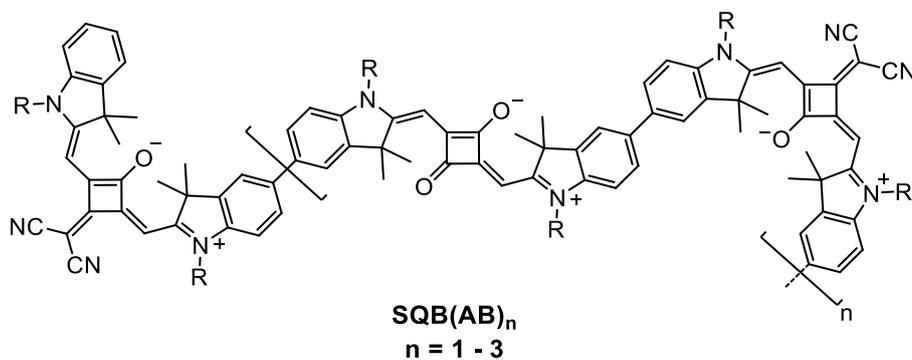
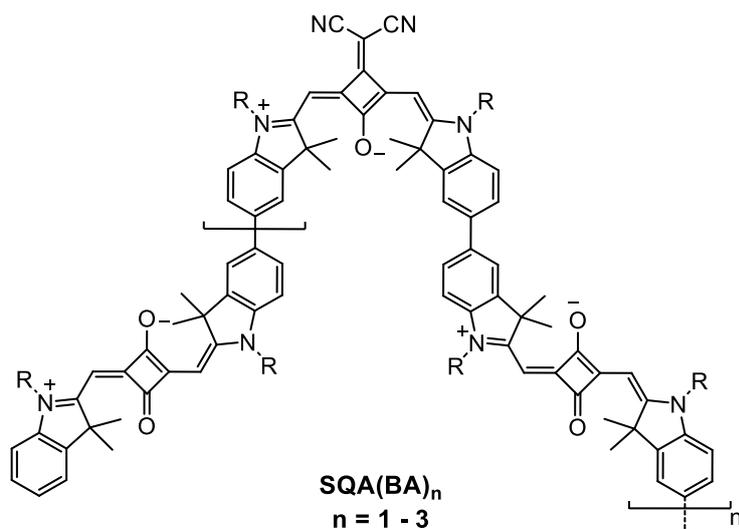
SQA-SQB-Br



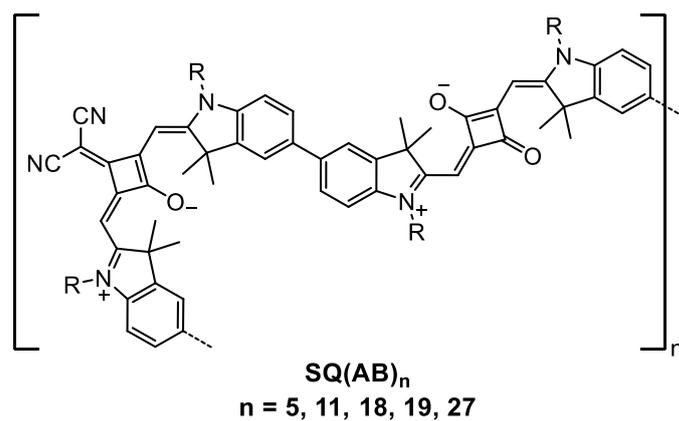
#### 10.4 SQB-Homooligomere



## 10.5 SQA-SQB-Cooligomere

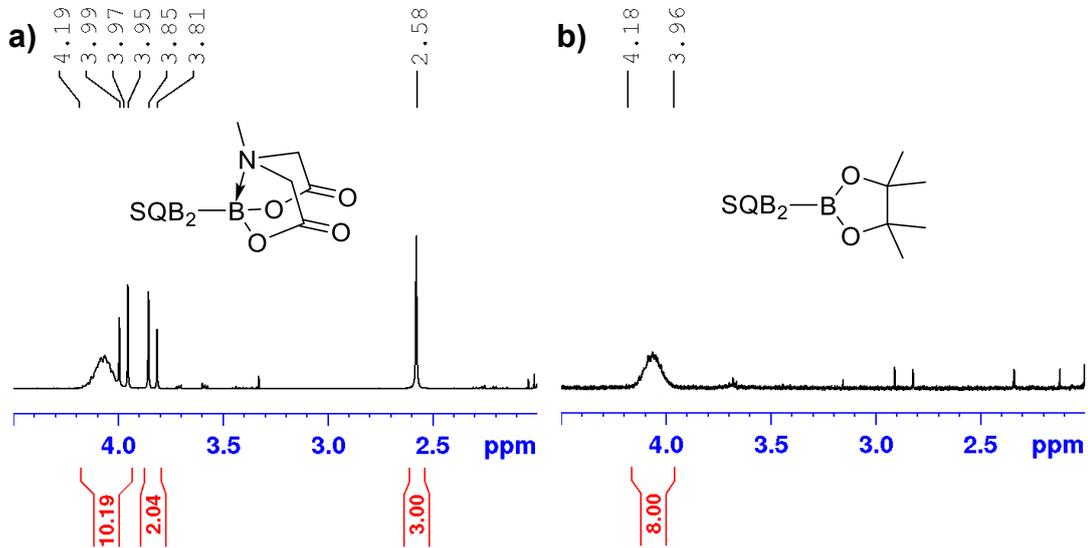


## 10.6 SQA-SQB-Copolymere



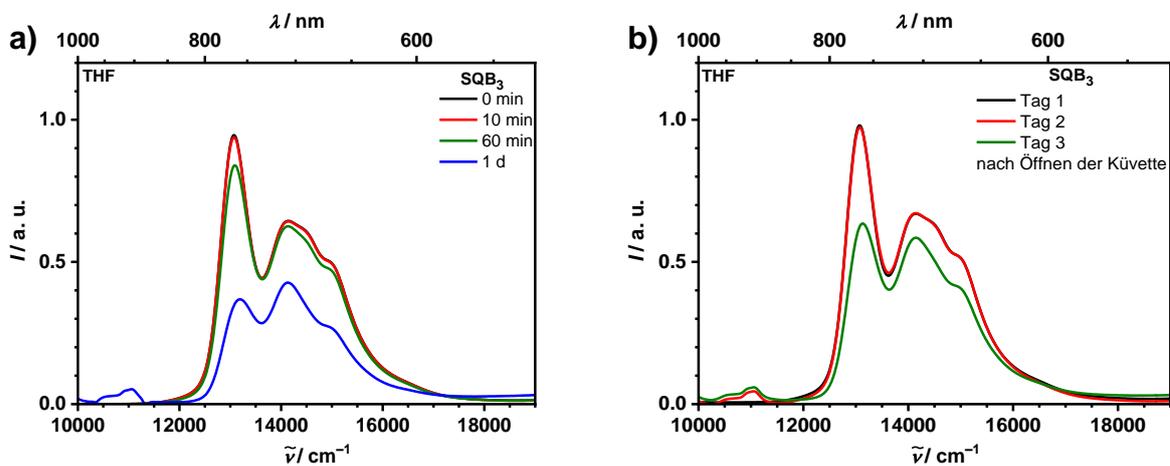
## 11 Anhang

### 11.1 SQB-Homooligomere SQB<sub>n</sub>

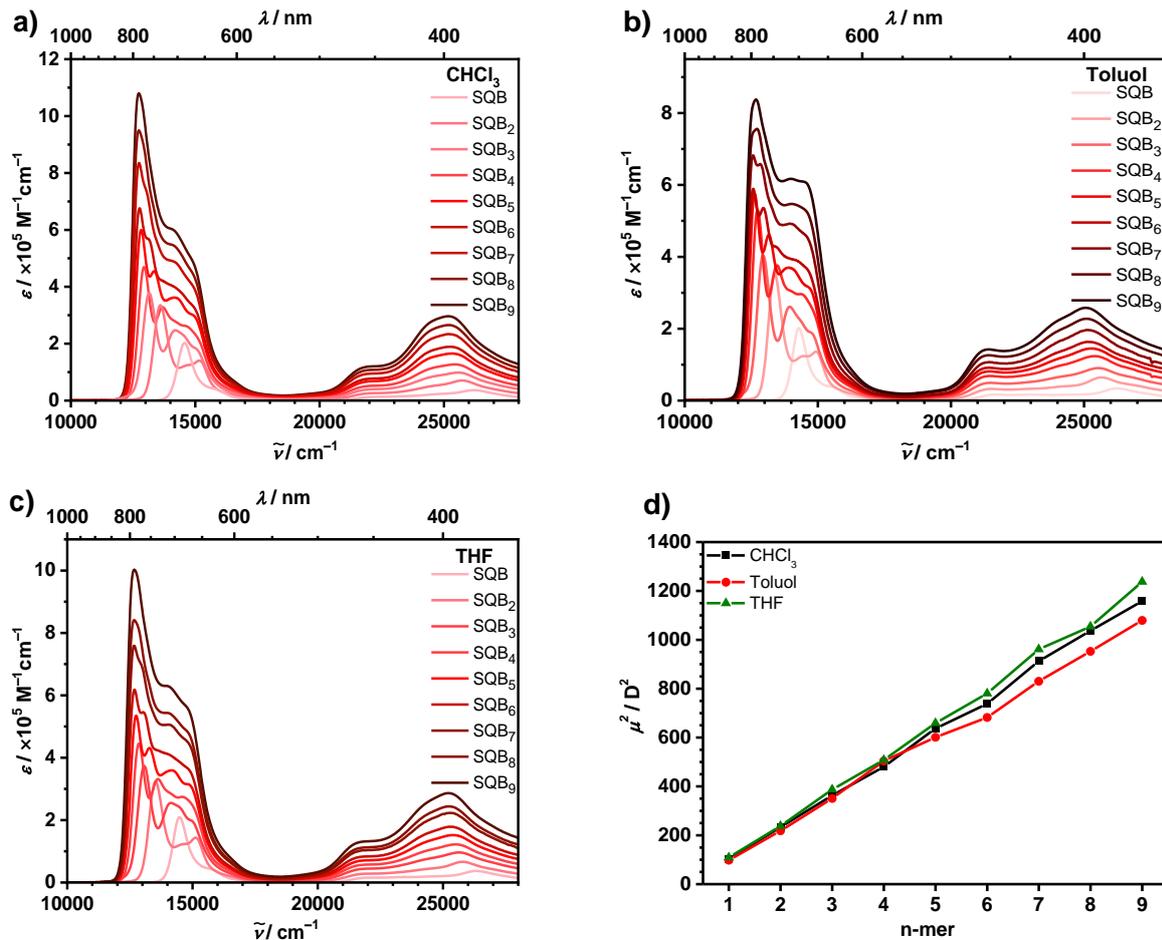


**Abbildung S1.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Dimers SQB<sub>2</sub>-Bmida vor (a) und nach (b) der Entschützung, identifiziert durch das Fehlen der beiden Dubletts und des Singulets. Hier nicht gezeigt ist das neue Singulett bei 1.35 ppm.

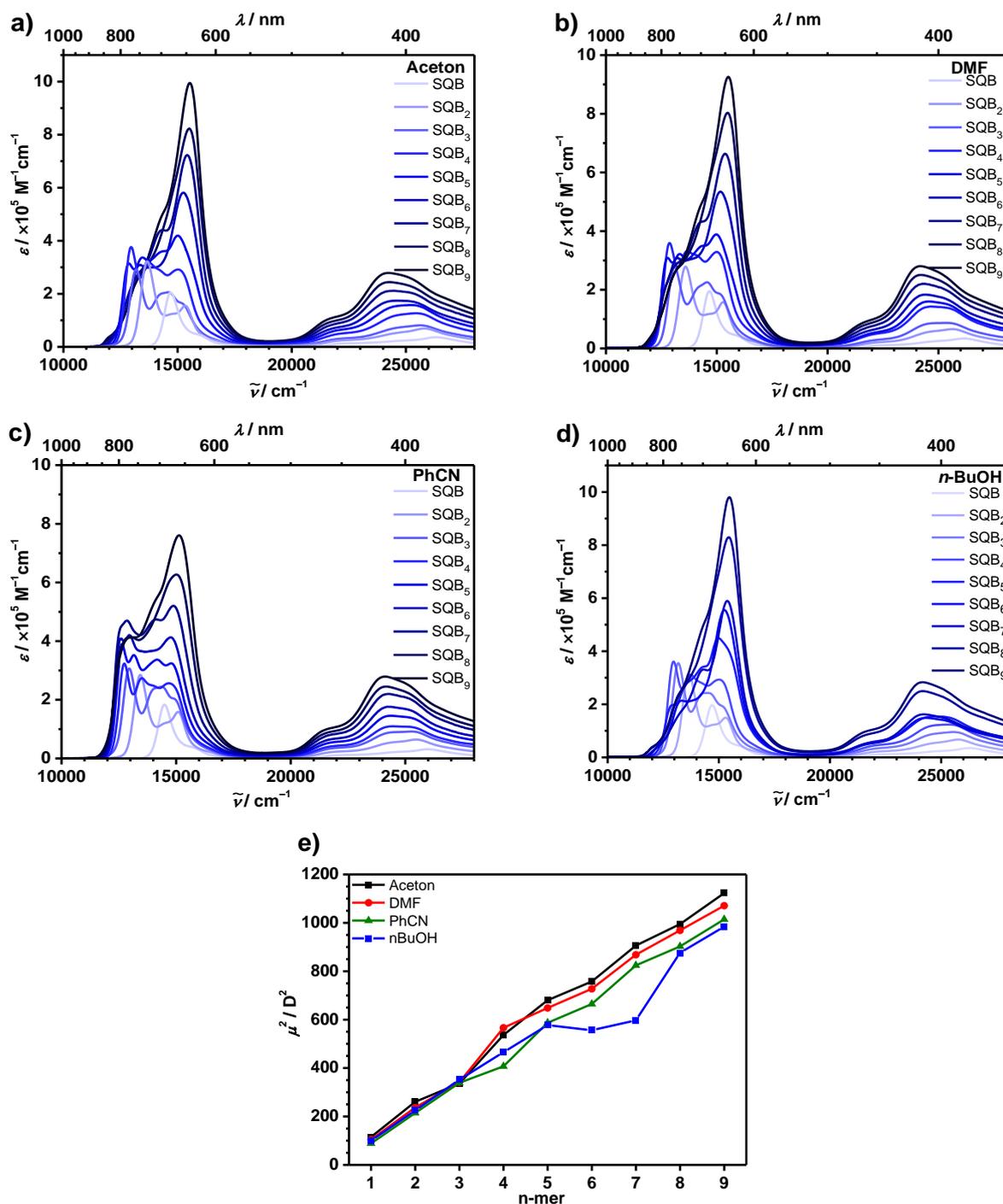
#### 11.1.1 Zusätzliche Absorptionsspektren



**Abbildung S2.** Stabilitätstest von SQB<sub>3</sub> in spektroskopischem (a), bzw. entgastem (b) THF bei normalem Tageslicht. (a) Messung der Spektren nach 0 (schwarz), 10 (rot) und 60 min (grün), sowie nach 1 d (blau). (b) Messung der Spektren nach 1 (schwarz) und 2 d (rot), sowie nach Öffnen der Küvette und am dritten Tag (grün). Das spektroskopische Lösungsmittel ist eindeutig peroxidhaltiger.



**Abbildung S3.** (a-c) Vollständige Absorptionsspektren der SQB-Oligomere in ausgewählten Lösungsmitteln, in denen ein J-Typ-Verhalten beobachtet wurde. d) Korrelation des quadrierten Übergangsdipolmoments der exzitonischen Zustände ( $\sim 11000 - 18000 \text{ cm}^{-1}$ ) vs. Kettenlänge. Es wurde im Konzentrationsbereich von etwa  $4 \times 10^{-8} \text{ M} - 2 \times 10^{-6} \text{ M}$  gemessen, wobei keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wurde.



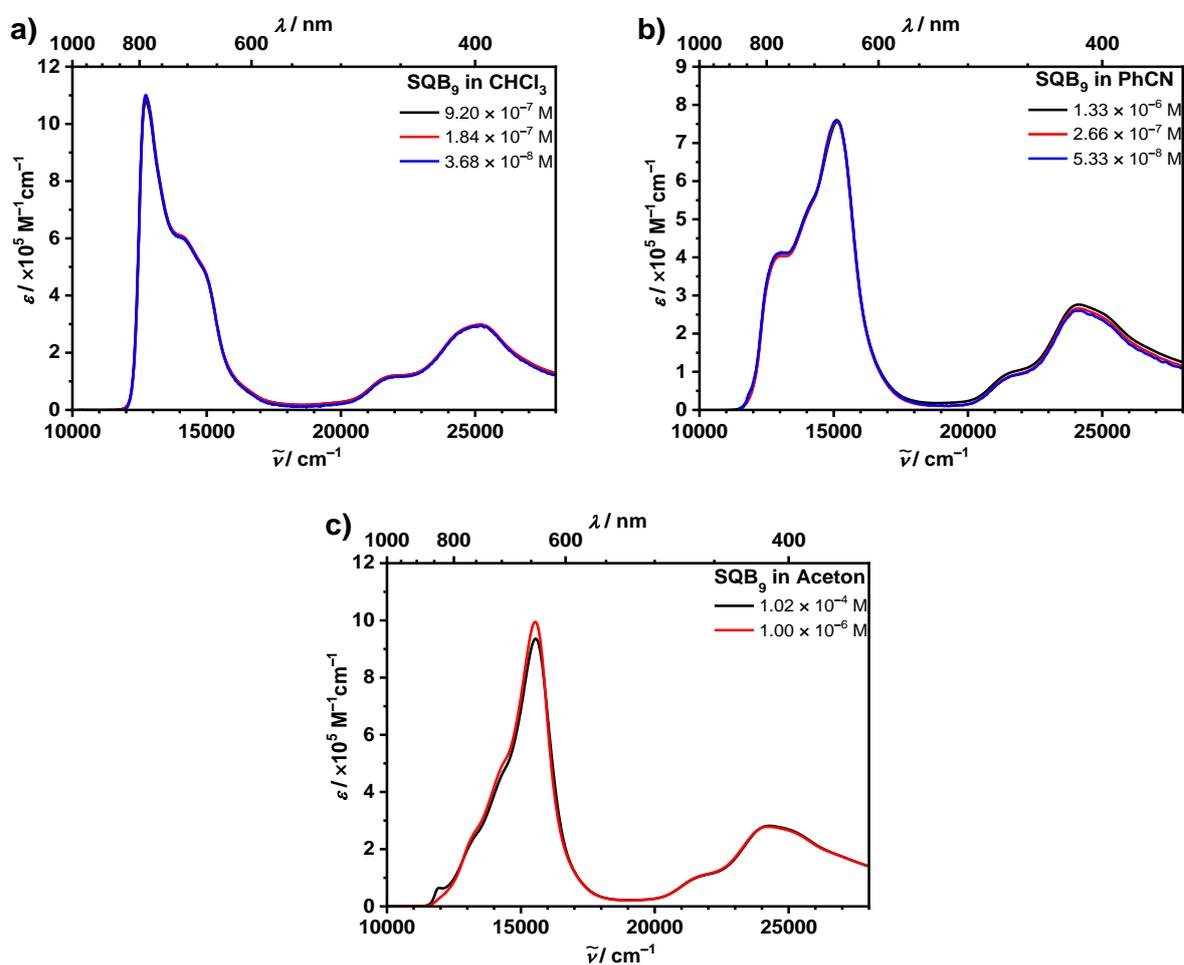
**Abbildung S4.** (a-d) Vollständige Absorptionsspektren der SQB-Oligomere in ausgewählten Lösungsmitteln, in denen ein H-Typ-Verhalten beobachtet wurde. (e) Korrelation des quadrierten Übergangsdipolmoments der exzitonischen Zustände ( $\sim 11000 - 18000$  cm<sup>-1</sup>) vs. Kettenlänge. Die Messungen von **SQB<sub>6</sub>** und **SQB<sub>7</sub>** in *n*-BuOH erscheinen zu niedrig. Es wurde im Konzentrationsbereich von etwa  $4 \times 10^{-8}$  M –  $2 \times 10^{-6}$  M gemessen, wobei keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wurde.

**Tabelle S1.** Tabellarische Zusammenfassung der in Abbildung S3 und Abbildung S4 gezeigten Absorptionsspektren.

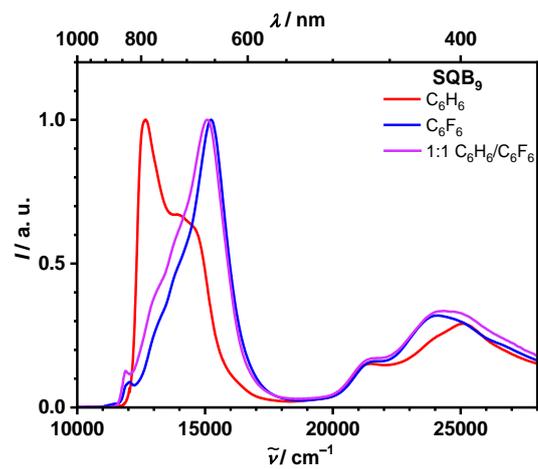
	LM	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}} / 10^5 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\mu\epsilon_{\text{g}} / \text{D}^2$
<b>SQB<sub>1</sub></b>	THF	14500 (691)	2.10	109
	Aceton	14700 (681)	2.04	115
	PhCN	14500 (690)	1.83	88.4
	DMF	14700 (682)	1.95	104
	<i>n</i> -BuOH	14700 (679)	1.97	100
<b>SQB<sub>2</sub></b>	THF	13500 (739)	3.24	238
	Aceton	13700 (732)	3.22	260
	PhCN	13400 (744)	2.85	214
	DMF	13600 (736)	2.79	236
	<i>n</i> -BuOH	13600 (733)	3.16	225
<b>SQB<sub>3</sub></b>	THF	13100 (765)	3.73	387
	Aceton	13200 (759)	2.91	336
	PhCN	13000 (772)	3.01	339
	DMF	13100 (763)	2.77	341
	<i>n</i> -BuOH	13200 (759)	3.55	352
<b>SQB<sub>4</sub></b>	THF	12900 (778)	4.45	508
	Aceton	13000 (771)	3.76	536
	PhCN	12700 (785)	3.23	407
	DMF	12900 (777)	3.59	566
	<i>n</i> -BuOH	13000 (771)	3.61	465
<b>SQB<sub>5</sub></b>	THF	12800 (784)	5.46	659
	Aceton	15000 (666)	4.19	680
	PhCN	12600 (792)	4.22	587
	DMF	15000 (668)	3.98	648
	<i>n</i> -BuOH	15000 (666)	4.49	577
<b>SQB<sub>6</sub></b>	THF	12700 (788)	6.18	780
	Aceton	15300 (656)	5.81	757
	PhCN	13000 (772)	4.20	664
	DMF	15200 (659)	5.34	727
	<i>n</i> -BuOH	15300 (655)	5.55	556
<b>SQB<sub>7</sub></b>	THF	12700 (790)	7.59	961
	Aceton	15400 (648)	7.23	906
	PhCN	14900 (672)	5.20	824
	DMF	15400 (651)	6.64	868
	<i>n</i> -BuOH	15400 (649)	5.90	597

Fortsetzung der Tabelle S1.

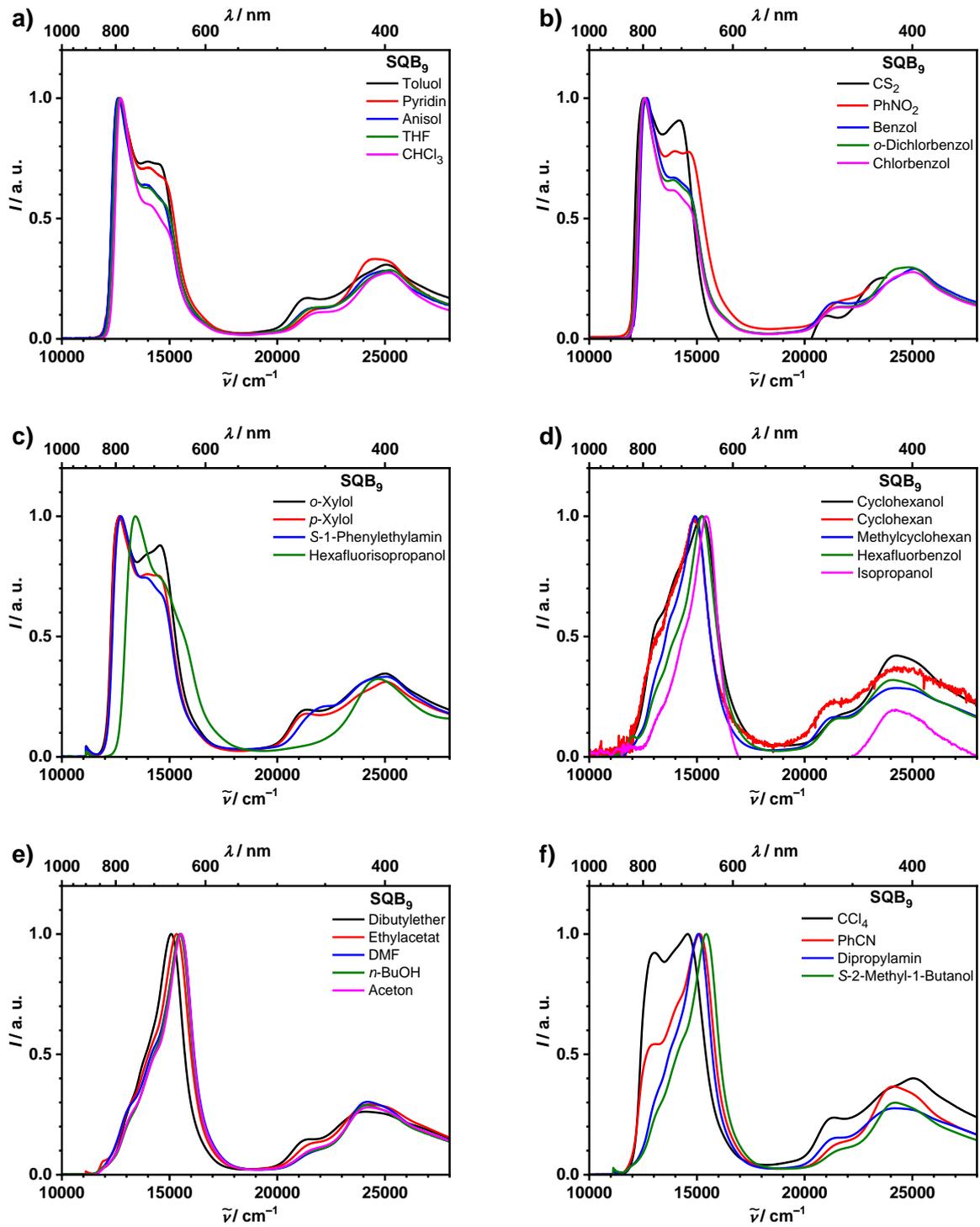
<b>SQB<sub>8</sub></b>	THF	12700 (789)	8.41	1054
	Aceton	15500 (644)	8.23	995
	PhCN	15000 (666)	6.27	903
	DMF	15500 (646)	8.04	969
	<i>n</i> -BuOH	15500 (647)	8.30	876
<b>SQB<sub>9</sub></b>	THF	12700 (787)	10.0	1237
	Aceton	15500 (644)	9.95	1123
	PhCN	15100 (661)	7.61	1014
	DMF	15500 (645)	9.26	1071
	<i>n</i> -BuOH	15500 (646)	9.81	984



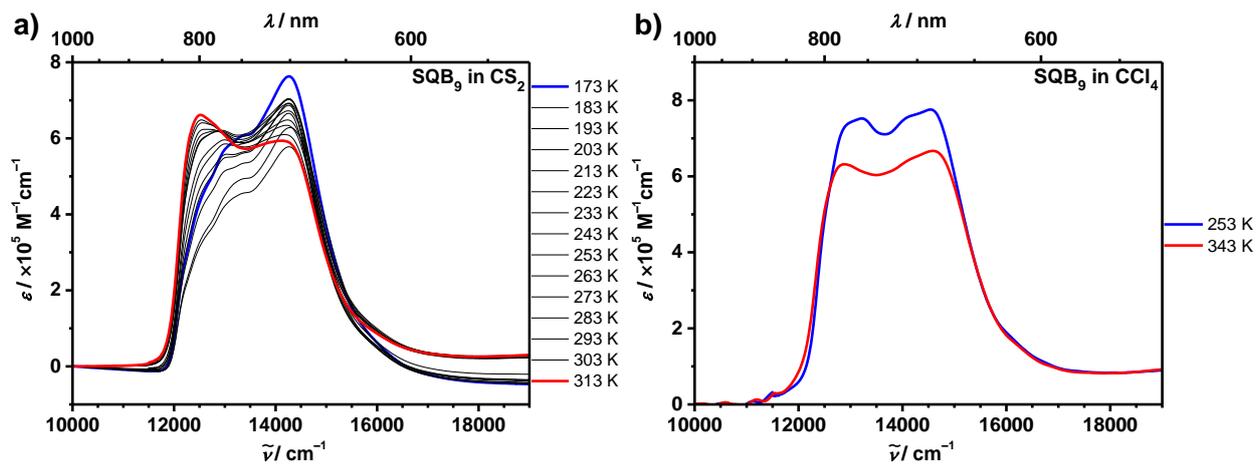
**Abbildung S5.** Beweis der Konzentrationsunabhängigkeit der Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in (a)  $\text{CHCl}_3$ , (b) PhCN und (c) Aceton. Die kleinen Unterschiede im Spektrum von **SQB<sub>9</sub>** in Aceton liegen an der nicht korrekten Ausrichtung der 200  $\mu\text{m}$  Küvette im Spektrometer.



**Abbildung S6.** Normierte Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), Hexafluorbenzol (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) und der äquivolumetrischen Mischung beider Lösungsmittel. Durch die Normierung der Spektren wird die relative Intensität der exzitonischen Zustände verfälscht.



**Abbildung S7.** Normierte Absorptionsspektren von  $\text{SQB}_9$  in verschiedenen Lösungsmitteln, sortiert nach ihrem (a)-(c) J-Typ-Verhalten und (d-f) H-Typ-Verhalten.



**Abbildung S8.** Temperaturabhängige Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in (a) CS<sub>2</sub> und (b) CCl<sub>4</sub>. Beide Spektren sind weder dichte- noch basislinienkorrigiert und sollen nur den qualitativen Verlauf veranschaulichen.

### 11.1.2 Hansen-Lösungsmittelparameter

**Tabelle S2.** Zusammenstellung der Hansen-Parameter aller getesteten Lösungsmittel sortiert nach absteigendem Dispersionsparameter  $\delta_D$ .

Lösungsmittel	Dispersion $\delta_D$	Polarität $\delta_P$	Wasserstoffbrücke $\delta_H$	Verhaltenstyp
Kohlenstoffdisulfid	20.5	0.0	0.6	J
Nitrobenzol	20.0	8.6	4.1	J
<i>o</i> -Dichlorbenzol	19.2	6.3	3.3	J
Chlorbenzol	19.0	4.3	2.0	J
1,4-Dioxan	19.0	1.8	7.4	J
Pyridin	19.0	8.8	5.9	J
Benzol	18.4	0.0	2.0	J
Toluol	18.0	1.4	2.0	J
Kohlenstofftetrachlorid	17.8	0.0	0.6	H <sup>a</sup>
Chloroform	17.8	3.1	5.7	J
Anisol	17.8	4.1	6.7	J
<i>o</i> -Xylol	17.8	1.0	3.1	J
<i>p</i> -Xylol	17.6	1.0	3.1	J
1-Phenylethylamin	17.5	4.3	6.3	J
Cyclohexanol	17.4	4.1	13.5	H
Dimethylformamid	17.4	13.7	11.3	H
Benzonitril	17.4	9.0	3.3	H
Hexafluoroisopropanol	17.2	4.5	14.7	J <sup>a</sup>
Hexafluorbenzol	16.9	0.0	0.0	H
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.8	J <sup>a</sup>
Cyclohexan	16.8	0.0	0.2	H
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	H
Methylcyclohexan	16.0	0.0	0.0	H
2-Methyl-1-butanol	16.0	5.1	14.3	H
2-Propanol	15.8	6.1	16.4	H
Ethylacetat	15.8	5.3	7.2	H
Aceton	15.5	10.4	7.0	H
Dipropylamin	15.3	1.4	4.1	H
Dibutylether	15.2	3.4	4.2	H

<sup>a</sup>Die Ausnahmen wurden in Kapitel 3.3.2 begründet.

11.1.3 Berechnung der thermodynamischen Größen

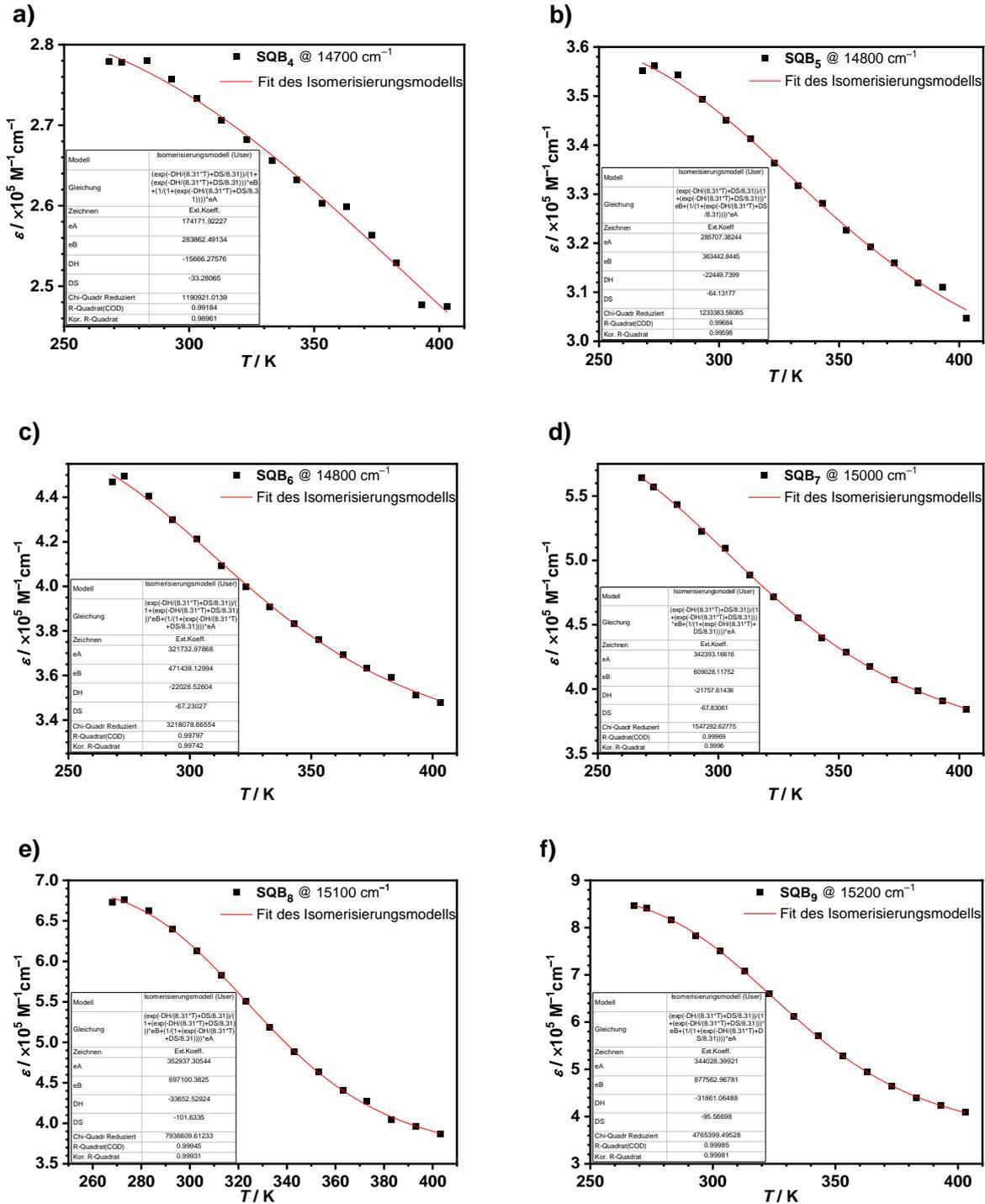
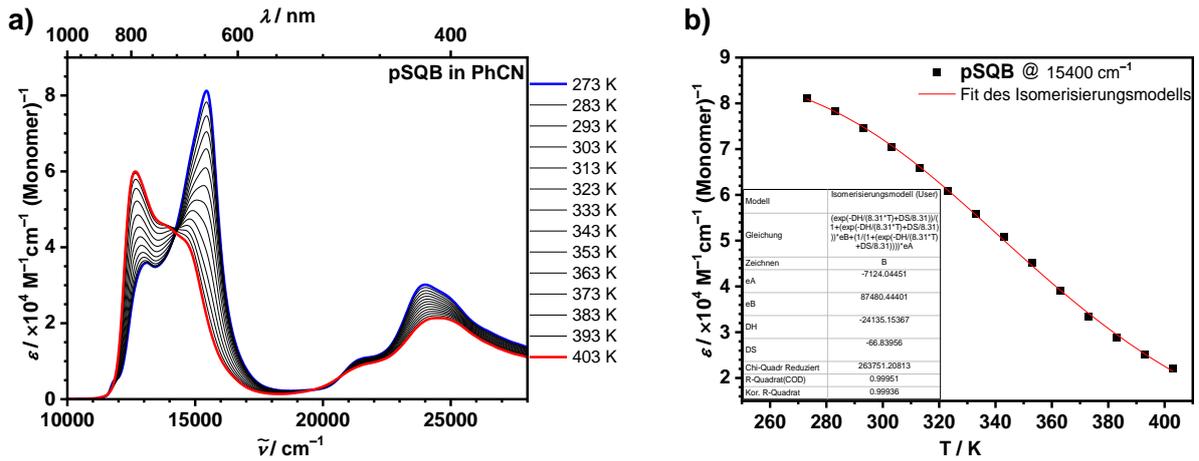
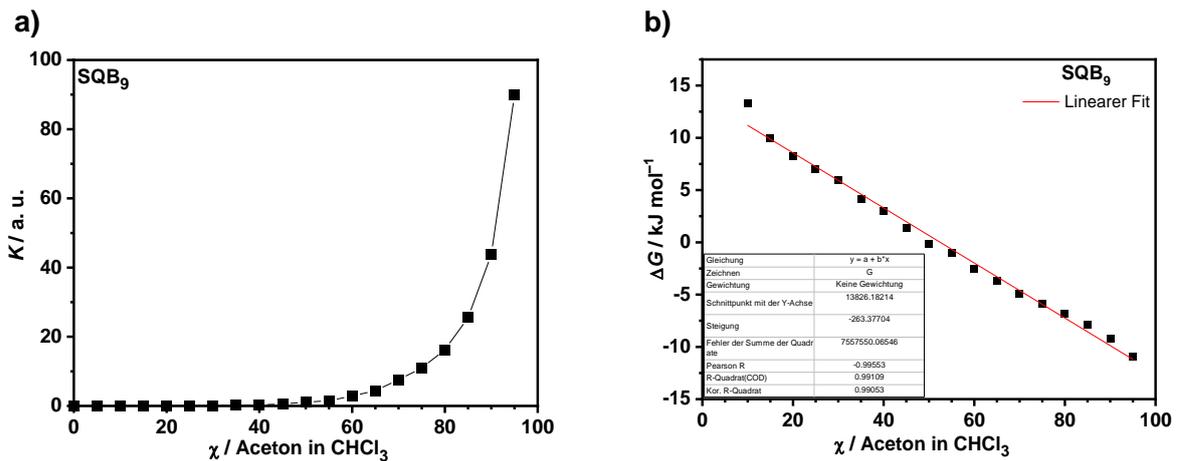


Abbildung S9. Fit der temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten der H-Bande von SQB<sub>n</sub> n = 4 – 9 in PhCN mittels Gleichung 17. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

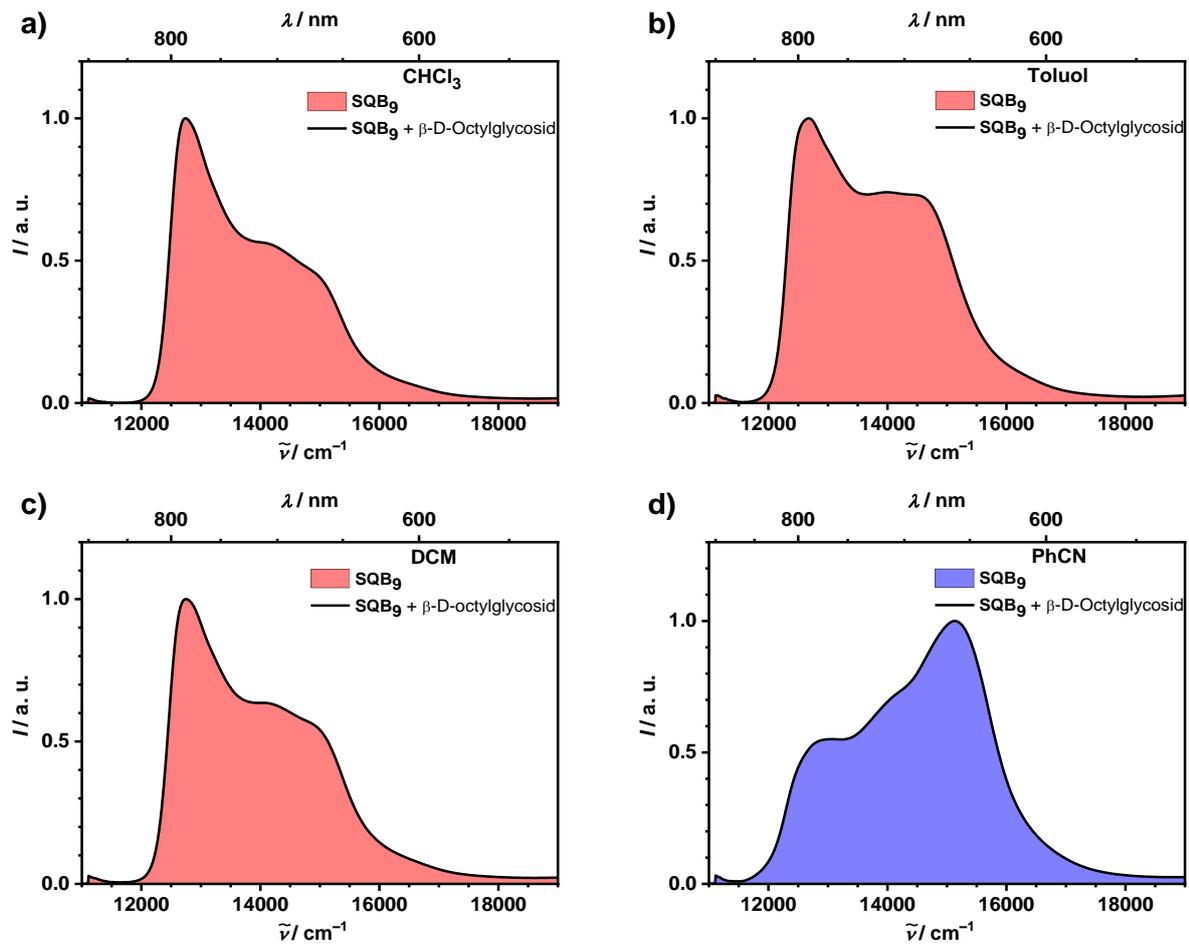


**Abbildung S10.** (a) pSQB ( $1.2 \times 10^{-5}$  M) in PhCN. (b) Fit des temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten der H-Bande mittels Gleichung 17. Die Daten von wurden der Dissertation von Dr. M. Schreck entnommen.<sup>[84]</sup>

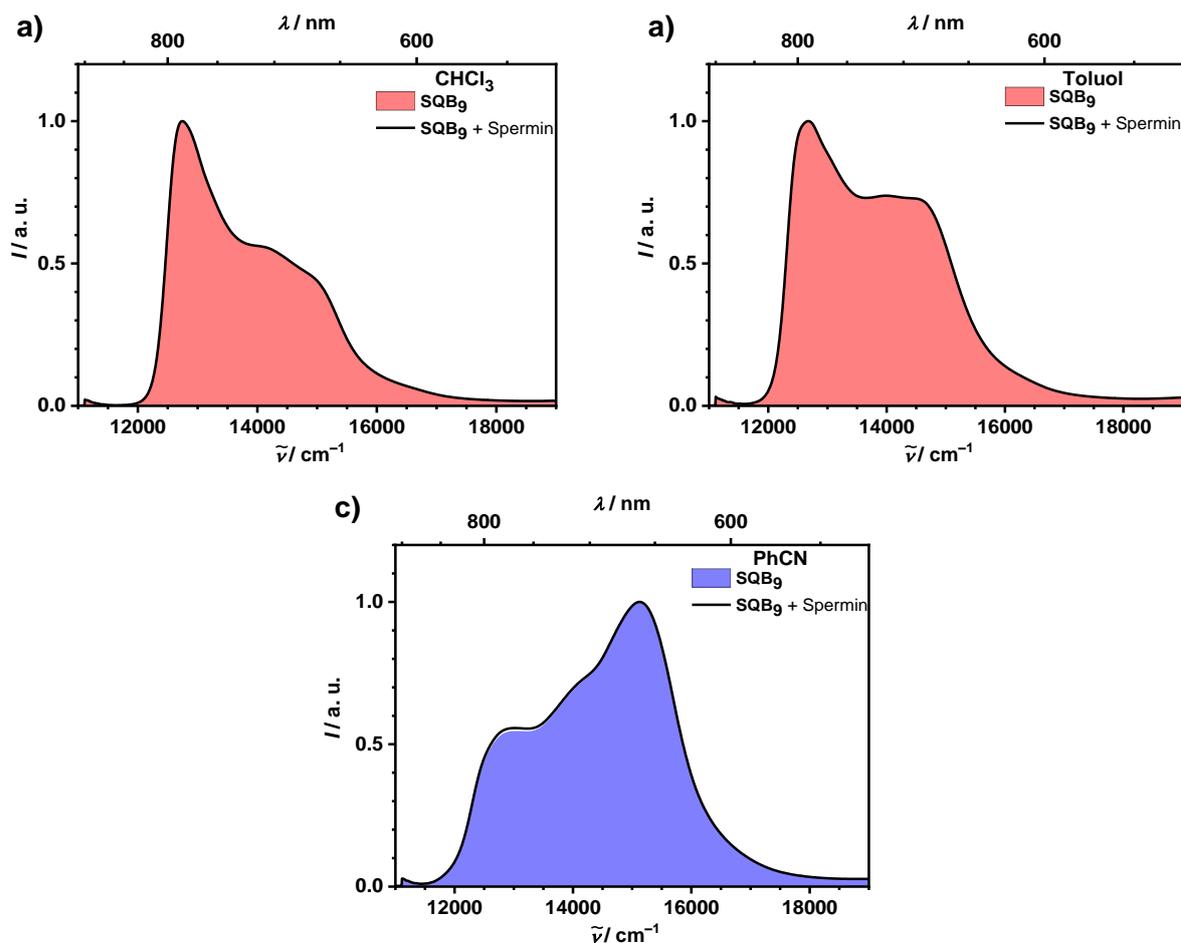


**Abbildung S11.** (a) Gleichgewichtskonstante  $K$ , berechnet mittels  $f_{\text{H}} + f_{\text{C}} = 1$  und Gleichungen 13 und 14, aufgetragen gegen den Stoffmengenanteil Aceton in  $\text{CHCl}_3$ . (b) Mittels  $\Delta G = -RT \ln K$  berechnete freie Enthalpie  $\Delta G$  und Extrapolation auf 100 %  $\text{CHCl}_3$  ( $13.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und 100 % Aceton ( $-12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) durch einen linearen Fit. Dabei nicht einbezogen sind die Datenpunkte der jeweils reinen Lösungsmittel, da hier die Gleichgewichtskonstante gegen Null bzw. gegen Unendlich geht.

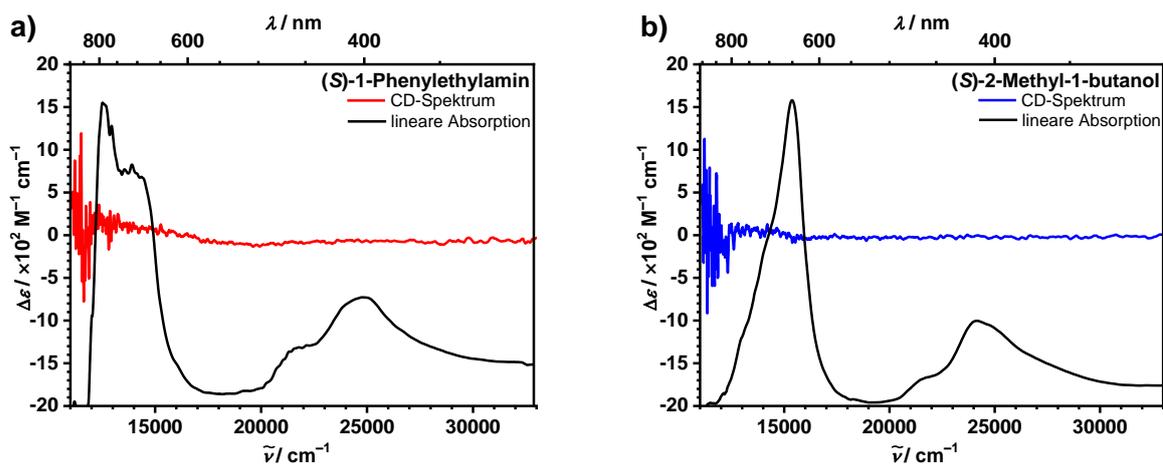
## 11.1.4 Weitere Helixinduktionsversuche



**Abbildung S12.** Absorptionsspektren von SQB<sub>9</sub> und zugefügtem β-D-Octylglycosid in (a) CHCl<sub>3</sub>, (b) Toluol and (c) DCM and (d) PhCN. Es konnte keine Änderungen der Absorptionsbande bis zu einer Glycosidkonzentration von  $1.71 \times 10^{-3}\text{M}$  beobachtet werden.

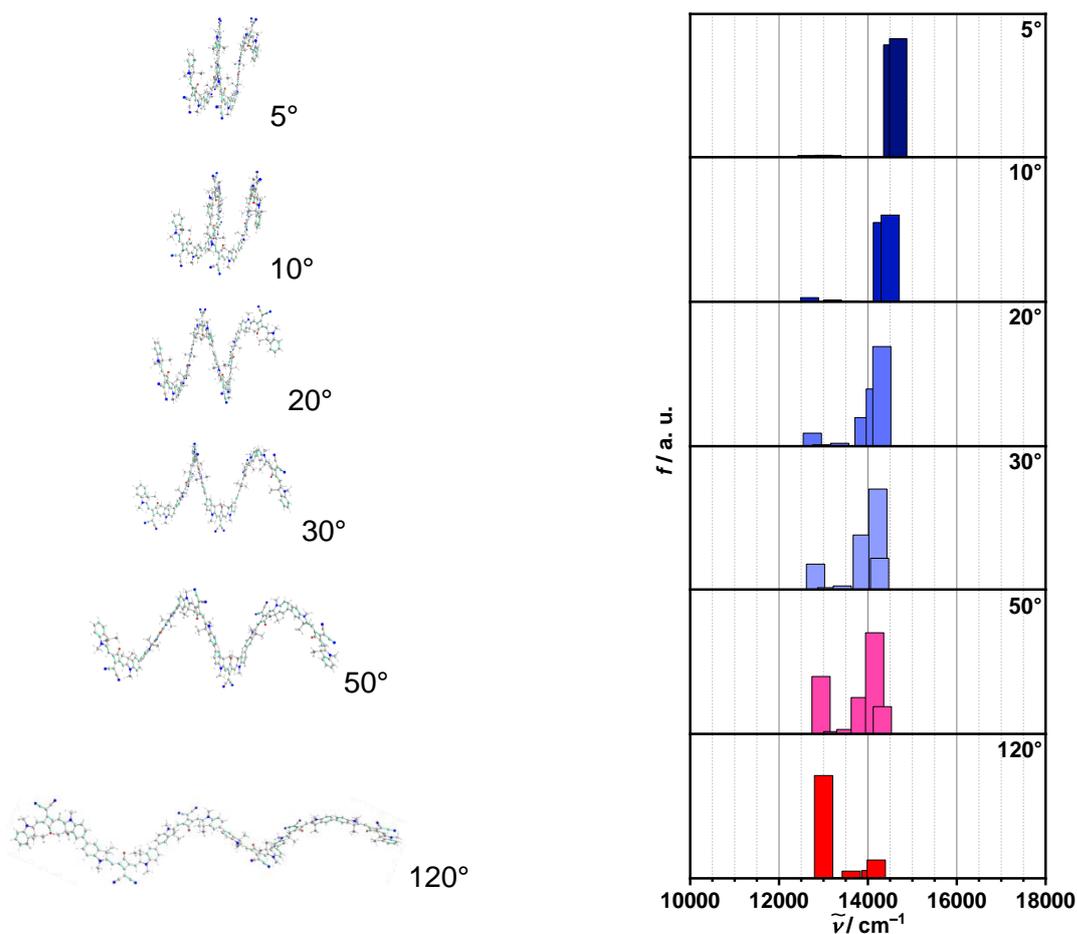


**Abbildung S13.** Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** und zugefügtem Spermin in (a) CHCl<sub>3</sub>, (b) Toluol und (c) PhCN. Es konnte keine Änderungen der Absorptionsbande bis zu einer Sperminkonzentration von  $2.47 \times 10^{-3} \text{ M}$  beobachtet werden.

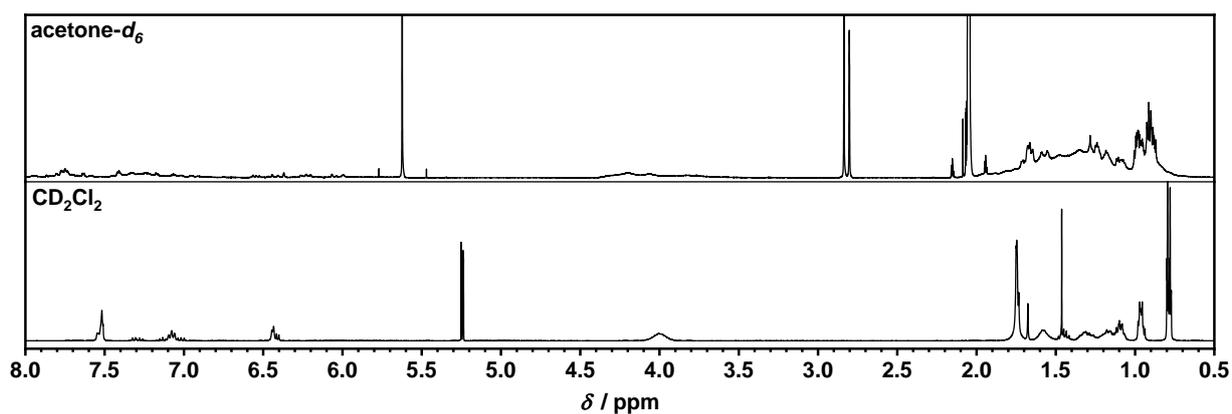


**Abbildung S14.** CD- und normalisierte lineare Absorptionsspektren von **SQB<sub>9</sub>** in (a) (S)-1-Phenylethylamin (J-Typ-Verhalten,  $\delta_D = 17.5$ ) and (b) (S)-2-Methyl-1-butanol (H-Typ-Verhalten,  $\delta_D = 16.0$ ). CD-Messgeschwindigkeit: 200 nm/min, Verweildauer: 1 s, Spaltbreite: 2 nm, Stufenweite: 0.5 nm.

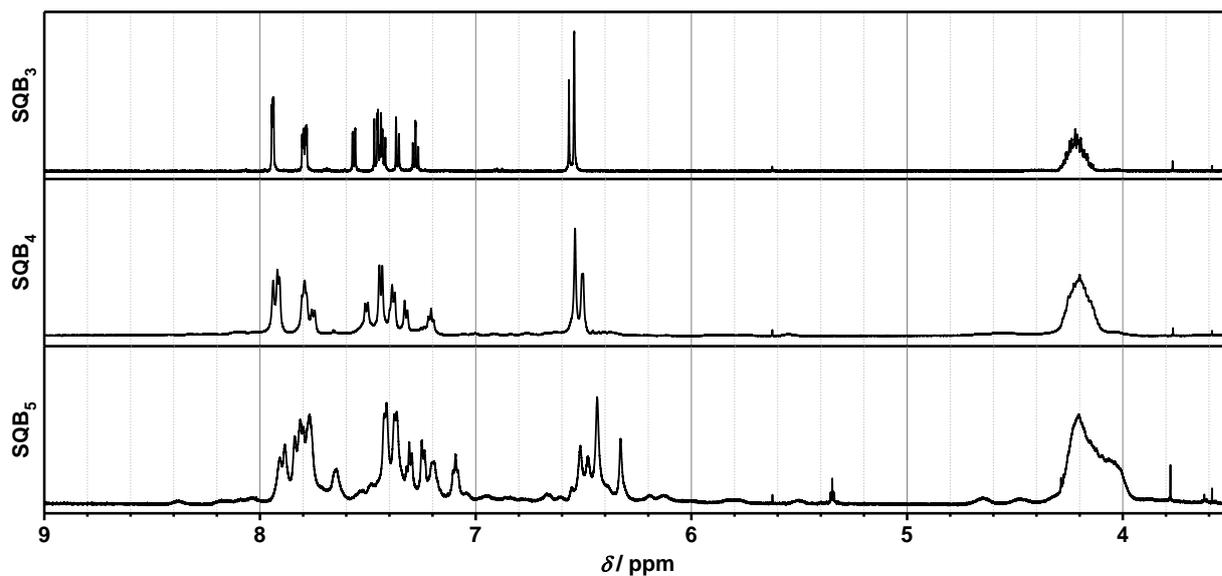
## 11.1.5 Strukturstudien



**Abbildung S15.** AM1-optimiertes **SQB<sub>8</sub>** mit unterschiedlich fixierten Diederwinkeln zwischen den Squarainen und die mittels ZINDO daraus berechneten Oszillatorstärken.

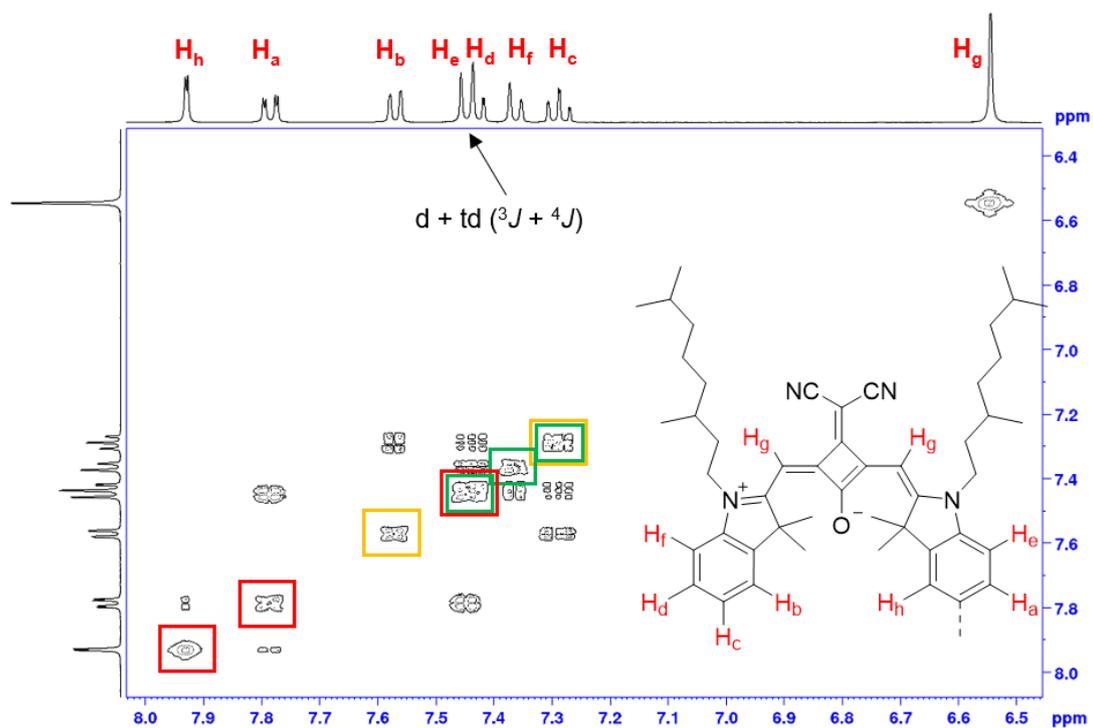


**Abbildung S16.** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **SQB<sub>9</sub>** in Aceton-*d*<sub>6</sub> und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Intensität des Spektrums in Aceton-*d*<sub>6</sub> ist aufgrund der starken Signalverbreiterung erhöht dargestellt.

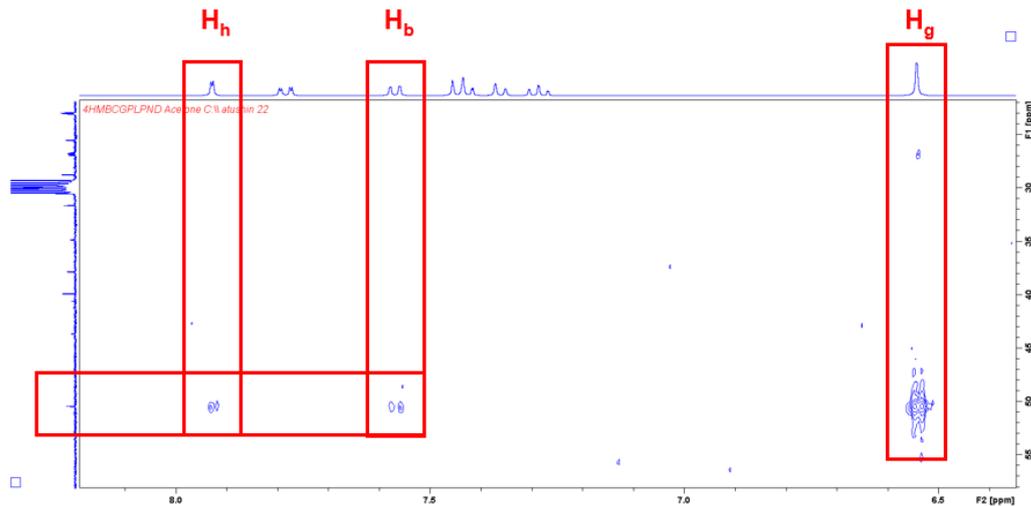


**Abbildung S17.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{SQB}_n$   $n = 3 - 5$  in Aceton- $d_6$ . Hochfeldverschiebung der Signale im aromatischen Bereich, besonders gut sichtbar bei ca. 6.5 (-CCHC-) und 4.2 ppm (-NCH $_2$ -).

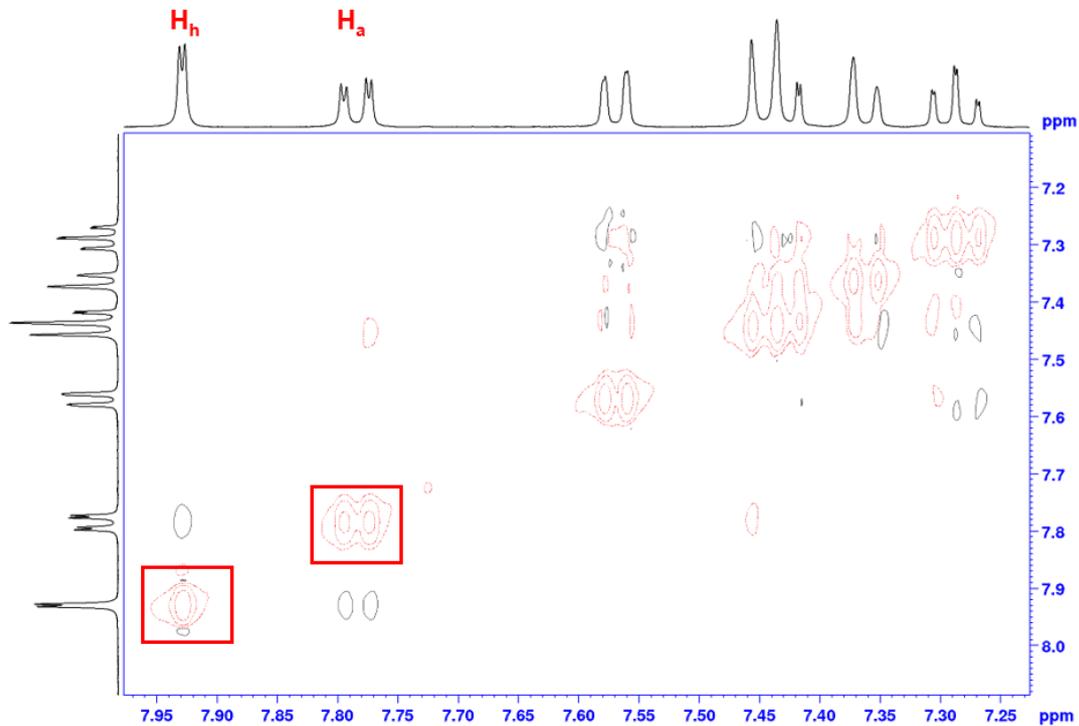
Hier abgebildet sind nur die NMR-Spektren in Aceton- $d_6$ , da in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  keine eindeutige Aussage aufgrund von stark überlappenden Signalen möglich ist.



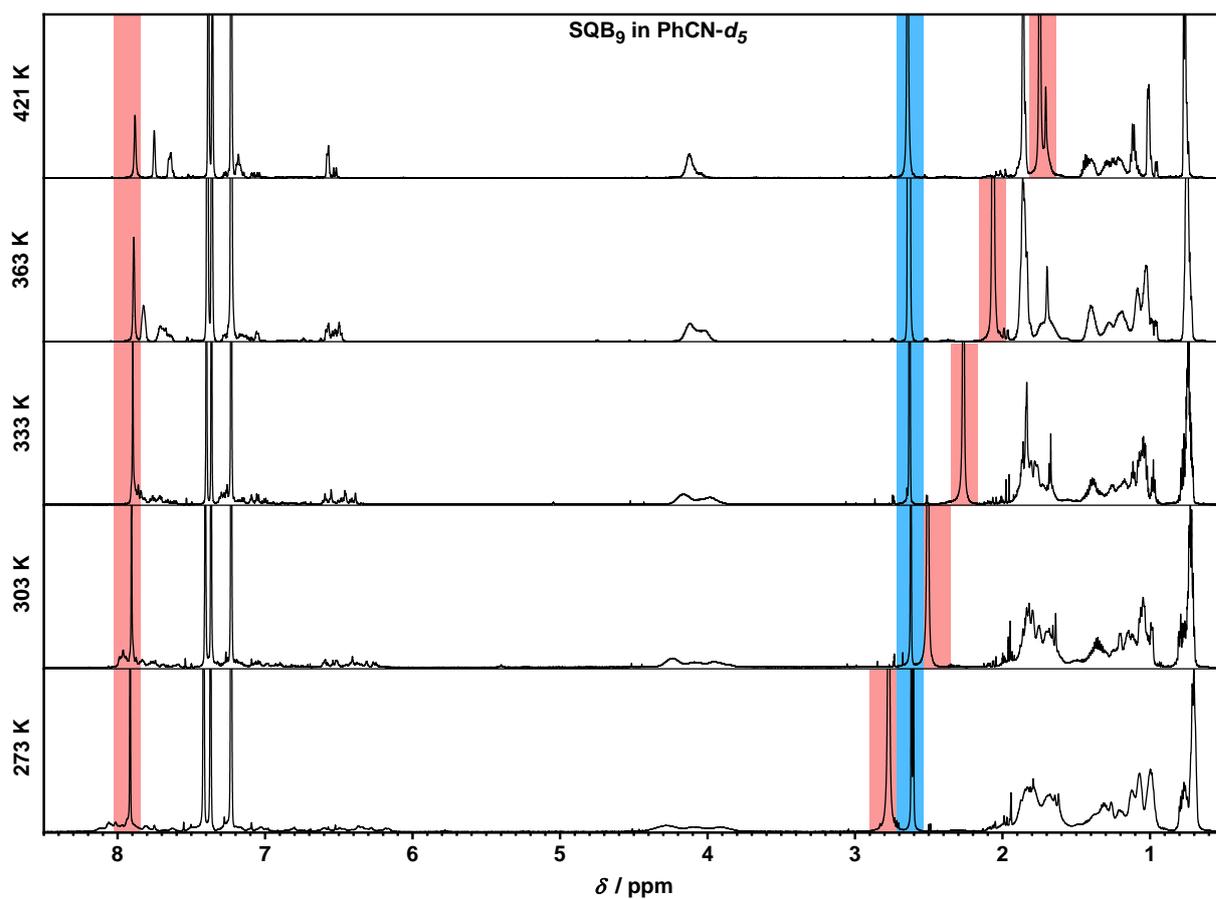
**Abbildung S18.** COSY-Spektrum von  $\text{SQB}_2$  in Aceton- $d_6$ . Zuordnung der Protonen.



**Abbildung S19.** HMBC-Spektrum von **SQB<sub>2</sub>** in Aceton-*d*<sub>6</sub>. Der <sup>13</sup>C Peak bei etwa 50 ppm gehört zum quartären Kohlenstoff in der 3-Position des Indolenins.

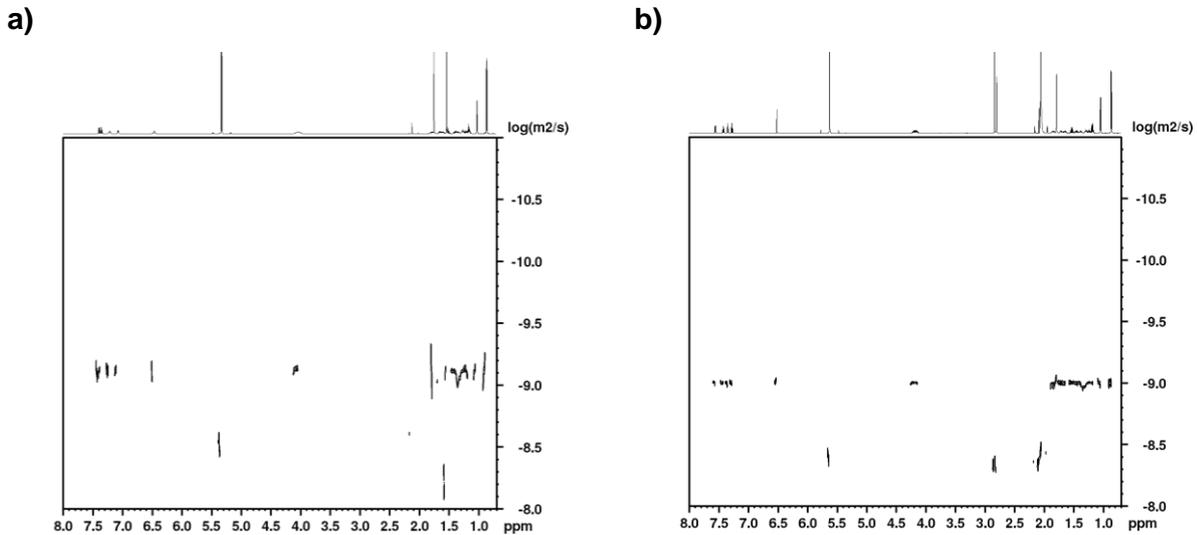


**Abbildung S20.** NOESY-Spektrum von **SQB<sub>2</sub>** in Aceton-*d*<sub>6</sub>. Gut sichtbar sind hier die Kreuzsignale zwischen H<sub>h</sub> und H<sub>a</sub>, was für eine *trans* Konformation des Dimers spricht. Für eine *cis* Konformation hätte z.B. H<sub>h</sub> mit sich selbst koppeln müssen, womit kein Kreussignal zu sehen gewesen wäre. Da diese Kopplung jedoch auch nicht beobachtet werden kann, bleibt diese Auswertung ohne aussagekräftigem Resultat.

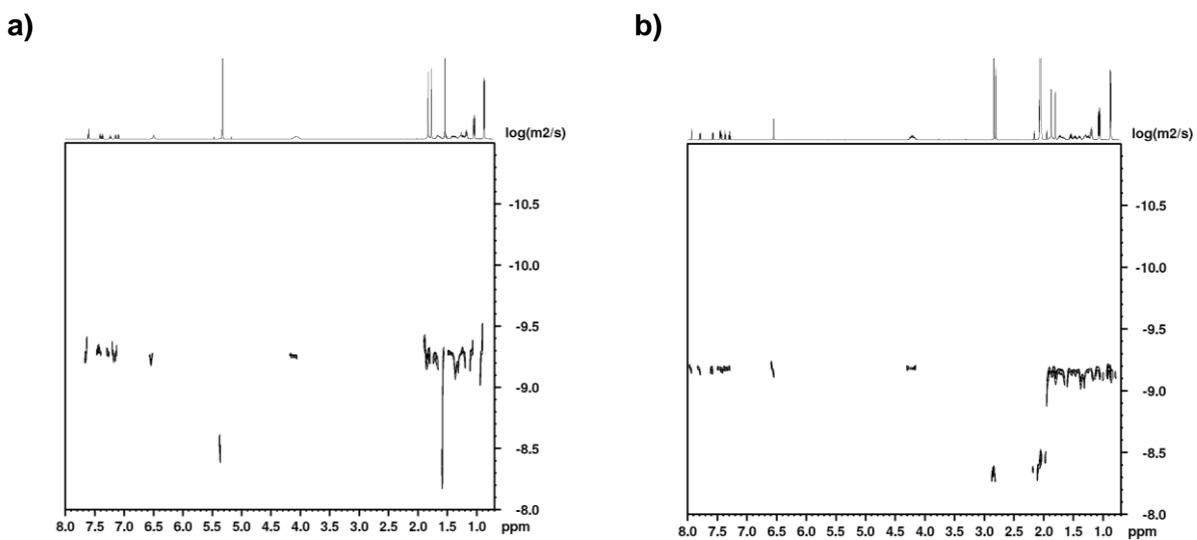


**Abbildung S21.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{SQB}_9$  bei fünf verschiedenen Temperaturen. In blau markiert ist  $\text{H}_2\text{O}$  (273 K, 2.6 ppm) und in rot eine unbekannte Verunreinigung (273 K, 7.9 und 2.8 ppm) die sich mit steigender Temperatur zu niedrigeren ppm bewegt.

Die DOSY NMR-Spektren wurden nach der beschriebenen Methode in Kapitel 8.2.5 behandelt. Für die jeweiligen Messungen in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$  wurde eine Konzentration von etwa  $1.29 \times 10^{-3}$  M verwendet.



**Abbildung S22.** DOSY NMR-Spektren von **SQB** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$ .



**Abbildung S23.** DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>2</sub>** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$ .

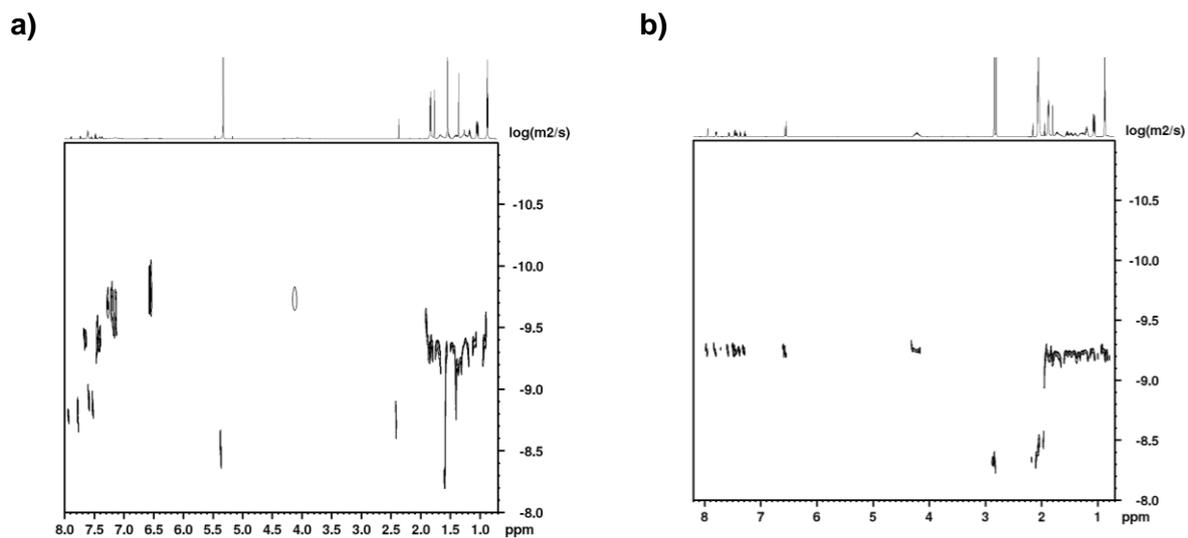


Abbildung S24. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>3</sub>** in (a) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (b) Aceton-d<sub>6</sub>.

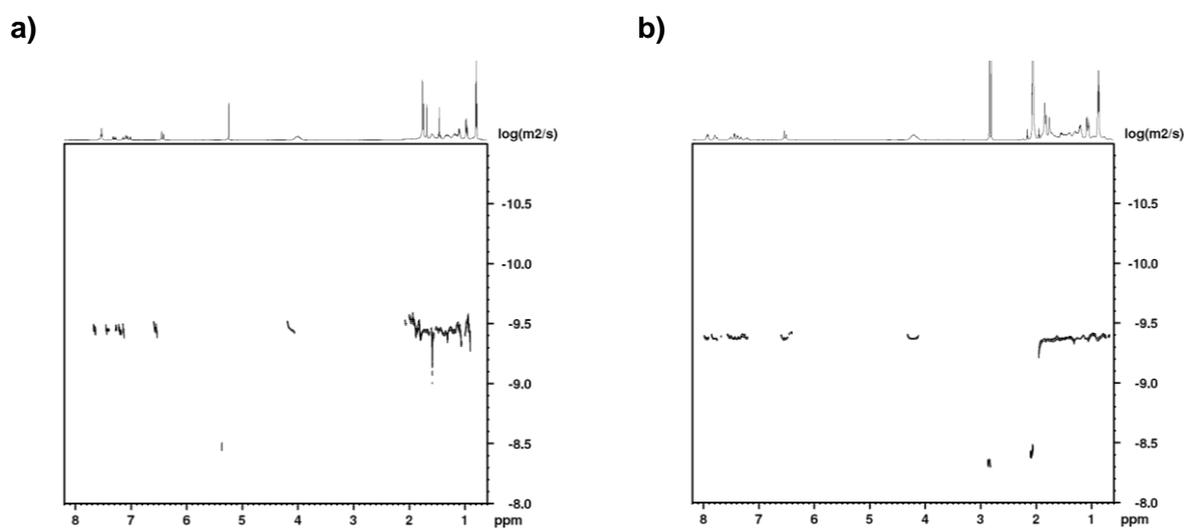


Abbildung S25. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>4</sub>** in (a) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (b) Aceton-d<sub>6</sub>.

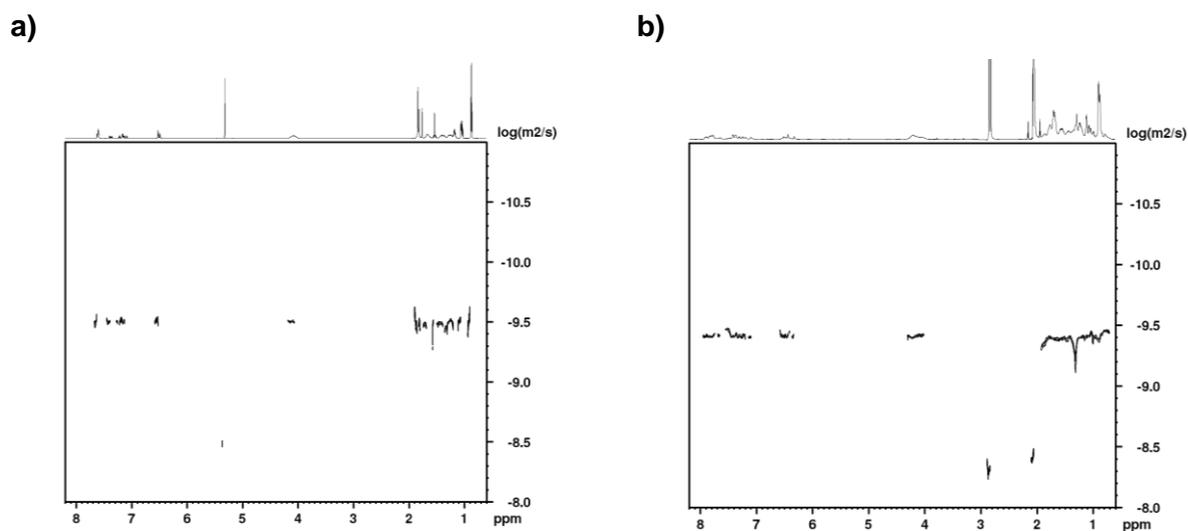


Abbildung S26. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>5</sub>** in (a) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (b) Aceton-d<sub>6</sub>.

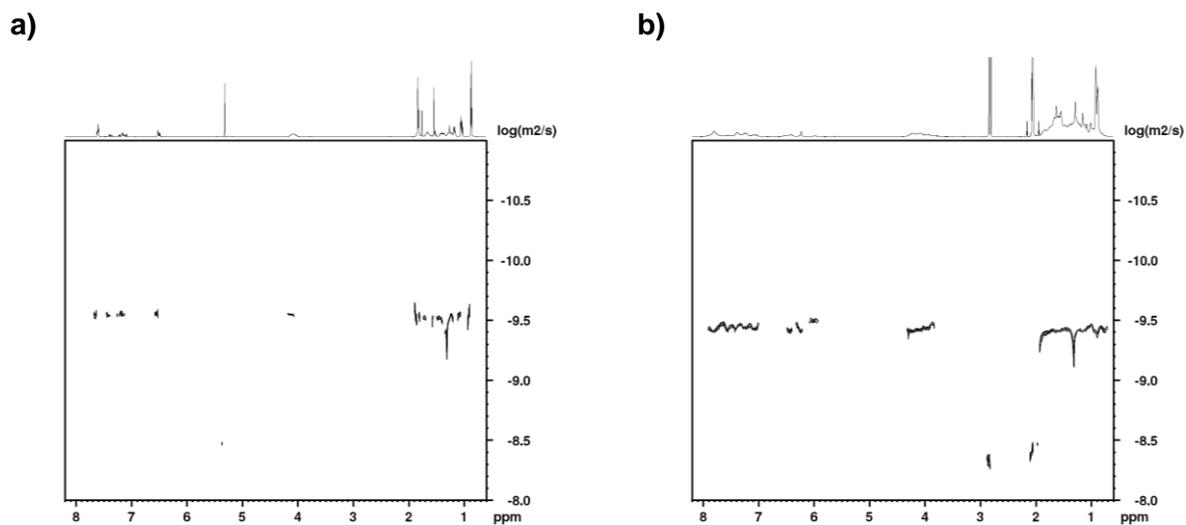


Abbildung S27. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>6</sub>** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$ .

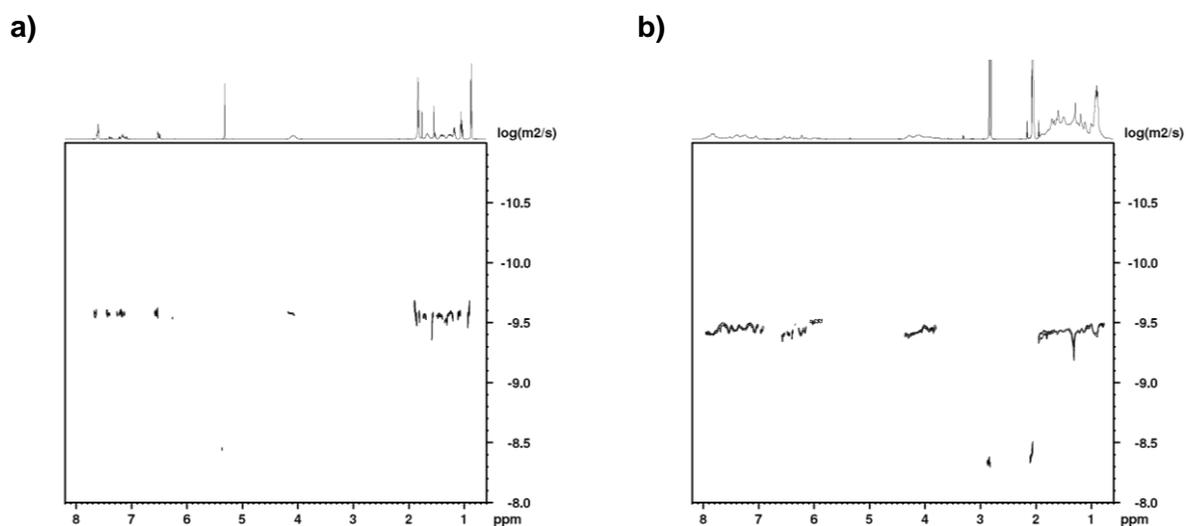


Abbildung S28. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>7</sub>** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$ .

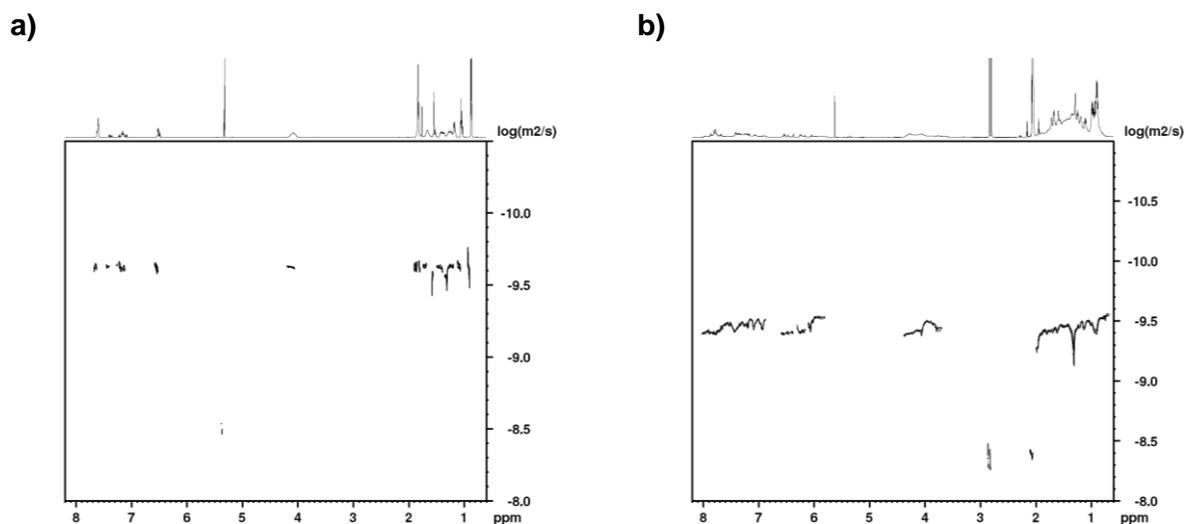
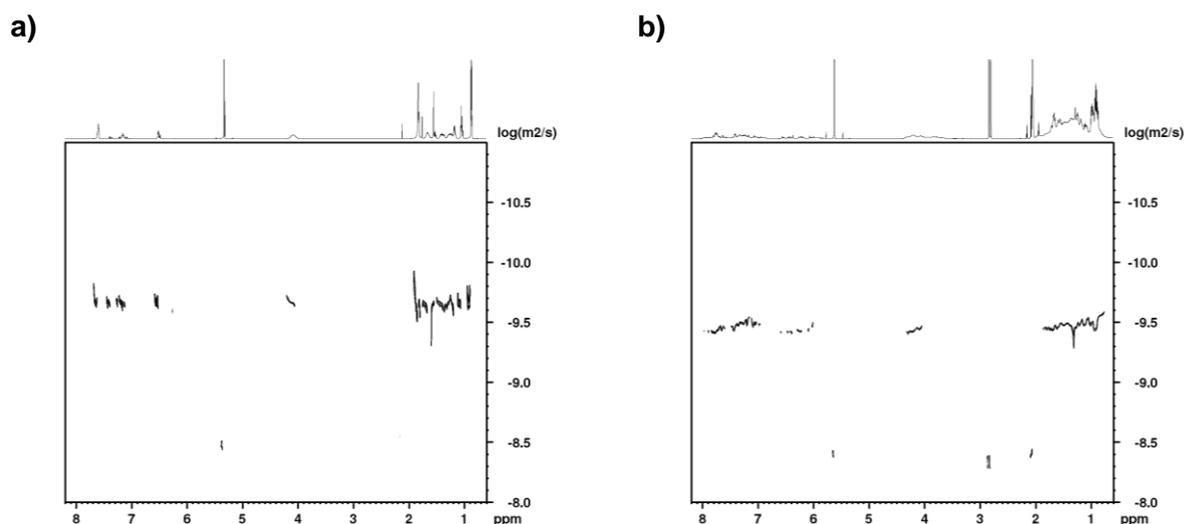
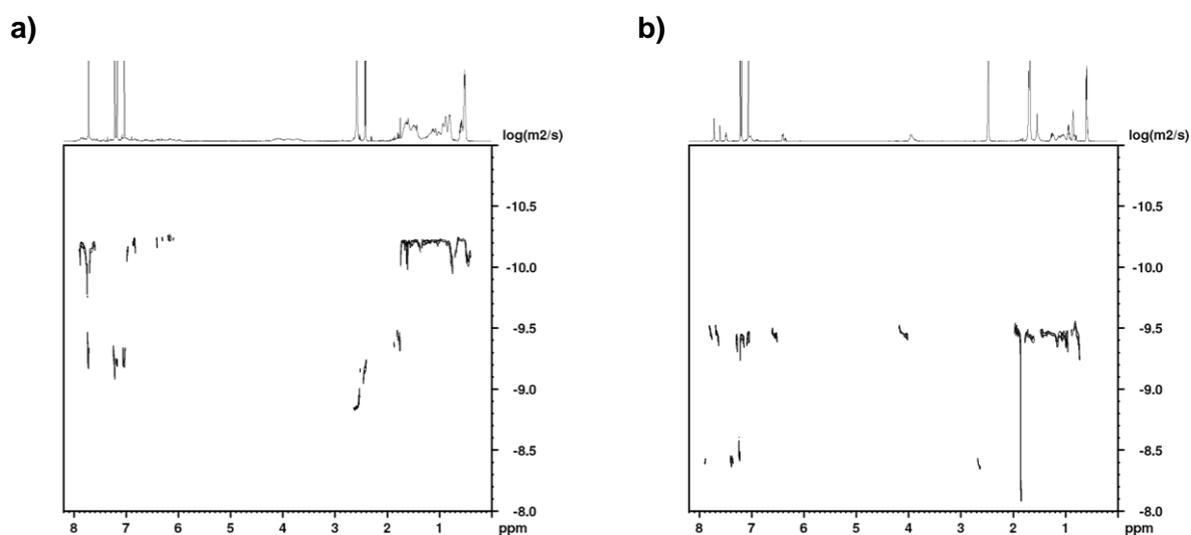


Abbildung S29. DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>8</sub>** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b) Aceton- $d_6$ .



**Abbildung S30.** DOSY NMR-Spektren von **SQB<sub>9</sub>** in (a)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und (b)  $\text{Aceton-}d_6$ .



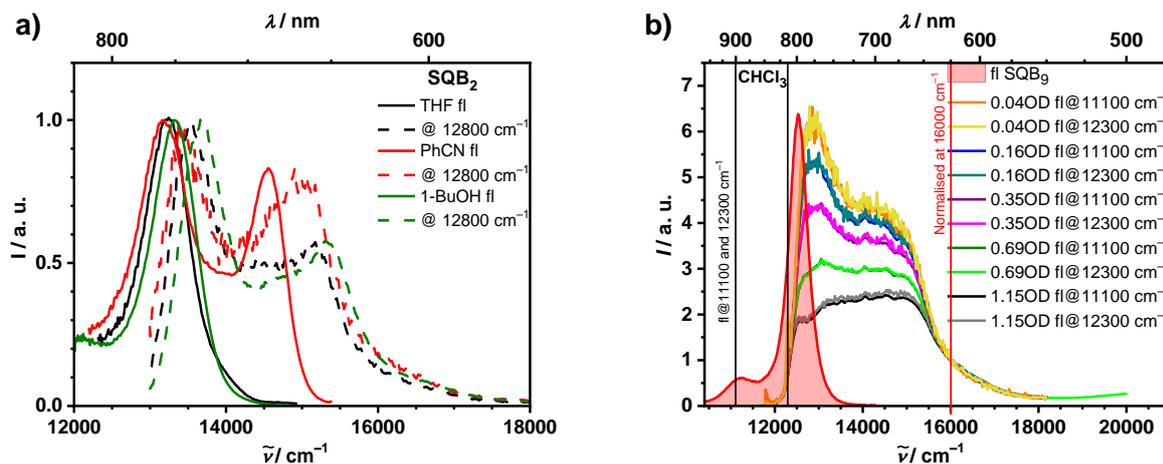
**Abbildung S31.** DOSY NMR Spektren von **SQB<sub>9</sub>** in  $\text{PhCN-}d_5$  bei (a) 273 K und (b) 403 K.

### 11.1.6 Semiempirische Berechnungen

Die Struktur von **SQB<sub>8</sub>** wurde mit AM1 (MOPAC2016) optimiert.<sup>[353]</sup> Die Alkylketten wurden hierfür durch Methylgruppen substituiert. Anhand der optimierten Strukturen wurden die Übergangsenergien sowie Oszillatorstärken mittels ZINDO (Gaussian09) berechnet.<sup>[354]</sup> Die Details der Berechnung finden sich in der Ref. <sup>[355]</sup>.

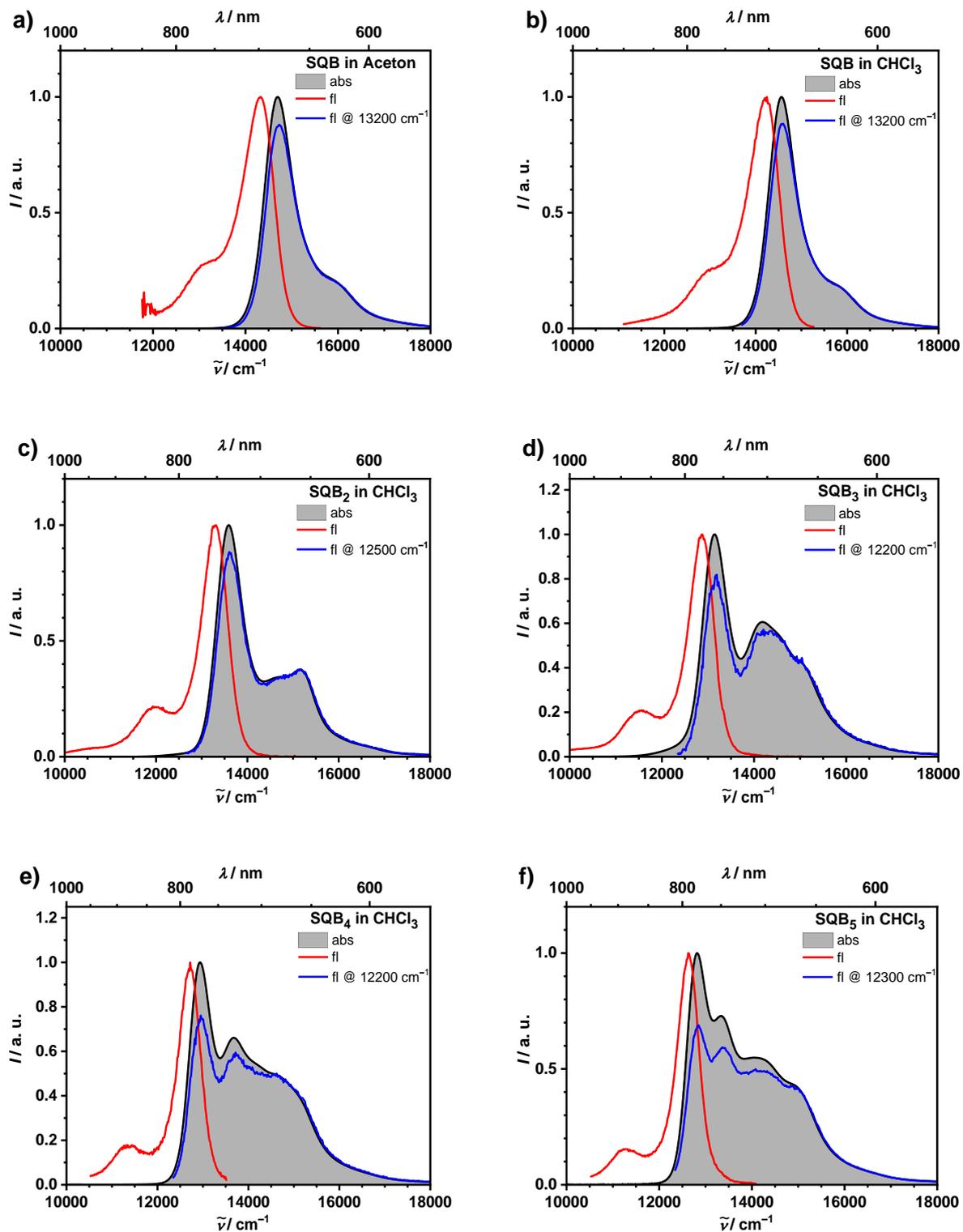
### 11.1.7 Fluoreszenzspektroskopie

Die Emission in den zusätzlich verwendeten Lösungsmitteln (THF, PhCN, 1-BuOH, DMF wird hier nicht dargestellt) verläuft im Grunde analog zu denen in  $\text{CHCl}_3$  oder Toluol (Abbildung S32a). Gemeinsam haben alle eine sehr schwache Intensität, weswegen auch keine Quantenausbeute ermittelt wurde.

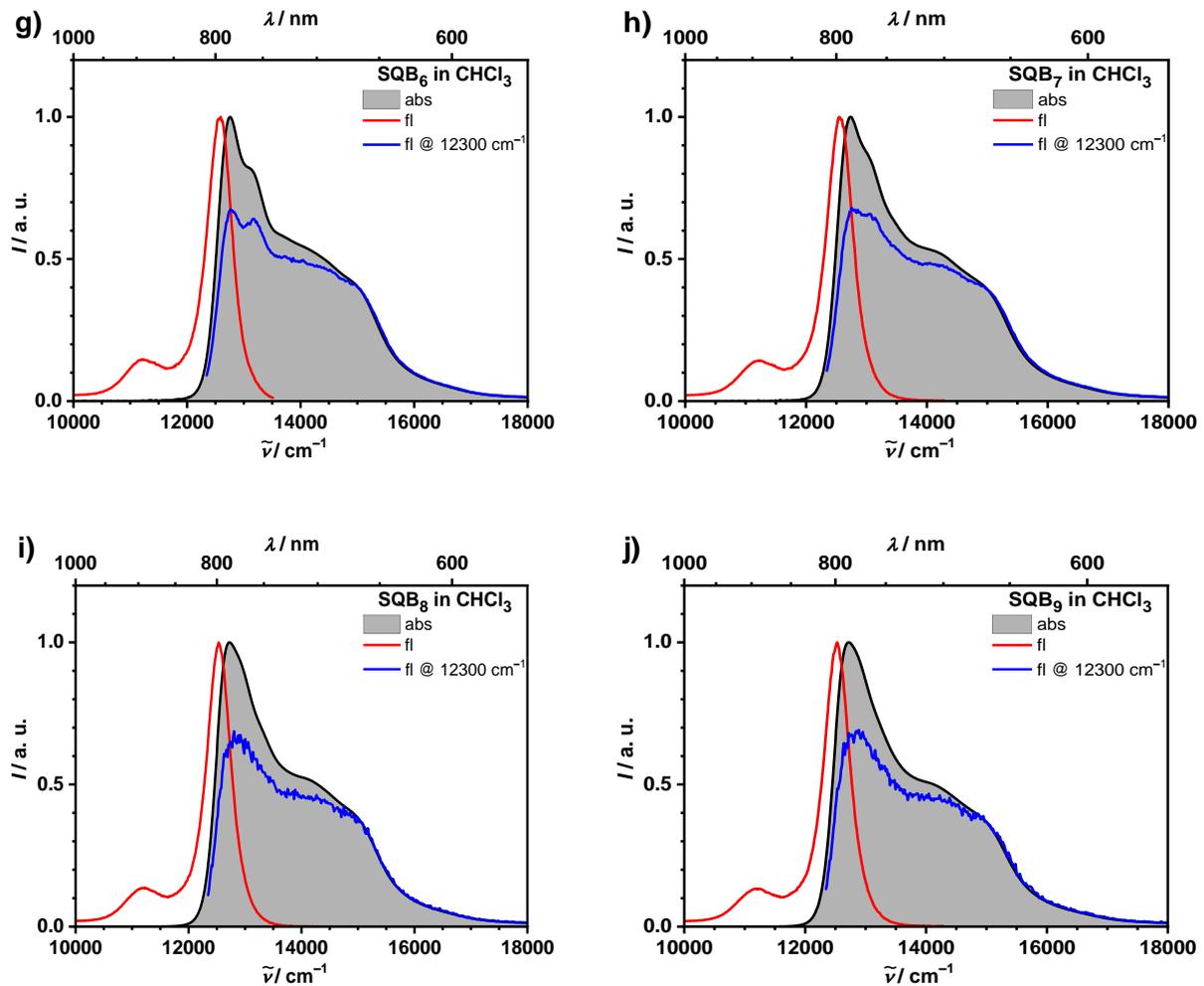


**Abbildung S32.** (a) Normalisierte Fluoreszenzspektren von  $\text{SQB}_2$  (THF in schwarz, PhCN in rot, 1-BuOH in grün, Emission als durchgezogene, Anregung als gestrichelte Linien). (b) Konzentrationsabhängige Anregungsspektren in  $\text{CHCl}_3$ . Die Spektren wurden bei zwei verschiedenen Wellenzahlen gemessen ( $12300$  und  $11100\text{ cm}^{-1}$ ) und auf  $16000\text{ cm}^{-1}$  normalisiert.

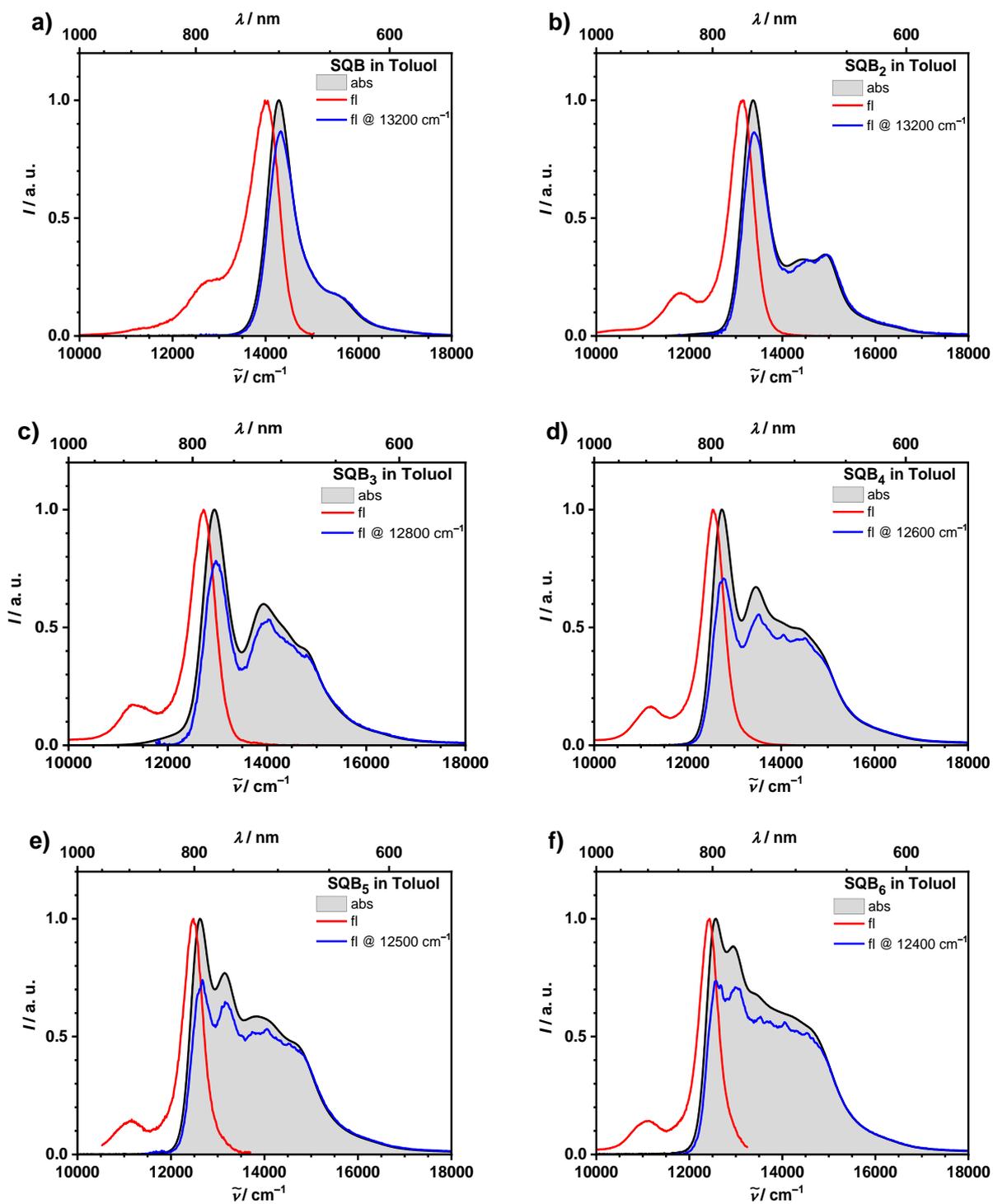
Auffällig im PhCN-Spektrum ist der Doppelpeak bei  $13200$  und  $14600\text{ cm}^{-1}$ . Letzterer resultiert vermutlich aus einer Squarain-Monomerverunreinigung, z.B.  $\text{SQB}$ , da die Anregungsspektren bei den jeweiligen Wellenlängen zum Dimer ( $13200\text{ cm}^{-1}$ ) und zum Monomer ( $14600\text{ cm}^{-1}$ ) führen, wenn auch nicht deckungsgleich mit der Absorption. Ursache hierfür ist vermutlich eine schwache Verunreinigung in der Küvette, im Lösungsmittel oder in der Probe, trotz NMR-nachweislicher Sauberkeit.



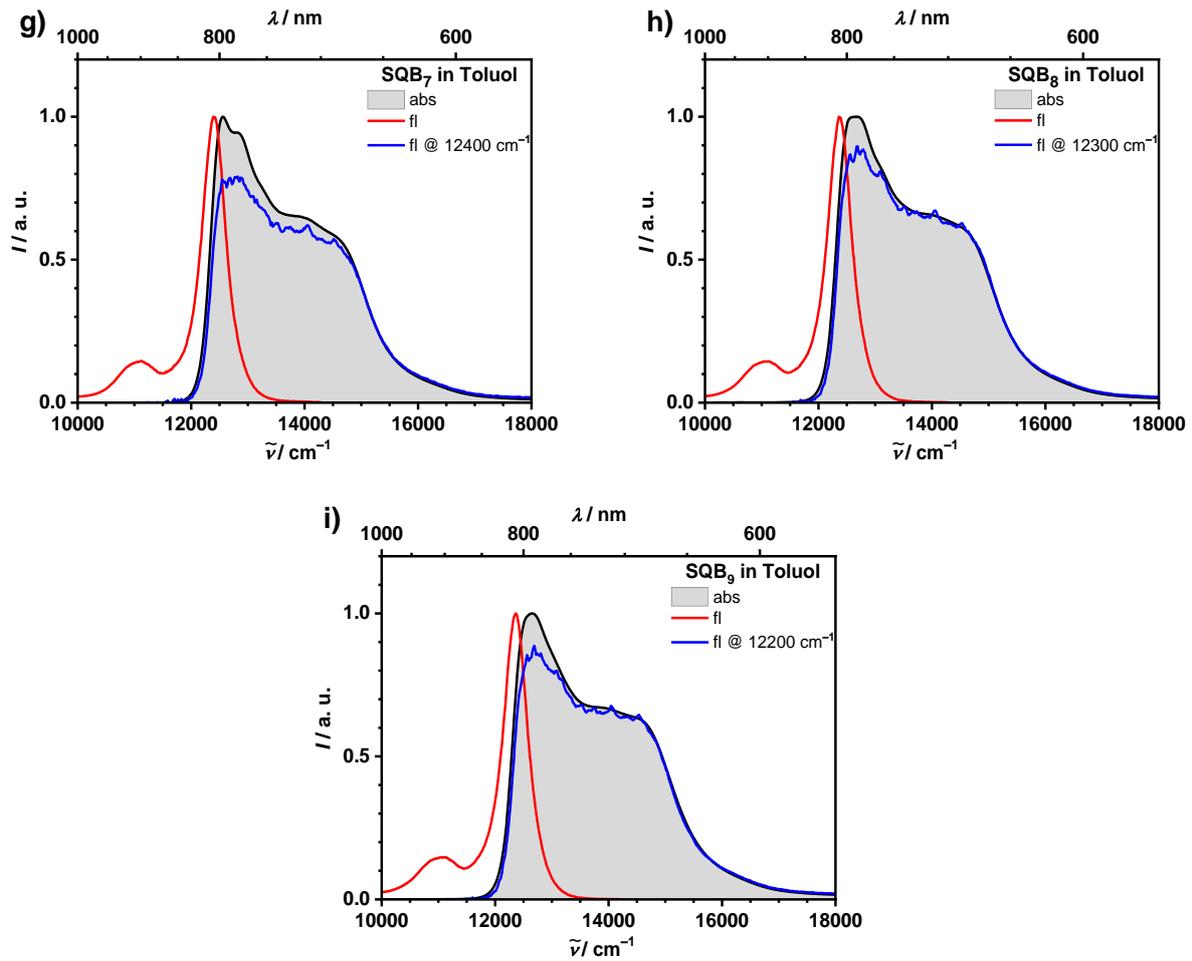
Fortsetzung der Abbildung S33 auf der nächsten Seite.



**Abbildung S33.** Normalisierte Absorptions- (grau schattiert), Emissions- (rot) und Anregungsspektren (blau, auf hohe Energien normiert) der SQB-Oligomere in (a) Aceton und (b-j)  $\text{CHCl}_3$ . Trotz der Verwendung sehr niedriger Konzentrationen ( $OD < 0.04$ ) ist eine Differenz zwischen den Anregungs- und Absorptionsspektren, besonders bei niedrigen Energien, sichtbar. Dies liegt an einem *inner filter* Effekt (Abbildung S32b).



Fortsetzung der Abbildung S34 auf der nächsten Seite.



**Abbildung S34.** Normalisierte Absorptions- (grau schattiert), Emissions- (rot) und Anregungsspektren (blau, auf hohe Energien normiert) der SQB-Oligomere in Toluol. Trotz der Verwendung sehr niedriger Konzentrationen ( $OD < 0.04$ ) ist eine Differenz zwischen den Anregungs- und Absorptionsspektren, besonders bei niedrigen Energien, sichtbar. Dies liegt am *inner filter* Effekt (Abbildung S32b).

**Tabelle S3.** Zusammenfassung der Lebenszeiten, Quantenausbeuten und den resultierenden Ratenkonstanten.

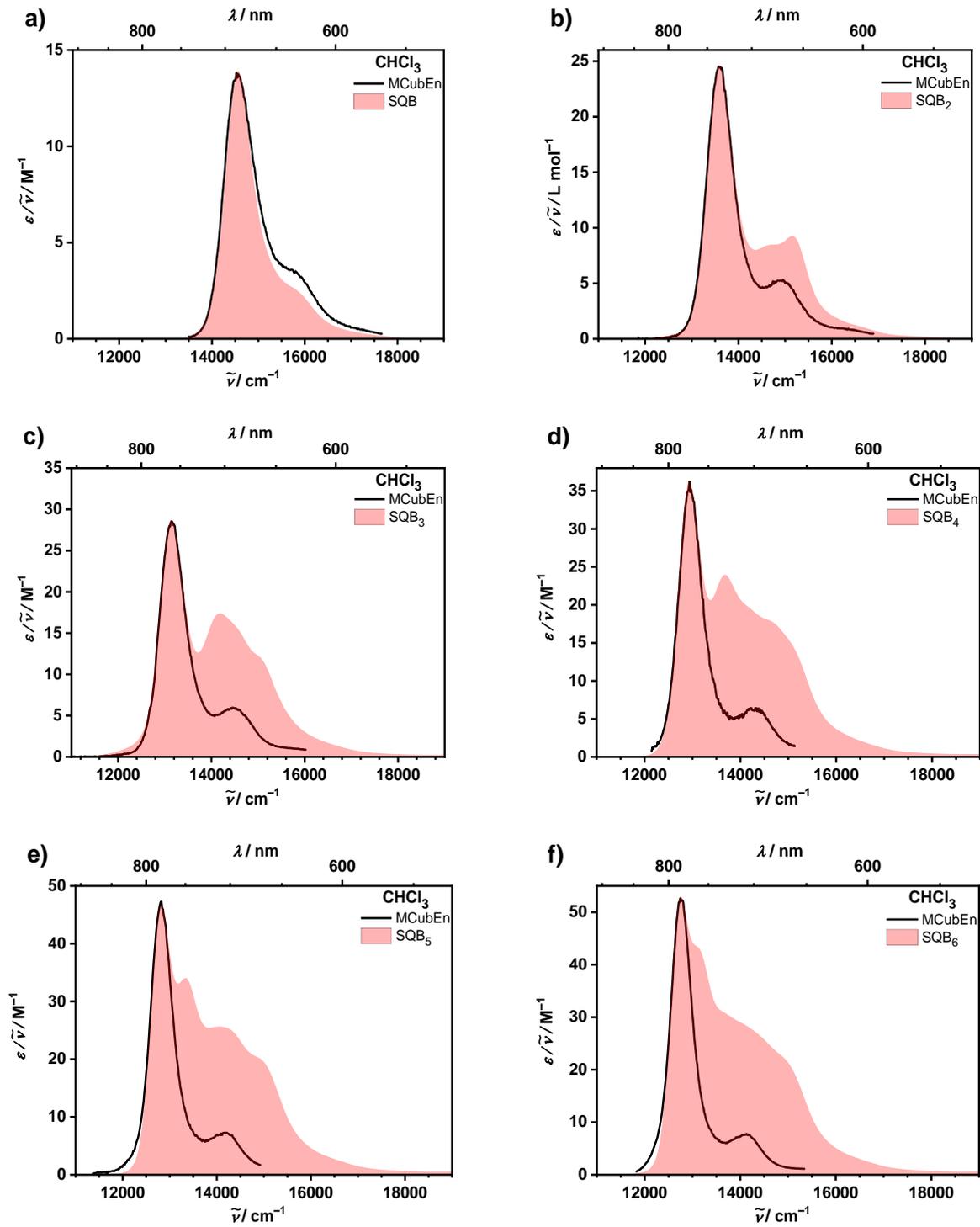
	LM	$\tau_{fl}^a / \text{ns}$	$k_r^b / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^c / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{fl}$
<b>SQB</b>	CHCl <sub>3</sub>	2.52	2.18	1.78	0.55
	Toluol	3.41	2.17	0.76	0.75
<b>SQB<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.01	2.67	7.23	0.27
	Toluol	2.17 (0.49) 3.37 (0.51) <sup>d</sup>	2.45	1.15	0.68
<b>SQB<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.07 (0.87) 1.58 (0.13) <sup>e</sup>	2.37	6.40	0.27
	Toluol	1.95 (0.69) 3.39 (0.31) <sup>f</sup>	2.42	1.75	0.58
<b>SQB<sub>4</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.07	2.71	6.64	0.29
	Toluol	2.32	2.63	1.68	0.61
<b>SQB<sub>5</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.11	2.70	6.31	0.30
	Toluol	2.25	2.80	1.64	0.63
<b>SQB<sub>6</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.13	2.83	6.02	0.32
	Toluol	2.19	2.79	1.78	0.61
<b>SQB<sub>7</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.05	2.86	6.67	0.30
	Toluol	2.19	2.47	2.10	0.54
<b>SQB<sub>8</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.08	3.06	6.20	0.33
	Toluol	2.21	2.40	2.13	0.53
<b>SQB<sub>9</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1.17	3.33	5.21	0.39
	Toluol	1.80 (0.69) 2.90 (0.31) <sup>g</sup>	2.14	2.48	0.47

<sup>a</sup>Multiexponentieller Zerfall wurde mit TCSPC gemessen, Anregung bei 15200 cm<sup>-1</sup> (656 nm), die Amplituden sind in den Klammern gegeben. <sup>b</sup> $k_r$  ist die radiative Ratenkonstante  $k_r = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_{fl}}$  und <sup>c</sup> $k_{nr}$  ist die nichtradiative Ratenkonstante  $k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r$ . Amplitudengemittelte Lebenszeit: <sup>d</sup>2.78 ns, <sup>e</sup>1.14 ns, <sup>f</sup>2.40 ns, <sup>g</sup>2.26 ns.

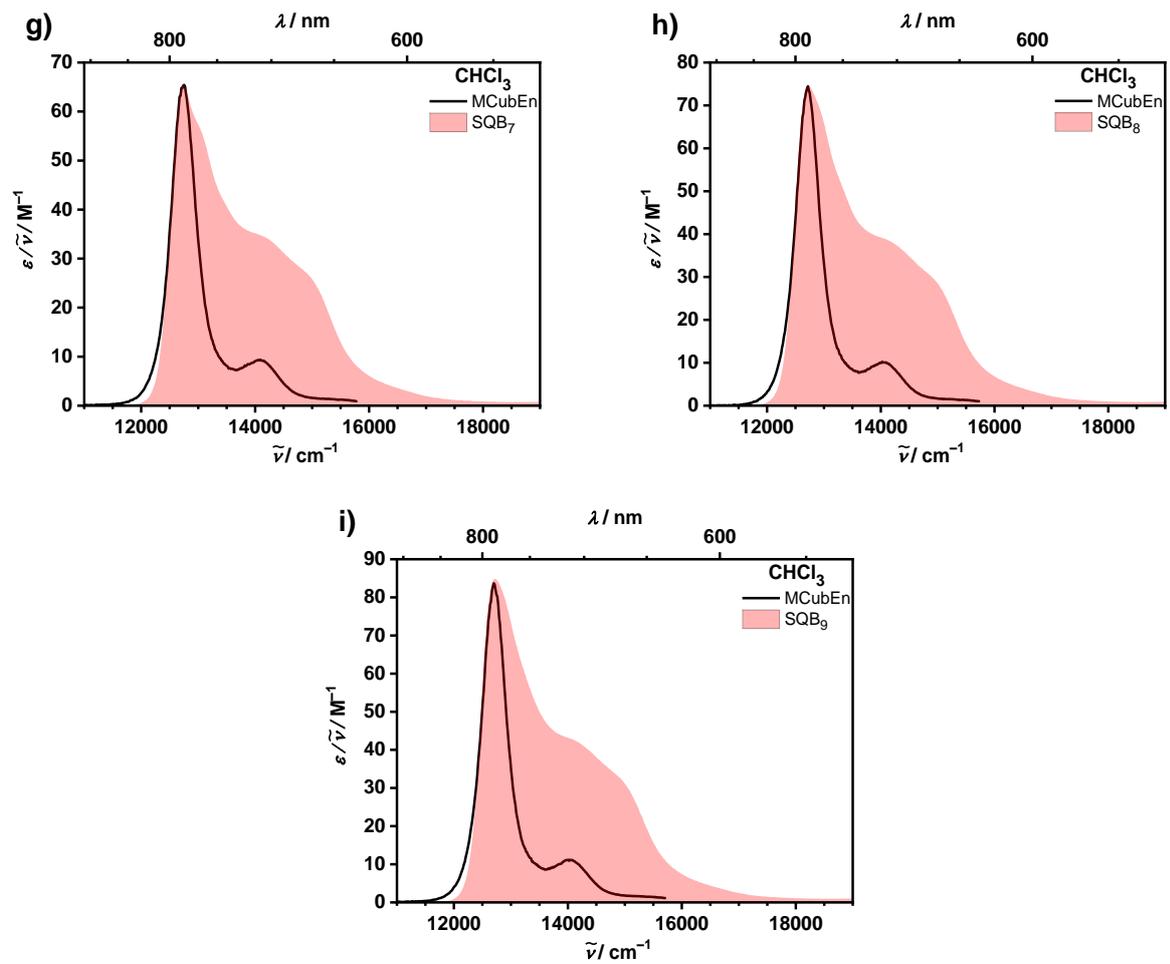
**Tabelle S4.** Tabellarische Zusammenfassung der Quadrate der Übergangsdipolmomente in CHCl<sub>3</sub> und Toluol.

		$\mu_{\text{eg}}^2 / \text{D}^2$	$\mu_{\text{fl}}^2 / \text{D}^2$	$\mu_{\text{S1}}^2 \text{ }^a / \text{D}^2$
<b>SQB</b>	CHCl <sub>3</sub>	103	98.0	114
	Toluol	97.7	91.8	106
<b>SQB<sub>2</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	233	146	178
	Toluol	218	124	160
<b>SQB<sub>3</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	363	143	200
	Toluol	350	135	183
<b>SQB<sub>4</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	480	168	214
	Toluol	504	151	227
<b>SQB<sub>5</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	636	168	267
	Toluol	601	162	228
<b>SQB<sub>6</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	738	180	298
	Toluol	682	164	238
<b>SQB<sub>7</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	912	183	366
	Toluol	830	147	289
<b>SQB<sub>8</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1037	196	399
	Toluol	953	144	316
<b>SQB<sub>9</sub></b>	CHCl <sub>3</sub>	1158	214	454
	Toluol	1079	132	354

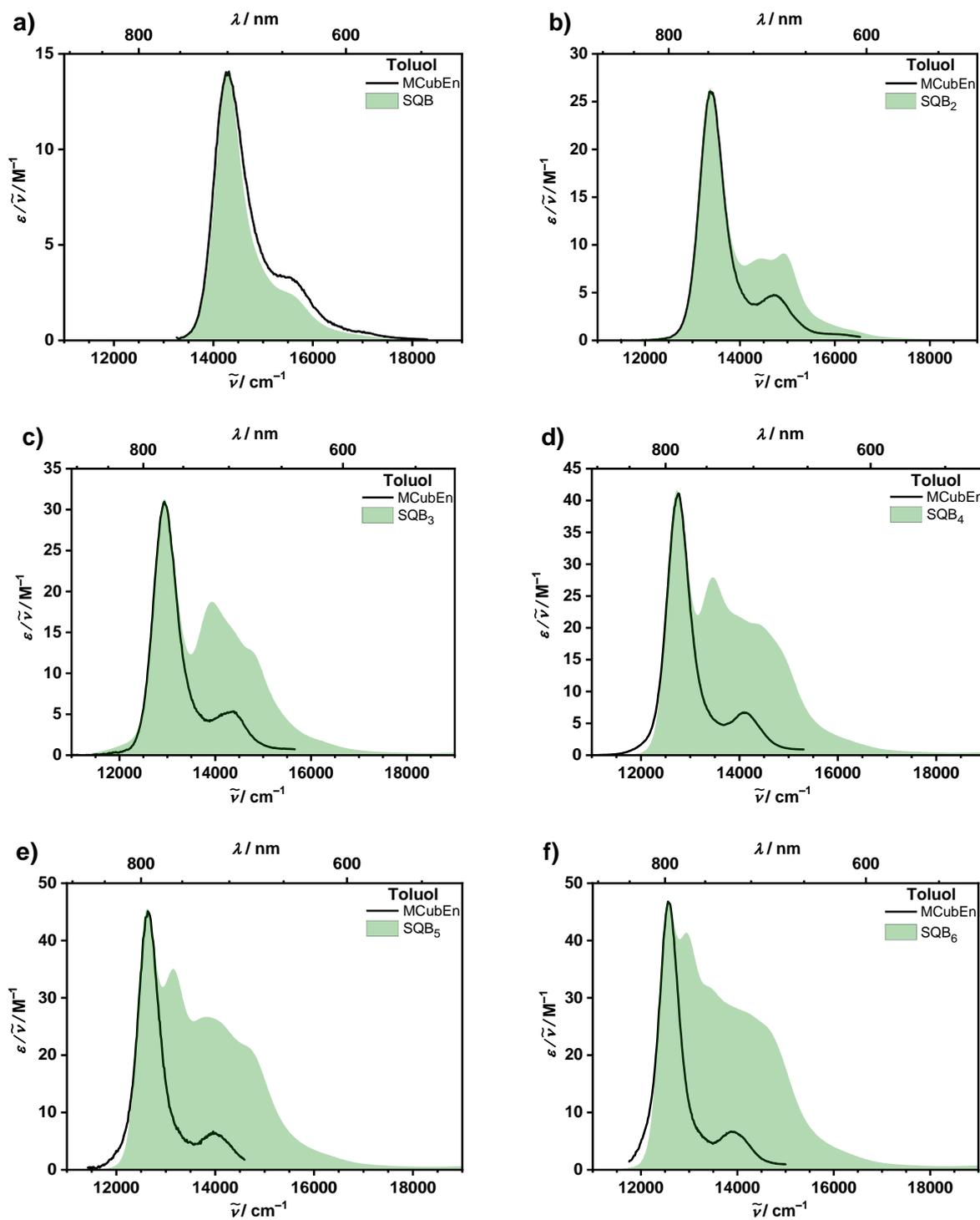
<sup>a</sup>Siehe Abbildung S35 (CHCl<sub>3</sub>) und Abbildung S36 (Toluol).



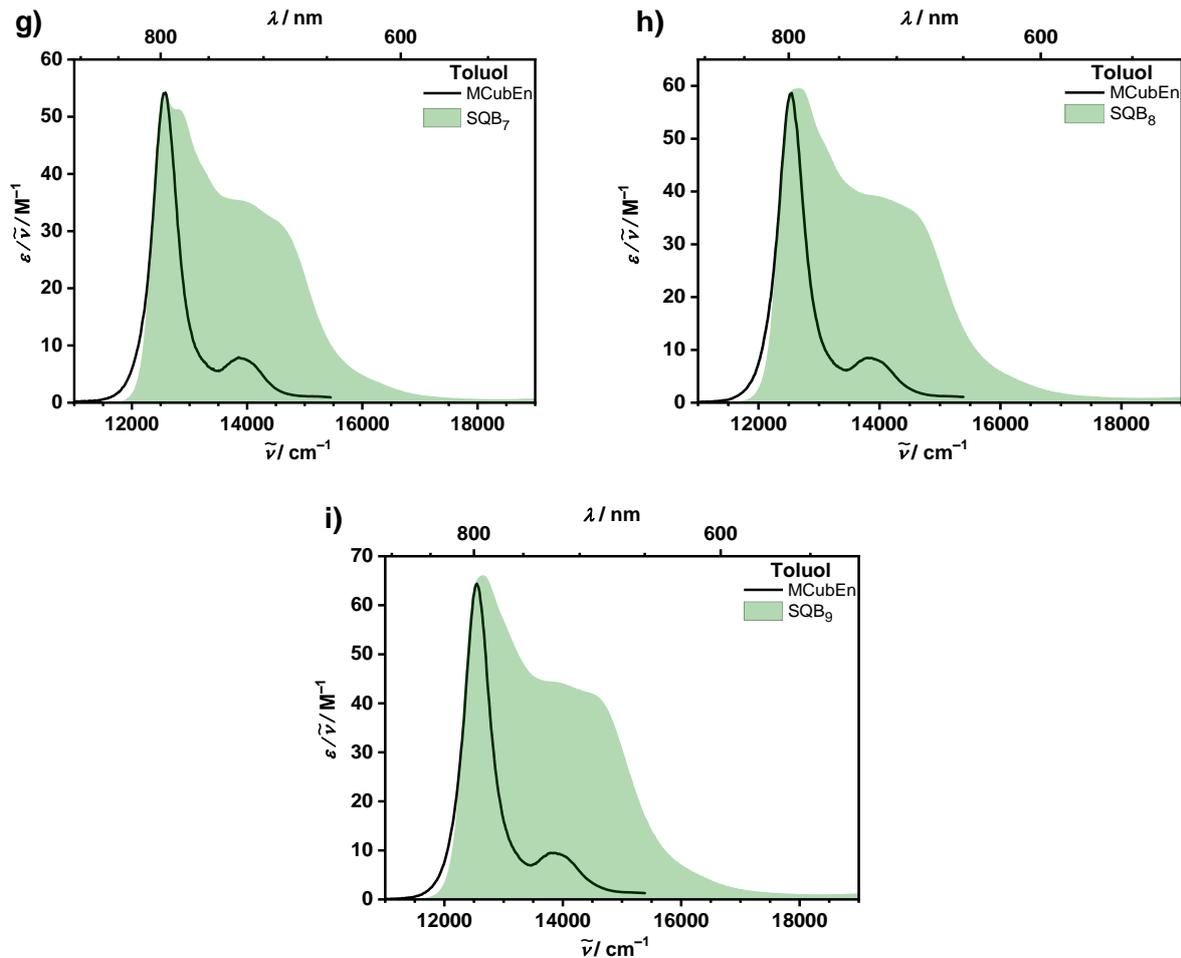
Fortsetzung der Abbildung S35 auf der nächsten Seite.



**Abbildung S35.** Absorptionsspektren (rot schattiert,  $\parallel\tilde{\nu}$ ) der SQB-Oligomere in  $\text{CHCl}_3$ , daran angepasst die gespiegelten Fluoreszenzspektren ("MCubEn", schwarze Linie,  $\parallel\tilde{\nu}^3$ ).



Fortsetzung der Abbildung S36 auf der nächsten Seite.



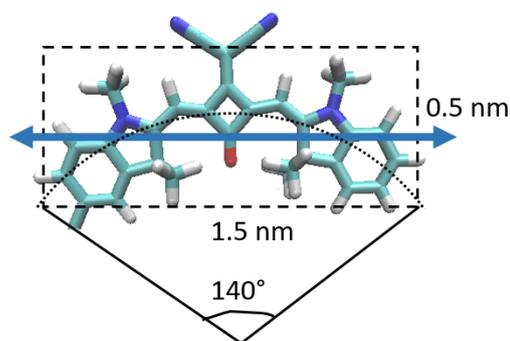
**Abbildung S36.** Absorptionsspektren (grün schattiert,  $\epsilon/\tilde{\nu}$ ) der SQB-Oligomere in Toluol, daran angepasst die gespiegelten Fluoreszenzspektren ("MCuBEn", schwarze Linie,  $\epsilon/\tilde{\nu}^3$ ).

### 11.1.8 Exzitonenkopplungstheorie

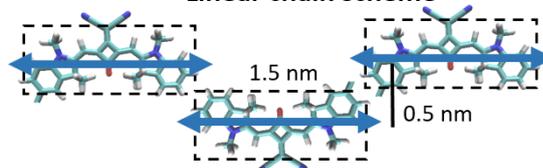
Die Exzitonenkopplungstheorie dieses Unterkapitels wurde in Kooperation mit Dr. Pavel Malý (Würzburg) ausgearbeitet und beruht auf einem Frenkel-Exzitonen-Modell, das die Oligomere als Aggregat mit  $n$  wechselwirkenden Molekülen beschreibt.<sup>[324]</sup> Jede Squaraineinheit wird als Zwei-Level-System beschrieben.

**Tabelle S5.** Für das Exzitonenmodell verwendete Werte.

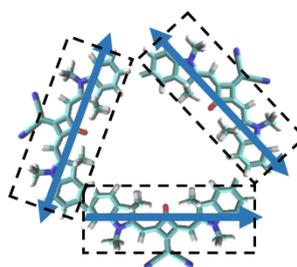
Größe	Wert	Größe	Wert
Übergangsenergie	$e_B = 14670 \text{ cm}^{-1}$	Windungsabstand	2 nm
Reorganisationsenergie	$\lambda_c = 240 \text{ cm}^{-1}$	Energetische Unordnung (Standardabweichung)	$\sigma = 260 \text{ cm}^{-1}$
Bath Parameter	$\Lambda = 600 \text{ cm}^{-1}$ , $\Omega = 1200 \text{ cm}^{-1}$ , $S = 0.22$ , $\gamma = 30 \text{ cm}^{-1}$	Offenkettige Orientierungs- Unordnung (Standardabweichung)	$\sigma = 50^\circ$
Mittlung	100000x	Unordnung des helikalen Anstiegswinkels (Standardabweichung)	$\sigma = 15^\circ$
Winkel der offenkettigen Form	$\theta_{\text{lin}} = 0^\circ$	Unordnung des helikalen Azimutwinkels (Standardabweichung)	$\sigma = 0^\circ$
SQB-Bogenwinkel	$\theta_{\text{arc}} = 140^\circ$	SQB-Länge	1.5 nm

**Squaraine geometry model**

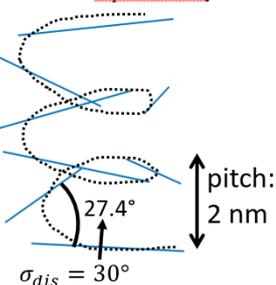
Transition dipole

**Linear chain scheme**

$0^\circ$   
 $\sigma_{dis} = 100^\circ$

**Helix scheme**

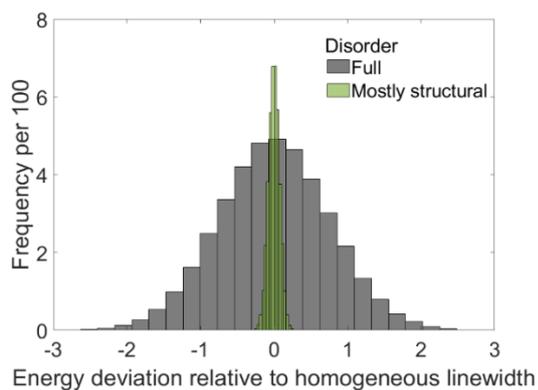
2.57 squaraines/turn

**Abbildung S37.** Für die Berechnung verwendete Geometriedaten der Random Coil und Helixkonformationen.

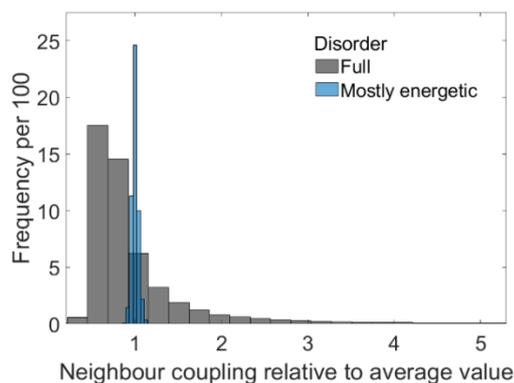
**Tabelle S6.** Berechnete Kohärenzlängen der experimentellen und gerechneten Daten der  $\text{SQB}_n$ -Oligomere in  $\text{CHCl}_3$  und Toluol.

	LM	$N_{\text{coh}} = S_{\text{HR}} \frac{I_{00}}{I_{01}}$		$N_{\text{coh}} = \left( \frac{\text{fwhm}_{\text{SQB}}}{\text{fwhm}_{\text{SQB}_n}} \right)^2$		$N_{\text{coh}} = \frac{\mu_x^2(\text{SQB}_n)}{\mu_x^2(\text{SQB})}$		Direct
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	x = fl	x = $S_1$	Calc.
<b>SQB</b>	$\text{CHCl}_3$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1	1.00
	Toluol	1.00	–	1.00	–	–	–	–
<b>SQB<sub>2</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	1.39	1.72	1.41	1.54	1.49	1.56	1.79
	Toluol	1.55	–	1.32	–	–	–	–
<b>SQB<sub>3</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	1.45	2.20	1.45	1.93	1.46	1.75	2.04
	Toluol	1.64	–	1.45	–	–	–	–
<b>SQB<sub>4</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.06	2.55	1.85	2.16	1.71	1.88	2.41
	Toluol	1.88	–	1.53	–	–	–	–
<b>SQB<sub>5</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.11	2.77	2.07	2.34	1.71	2.34	2.60
	Toluol	2.20	–	1.86	–	–	–	–
<b>SQB<sub>6</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.37	2.84	2.29	2.39	1.84	2.61	2.80
	Toluol	2.39	–	1.90	–	–	–	–
<b>SQB<sub>7</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.22	2.95	2.34	2.55	1.87	3.21	2.94
	Toluol	2.15	–	1.68	–	–	–	–
<b>SQB<sub>8</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.23	2.91	2.53	2.49	2.00	3.50	3.06
	Toluol	2.11	–	1.68	–	–	–	–
<b>SQB<sub>9</sub></b>	$\text{CHCl}_3$	2.29	2.91	2.43	2.55	2.18	3.98	3.16
	Toluol	2.06	–	1.64	–	–	–	–

a)

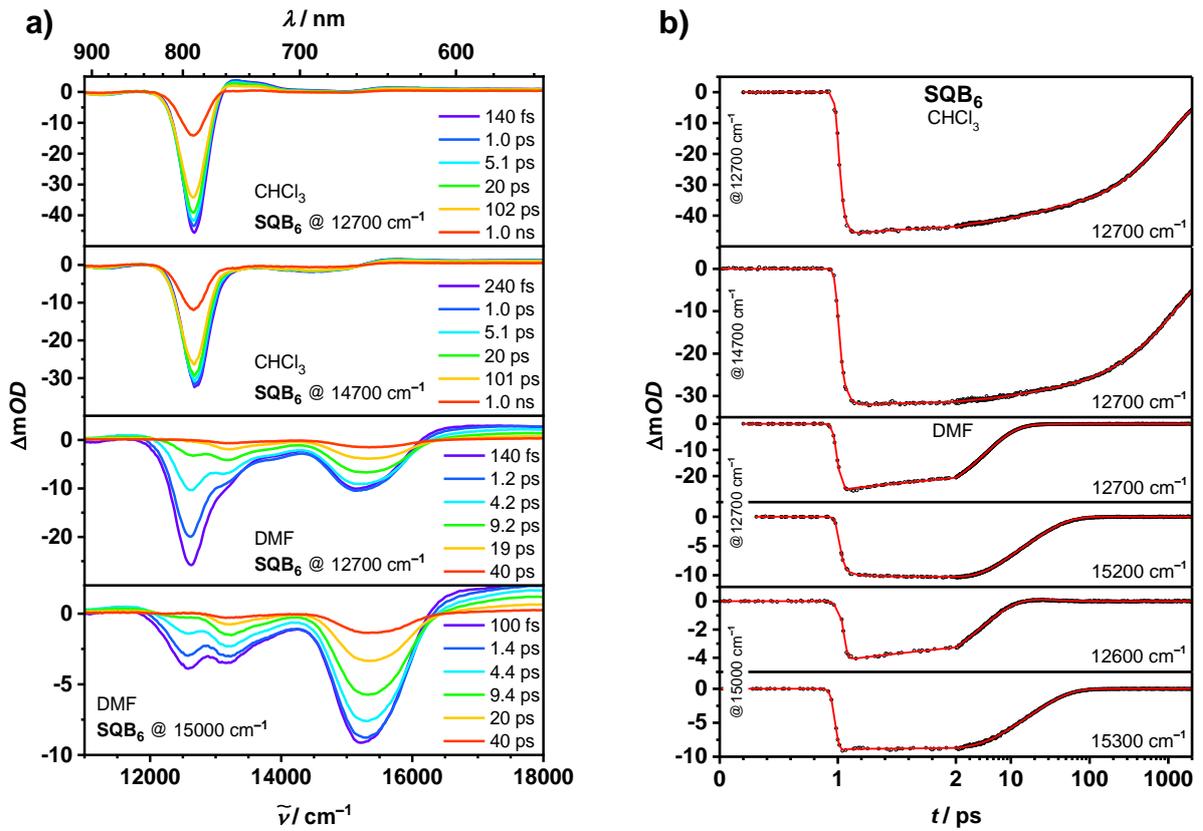


b)

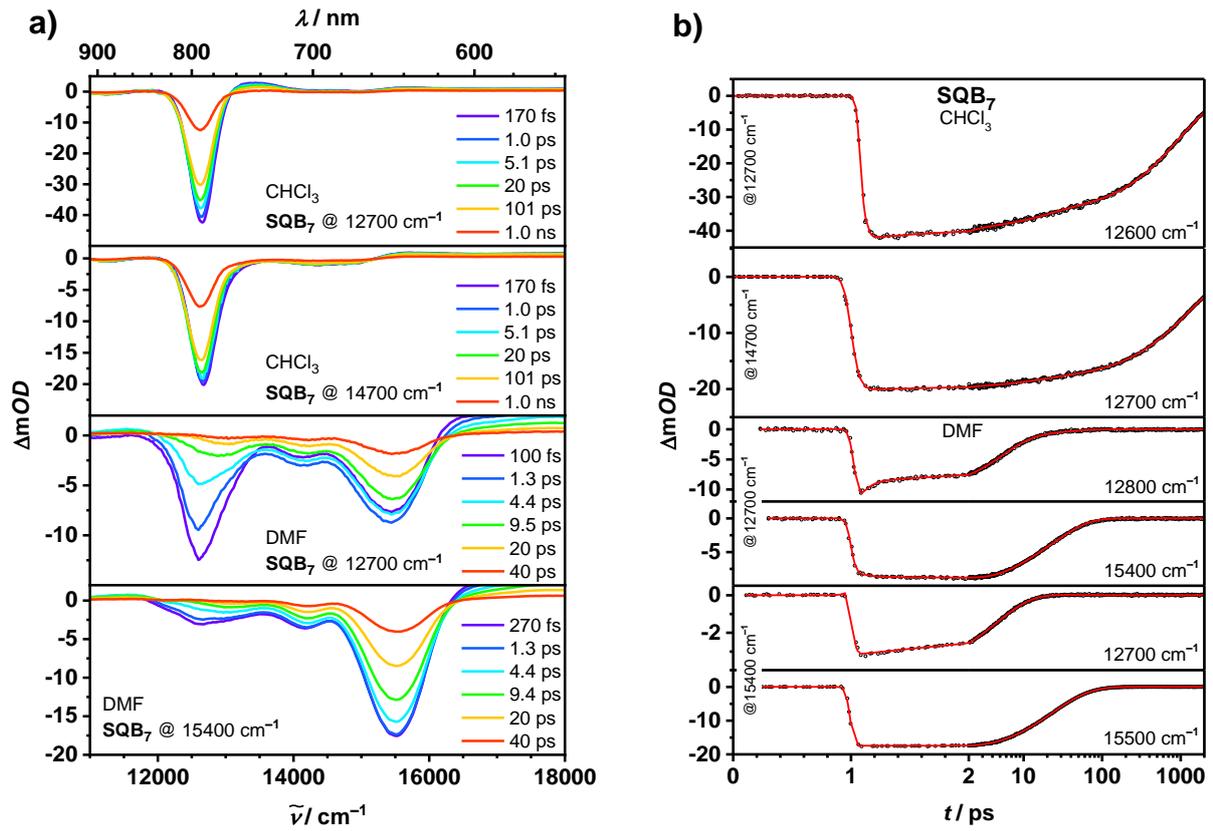


**Abbildung S38.** Normalverteilung der Übergangsenergieabweichung und nearest-neighbour Kopplung. Die jeweiligen optimierten Originaldatensätze (grau schattiert, *full*), inklusive (a) Reduktion der energetischen Unordnung (*disorder*) auf 10 % (grün), wodurch die strukturelle Unordnung dominiert (*mostly structural*). (b) Reduktion der strukturellen Unordnung auf 10 % (blau), wodurch die energetische Unordnung dominiert (*mostly energetic*).

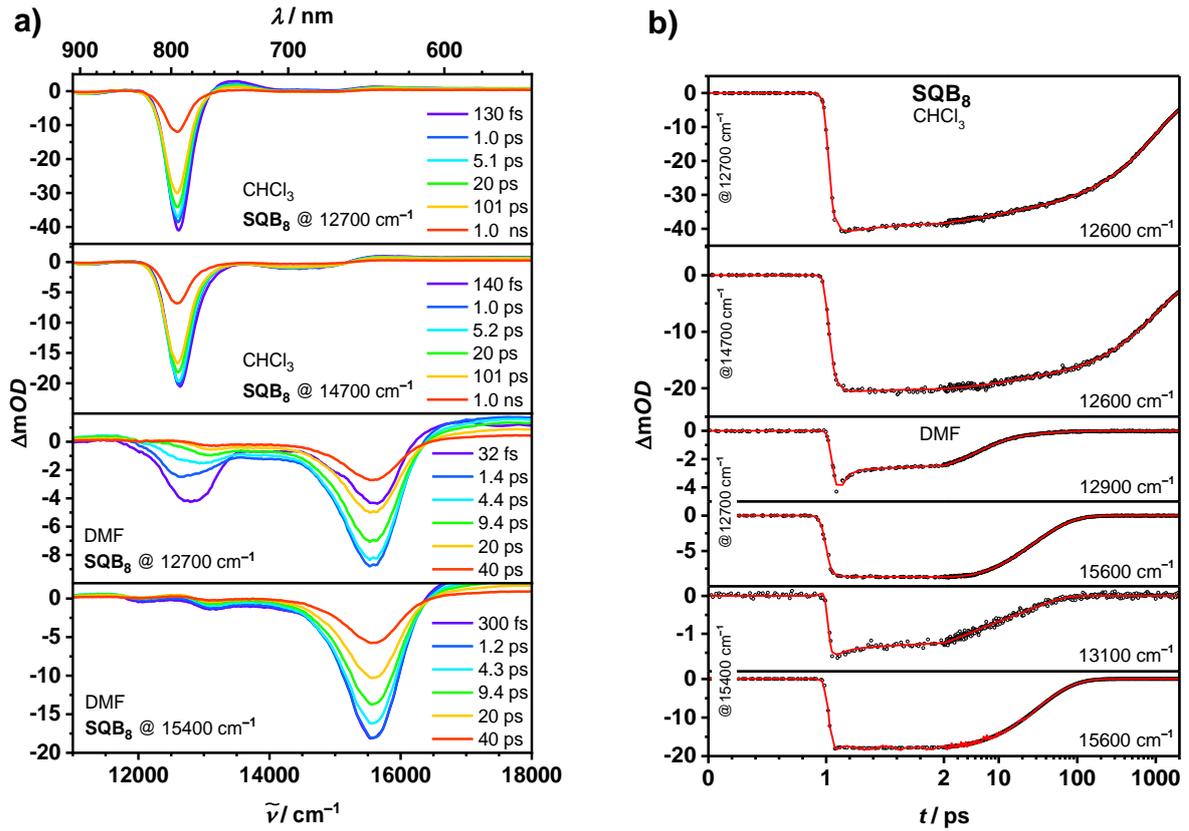
## 11.1.9 Transiente Absorptionsspektroskopie



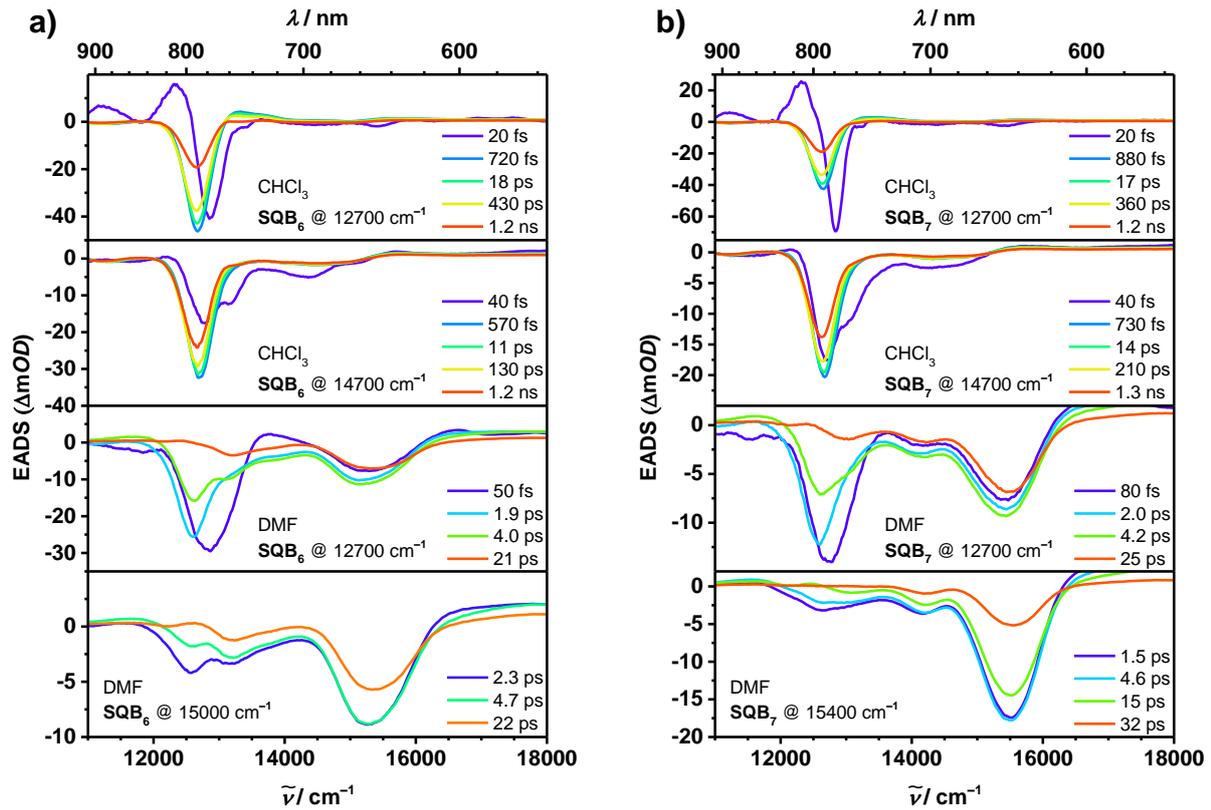
**Abbildung S39.** (a) TA-Spektren von **SQB<sub>6</sub>** in CHCl<sub>3</sub> (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4). Angeregt wurde jeweils in die nieder- und höherenergetische Bande. (b) Die Abklingkurven bei ausgewählten Energien im Bereich der GSB.



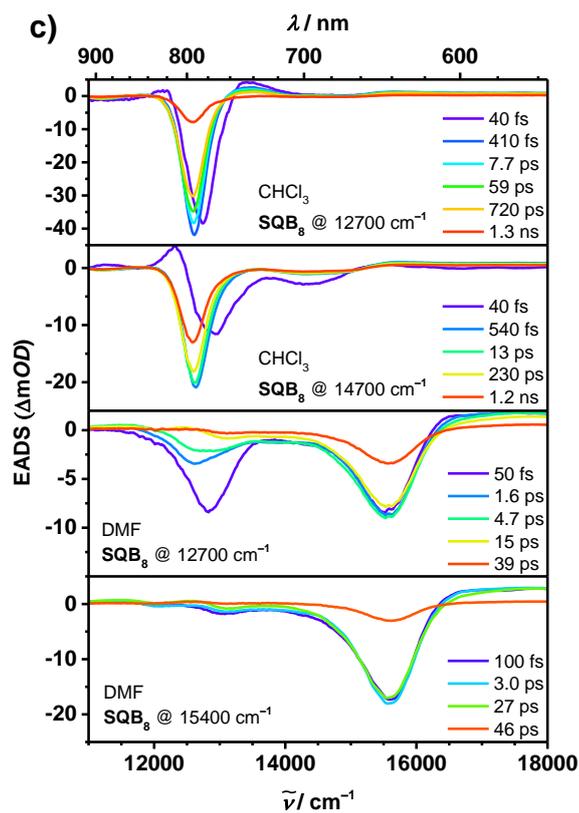
**Abbildung S40.** (a) TA-Spektren von  $\text{SQB}_7$  in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 und 2) und  $\text{DMF}$  (Zeile 3 und 4). Angeregt wurde jeweils in die nieder- und höherenergetische Bande. (b) Die Abklingkurven bei ausgewählten Energien im Bereich der GSB.



**Abbildung S41.** (a) TA-Spektren von  $\text{SQB}_8$  in  $\text{CHCl}_3$  (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4). Angeregt wurde jeweils in die nieder- und höherenergetische Bande. (b) Die Abklingkurven bei ausgewählten Energien im Bereich der GSB.



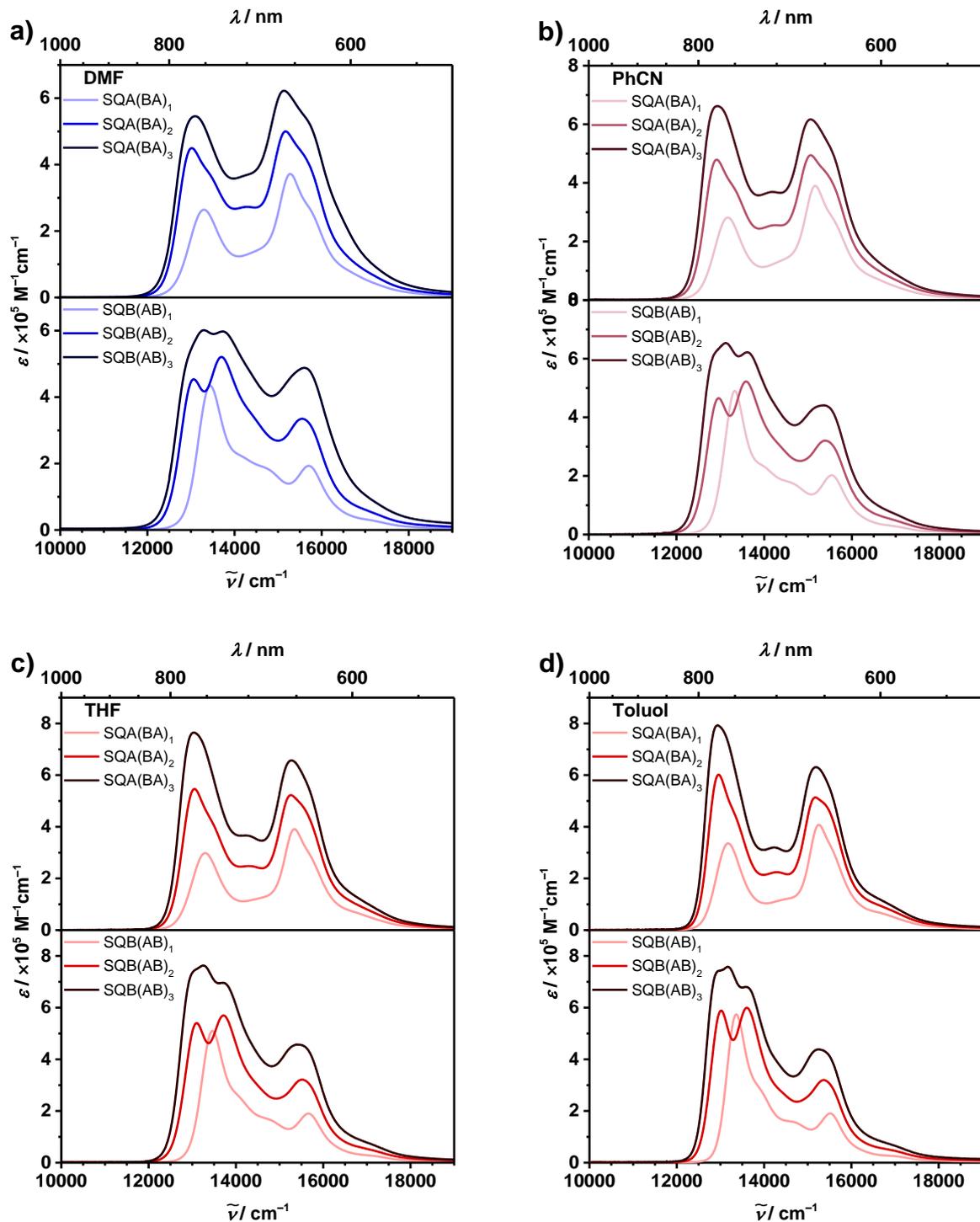
Fortsetzung der Abbildung S42 auf der nächsten Seite.



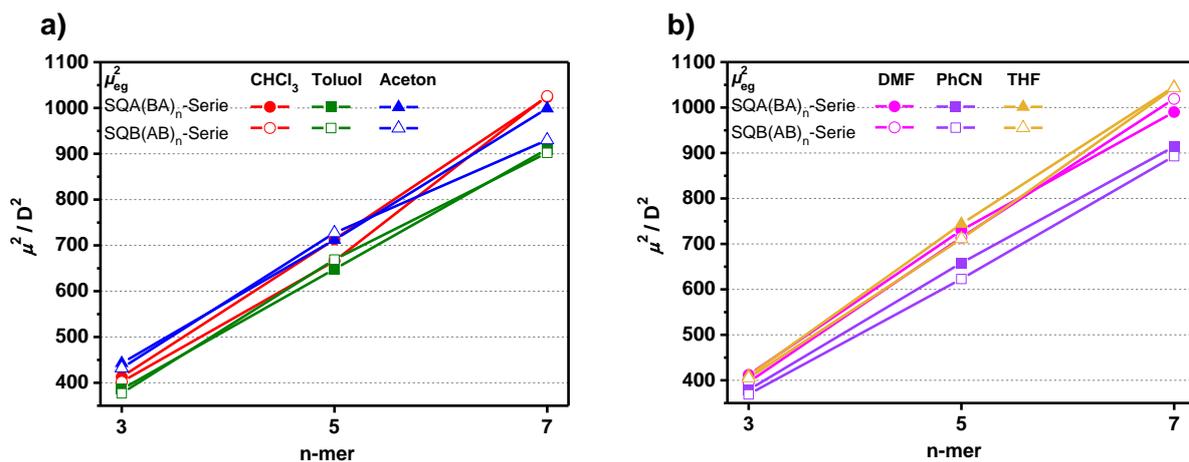
**Abbildung S42.** EADS von (a) SQB<sub>6</sub>, (b) SQB<sub>7</sub> und (c) SQB<sub>8</sub> in CHCl<sub>3</sub> (Zeile 1 und 2) und DMF (Zeile 3 und 4) bei den jeweiligen Anregungsenergien. Die frühen Lebenszeiten werden in violett, die späteren in rot dargestellt.

## 11.2 SQA-SQB-Cooligomere SQX(AB)<sub>n</sub>

### 11.2.1 Absorptionsspektroskopie



**Abbildung S43.** Absorptionsspektren der SQA-SQB-Cooligomere in (a) DMF, (b) PhCN, (c) THF und (d) Toluol. Oben ist jeweils **SQA(BA)<sub>n</sub>** dargestellt, unten **SQB(AB)<sub>n</sub>**. Eine tabellarische Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle S7. Es wurde im Konzentrationsbereich von etwa  $4 \times 10^{-8} \text{ M} - 1 \times 10^{-6} \text{ M}$  gemessen, wobei keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wurde.

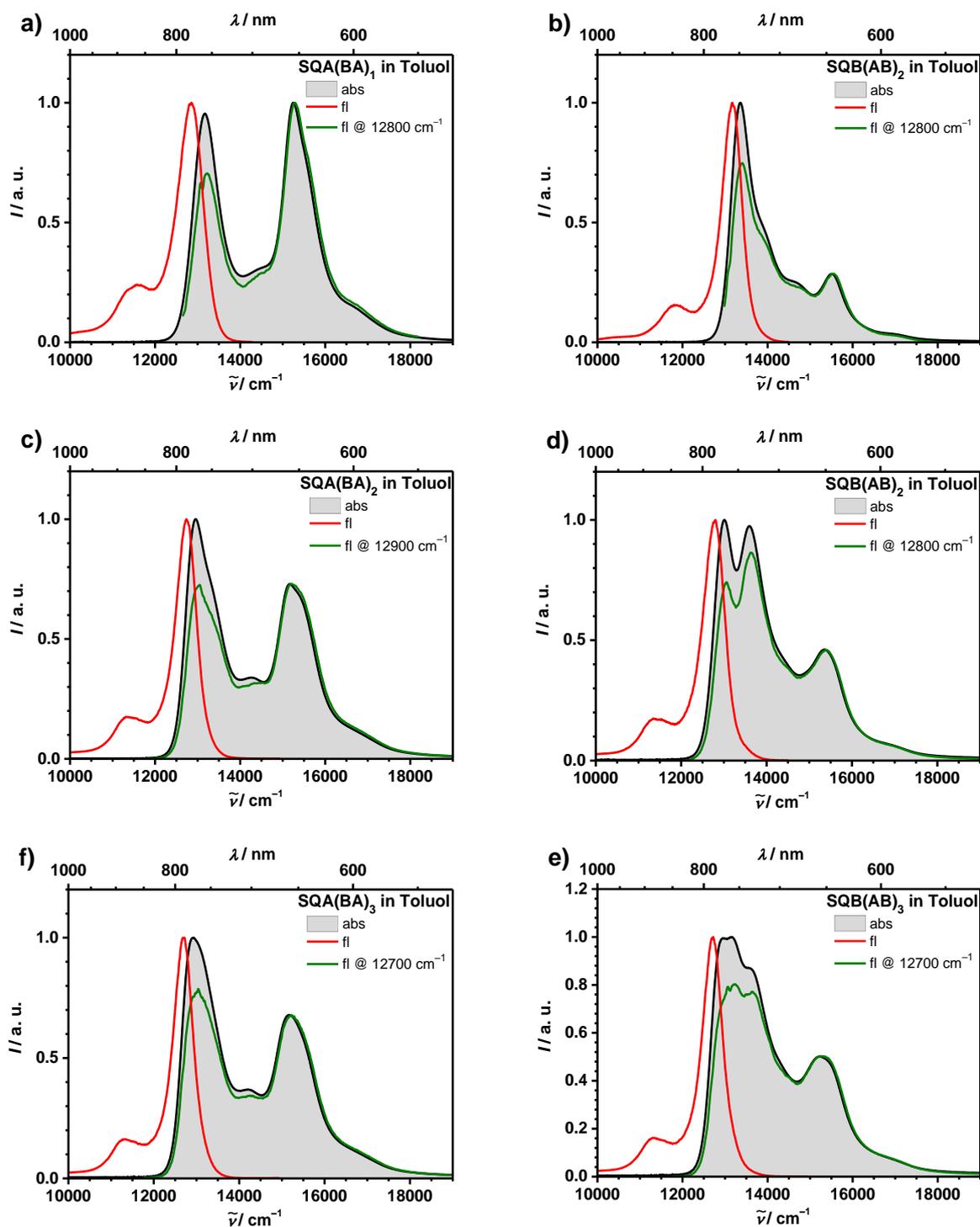


**Abbildung S44.** Verlauf der Übergangsdipolmomente der exzitonicen Zustände von **SQX(AB)<sub>n</sub>** in den jeweiligen Serien und Lösungsmitteln. Die Werte nehmen mit zunehmender Kettenlänge linear additiv zu und folgen somit der Thomas-Reiche-Kuhn-Regel.<sup>[287]</sup> Eine tabellarische Zusammenfassung der Daten findet sich in Tabelle S7.

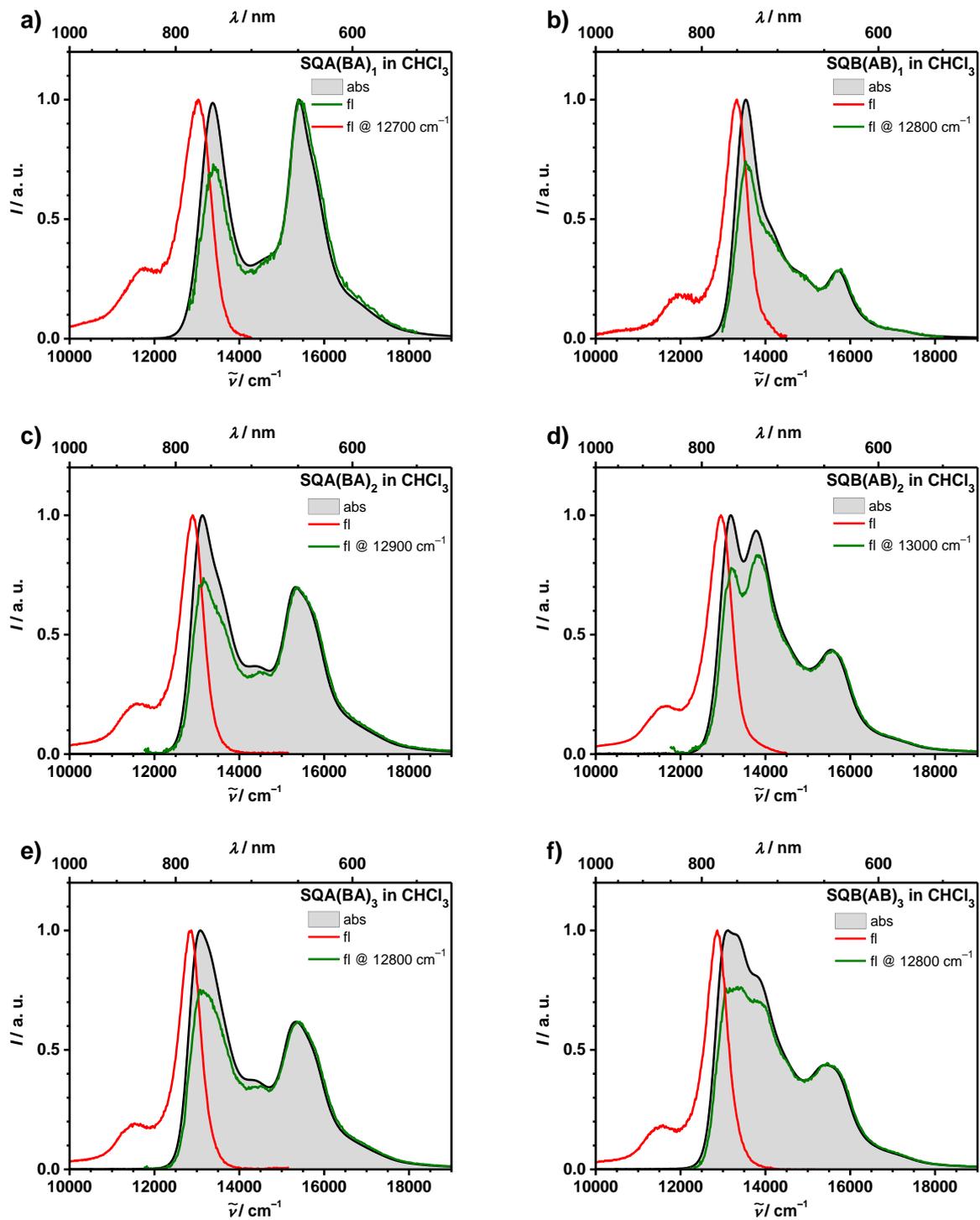
**Tabelle S7.** Zusammenfassung aller relevanten spektroskopischen Daten der Abbildung S43 und Abbildung S44. Dabei entsprechen  $\tilde{\nu}_{\text{abs}1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{abs}2}$  jeweils dem distinktiven niederenergetischsten und höherenergetischsten Peak.

	LM	$\tilde{\nu}_{\text{abs}1} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}2} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}1} / 10^5 \text{ M}^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{max}2} / 10^5 \text{ M}^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$	$\mu_{\text{eg}}^2 / \text{D}^2$
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	Toluol	13200 (759)	15300 (656)	3.36	4.08	386
	DMF	13300 (752)	15300 (655)	2.64	3.72	412
	PhCN	13200 (759)	15200 (660)	2.82	3.90	379
	THF	13306 (752)	15300 (652)	2.98	3.91	410
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	Toluol	13000 (772)	15200 (659)	6.02	5.13	669
	DMF	13000 (768)	15200 (659)	4.49	5.00	730
	PhCN	12900 (774)	15100 (664)	4.79	4.94	658
	THF	13000 (766)	15300 (655)	5.47	5.23	744
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	Toluol	13200 (759)	15200 (656)	7.58	4.39	902
	DMF	13300 (753)	15600 (641)	6.01	4.88	1019
	PhCN	13100 (762)	15300 (652)	6.54	4.40	893
	THF	13300 (754)	15400 (648)	7.62	4.56	1043
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	Toluol	13400 (748)	15500 (645)	5.74	1.90	377
	DMF	13400 (744)	15700 (636)	4.34	1.93	396
	PhCN	13300 (750)	15500 (644)	4.90	2.02	369
	THF	13500 (743)	15700 (639)	5.10	1.90	405
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	Toluol	13000 (768)	15400 (651)	5.88	3.19	648
	DMF	13100 (766)	15600 (643)	4.54	3.35	714
	PhCN	13000 (772)	15400 (650)	4.65	3.20	623
	THF	13100 (763)	15500 (645)	5.40	3.21	711
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	Toluol	12900 (774)	15200 (658)	7.93	6.31	910
	DMF	13100 (764)	15100 (662)	5.46	6.22	990
	PhCN	12900 (773)	15100 (664)	6.62	6.17	914
	THF	13000 (767)	15300 (655)	7.65	5.57	1046

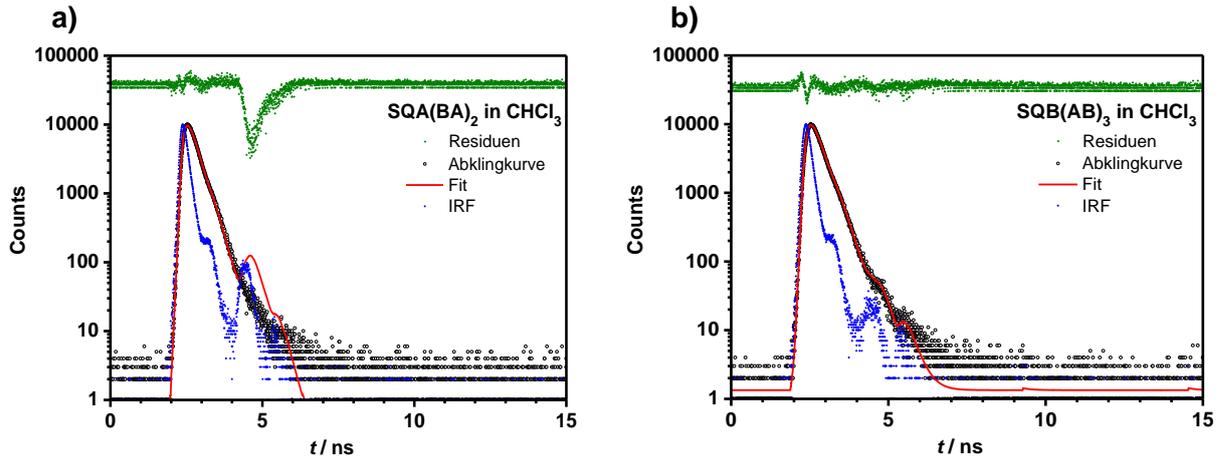
## 11.2.2 Fluoreszenzspektroskopie



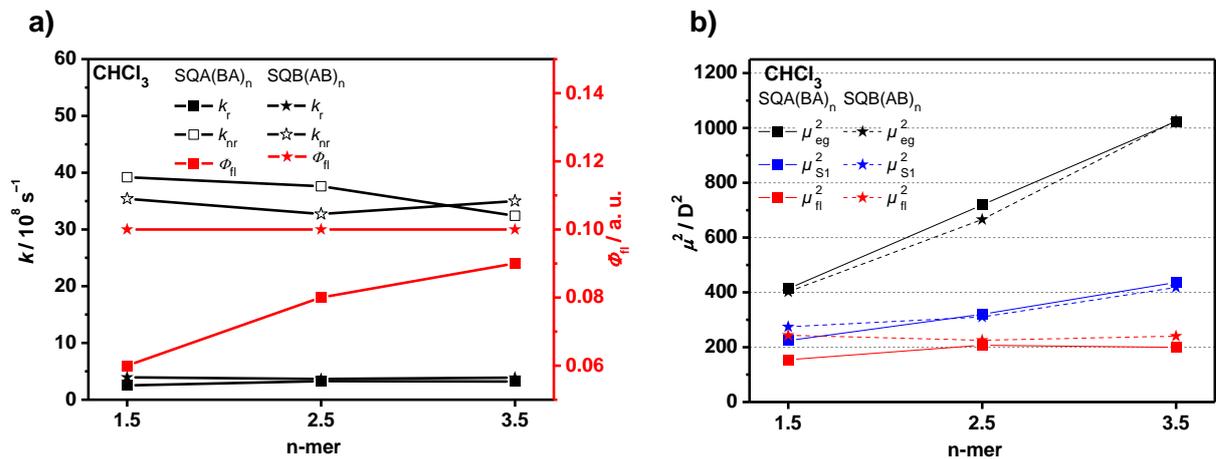
**Abbildung S45.** Normalisierte Absorptions- (grau schattiert), Emissions- (rot) und Anregungsspektren (grün, auf hohe Energien normiert) der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol. Trotz der Verwendung niedriger Konzentrationen ( $OD < 0.04$ ) ist eine Differenz zwischen den Anregungs- und Absorptionsspektren, besonders bei niedrigen Energien, sichtbar. Dies liegt am *inner filter* Effekt (Abbildung S32b).



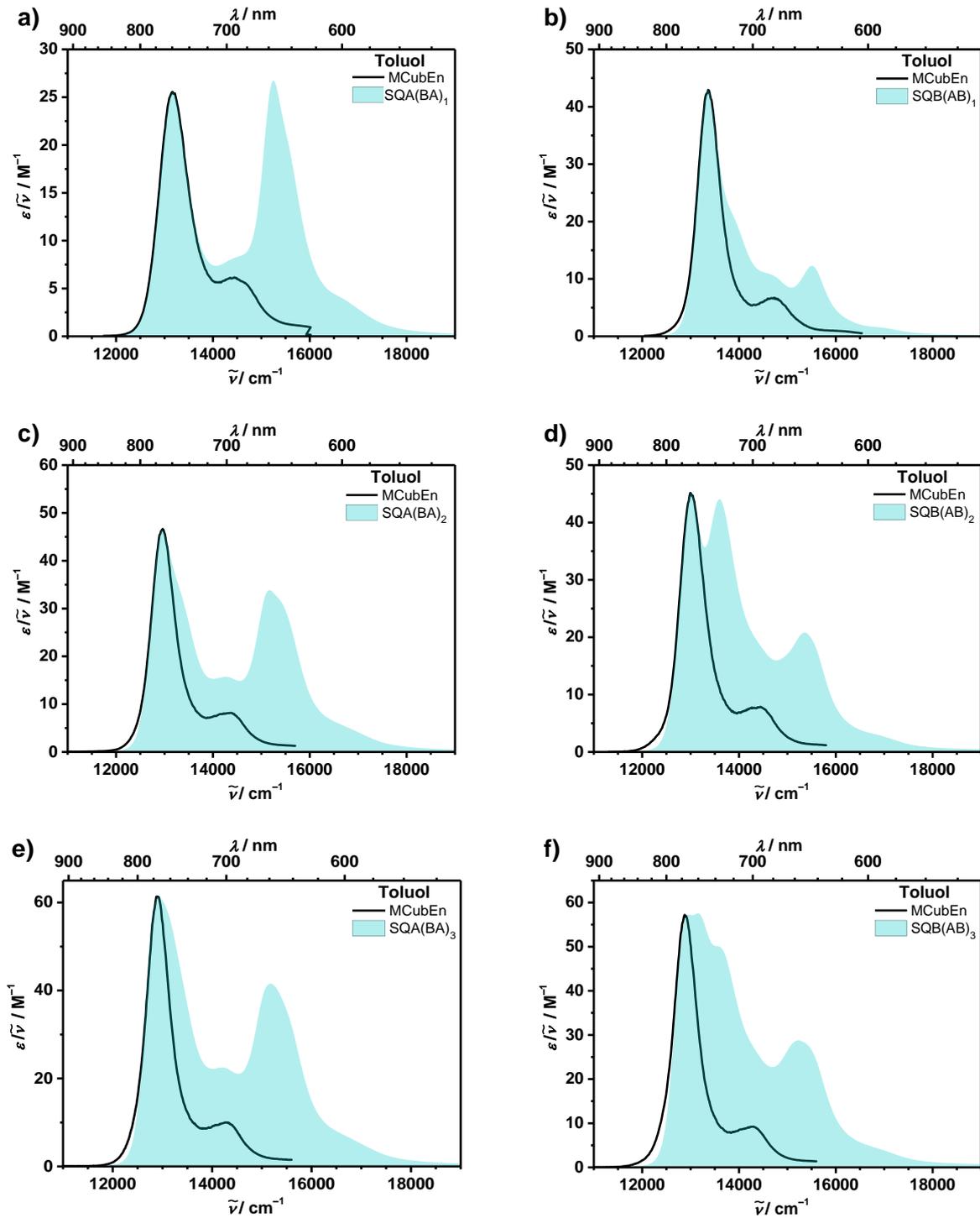
**Abbildung S46.** Normalisierte Absorptions- (grau schattiert), Emissions- (rot) und Anregungsspektren (grün, auf hohe Energien normiert) der SQA-SQB-Cooligomere in  $\text{CHCl}_3$ . Trotz der Verwendung sehr kleiner Konzentrationen ( $OD < 0.04$ ) ist eine Differenz zwischen den Anregungs- und Absorptionsspektren, besonders bei niedrigen Energien, sichtbar. Dies liegt am *inner filter* Effekt (Abbildung S32b).



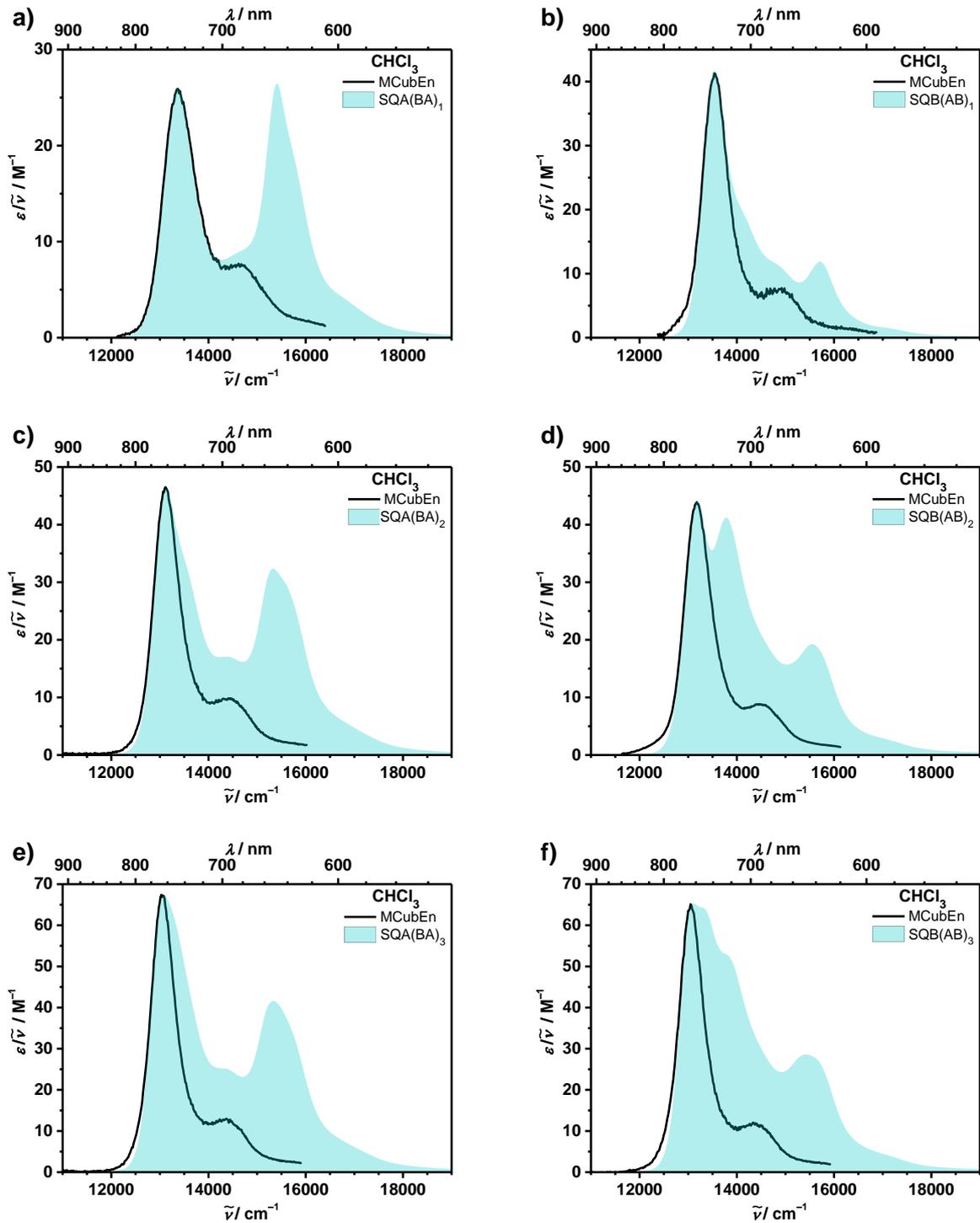
**Abbildung S47.** Abklingkurve (schwarz), IRF (blau), Fit (rot) und Residuen (grün) der TCSPC-Experimente von (a) **SQA(BA)<sub>2</sub>** und (b) **SQB(AB)<sub>3</sub>** in CHCl<sub>3</sub>.



**Abbildung S48.** (a) Kettenlängenabhängiger Verlauf der radiativen Ratenkonstante  $k_r$  (gefülltes schwarzes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, gefüllter schwarzer Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**), nichtradiativer Ratenkonstanten  $k_{nr}$  (hohles schwarzes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, hohler schwarzer Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**) und der Quantenausbeute (rotes Quadrat für **SQA(BA)<sub>n</sub>**, roter Stern für **SQB(AB)<sub>n</sub>**). (b) Kettenlängenabhängiger Verlauf der Quadrate der Übergangsdipolmomente ( $\mu_{eg}^2$  für die Absorption der exzitonischen Zustände,  $\mu_{S1}^2$  für die Absorption in den untersten Exzitonenzustand,  $\mu_{fl}^2$  für die Fluoreszenz aus diesem). Die Linien dienen nur der optischen Führung.



**Abbildung S49.** Absorptionsspektren (cyan schattiert,  $//\tilde{\nu}$ ) der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol, daran angepasst die gespiegelten Fluoreszenzspektren ("MCuEn", schwarze Linie,  $//\tilde{\nu}^3$ ).



**Abbildung S50.** Absorptionsspektren (cyan schattiert,  $\epsilon/\tilde{\nu}$ ) der SQA-SQB-Cooligomere in  $\text{CHCl}_3$ , daran angepasst die gespiegelten Fluoreszenzspektren ("MCubEn", schwarze Linie,  $\epsilon/\tilde{\nu}^3$ ).

**Tabelle S8.** Vollständige Zusammenfassung der Lebenszeiten, Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol und CHCl<sub>3</sub>.

	LM	$\tau_{fl}^a / \text{ns}$	$k_r^b / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^c / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{fl}$
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	Toluol	1.90	2.95	2.32	0.56
	CHCl <sub>3</sub>	0.240	2.50	39.2	0.06
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	Toluol	<sup>d</sup> 1.24 (0.30)	3.39	2.36	0.59
	CHCl <sub>3</sub>	1.96 (0.70)	3.27	37.6	0.08
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	Toluol	1.77	3.90	1.75	0.69
	CHCl <sub>3</sub>	0.281	3.20	32.4	0.09
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	Toluol	<sup>e</sup> 1.83 (0.80)	3.98	1.00	0.80
	CHCl <sub>3</sub>	2.72 (0.20)	3.94	35.4	0.10
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	Toluol	<sup>f</sup> 1.51 (0.61)	3.69	1.90	0.66
	CHCl <sub>3</sub>	2.24 (0.39)	3.64	32.7	0.10
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	Toluol	<sup>g</sup> 1.54 (0.66)	3.75	1.93	0.66
	CHCl <sub>3</sub>	2.20 (0.34)	3.89	35.0	0.10

<sup>a</sup>Multiexponentieller Zerfall wurde mittels TCSPC gemessen, Anregung bei 15200 cm<sup>-1</sup> (656 nm), die Amplituden sind in den Klammern gegeben. <sup>b</sup> $k_r$  ist die radiative Ratenkonstante  $k_r = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_{fl}}$  und <sup>c</sup> $k_{nr}$  die nichtradiative Ratenkonstante  $k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r$ . Amplitudengemittelte Lebenszeit: <sup>d</sup>1.76 ns, <sup>e</sup>2.01 ns, <sup>f</sup>1.79 ns, <sup>g</sup>1.76 ns.

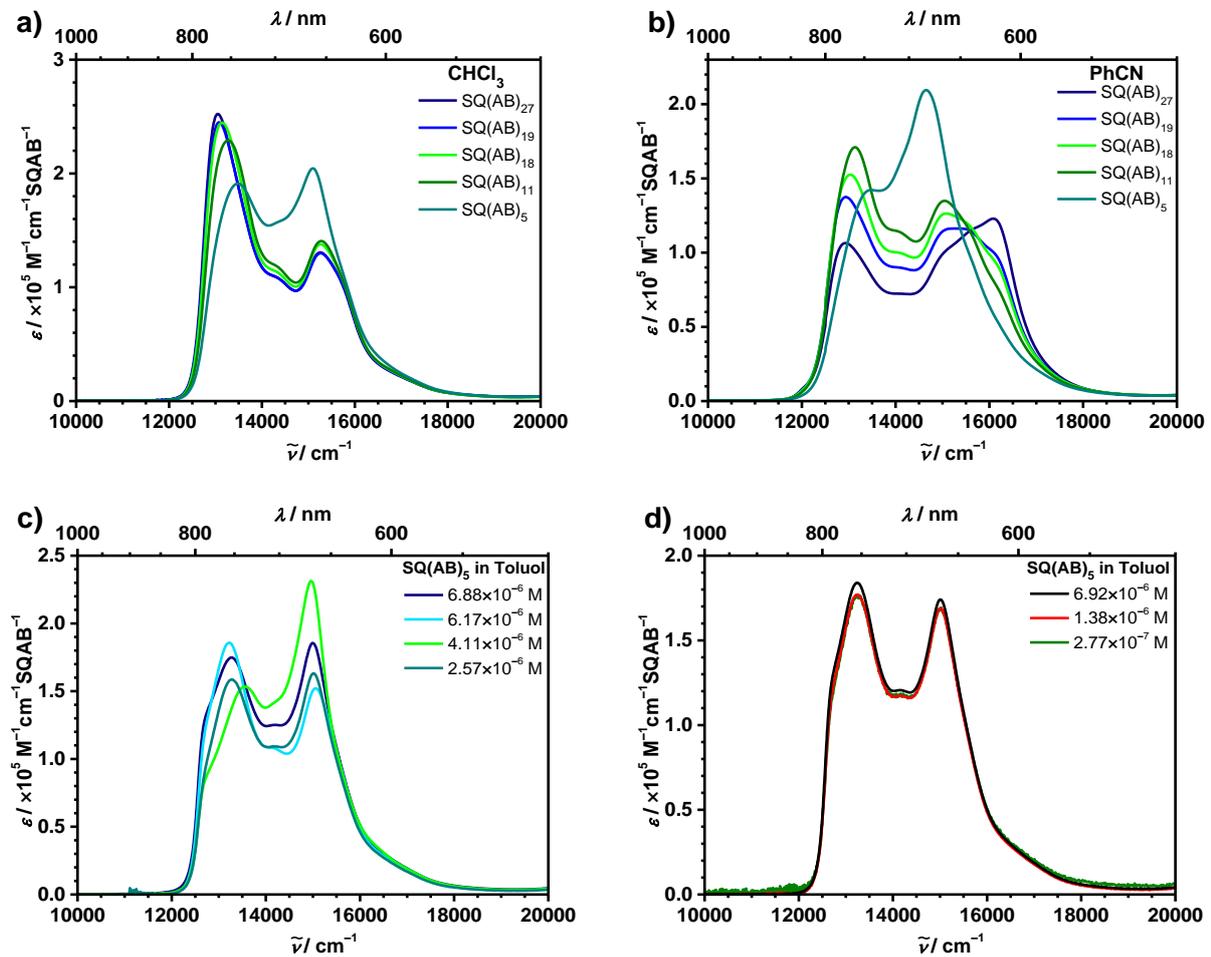
**Tabelle S9.** Zusammenfassung der Quadrate der Übergangsdipolmomente der SQA-SQB-Cooligomere in Toluol und CHCl<sub>3</sub>.

	LM	$\mu_{eg}^2 / D^2$	$\mu_{fi}^2 / D^2$	$\mu_{S_1}^2 \text{ }^a / D^2$
<b>SQA(BA)<sub>1</sub></b>	Toluol	386	153	190
	CHCl <sub>3</sub>	413	154	224
<b>SQA(BA)<sub>2</sub></b>	Toluol	669	187	284
	CHCl <sub>3</sub>	719	207	320
<b>SQA(BA)<sub>3</sub></b>	Toluol	910	216	358
	CHCl <sub>3</sub>	1024	199	436
<b>SQB(AB)<sub>1</sub></b>	Toluol	377	199	246
	CHCl <sub>3</sub>	402	243	274
<b>SQB(AB)<sub>2</sub></b>	Toluol	648	202	284
	CHCl <sub>3</sub>	666	225	310
<b>SQB(AB)<sub>3</sub></b>	Toluol	902	207	340
	CHCl <sub>3</sub>	1026	240	418

<sup>a</sup>Die Daten wurden den Spektren in Abbildung S49 und Abbildung S50 entnommen.

## 11.3 SQA-SQB-Copolymere SQ(AB)<sub>n</sub>

### 11.3.1 Absorptionsspektroskopie



**Abbildung S51.** Absorptionsspektren der SQ(AB)<sub>n</sub>-Copolymere in (a)  $\text{CHCl}_3$  und (b) PhCN. Es wurde im Konzentrationsbereich von etwa  $3 \times 10^{-7} \text{ M}$  –  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  gemessen, wobei keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wurde.

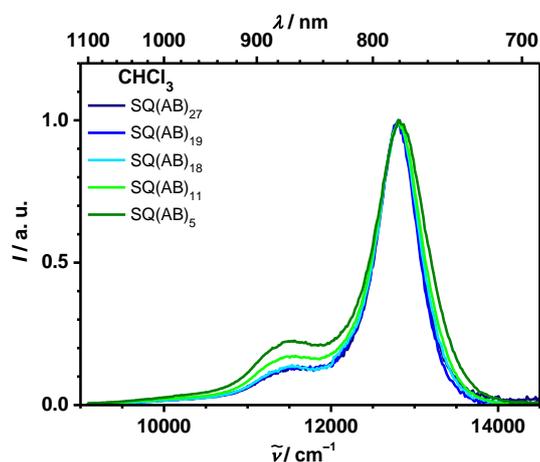
**Tabelle S10.** Tabellarische Zusammenfassung der Daten der **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere in CHCl<sub>3</sub>.

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}} / 10^5 \text{ M}^{-1}$ $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{fl}} / \text{cm}^{-1}$ (nm)	${}^a\phi_{\text{fl}}$	${}^b\tau_{\text{fl}} / \text{ns}$
<b>SQ(AB)<sub>5</sub></b>	13500 (741)	1.91	12800 (781)	–	${}^c0.25$ (0.96) 0.65 (0.04)
<b>SQ(AB)<sub>11</sub></b>	13300 (753)	2.29	12800 (781)	–	${}^d0.24$ (0.96) 0.62 (0.04)
<b>SQ(AB)<sub>18</sub></b>	13100 (761)	2.44	12800 (781)	–	${}^e0.21$ (0.98) 0.66 (0.02)
<b>SQ(AB)<sub>19</sub></b>	13100 (765)	2.45	12800 (781)	–	${}^f0.17$ (0.94) 0.44 (0.06)
<b>SQ(AB)<sub>27</sub></b>	13000 (767)	2.52	12800 (780)	–	${}^g0.16$ (0.97) 0.48 (0.03)

<sup>a</sup>Quantenausbeuten konnten aufgrund des zu schwachen Signals nicht gemessen werden.

<sup>b</sup>Multiexponentieller Zerfall gemessen mittels TCSPC Anregung bei 15200  $\text{cm}^{-1}$  (656 nm), Amplituden sind in den Klammern gegeben. Amplitudengemittelte Lebenszeit: <sup>c</sup>0.29 ns, <sup>d</sup>0.28 ns, <sup>e</sup>0.24 ns, <sup>f</sup>0.21 ns, <sup>g</sup>0.19 ns.

### 11.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

**Abbildung S52.** Normierte Fluoreszenzspektren der **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere in CHCl<sub>3</sub>.

**Tabelle S11.** Tabellarische Zusammenfassung der mittleren Lebenszeiten, Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der **SQ(AB)<sub>n</sub>**-Copolymere in Toluol und CHCl<sub>3</sub>.

		<sup>a</sup> $\tau_{fl} / \text{ns}$	<sup>b</sup> $k_r / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{fl}$
<b>SQ(AB)<sub>5</sub></b>	Toluol	2.06	1.75	3.11	0.36
	CHCl <sub>3</sub>	0.29	0.34	34.1	–
<b>SQ(AB)<sub>11</sub></b>	Toluol	1.48	2.70	4.06	0.40
	CHCl <sub>3</sub>	0.28	0.36	35.4	–
<b>SQ(AB)<sub>18</sub></b>	Toluol	1.24	3.07	5.00	0.38
	CHCl <sub>3</sub>	0.24	0.42	41.3	–
<b>SQ(AB)<sub>19</sub></b>	Toluol	1.01	2.37	7.49	0.24
	CHCl <sub>3</sub>	0.21	0.48	47.1	–
<b>SQ(AB)<sub>27</sub></b>	Toluol	0.94	3.29	7.31	0.31
	CHCl <sub>3</sub>	0.19	0.53	52.1	–

<sup>a</sup>Amplitudengemittelte Lebenszeit. Für CHCl<sub>3</sub> wurde eine Quantenausbeute von 1 % angenommen. <sup>b</sup> $k_r$

ist die radiative Ratenkonstante  $k_r = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_{fl}}$  und <sup>b</sup> $k_{nr}$  ist die nichtradiative Ratenkonstante  $k_{nr} = \frac{1}{\tau_{fl}} - k_r$ .

## 11.4 Konferenzbeiträge

### 1. Vorträge:

1.2 Workshop der DFG Forschergruppe 1809, Mai **2019**, Rückersbach, Deutschland.

1.3 SolTech II Conference, Oktober **2020**, Würzburg, Deutschland.

### 2. Poster:

2.1 Workshop der Research Training School (GRK 2112), September **2016**, Niederstetten, Deutschland.

2.2 Workshop der DFG Forschergruppe 1809, November **2016**, Niederstetten, Deutschland.

2.3 Conjugated Oligomers and Polymers (KOPO 2017), August **2017**, Bad Honnef, Deutschland.

2.4 Workshop der DFG Forschergruppe 1809, April **2018**, Rückersbach, Deutschland.

## 11.5 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die am Gelingen dieser Arbeit ihren Beitrag geleistet haben.

Allen voran möchte der Gruppe um Prof. Dr. Lambert bedanken:

Dr. Marco Holzapfel, Michael Moos, Alexander Schmiedel und Christel Wendiger für jegliche Experimente, Auswertungen und Hilfestellungen. Den restlichen Doktoranden, Masteranden und Bacheloranden für die angenehme Atmosphäre im Laboralltag. Schließlich noch Marcel Hirsch für die Durchführung seiner Bachelorarbeit unter meiner Aufsicht.

Weiterhin möchte ich meinen Kooperationspartnern danken:

David Fischermeier und Prof. Dr. Roland Mitric für die theoretische Berechnung und Modellierung der Moleküle und der damit verbundenen Publikation.

Mohit Agarwal, Dr. Ralf Schweins und Prof. Dr. Franziska Gröhn für die Durchführung und Auswertung der SANS-Experimente sowie die Mitarbeit an der damit verbundenen Publikation.

Jun.-Prof. Dr. Ann-Christin-Pöppler für die Durchführung und Auswertung der Festkörper-NMR-Experimente.

Julian Lüttig, Simon Büttner, Dr. Jakub Dostál, Dr. Pavel Malý und Prof. Dr. Tobias Brixner für die Durchführung, Auswertung und Publikation der 2EEID-Experimente.

Insbesondere Dr. Pavel Malý für die hervorragende Zusammenarbeit und Unterstützung bei der gemeinsamen Publikation.

Abschließend danke ich noch:

Dr. Matthias Grüne sowie dem Service-Team Dr. Juliane Adelman, Patricia Altenberger und Stefanie Schmitt für die unzähligen Messungen und Hilfestellung bei jedwedem Problem.

Joachim Ultsch, Bernd Brunner, Markus Braun, Jonathan Landeck, Bálint Klink, Michael Ramold, Matthias Fromm und dem Technischen Betrieb für die Versorgung und Instandhaltung aller Chemikalien, Apparaturen, Geräte und dem allgemeinen Erhalt des Instituts.

Dr. Christian Stadler, Dr. Alfons Ledermann, Dr. Michael Büchner, Christiana Toussaint, Anette Krug, Eleonore Kraus, Uschi Rüppel und Sarah Bullheimer für die Verwaltung der Bürokratie und sonstige infrastrukturellen Arbeiten.