

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
an der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dominic Johannes Mäker
aus Speyer

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2015

[2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene

—

Monomere für ROMP

Gutachter: Prof. Dr. Uwe. H. F. Bunz
Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

„Life is waiting for the one who loves to live, and it is not a secret...”

Sonata Arctica

Meiner Familie und meinen Freunden

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Artikeln veröffentlicht:

D. Mäker, C. Maier, K. Brödner and U. H. F. Bunz,* *[2.2.2]Paracyclophane-Trienes – Attractive Monomers for ROMP*, **Macro Lett.** **2014**, 3, 415–418.

D. Mäker, U. H. F. Bunz,* *Fourfold Alkoxy-Substituted [2.2.2]Paracyclophane-1,9,17-trienes – ROMP into PPVs with Unusual Topologies*, **Macromol. Rapid Commun.** **2014**, 35, 2096–2100.

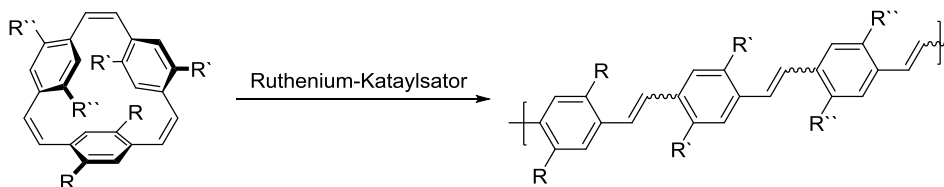
Weitere Publikationen, an denen während der Dissertation mitgearbeitet wurde:

M. Porz,# D. Mäker,# K. Brödner, U. H. F. Bunz,* *Poly(para-phenylene vinylene) and Polynorbornadiene Containing Rod-Coil Block Copolymers via Combination of Acyclic Diene Metathesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization*, **Macromol. Rapid. Commun.** **2013**, 34 (10), 873–878.

U. H. F. Bunz,* D. Mäker, M. Porz, *Alkene Metathesis – A Tool for the Synthesis of Conjugated Polymers*, **Macromol. Rapid Commun.** **2012**, 33 (10), 886–910.

#Beide Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung der Synthese und die Charakterisierung neuer Derivate von [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-trien mit unterschiedlichem Substitutionsgrad des bekannten Rückgrats. Durch ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) wurden aus den Monomeren Poly(*para*-phenylen)vinylen-Derivate (PPVs) hergestellt, deren Topologie mit der Substitution des Monomers variierte.



Die neu entwickelte Syntheseroute der Paracyclophantriene verläuft über den Aufbau eines Phenylen-Ethinylen-Rückgrats, welches durch ein Grignard-Reagenz zur Phenylen-Vinyleneinheit reduziert wird. Der Ring wird anschließend mittels McMurry-Reaktion geschlossen. Die Flexibilität der Synthesestrategie gewährt durch die Kombination der Molekülbausteine einen Zugang zu einer Vielfalt an Derivaten in guten Ausbeuten.

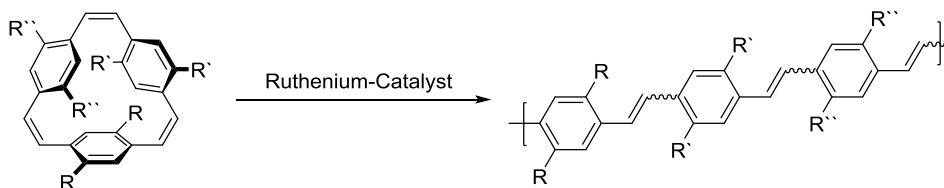
In der ROMP wurden zweifach, vierfach und sechsfach homo-substituierte Derivate als Monomere eingesetzt und sowohl die Polymerisation, als auch die Polymere selbst untersucht. Die Polymerisation von zweifach und vierfach substituierten Monomeren wurde erfolgreich optimiert und hohe Molekulargewichte erzielt. Die Polydispersitäten waren etwas höher als nach lebender Polymerisation zu erwarten.

Das Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluss des jeweiligen Restes und dessen Fähigkeit die Löslichkeit im Polymer zu beeinflussen. Bei zweifach substituierten PPV-Derivaten wurde ein Zusammenhang zwischen der Art der Substitution und dem erreichbaren Molekulargewicht des Polymers gefunden. Ebenfalls wurde ein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Absorption in Lösung, sowie der Lage der Energieniveaus im Festkörper festgestellt.

Die PPV-Derivate aus vierfach substituierten Paracyclophantrien zeigen aufgrund der zusätzlichen Substitution keine Beschränkung des Molekulargewichts durch die Löslichkeit. Die Absorption und Emission verschieben sich bathochrom in Abhängigkeit des Substitutionsgrades.

In dünnen Filmen vergrößert sich die optische Bandlücke (hypsochrome Verschiebung) und die Energie des emittierenden Zustands wird herab gesetzt (bathochrome Verschiebung). Dies ist Änderungen der Konformation beim Übergang von Lösung zum festen Zustand zuzuschreiben.

The aim of the present work was the development and characterization of new [2.2.2]paracyclophane-1,9,19-triene derivatives with variable substitution degree of the known backbone. These new monomers were used in ring opening metathesis polymerization (ROMP), yielding poly(*para*-phenylene)vinylene derivatives (PPVs), whose topologies varied as a function of the monomer substitution.



The newly developed synthetic protocol starts building up a phenylene-ethynylene backbone, which was reduced to a phenylene-vinylene unit by a Grignard-reagent. Ring closure was subsequently achieved by a McMurry reaction. The versatility of the chosen pathway gives access to a variety of derivatives in good yields, by combination of few building blocks.

Twofold, fourfold and sixfold homo-substituted derivatives were applied to ROMP. The polymerization reactions and the resulting polymers were investigated. The polymerizations of twofold and fourfold substituted monomers were successfully optimized and showed that high molecular weights could be achieved. On the other hand, polydispersities were slightly higher than expected for a living polymerization.

The main focus was on the influence of the side chain substitution and its capability to increase the solubility of the polymer. For twofold substituted PPV-derivatives a relationship between the type of substitution and the accessible polymer molecular weight was found. Moreover, a connection between molecular weight and the absorption maximum in solution as well as the position of energy levels in the solid state was determined.

PPV derived from fourfold substituted paracyclophanetrienes led to polymers with no limitation in molecular weight since their solubility increased by the additional substitution. In solution, absorption and emission maxima bathochromically shifted as a function of the substitution.

In thin films, the optical band gap increased (hypsochromic shift) and the emissive state energy was decreased (bathochromic shift). This is attributed to conformational changes from solution to the solid state.

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Olefinmetathese	5
2.2	Konjugierte Polymere	8
2.3	Synthesen von Poly(<i>para</i> -phenylen)vinylenen	12
2.4	Optische Eigenschaften von Poly(<i>para</i> -phenylen)vinylenen	13
2.5	Paracyclophane für ROMP	15
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Vorarbeiten	17
3.2	Zielsetzung	19
3.3	Zweifach substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene	20
3.3.1	Entwicklung der Synthese	20
3.3.2	Synthese	24
3.3.3	Charakterisierung	25
3.3.4	Zusammenfassung	28
3.4	Vierfach substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene	29
3.4.1	Synthese	29
3.4.2	Charakterisierung	32
3.4.3	Zusammenfassung	34
3.5	Sechsfach substituierte [2.2.2]Paracyclophantriene	35
3.5.1	Synthese	35
3.5.2	Charakterisierung	37
3.5.3	Zusammenfassung	39

3.6	Ring öffnende Metathese-Polymerisation – ROMP der [2.2.2]Paracyclophantriene	40
3.6.1	ROMP zweifach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene	40
3.6.2	ROMP vierfach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene	56
3.6.3	ROMP sechsfach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene	65
3.7	Vergleich mit anderen Polymerisationsarten analoger Monomere	69
3.7.1	Monomersynthesen	69
3.7.2	McMurry Polymerisation und ADMET als vergleichende Polymerisationsarten	71
3.7.3	Optische Eigenschaften der Vergleichspolymere	75
3.7.4	Zusammenfassung der vergleichenden Polymerisation	78
4	Zusammenfassung und Ausblick	81
4.1	Synthese substituierter [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene	82
4.2	PPV-Derivate unterschiedlicher Topologie durch ROMP	84
4.3	Optische Eigenschaften der ROMP-Polymere	86
4.4	Fazit und Ausblick	89
5	Experimenteller Teil / Experimental Part	91
5.1	General Remarks	91
5.2	Analysis and Instrumentation	91
5.3	General Procedures	94
5.4	Synthesis of Monomers	96
5.4.1	Twofold substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes	96
5.4.2	Fourfold alkoxy-substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes	123
5.4.3	Sixfold alkoxy-substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes	139
5.4.4	Monomers for comparative polymerizations	146

5.5	Polymerization	153
5.5.1	Rind Opening Metathesis Polymerizations (ROMP) of [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes	153
5.5.2	Acyclic Dienes Metathesis Polymerizations (ADMET)	157
5.5.3	McMurry Polymerizations	159
6	Literaturverzeichnis	161
7	Anhang	165
7.1	NMR Spektren relevanter Verbindungen	165
7.2	Cyclovoltammogramme	195

In dieser Arbeit genannte und / oder vom Autor hergestellte Moleküle wurden in der Reihenfolge des Erscheinens mit arabischen Ziffern nummeriert.

Diese Arbeit wurde in Microsoft Word 2010 verfasst. Sämtliche enthaltenen Formeln und Schemata wurden mit ChemBioDraw 2014 von CambridgeSoft Corporation erstellt. NMR-Spektren wurden mit TopSpin 3.2 von Bruker bearbeitet, ausgewertet und abgebildet. Graphen wurden mit OriginPro 9G von OriginLab angefertigt. Die Literatur wurde mit EndNote X6 von Thomson Reuters verwaltet.

Abkürzungsverzeichnis

ADMET	Acyllische Dienmetathese Polymerisation (engl. <i>acyclic diene metathesis</i>)
APCI	engl. <i>atmospheric pressure chemicle ionization</i>
brine	gesättigte Kochsalzlösung (engl.)
bs	Breites Signal (engl. <i>broad signal</i>)
bspw.	beispielsweise
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
calc.	berechnet (engl. <i>calculated</i>)
C ^{ar}	aryllische Kohlenstoffatome
C ^{vinyl}	vinylische Kohlenstoffatome
CH ^{ar}	aromatische Protonen
CH ^{vinyl}	vinylische Protonen
COSY	Verschiebungskorreliertes Kernresonanzspektroskopie (engl. <i>correlated spectroscopy</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
Da	Dalton (atomare Masseneinheit: 1.661×10^{-27} kg)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d. h.	das heißt
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EA	Elementar Analyse (engl. <i>elemental analysis</i>)
engl.	englisch
Et	Ethyl
EtHex	2-Ethylhexyl
EtOH	Ethanol
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii</i>)
Et ₂ O	Diethylether
evtl.	eventuell
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
g	Gramm
Gap	Energielücke

griech.	griechisch
GP	Generelle Methode (engl. <i>general procedure</i>)
GPC	Gelpermeationschromatografie
h	Stunde (engl. <i>hour</i> , lat. <i>hora</i>)
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl. <i>high resolution mass spectra</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
Hz	Hertz (Frequenz, s ⁻¹)
<i>in situ</i>	lat. am Ort
ⁱ Pr	<i>iso</i> Propyl
IR	Infrarot Spektroskopie
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. <i>international union of pure and applied chemistry</i>)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k	Kilo (tausend)
lat.	Latein
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m	Multiplett
Me	Methyl
MALDI	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MeOH	Methanol
Mes	Mesitylen
<i>M_n</i>	Zahlengemitteltes Molekulargewicht (engl. <i>number average molecular weight</i>)
MS	Massenspektrometrie (engl. <i>mass spectrometry</i>)
Mp	Schmelzpunkt (engl. <i>melting point</i>)
M _w	Massengemitteltes Molekulargewicht (engl. <i>mass average molecular weight</i>)
ⁿ BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
neat	ohne weiteres Lösemittel (engl.)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)

NOESY	NMR-Experiment unter Nutzung des nuklearen Overhauser Effektes (engl. <i>nuclear overhauser effect spectroscopy</i>)
OFET	organischer Feldeffekttransistor (engl. <i>organic filed effect transistor</i>)
OLED	organische leuchtende Diode (engl. <i>organic light emitting diode</i>)
OPV	Organische Photovoltaik (engl. <i>organic photovoltaic</i>)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen)vinylen
R	beliebiger Rest
RCM	Ringschluss Metathese (engl. <i>ring closing metathesis</i>)
ROM	Ringöffnende Metathese (engl. <i>ring opening metathesis</i>)
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation (engl. <i>ring opening metathesis polymerization</i>)
RT	Raumtemperatur
q	Quartett
s	Singulett
s. u.	siehe unten
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiäre Gruppe
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TLC	Dünnschichtchromatografie (engl. <i>thin layer chromatographie</i>)
TsOH	Toluolsulfonsäure (engl. <i>toluene sulfonic acid</i>)
UPLC-MS	ultrahochleistungs Flüssigkeitschromatografie (engl. <i>ultra performance liquid chromatography</i>)
UV	Ultraviolettes Licht
UV-Vis	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (engl. <i>visible</i>)
v. a.	vor allem
X	Halogen
z. B.	zum Beispiel
2-Me-THF	2-Methyltetrahydrofuran
δ	Chemische Verschiebung [ppm]

λ_{\max} (Abs)	Absorptionsmaximum
λ_{\max} (Em)	Emissionsmaximum
ν	Wellenzahl (cm^{-1})
Φ	Quantenausbeute

1 Einleitung

Spätestens mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2000 durch die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften „für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren“ rückte das interdisziplinäre Forschungsgebiet der organischen Elektronik in den Fokus der breiten Öffentlichkeit. Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid und Hideki Shirakawa wurden für ihre Pionierarbeit über die Leitfähigkeit von halogendotiertem Polyacetylen geehrt.¹ Dies legte den Grundstein für die Synthese zahlreicher leitender und halbleitender organischer Materialien. Durch die rasante Entwicklung auf diesem Gebiet entstand ein vielfältiger und durch seine Innovationen stetig wachsender Bereich für Chemie, Physik, Ingenieurs- und Materialwissenschaften sowie die Elektrotechnik.

Schon heute bieten kommerzielle Anwendungen organischer Elektronik kostengünstige Alternativen zu den entsprechenden anorganischen Analoga. Gekoppelt mit ihren einzigartigen Eigenschaften, wie der Möglichkeit, transparente und/oder flexible Bauteile herzustellen, existieren vielfältige Applikationen.

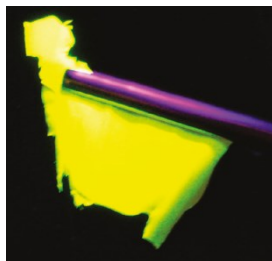


Abbildung 1.1 Freistehender Poly(*para*-phenylen)vinylen-Film von Weyhardt *et al.* bei Bestrahlung mit UV-Licht.²

Als Bereiche der unterschiedlichen Anwendung sind drei Bauteile besonders hervorzuheben: organische lichtemittierende Dioden (*organic light emitting diodes*, OLEDs), organische Solarzellen (*organic photo voltaics*, OPVs) und organische Feldeffekttransistoren (*organic field effect transistors*, OFETs). OLEDs finden hauptsächlich in der Raumbelichtung oder in Displays für Fernseher, Computer oder Mobilfunkgeräten Anwendung. Ihr Vorteil gegenüber herkömmlichen Leuchtmitteln ist bspw. die großflächige, einheitliche Beleuchtung. In Displays überzeugen sie durch den hohen Kontrast und kurze Reaktionszeiten. OPVs hingegen treten durch ihre Transparenz hervor, welche sie z. B. für die Stromerzeugung an verglasten Hochhäusern attraktiv machen. Die Anwendung von organischen Materialien in OFETs bietet v. a. Vorteile durch ihr geringes Gewicht und ihre geringeren Kosten im Vergleich zu anorganischen, zumeist siliziumbasierenden Materialien.

Ein weiterer großer Vorteil, der für die Forschung an organischen Materialien spricht, ist die Fülle an unterschiedlichen Strukturmotiven, welche schon durch nur geringfügige Änderungen an die jeweiligen Bedürfnisse der Anwendung angepasst werden können. So können z. B. durch Modifikation der chemischen Struktur lochleitende in elektronenleitende Werkstoffe transformiert werden. Ebenso kann für OLEDs die Emissionsfarbe elektrolumineszierender Materialien angepasst werden. Einen Überblick über eine Auswahl an Materialien liefert Abbildung 1.2.

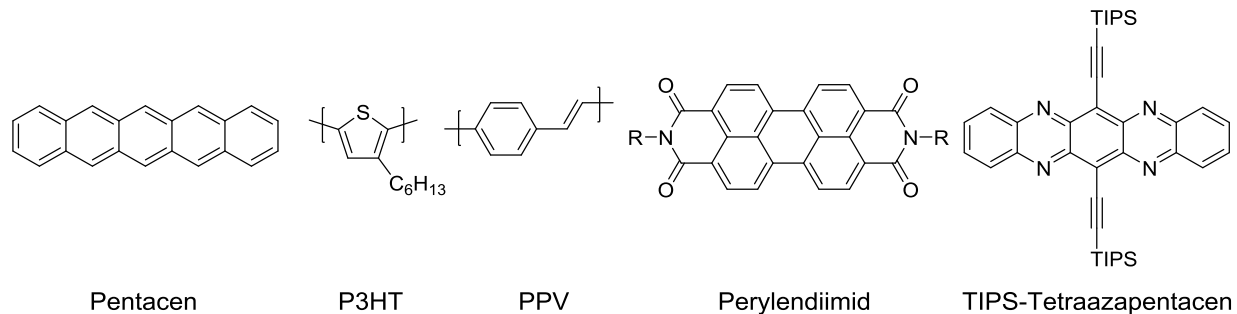


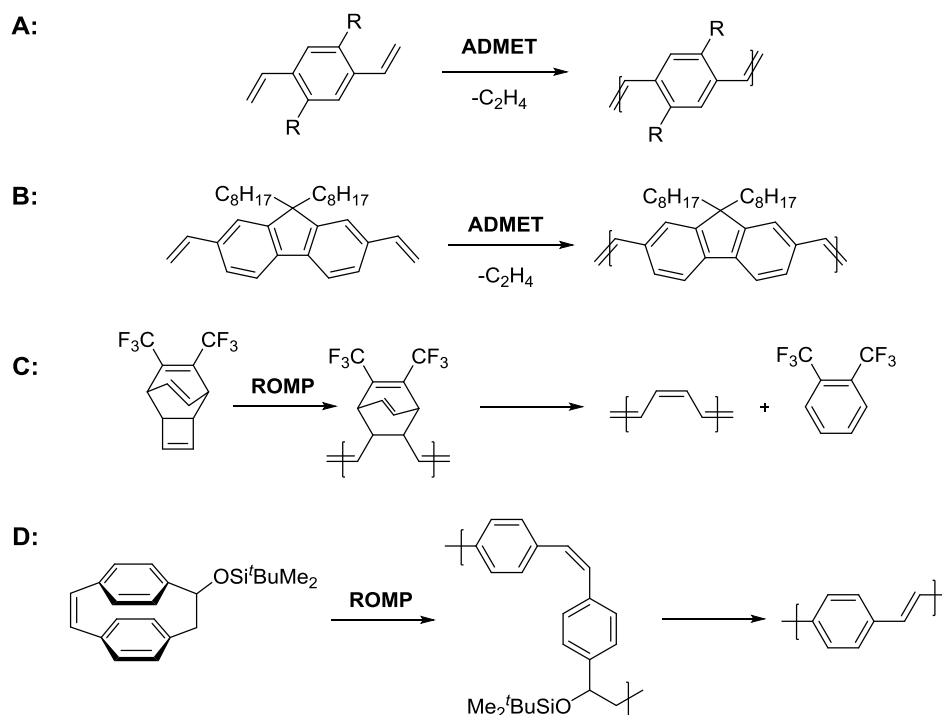
Abbildung 1.2 Beispiele einiger p- und n-Halbleiter, welche in der organischen Elektronik Anwendung finden (P3HT: Poly-3-hexylthiophen, PPV: Poly(*para*-phenylen)vinyle, R = Alkyl, TIPS: Triisopropylsilyl).

Neben den Eigenschaften in den Bauteilen selbst spielt auch die Prozessierbarkeit eine entscheidende Rolle. Je nach Anwendung werden die Materialien in kristalliner oder amorpher Form benötigt, wodurch sowohl kleine Moleküle, als auch Polymere Anwendung finden. Kleine Moleküle können durch Sublimation, aber auch durch Flüssigprozessierung auf Substrate aufgebracht werden. Sie zeigen für gewöhnlich ein ausgeprägtes Kristallisationsverhalten. Polymere hingegen werden aus Lösung verarbeitet. Hier ist die Kontrolle über ihre Festkörperstruktur schwerer zu erreichen, da eine evtl. Kristallisation langsam verläuft und oft ein amorpher Film erhalten wird. Der Vorteil der guten Filmbildung und die Benetzbarkeit großer Oberflächen überwiegen diese Nachteile bei weitem.

Das elektrische Verhalten eines Polymers wird zunächst durch sein konjugiertes Rückgrat bestimmt, jedoch auch durch Substitution beeinflusst.³ Das Anbringen löslichkeitssteigernder Gruppen ist eine weit verbreitete Methode um die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Die Seitengruppen vergrößern nicht nur die Löslichkeit des Polymers, sondern haben auch Einfluss auf die Festkörperstruktur und die elektronischen Eigenschaften.⁴

Für die industrielle Fertigung von Bauteilen ist eine strenge Qualitätskontrolle über die verwendeten Materialien und deren Beschichtungseigenschaften unabdingbar. Hierfür sind einfach kontrollierbare Verfahren zur Polymerisation, welche definierte Molekulargewichte mit

möglichst niedrigen Polydispersitäten erzeugen, von Vorteil. Durch die ringöffnende Metathese-Polymerisation (*ring opening metathesis polymerization*, ROMP) steht diesem Ziel ein leistungsstarkes Werkzeug zur Verfügung. Die Verleihung des Nobelpreises im Jahr 2005 für die Entwicklungen auf dem Gebiet der Metathese an Yves Chauvin, Robert Grubbs und Richard R. Schrock verdeutlicht die immense Bedeutung dieser Reaktionsklasse.⁵ Sowohl ROMP als auch acyclische Dienmetathese (*acyclic diene metathesis*, ADMET) finden Anwendung in der Synthese konjugierter Polymere (Schema 1.1).⁶



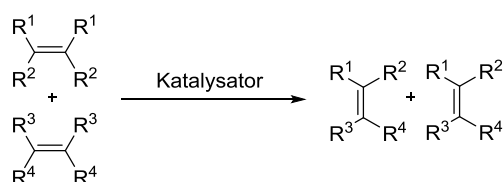
Schema 1.1 Auswahl *via* Metathese hergestellter konjugierter Polymere. **A:** Alkyl substituiertes Poly(*para*-phenylen)vinylen. **B:** Poly(fluorenylen)vinylen. **C:** Polyacetylen. **D:** Unsubstituiertes Poly(*para*-phenylen)vinylen.

ROMP als lebende Polymerisation bietet den Vorteil, dass durch geschickte Wahl des Katalysators und seinem Konzentrationsverhältnis bezogen auf das eingesetzte Monomer definierte Molekulargewichte niedriger Polydispersität entstehen. Weitere Vorteile gegenüber anderen lebenden Polymerisationen wie der Katalysatortransfer-Kumada- oder der Suzuki-Miyaura-Polykondensation sind das Ausbleiben von Nebenprodukten und die hervorragende Atomökonomie.

2 Kenntnisstand

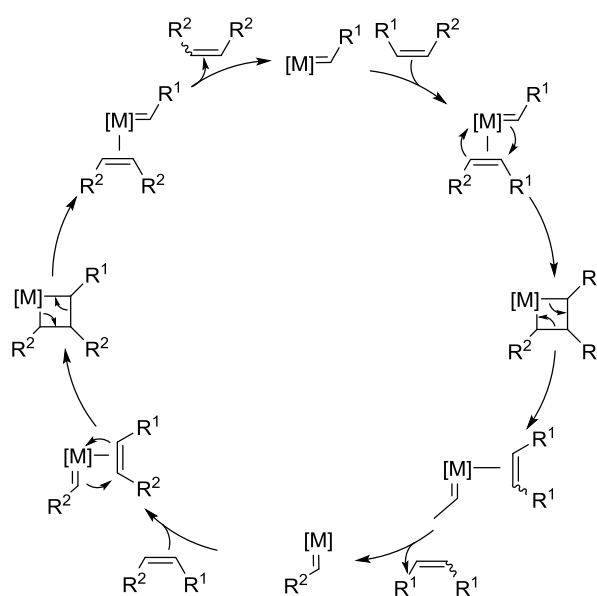
2.1 Olefinmetathese

Die Olefinmetathese (griech. *meta*: Wechsel, *tithemi*: Platz) stellt heutzutage eine Standardmethode der präparativen organischen Chemie und der Petrochemie dar. Das einfachste Beispiel einer Metathese-Reaktion ist die metallkatalysierte Kreuzmetathese zweier Alkene, bei der zwei C-C-Doppelbindungen gebrochen und zwei neue geknüpft werden (Schema 2.1).



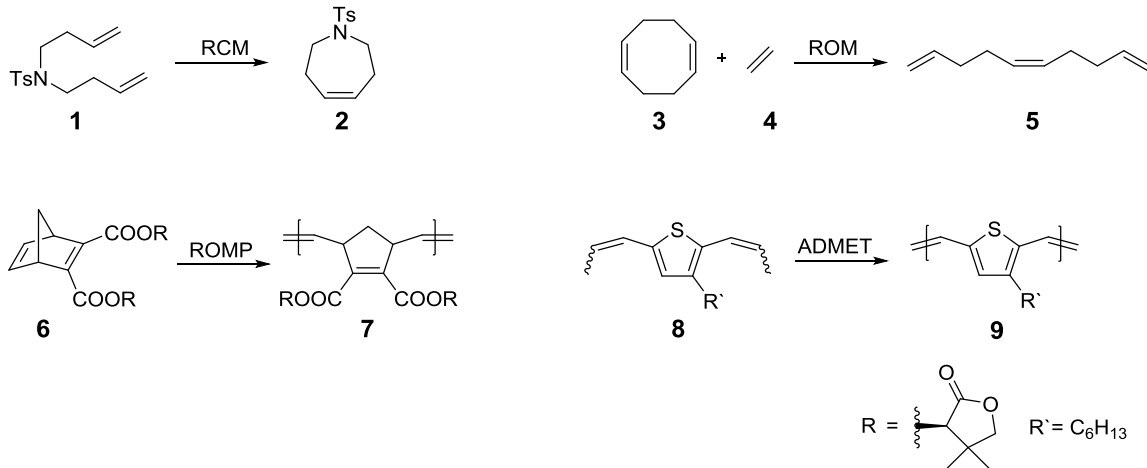
Schema 2.1 Allgemeines Schema einer Kreuzmetathese.

Die ersten Beobachtungen zu Metathese-Reaktionen wurden 1964 bei der Phillips Petroleum Company bei der Disproportionierung von Propen gemacht.⁷ In der Industrie fand sie schnell Anwendung und wurde 1967 zum ersten Mal als Olefinmetathese bezeichnet.⁸ Ab den 1970er Jahren wurde immer mehr akademische Forschung daran betrieben und von Hérrison und Chauvin der bis heute gültige Mechanismus postuliert.⁹ Er beinhaltet eine [2+2]-Cycloaddition an einen Metallalkylden-Komplex und die Cycloreversion (Schema 2.2).



Schema 2.2 Von Chauvin und Hérrison postulierter Katalysezyklus für die Alkenmetathese.⁹

Es lassen sich folgende Klassen zusammenfassen: Kreuzmetathese (*cross metathesis*, CM, Schema 2.1), Ringschluss Metathese (*ring closing metathesis*, RCM),¹⁰ ringöffnende Metathese (*ring opening metathesis*, ROM),¹¹ ringöffnende Metathese-Polymerisation (*ring opening metathesis polymerization*, ROMP)¹² und acyclische Dienmetathese (*acyclic diene metathesis*, ADMET, Schema 2.3).¹³



Schema 2.3 Schematische Darstellung der verschiedenen Klassen an Metathese-Reaktionen an konkreten Beispielen.¹⁰⁻¹³

Die neue Doppelbindung wird in der Regel nicht stereoselektiv gebildet, d. h. es entsteht ein Gemisch aus *E*- und *Z*-Olefinen. Ausnahmen hierfür sind manche sterisch anspruchsvolle Substrate, gewisse Katalysatorsysteme oder auch intramolekulare Reaktionen.¹⁴

Neben den v. a. in der Industrie genutzten einfachen Katalysatorsystemen (z. B. WCl₆/EtAlCl₂/EtOH, Calderon-Katalysator),⁸ welche hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten benötigen, wurden ab den 1990er Jahren diverse definierte und hochreaktive Metallkomplexe entwickelt, die in der Metathese schnell eine große Bedeutung erlangten. Die Gruppe um Richard R. Schrock machte sich hierbei besonders um die Entwicklung von Molybdän- und Wolfram-haltigen,¹⁵ die Gruppe um Robert H. Grubbs um die Ruthenium-haltigen Systeme verdient.¹⁶ Sie erhielten hierfür zusammen mit Yves Chauvin im Jahr 2005 den Nobelpreis in Chemie.⁵ Abbildung 2.1 bietet eine Übersicht über einige der wichtigsten Katalysatoren. Neben den sogenannten Schrock- (**[W1]**, **[W2]**, **[Mo1]**) bzw. Grubbs-Katalysatoren (**[Ru1]**, **[Ru2]**) haben ebenfalls die in den Gruppen von Hoveyda und Blechert¹⁷ auf der Basis der Grubbs-Katalysatoren entwickelten Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren große Bedeutung (**[Ru4]**, **[Ru5]**).¹⁸

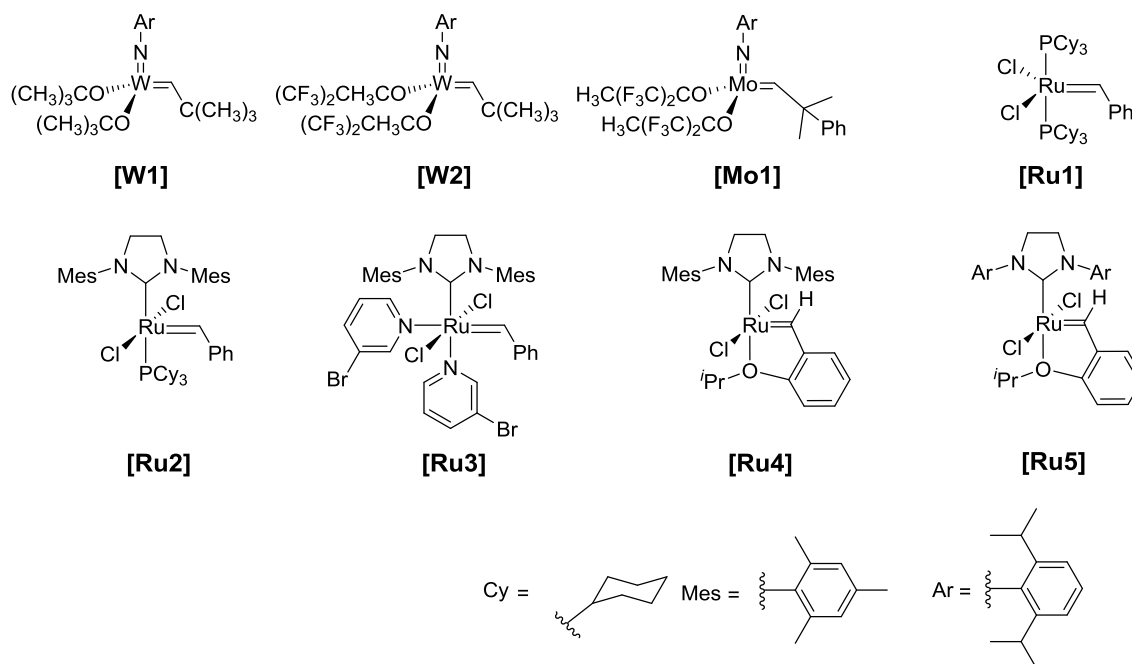
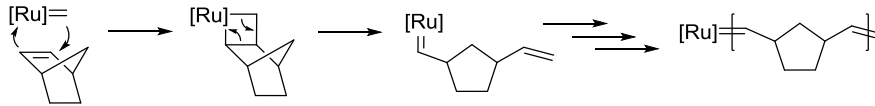


Abbildung 2.1 Übersicht über eine Reihe an kommerziell erhältlichen Metathese-Katalysatoren die ebenfalls teilweise in dieser Arbeit benutzt wurden.

Eine wichtige Reaktionsklasse innerhalb der Metathese ist ROMP. Die ringöffnende Polymerisation von Cyclopenten aus dem Jahr 1957 (Du Pont) gehört zu den frühen Beobachtungen der Metathese,¹⁹ wurde jedoch zunächst unabhängig von der Disproportionierung von Propen als eigene Reaktionsklasse betrachtet. Mit Hilfe von ROMP können cyclische Olefine in Polymere mit Doppelbindungen in der Kette umgewandelt werden, wobei die Anzahl der Doppelbindungen abhängig vom Monomer ist (vgl. 6/7). Anwendung finden mono-, bi- oder polycyclische Ausgangsstoffe. Die Triebkraft hinter der Reaktion ist die Energie, welche beim Abbau der Ringspannung des Edukts frei wird. Diese kompensiert die schlechte entropische Bilanz der Reaktion.²⁰

Bei idealem Verlauf handelt es sich bei ROMP um eine lebende Polymerisation. Laut IUPAC-Definition (*international union of pure and applied chemistry*) zeichnen sich lebende Polymerisationen durch eine gleichzeitige Initiierung und eine gleichförmige Propagation der Polymerisation aus. Ein weiteres Kriterium ist das Fehlen von Kettenübertragungs- und Kettenabbruchsreaktionen.²¹ Schema 2.4 zeigt die Polymerisation von Norbornen durch ein Ruthenium-Fragment. Wie aus dem Schema ersichtlich, verbleibt der Katalysator während der Reaktion am Polymer. Bei einem idealen Verlauf resultiert eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Polydispersität von eins.



Schema 2.4 Schematische Darstellung der ROMP von Norbornen.

Neben dem gewünschten hochmolekularen Produkt ist durch die Abweichung vom idealen Verhalten im Gleichgewicht der Reaktion auch die Bildung von cyclischen Oligomeren durch das sogenannte „backbiting“ der aktiven Katalysatorspezies an der Polymerkette zu beobachten (intramolekulare Reaktion). Dies geschieht u. a. wenn die Konzentration des Initiators einen Schwellenwert überschreitet.²² Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung der Polymerisation von Cyclopenten.²³ Intramolekulare Reaktionen oder intermolekulare Kettenübertragungsreaktionen beeinflussen die Polydispersität und führen zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

Eine exzellente Übersicht über den Einfluss von Temperatur, Lösemittel, Katalysatorsystem und Additiven gibt ein Artikel von C. Slugovc. Kinetische Aspekte der Initiierung und Propagation in Abhängigkeit des Katalysatorsystems werden an dieser Stelle ausführlich besprochen.²⁴ Eine Auswahl an Anwendungen zur Synthese von konjugierten Polymeren durch ROMP und ADMET liefern Bunz *et al.*⁶

2.2 Konjugierte Polymere

Gemeinhin werden im Sprachgebrauch Polymere oder Plastik als das Gegenteil von Metallen angesehen. So zeichnen sich konventionelle Polymere durch ihre Fähigkeit den elektrischen Strom nicht zu leiten aus und werden bspw. zur Isolation von elektrischen Kabeln verwendet. Mit der Entdeckung der Leitfähigkeit von halogendotiertem Polyacetylen mit Jahr 1977 wurde das Bild von Polymeren als reine Isolatoren relativiert.¹

Dotiertes Polyacetylen wird zu der ersten Generation leitfähiger Polymer gezählt, Polythiophen oder das unter Abschnitt 2.3 behandelte Poly(*para*-phenylen)vinylen (PPV) zu den halbleitenden Polymeren zweiter Generation, welche sich durch simple Wiederholungseinheiten auszeichnen. Polymere der dritten Generation bestehen aus der Kombination einfacher bis komplexer Bausteine, besitzen aber mitunter komplizierte Wiederholungseinheiten. Beispiele für je einen Vertreter der jeweiligen Generation zeigt Abbildung 2.2.

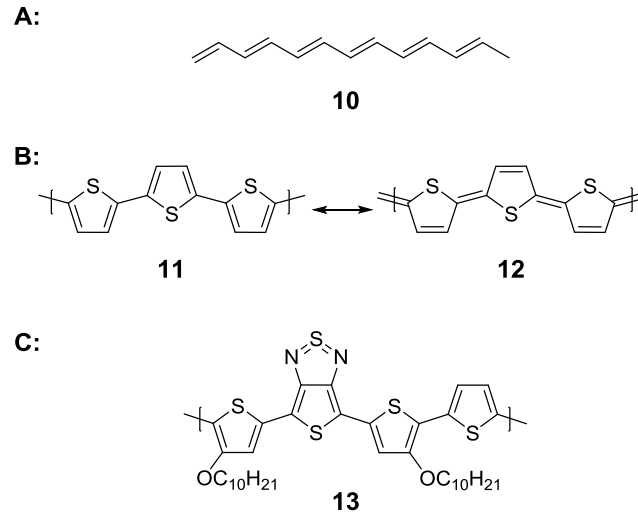


Abbildung 2.2 **A:** Struktur von Polyacetylen (**10**). **B:** Benzoide (**11**) und chinoide (**12**) Grenzstrukturen von Polythiophen. **C:** Poly(5,6-bis(4decanyl-2-thienyl)-thieno(3,4-c)diathiazole-thiophen-2,5) (**13**).

Eine der Grundvoraussetzungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Polymeren ist das Vorhandensein eines konjugierten Rückgrats. Konjugation bedeutet hier die alternierende Abfolge von Einfach- und Mehrbindungen, was in einem nur aus Kohlenstoffatomen bestehenden Grundgerüst eine sp^2 -Hybridisierung jedes C-Atoms bedeutet. Das Polymer wird hierbei durch die lokalisierten σ -Bindungen zusammengehalten, die Leitung des elektrischen Stroms erfolgt über die entlang des Rückgrats konjugierten π -Bindungen und deren Kombination zu bindenden und antibindenden Zuständen. Je mehr Wiederholungseinheiten miteinander verknüpft sind, desto kleiner wird die Bandlücke, da das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) energetisch angehoben und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) abgesenkt wird.³

In Abhängigkeit der gewünschten Anwendung werden unterschiedliche Eigenschaften der konjugierten Polymere benötigt. Als Emitter in organischen lichtemittierenden Dioden (*organic light emitting diodes*, OLEDs) muss das Material Elektrolumineszenz zeigen,²⁵ für organische Photovoltaiken (*organic photo voltaics*, OPVs) benötigt man ein elektronen- und ein lochleitendes Material²⁶ und für organische Feldeffekttransistoren (*organic field effect transistors*, OFETs) gut kristallisierende Materialien, welche entweder Elektronenleiter, Lochleiter oder Materialien mit ambivalentem Verhalten sind.²⁷

Durch geschicktes Design des Polymerrückgrats können diese Eigenschaften variiert werden. Elektronenreiche Polymere fungieren als Lochtransporter, elektronenarme als Elektronentransporter. Das Einbringen von elektronenziehenden Substituenten senkt die

Energien von HOMO und LOMO ab, was in einem besseren Elektronentransport resultiert, das Einführen von elektronenreichen Motiven bewirkt gegenteiliges.²⁸ Ebenfalls kann die Verknüpfung verschiedener Monomerbausteine zu Donor-Akzeptor-Copolymeren zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften genutzt werden.²⁹ Die zu erzielenden Eigenschaften unterliegen hier den Anforderungen, welche die gewünschte Anwendung stellt. Ein Beispiel für die systematische Modulation der Energieniveaus ist die Variation der Akzeptor-Einheit (Cyclopentathiophen) bei gleichbleibender Donor-Einheit (Benzodithiophen) in **14** (Abbildung 2.3).²⁸

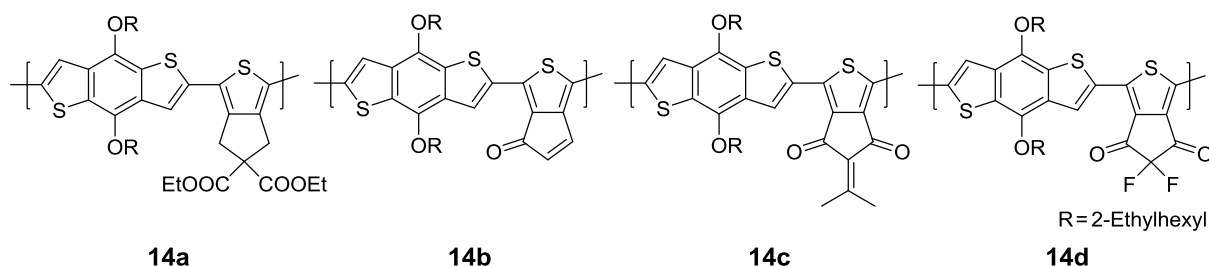


Abbildung 2.3 Variation des Akzeptor-Teils eines Donor-Akzeptor-Copolymers bei gleichbleibendem Akzeptor.²⁸

Ein Aspekt, der die Verarbeitung von Polymeren mit ausgedehntem π -Systemen erschwert, ist die Löslichkeit. Da die planaren Systeme dazu neigen π -Stapel einzugehen, welche das Material unlöslich machen, ist es von Nöten, die Polymere zu solubilisieren. Dieses Problem wird in den meisten Fällen durch das Anbringen von Seitenketten entlang des Rückgrats gelöst. Es existieren unterschiedliche Klassen an Seitengruppen. Zu nennen sind hier Alkyl- und Alkoxyketten, elektronenziehende oder -schiebende Seitengruppen, ionische oder latent reaktive Gruppen. Eine Übersicht gibt ein perspektivischer Artikel von Mei und Bao.⁴

Neben diesem für die Verarbeitbarkeit des Polymers notwendigen Effekt besitzen die Seitenketten jedoch auch einen elektronischen Einfluss, welcher einen fast ebenso großen Effekt auf die optoelektronischen Eigenschaften haben kann wie das konjugierte Rückgrat selbst. Kroon *et al.* demonstrierten dies durch die Variation von elektronenziehenden Gruppen, welche an ein konjugierte Thiophen-Chinoxalin-Rückgrat **15** substituiert wurden. Die Energien von HOMO und LUMO konnten somit systematisch gesenkt werden (Abbildung 2.4).³⁰

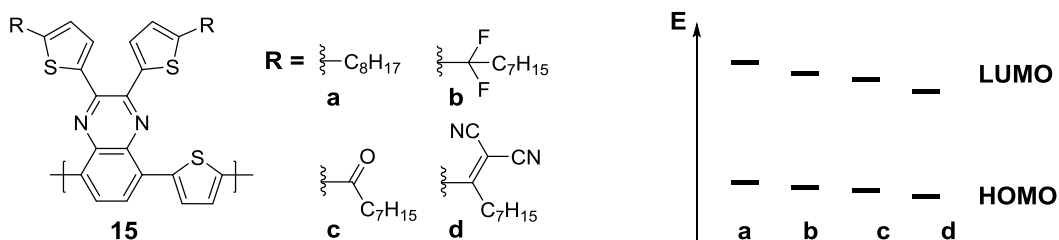


Abbildung 2.4 Struktur der Wiederholungseinheit **15** mit Variation der Peripherie und dessen Einfluss auf die relative Lage der Energieniveaus.³⁰

Um das Verhalten in Bauteilen zu verstehen, ist nicht nur die Kontrolle des Verhaltens in Lösung von Interesse, sondern auch das morphologische Verhalten im Festkörper. Am Beispiel der Variation der Seitenketten in einem Selenophen-Thiophen Block-Copolymer **16** von Hollinger *et al.* wird der Einfluss unterschiedlicher Seitenketten auf die Morphologie deutlich. Schon der Wechsel vom linearen Hexyl- zu dem verzweigten 2-Ethylhexylrest verursachte eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Verbesserung der Ausbildung von Fibrillen. Die konnte durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (*transmission electron microscopy*, TEM) sichtbar gemacht werden (Abbildung 2.5).³¹

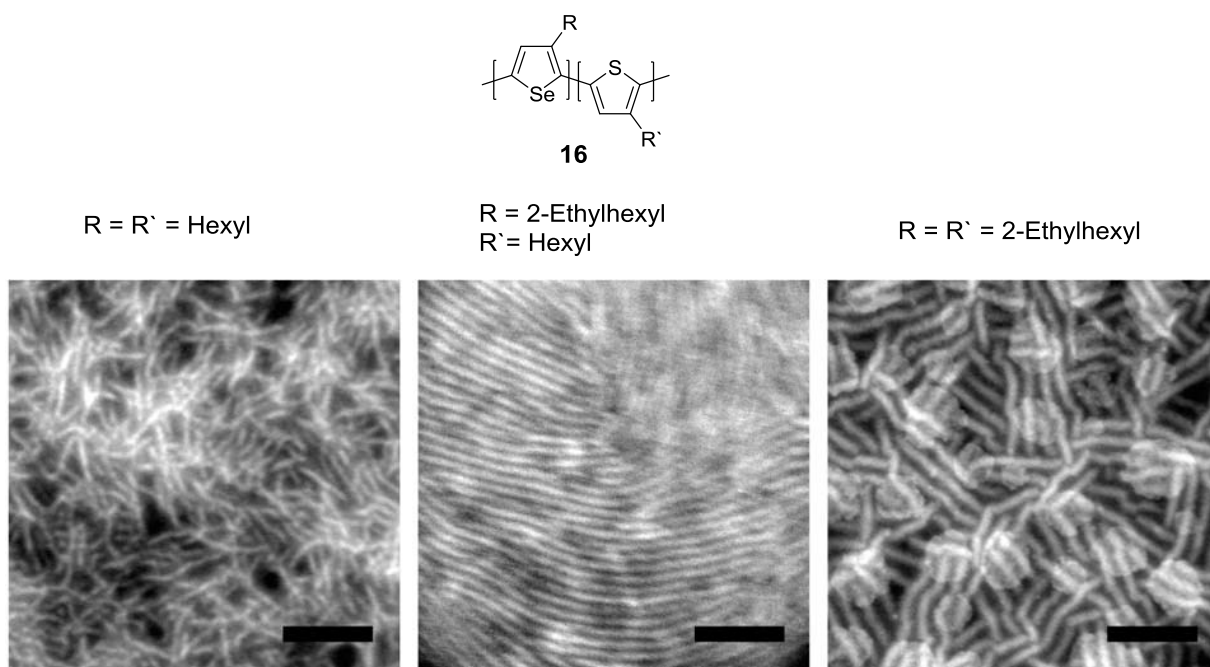
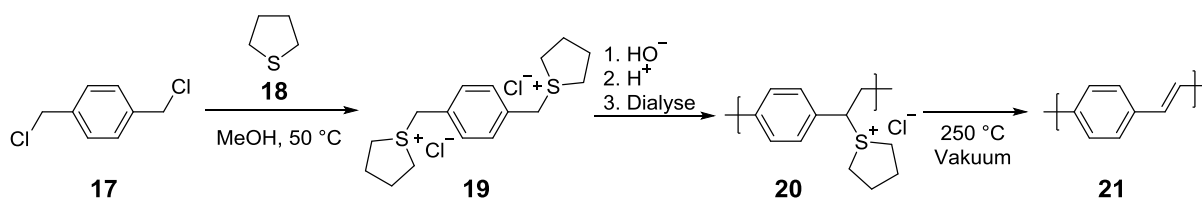


Abbildung 2.5 Dunkelfeld TEM Aufnahmen der Selenophen-Thiophen-Block-Copolymere **16**. Der schwarze Balken zeigt als Skala 200 nm an.³¹

Wie wichtig die Kontrolle der Morphologie bei der Prozessierung von Polymeren für die Leistung bspw. von OPVs ist, zeigt ein Übersichtsartikel von Yang und Loos.³²

2.3 Synthesen von Poly(*para*-phenylen)vinylenen

Wie bereits erwähnt gehören PPVs zu der bestuntersuchten Klasse der halbleitenden Polymere. Über die Elektrolumineszenz der PPVs wurde zum ersten Mal im Jahr 1990 durch die Gruppe um A. B. Holmes berichtet, welche einen ersten Prototyp einer polymerbasierten OLED vorstellten.³³ Das verwendete, unsubstituierte PPV zeigte eine grüne Fluoreszenz. Die Synthese und Prozessierung des unsubstituierten PPVs erfolgte über die Wessling-Route, welche ein nicht-konjugiertes Vorläuferpolymer **20** erzeugt, das aufgereinigt und zu einem Film verarbeitet wurde. Anschließendes thermisches Behandeln des Films im Vakuum ergab das unsubstituierte PPV **21** (Schema 2.5).³⁴

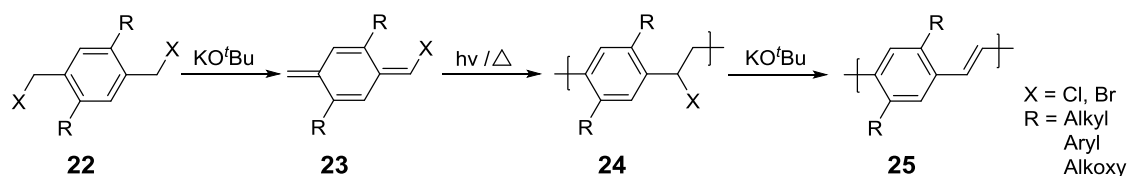


Schema 2.5 Wessling-Route zur Synthese unsubstituierten PPVs **21**.³⁴

Zum Erreichen hoher Molekulargewichte an unsubstituiertem PPV ist die Synthese über das Vorläuferpolymer notwendig, da das unsubstituierte Grundgerüst bei der Überschreitung einer tetrameren Einheit nahezu keine Löslichkeit mehr besitzt.³⁵

Wie unter Abschnitt 2.2 beschrieben, kann das Einbringen von Seitenketten die Löslichkeit und Verarbeitbarkeit von Polymeren steigern. Varianten zur Synthese von löslichen PPV sind Stufenwachstumspolymerisationen wie die Suzuki-³⁶ oder Heck-Reaktion,³⁷ sowie die Wittig-Horner-Reaktion,³⁸ welche jedoch zu niedrigen Molekulargewichten führen. Nachteile der Stufenwachstumspolymerisationen sind neben dem niedrigen Molekulargewicht das teilweise schwierige Entfernen des Katalysators, was sich negativ auf die Fluoreszenzquantenausbeute auswirken kann. Bei der Heck-Reaktion finden zusätzlich auch 1,1- anstatt der gewünschten 1,2-Verknüpfungen statt.

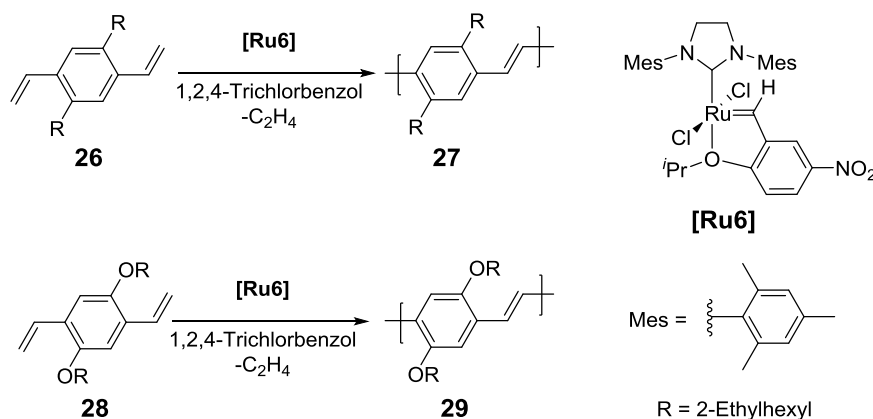
Eine Methode, die hochmolekulare, substituierte PPVs liefert, ist die Gilch-Polymerisation. Hierbei werden zweifach Alkyl, Alkoxy oder Aryl substituierte Benzolderivate **22** mit Base und Licht- bzw. Hitzeeinwirkung in ein Vorläuferpolymer **24** überführt, welches unter weiterer Basenzugabe zu dem substituierten PPV-Derivat **25** eliminiert (Schema 2.6).³⁹



Schema 2.6 Gilch-Polymerisation zu einem substituierten PPV-Derivat.³⁹

Bei den Kettenwachstumsverfahren durch Vorläufermoleküle werden zwar Polymere mit hohen Molekulargewichten erzeugt, jedoch treten durch die unvollständige Eliminierung auch Defektstellen auf, welche die Konjugation des Rückgrats unterbrechen und die Leitfähigkeit negativ beeinflussen.²⁵

Eine Strategie für die Synthese defektfreier PPV-Derivate ist ADMET. Die Arbeitsgruppe von Plenio nutzte entsprechende Dialkyl und Dialkoxy substituierte Divinylbenzolderivate **26** und **28** zur Synthese von hochmolekularen PPV-Derivaten **27** und **29** bei kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Ethens. Die erhaltenen Polymere zeigten gute Löslichkeit und optische Eigenschaften (Schema 2.7).²



Schema 2.7 Synthese von hochmolekularem PPVs durch ADMET.²

2.4 Optische Eigenschaften von Poly(*para*-phenylen)vinylenen

Die optischen Eigenschaften des verwendeten PPV-Derivats sind entscheidend für die Farbe der Emission bei Verwendung als Emitter in einer OLED bzw. für die Lichtabsorption in OPVs. Der Einfluss, den die Wahl der Seitengruppen hat, wird beim Übergang von **27** zu **29** deutlich. Der bandlückenverkleinernde Effekt des Sauerstoffs bewirkt eine Rotverschiebung um 73 nm von 423 zu 496 nm in der Emission. Dieser Effekt wird genutzt um die Lage der Energieniveaus sowie die resultierende Emission durchzustimmen. Abbildung 2.6 zeigt eine Reihe verschieden substituierter PPV-Derivate mit ihren zugehörigen Emissionsfarben.^{2,25}

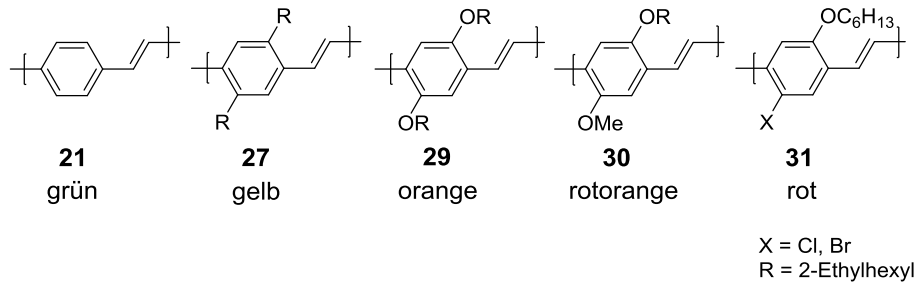
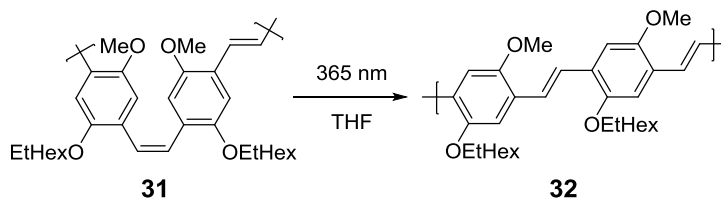


Abbildung 2.6 Reihe unterschiedlich substituierter PPV-Derivate mit ihrer zugehörigen Emission.^{2,25}

Ein weiteres, wichtiges Konzept zum Verständnis optischer Eigenschaften konjugierter Polymere ist die effektive Konjugationslänge. Ein idealisiertes Konzept war ursprünglich, dass sich bei Vergrößerung der Konjugation die Eigenschaften immer weiter ändern. Dies ist jedoch nicht der Fall. Hörhold *et al.* postulierten am Beispiel von PPV das Konzept der effektiven Konjugationslänge, einer Anzahl an Wiederholungseinheiten, ab dem sich u. a. die optischen Eigenschaften nicht weiter ändern.^{40,41} Anhand einer Serie von 2,5-propyloxy substituierten PPV-Oligomeren konnten Meier *et al.* zeigen, dass sich Absorption und Emission in diesem Fall bei einer Anzahl von elf Wiederholungseinheiten nicht mehr signifikant änderten.⁴² Zheng *et al.* fanden zudem einen Zusammenhang zwischen der Art der Seitenkette und der Verschiebung von Absorption und Emission. Große sterische Hinderung führt demnach zum Abknicken des Rückgrats, was eine Blauverschiebung der Absorption zur Folge hatte. Dies wird durch eine Verringerung der Konjugation erklärt.⁴³ Son *et al.* beschreiben ebenfalls eine Blauverschiebung der Absorption durch das Einfügen von *cis*-Doppelbindungen als Defekt, welche ein Abknicken des konjugierten Rückgrates und somit ebenfalls eine Verringerung der Konjugation bewirken.⁴⁴ Beim Vergleich von *E/Z*-alternierendem PPV mit ausschließlich *E*-konfiguriertem PPV, fanden Spring *et al.*, dass der Konfigurationswechsel nur einen Einfluss auf die Absorption, nicht aber auf die Emission hat. Dies wird damit erklärt, dass der angeregte Zustand nicht durch die Mikrostruktur und das Abknicken des Polymers geändert wird (Schema 2.8).⁴⁵



Schema 2.8 Isomerisierung von *E/Z*-alternierendem PPV **31** zu *E*-konfiguriertem PPV **32** (EtHex = 2-Ethylhexyl).⁴⁵

Da elektrische Bauteile die konjugierten Polymere in fester Form benötigen, ist das Verhalten im Festkörper ein wichtiger Faktor, da der Ladungstransport weitestgehend anisotrop verläuft. Auch hier hat der Einfluss der Seitengruppen große Auswirkungen. Trad *et al.* stellten bspw. *via* Gilch-Polymerisation vier PPVs **33–36** unterschiedlicher Seitengruppen mit zahlengemittelten Molekulargewichten zwischen 10 und 14 kDa her (Abbildung 2.7). Diese wiesen sowohl bei Betrachtung von Absorption und Emission in dünnen Filmen, als auch in OLEDs Unterschiede auf, welche auf den Einfluss der Seitengruppen zurückzuführen sind.⁴⁶

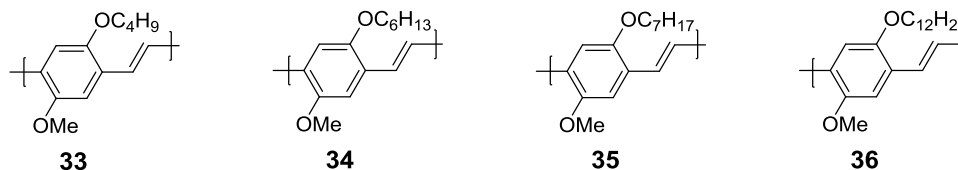


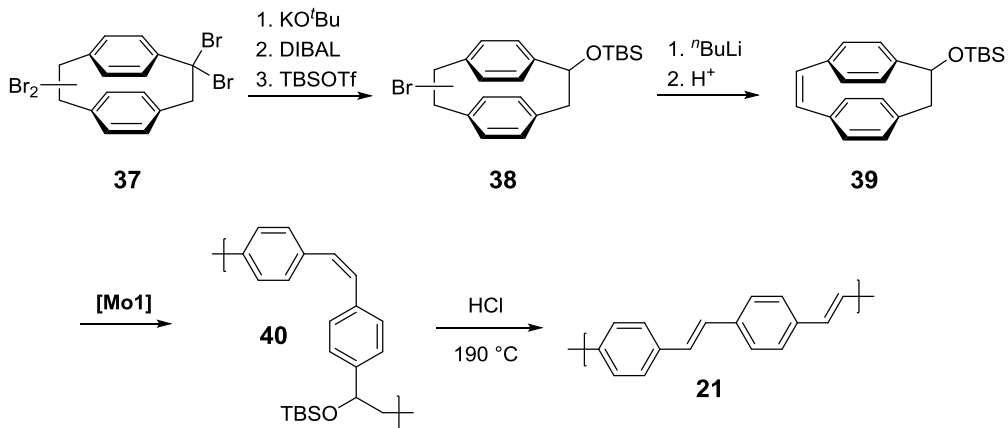
Abbildung 2.7 Von Trad *et al.* in einer Einlagen-OLED eingesetzte PPVs.⁴⁶

Deutlicher wird der Unterschied in einer Studie von Andersson *et al.* Die Photolumineszenzeffizienzen im Film unterschieden sich hier zwischen 21 % und 53 %. Sie schlossen daraus, dass sich die Effizienz durch Separieren der konjugierten Polymere in alle drei Raumrichtungen steigern lässt.⁴⁷ Ebenfalls haben enantiomere Seitengruppen einen positiven Einfluss auf die Morphologie.⁴⁸ Der positive Einfluss der Topologie eines PPV-Derivats wurde von Zhu *et al.* anhand der Zunahme der Regioregularität von Oligo(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinyl) untersucht.⁴⁹

2.5 Paracyclophane für ROMP

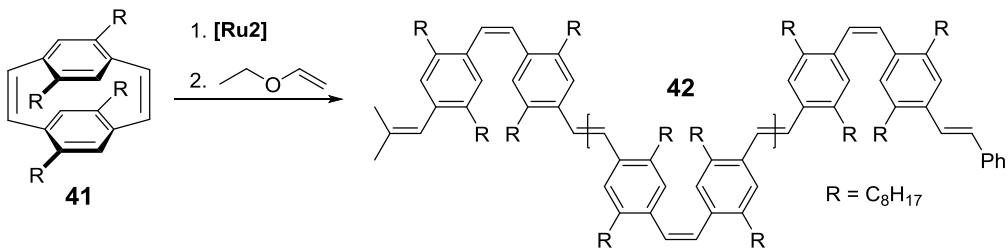
Im Zuge des Ziels wohldefinierter PPV-Derivate mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen und somit kontrollierbarem optischen als auch morphologischen Eigenschaften zu synthetisieren, wurden auch Monomere für ROMP erforscht. Die Gruppe um Bazan war hierbei die erste, die unsubstituiertes PPV durch eine ringöffnende Metathese-Polymerisation synthetisierte. Ausgehend von Tetrabrom[2.2]paracyclophan **37** stellten sie ein *tert*-Butyldimethylsilyloxy-substituiertes (TBSO) [2.2]Paracyclophan **39** dar, welches durch ROMP mit **[Mo1]** in ein Vorläuferpolymer **40** für PPV polymerisiert wurde. Dieses besitzt eine niedrige Polydispersität und das Molekulargewicht nimmt linear mit der Monomerkonzentration zu. Es wurden mehrere Methoden zur Eliminierung des Silyloxy-Restes getestet und beim Erhitzen unter einem HCl/N₂-Strom bei 190 °C ein *trans*-konfigurierter PPV-Film auf dem Substrat erhalten (Schema 2.9). Ebenso wurden in der

gleichen Arbeit Block-Copolymere mit unterschiedlichem Norbornen-Anteil beschrieben, welche die optischen Eigenschaften des Films variierten.⁵⁰



Schema 2.9 Synthese eines Paracyclophans **39**, welches durch ROMP ein Vorläuferpolymer **40** lieferte. Durch Eliminierung im Festkörper wurde PPV **21** erhalten.⁵⁰

Ein weiterer Durchbruch auf dem Gebiet der ROMP von Paracyclophanen stellte die Synthese substituierter Paracyclophandiene durch die Gruppe von Turner dar. Durch die Polymerisation mit **[Ru2]** wurden direkt ohne Postfunktionalisierung lösliche PPV-Derivate niedriger Polydispersität und einer alternierenden *E/Z*-Mikrostruktur erhalten (Schema 2.10).⁵¹



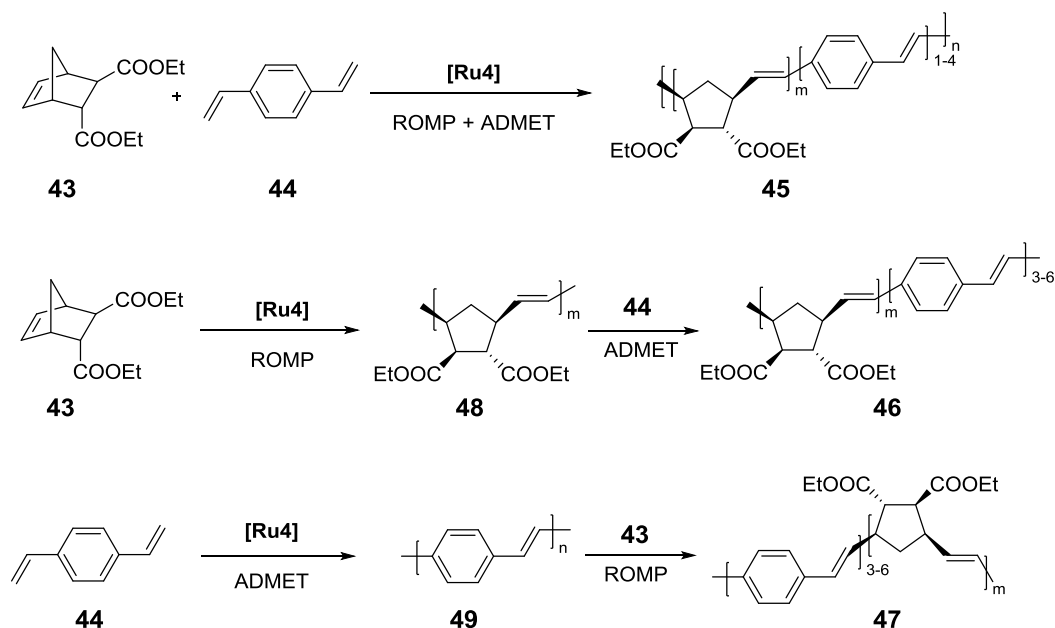
Schema 2.10 Direkte Synthese von PPV *via* ROMP von **41** zu löslichem **42**.⁵¹

Es wurde ein lebendes Verhalten der Polymerisation und eine bathochrome Verschiebung der Absorption bei zunehmendem Molekulargewicht festgestellt. Die Emission des resultierenden Polymers zeigte keine Rotverschiebung. In der gleichen Gruppe erfolgten auch Untersuchungen über die optischen Eigenschaften im Film und dessen Verhalten in der Cyclovoltammetrie, wobei ein besonderer Augenmerk auf den bereits erwähnten Einfluss der Polymermikrostruktur gelegt wurde.⁴⁵ Obwohl die Synthese der Monomere über Dithia[3.3]paracyclophane, Stevens-Umlagerung und anschließender Eliminierung zu den gewünschten substituierten Paracyclophandielen führt, sind gerade die Schlüsselschritte leider mit niedrigen Ausbeuten verbunden.⁵²

3 Ergebnisse und Diskussion

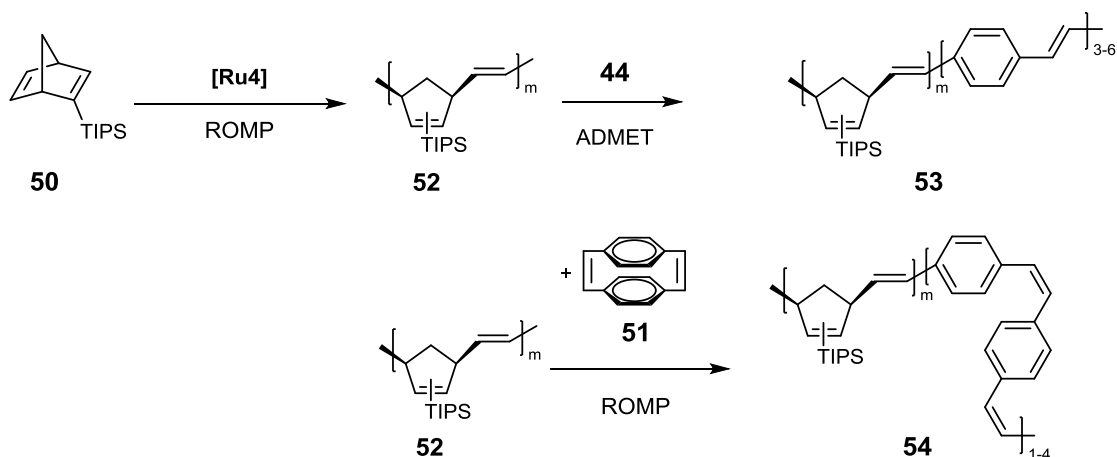
3.1 Vorarbeiten

Zur notwendigen Solubilisierung unsubstituierter PPVs wurde während der Diplomarbeit eine Strategie mittels löslichkeitsfördernder Copolymere untersucht.⁵³ Hierzu wurde das zur ROMP geeignete Norbornadien-Derivat **43** als solubilisierendes Monomer und Divinylbenzol **44** als ADMET befähigter PPV-Vorläufer gewählt. Es wurden sowohl statistische Copolymere (**45**) als auch Block-Copolymere (**46** und **47**) untersucht (Schema 3.1). Die Anzahl der Wiederholungseinheiten im PPV-Block wurde durch UV-Vis-Messungen und deren Vergleich mit Rechnungen bestimmt,⁵⁴ wobei der PPV-Block nie über Hexamere hinausging. Obgleich dies eine Steigerung der Löslichkeit im Gegensatz zu reinem PPV von vier zu sechs Wiederholungseinheiten ist, konnte eine dramatische Verbesserung nicht erreicht werden.



Schema 3.1 Während der Diplomarbeit synthetisierte PPV-haltige Copolymere.

Eine weitere Strategie war das Einbringen von TIPS substituiertem Norbornadien **50**. Hierbei wurde erstmals auch ein Co-ROMP Ansatz mit Paracyclophandien **51** als PPV-Vorläufer verwendet (Schema 3.2).⁵⁵



Schema 3.2 PPV-haltige Copolymere aus Kooperation mit Porz *et al.*⁵⁵

Versuche mit unsubstituiertem Paracyclophantrien **51** und Paracyclophantetraenen **55** und **56** zeigten, dass **51** und **55** über genug Ringspannung verfügen, um sie in der ROMP einzusetzen. Es konnte bei Polymerisationen analog der obigen Co-ROMP Methode eine Erhöhung der Anzahl an Wiederholungseinheiten in den PPV-Blöcken zu Octameren (**54**) beobachtet werden. Das bei der Synthese der Paracyclophantetraene durch McMurry-Dimerisierung ebenfalls entstandene *all-cis* Derivat **56** war aufgrund seiner geringen Ringspannung nicht zur ROMP befähigt (Abbildung 3.1).

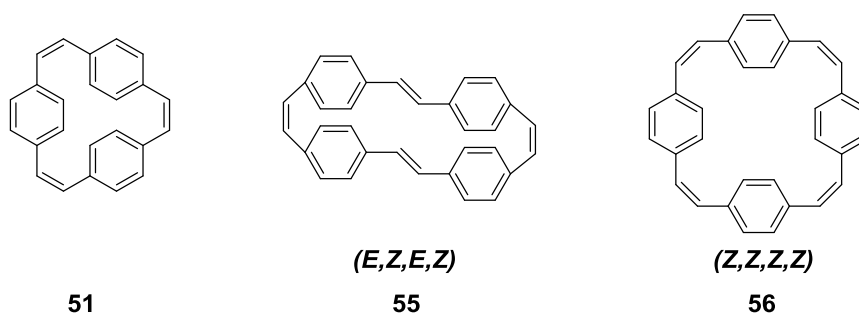


Abbildung 3.1 Unsubstituiertes Paracyclophantrien **51** und diastereomere Isomere **55** und **56** von Paracyclophantetraen.

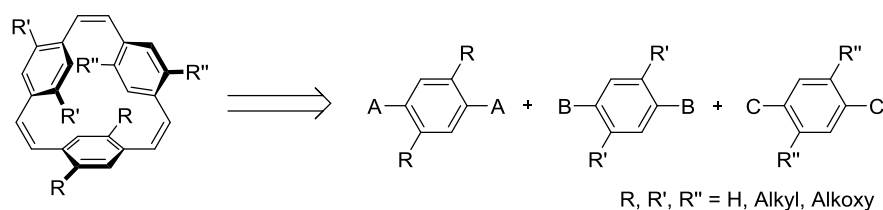
Durch die Kombination von ROMP und ADMET bzw. der Block-Copolymerisation *via* ROMP von solubilisierenden Norbornadien-Derivaten mit verschiedenen PPV Vorläufern konnte somit gezeigt werden, dass eine Vergrößerung der Anzahl an Repetitionseinheiten von unsubstituiertem PPV von vier zu acht erreicht werden kann.

3.2 Zielsetzung

Konjugierte Polymere genießen aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften und ihrer Anwendbarkeit als Halbleiter in der organischen Elektronik ein besonderes Interesse. Poly(*para*-phenylen)vinylen (PPV) zählt unter diesen zu einem der bestuntersuchten Vertreter. Eine generelle Herausforderung für die Einsetzbarkeit von konjugierten Polymeren ist deren Prozessierbarkeit. Diese wird durch das Einbringen löslichkeitssteigernder Gruppen verbessert.

Obwohl inzwischen eine große Fülle verschiedener konjugierter, auf ihre Eigenschaften hin optimierte Polymere existieren, ist die Forschung an PPV nicht abgeschlossen. Besonders im Hinblick auf definierte Polymere mit geringer Anzahl an Defektstellen, gibt es verschiedene innovative Ansätze. Einer dieser Ansätze ist, gespannte zyklische Systeme in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) einzusetzen, um so PPV-Derivate zu erhalten.^{50,52} Durch Vorarbeiten (Abschnitt 3.1) ist bekannt, dass auch [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene genug Ringspannung für ROMP besitzen.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Synthese für *para*-substituierte Paracyclophanatriene zu entwickeln um diese dann durch ROMP in lösliche PPV-Derivate zu polymerisieren. Hierzu sollte die in der Gruppe von Wennerström in den 1980er Jahren benutzte Synthese für unsubstituiertes Paracyclophantrien⁵⁶ auf *para*-substituierte Derivate erweitert werden. Die Synthese sollte möglichst variierbar aufgebaut sein, um durch die Kombination verschiedener Bausteine möglichst leicht eine große Anzahl an Derivaten mit unterschiedlichsten Substituenten erhalten zu können.



Zunächst sollte eine Auswahl in 4,7-Position substituierter Paracyclophanatriene mit unterschiedlichen Substituenten dargestellt werden. Die nach ROMP resultierenden PPVs sollten hinsichtlich ihres Molekulargewichts, dessen Verteilung und der optischen Eigenschaften in Lösung sowie in dünnen Filmen untersucht werden. Hierbei sollte nach erfolgreicher Entwicklung der Synthese das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Seitengruppen hinsichtlich der genannten Kriterien liegen.

Des Weiteren sollte das Verhalten beim Hinzufügen weiterer Substituenten an den anderen Phenylingen des Grundkörpers erforscht werden.

3.3 Zweifach substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene

4,7-Substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene stellen die einfachste der drei in dieser Arbeit synthetisierten Monomerklassen dar. Die Wahl fiel zunächst auf die geringstmögliche Substitution, um so die Eigenschaften des unsubstituierten PPVs möglichst wenig zu beeinflussen und trotzdem die benötigte Solubilisierung zu erhalten. Hierzu wurde eine neue Syntheseroute für substituierte Paracyclophantriene entwickelt und in einem Alkyl und einem Alkoxy substituierten Paracyclophantrien getestet. Weitere Alkoxy substituierte Paracyclophantriene mit abweichenden Resten (Abbildung 3.2) ergaben sich unter den Gesichtspunkten der Solubilisierung, des Einflusses auf die Polymerisation, der optischen Eigenschaften und der potentiellen morphologischen Eigenschaften im Festkörper. Die Polymerisation wird in Kapitel 3.6.1 diskutiert.

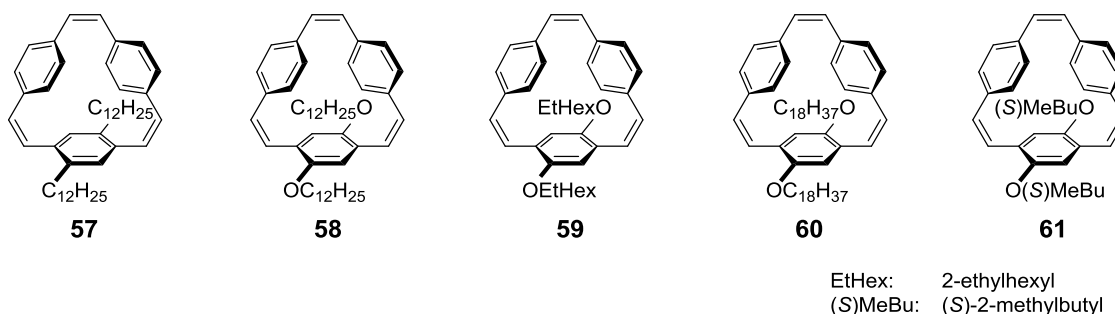
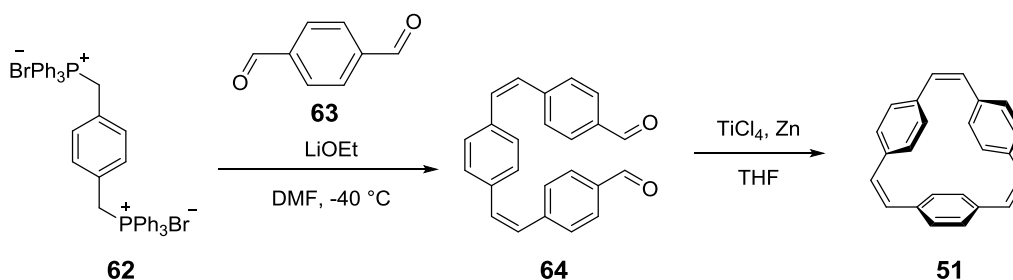


Abbildung 3.2 Dargestellte und untersuchte 4,7-substituierte Paracyclophantriene.

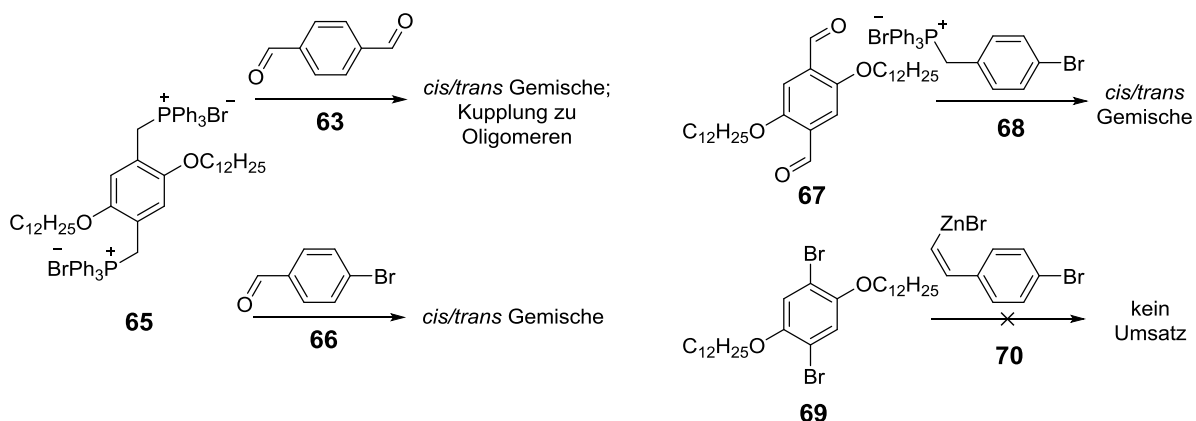
3.3.1 Entwicklung der Synthese

Zunächst wurde versucht, die in der Arbeitsgruppe von Wennerström entwickelte Synthese unsubstituierter Paracyclophantriene (Schema 3.3)⁵⁶ für *para*-substituierte Derivate anzuwenden. Als Testverbindung diente das Di(dodecyloxy) substituierte Derivat.



Schema 3.3 Synthese von unsubstituiertem [2.2.2]Paracyclophantrien **51** nach Tanner *et al.*⁵⁶

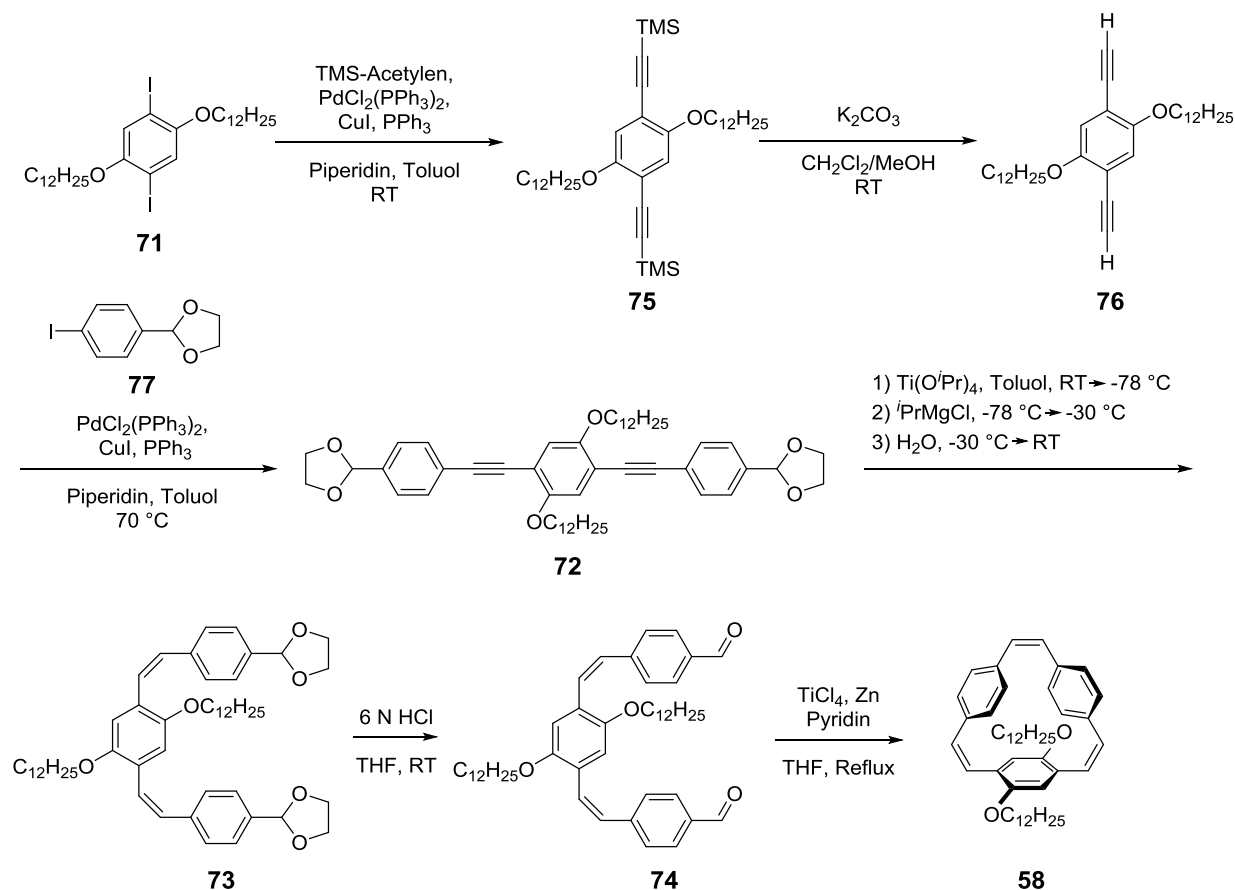
Das Phosphoniumbromid **65** wurde durch Blanc-Reaktion von 1,4-Di(dodecyloxy)benzol und anschließendem Erhitzen mit Triphenylphosphan in Toluol erhalten. Die anschließende Wittig-Reaktion mit **63** zum Phenylen-Vinylen-Rückgrat analog **64** konnte jedoch auch nach mehrmaliger Modifikation der Bedingungen nie hinsichtlich ausschließlicher bzw. vorwiegender *cis*-Selektivität optimiert werden. Es wurden stets *cis/trans*-Gemische mit hohem Anteil an *trans*-Produkt erhalten. Diese konnten nicht vollständig voneinander getrennt werden. Modifikationen durch Einsatz von **66** als Kupplungspartner in der Wittig-Reaktion ergaben ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Versuche, die Komponenten der Wittig-Reaktion zu tauschen und **67** mit **68** zu koppeln, lieferten analoge Ergebnisse. Ein Versuch das Phenylen-Vinylen-Rückgrat durch metallvermittelte Kreuzkuppelung von **69** mit **70** aufzubauen, schlug ebenfalls fehl (Schema 3.4).



Schema 3.4 Getestete Syntheserouten zum Erhalten des *cis*-konfigurierten Phenylen-Vinylen-Rückgrats.

Die Lösung lieferte eine von der Arbeitsgruppe Swager veröffentlichte Titan-vermittelte, *cis*-selektive Grignard-Reduktion von Arylen-Ethynlen- zu Phenylen-Vinylen-Einheiten.⁵⁷ Die Syntheseroute für 4,7-substituierte Paracyclophantriene wurde daraufhin angepasst und an einem Di(dodecyloxy) substituierten Substrat durchgeführt (Schema 3.5).

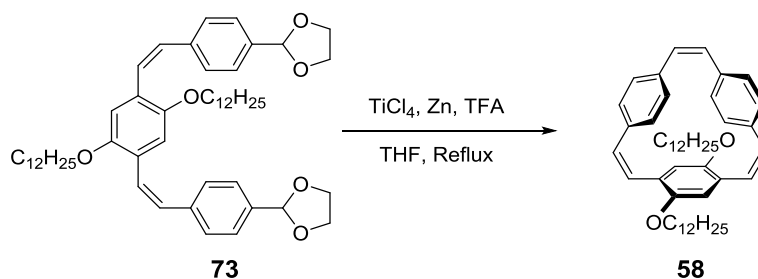
Zunächst wurde **71** nach Literaturvorschrift synthetisiert⁵⁸⁻⁶⁰ und in einer Sonogashira-Reaktion mit TMS-Acetylen gekuppelt. Die TMS-Gruppe wurde abgespalten und in einer weiteren Sonogashira-Reaktion das Phenylen-Ethynlen Rückgrat **72** aufgebaut. Dieses wurde nach Moslin *et al.* mittels eines Isopropyl-Grignard-Reagenzes zur Phenylen-Vinylen Einheit **73** reduziert.⁵⁷ Das Schützen des Aldehyds war nötig, um eine Reaktion der Carbonyl-Gruppen mit dem Grignard-Reagenz zu verhindern. **73** wurde mit 6 N HCl in THF zu **74** entschützt.



Schema 3.5 Explizite Darstellung der Synthese von 4,7-Di(dodecyloxy) substituiertem Paracyclophantriene **58**.

Bei der Aufarbeitung und der nachfolgenden Säulenchromatografie fiel jedoch auf, dass die Vinylen-Einheiten isomerisieren. Das resultierende Isomerengemisch war ähnlich den ersten Versuchen nach der Wennerström Route schwer trennbar und mit Ausbeuteverlusten verbunden. Dennoch konnte der Ringschluss zu **58** in *quasi*-Verdünnung durch McMurry-Reaktion in einem ersten 50 mg Ansatz in THF vollzogen werden.

Für ein Vergrößern des Maßstabes und der Ausbeute fiel die Entschützung des Diacetals und die damit verbundene Isomerisierung von **74** auf. Um diese zu umgehen, wurde versucht den Ringschluss ohne die Entschützung als eigenen Reaktionsschritt durchzuführen. Hierzu wurde direkt das isomerisierungsstabile Acetal **73** eingesetzt. Die Entschützung sollte hierbei *in situ* bzw. der Ringschluss direkt aus dem Diacetal erfolgen (Schema 3.6).⁶¹ Hierzu wurde die Literaturvorschrift der McMurry-Reaktion von Tanner *et al.* modifiziert.⁵⁶ TiCl_4 wurde mit Zink in THF zu einer niedervalenten Titan-Spezies reduziert und Trifluoressigsäure (TFA) zugegeben, um das Acetal *in situ* zu entschützen. In einem ersten 100 mg Ansatz konnte so eine Ausbeute von 52 % erzielt werden.



Schema 3.6 McMurry-Reaktion aus dem isomerisierungsstabilen Diacetal **73**.

Der Versuch des Skalierens zu einem 500 mg Ansatz ließ bei gleichen Reaktionsbedingungen die Ausbeuten auf 14 % sinken. Ein Wechsel des Reaktionsmediums von THF zu 2-Methyl-THF, Verringerung der eingesetzten Menge an TFA und Optimierung der Zutropfgeschwindigkeit mittels Infusionsspritzenpumpe ließ die Ausbeute bei gleicher Ansatzgröße zwar auf 32 % steigern, jedoch nahm sie bei weiterer Vergrößerung wieder ab. Die Zugabe einer katalytischen Menge TFA erwies sich als unabdingbar.

Eine Untersuchung des Rohproduktes mittels analytischer Gelpermeationschromatografie (GPC) ließ erkennen, dass der Anteil von Oligomeren und Polymeren bei größeren Ansätzen zunahm, d. h. die mit der intramolekularen konkurrierende intermolekulare Reaktion an Bedeutung gewann. Des Weiteren konnte ein reduktiver Ringschluss zu einer Einfachbindung in der Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatografie gekoppelten Massenspektrometrie (UPLC-MS) beobachtet werden. Dieser in der Literatur beschriebene zweite Reaktionspfad eines Diacetals⁶¹ gewann durch die mit dem Vergrößern des Ansatzes verbundene längere Reaktionszeit ebenfalls an Bedeutung und senkte die Ausbeute zusätzlich.

Aufgrund dessen wurde die Isomerisierung des freien Dialdehyds während der Entschützung noch einmal untersucht und es wurde festgestellt, dass die Kombination von Säure und Lichteinfluss die Isomerisierung begünstigt. Die Aufarbeitung wurde dahingehend optimiert, dass nach Rühren der Reaktion über Nacht im Dunkeln als einzige Schritte eine Phasentrennung, Extraktion mit CH₂Cl₂ und eine Filtration durch eine dünne Schicht Silicagel durchgeführt wurde. Bei der Aufarbeitung war auf die Vermeidung von Lichtexposition zu achten. Für analytische Zwecke wurde eine Säulenchromatografie durchgeführt. Die Ausbeute an *cis*-Dialdehyd **74** wurde somit durch simples Schützen der Reaktion vor Lichteinfluss und Optimierung der Aufarbeitung zu nahezu quantitativen Ausbeuten verbessert. Im ¹H-NMR des Produktes wurde jeweils nur ein geringer Anteil des *trans*-Isomers detektiert (Abbildung 7.13).

Der so erhaltene Dialdehyd **74** wurde anschließend direkt in *quasi*-Verdünnung in der McMurry-Reaktion eingesetzt. Hierzu wurde zunächst eine verdünnte Reaktionsmischung

einer niedervalenten Titan-Spezies aus TiCl_4 , Zink-Pulver und Pyridin in 2-Methyl-THF hergestellt. Es zeigte sich, dass zur Optimierung der Ausbeute langsame Zutropfgeschwindigkeiten von 6-8 ml pro Stunde von Nöten waren, welche mittels einer Infusionsspritzenpumpe realisiert wurden. Die verwendete Polypropylenspritze wurde hierbei vor Lichteinfluss geschützt. Die Aufarbeitung erfolgte nach standardisierten Vorschriften für McMurry-Reaktionen. Die Ausbeute konnte durch die beschriebene Prozedur auf 62 % in größeren Maßstäben (800 mg **74**) gesteigert werden.

3.3.2 Synthese

Die in Abschnitt 3.3.1 entwickelte und optimierte Synthese wurde auf fünf Substrate mit unterschiedlichen Seitengruppen angewendet, welche unter dem Gesichtspunkt unterschiedlicher Einflüsse auf das nach ROMP resultierende Polymer ausgewählt wurden. Schema 3.7 gibt eine Übersicht über die Darstellung nach der optimierten Syntheseroute.

57 wurde nach erfolgreicher Entwicklung der Synthesestrategie im Rahmen einer Bachelorarbeit von Christopher Maier sowohl direkt aus dem Acetal **78** als auch aus dem freien Dialdehyd **79** synthetisiert und polymerisiert.⁶²

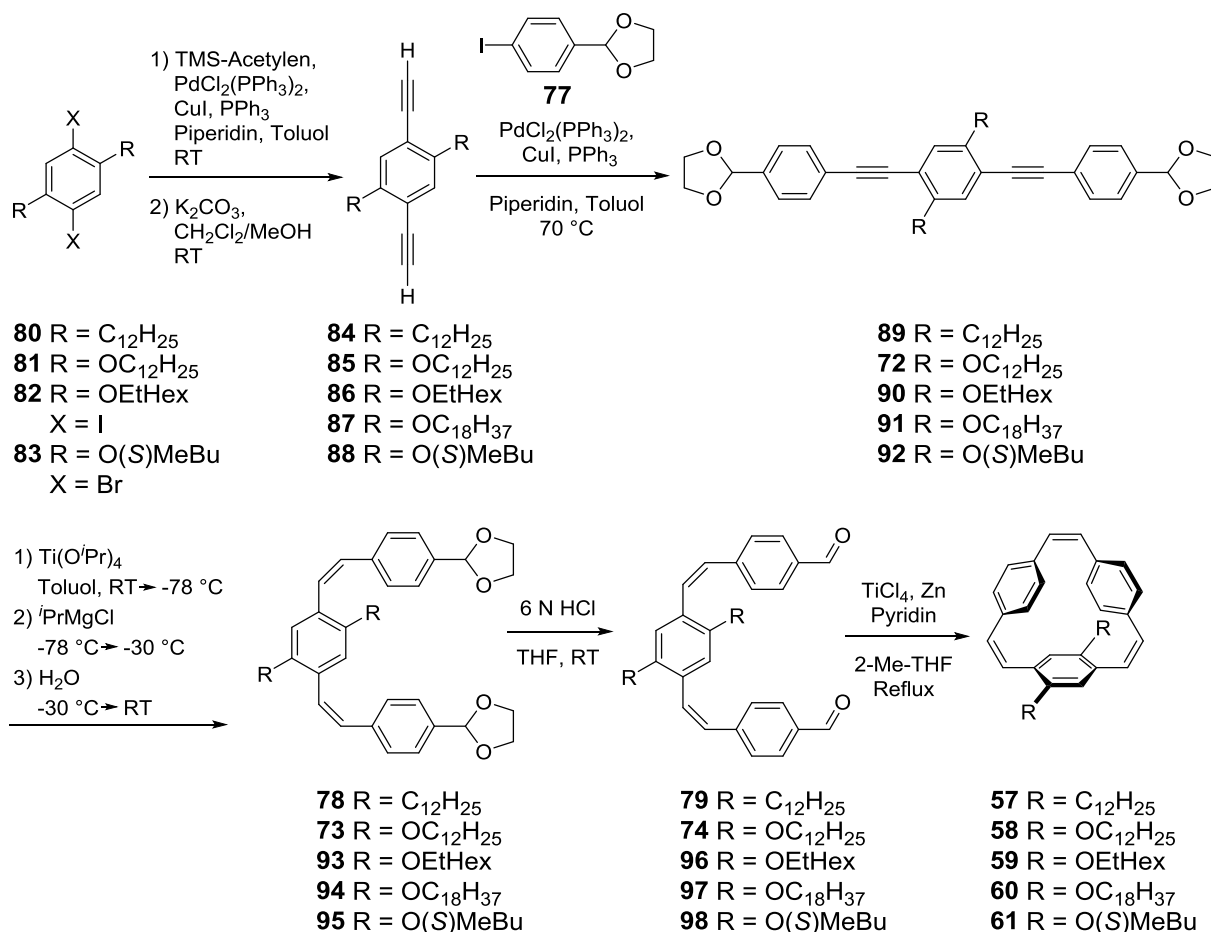
Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die synthetisierten zweifach substituierten Zielmoleküle, die erzielten Ausbeuten und im Fall von **57**, **58** und **59** auch die Ausbeuten über die zuerst durchgeführte Syntheseroute *via* Ringschluss aus den Diacetalen (analog Schema 3.6).

Tabelle 3.1 Überblick über die *via* McMurry-Reaktion synthetisierten zweifach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene **57–61**.

#	Molekül	Seitengruppe	Ausbeute GP4 ^a	Ausbeute GP5 ^b
A	57	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	48 %	33 %
B	58	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	62 %	52 %
C	59	OEtHex	63 %	32 %
D	60	$\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$	75 %	-
E	61	O(S)MeBu	77 %	-

^a)Ringschluss aus dem freien Dialdehyd und der im Einzelnen beschriebenen Ansatzgrößen.

^b)Ringschluss aus dem Diacetal bezogen auf 100 mg Ansatzgröße.



Schema 3.7 Übersicht der Synthesen 4,7-di-substituierter [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene **57–61**.

Wie der Tabelle 3.1 zu entnehmen ist, sind die Ausbeuten nach **GP4** wesentlich höher als die nach **GP5** und diese Syntheseroute aus den unter Abschnitt 3.3.1 gegebenen Gründen v. a. beim Vergrößern des Ansatzes überlegen. Aufgrund dieser Tatsache wurde die Synthese nach **GP5** mit den Molekülen der Seitengruppe aus Eintrag **D** und **E** nicht durchgeführt.

3.3.3 Charakterisierung

Die unter Tabelle 3.1, Eintrag **A–C** und Eintrag **E** aufgeführten Paracyclophanatriene wurden als farblose, viskose Öle isoliert, welche bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe bei 365 nm eine bläuliche Fluoreszenz zeigten. Sie sind an Luft handhabbar, zeigen jedoch bei längerer Lagerung eine Verfärbung ins Gelbliche. Eine Zersetzung ist im NMR-Spektrum und in der UPLC-MS nicht zu beobachten. Das Octadecyloxy substituierte Derivat **60** (Eintrag **D**) wurde

als blass gelber, wachsartiger Feststoff isoliert. Es konnten jedoch auch nach mehrmaligen Kristallisationsversuchen keine Kristalle für die Röntgenbeugung erhalten werden.

Zur Charakterisierung durch Kernresonanzspektroskopie soll exemplarisch **58** besprochen werden. Die aromatischen Protonen sind im Gegensatz zum offenkettigen System hochfeldverschoben und überlagern mit den vinylicischen Protonen. Die Hochfeldverschiebung ist in der Cyclophanchemie allgemein bekannt und auf den Ringstromeffekt der Aromaten zurückzuführen.⁶³ Einzig das Singulett bei $\delta = 6.27$ ppm ist durch 2D-Experimente eindeutig aromatischen Protonen zuzuordnen. Weder das breite Signal bei 6.54 ppm noch das Multiplett von 6.71 bis 6.76 ppm lassen sich eindeutig einem Spinsystem zuordnen. Aus dem Dublett bei 6.61 ppm lässt sich anhand der Kopplung ($J_{H,H} = 11.4$ Hz) auf ein vinylicisches Signal schließen.

Die direkt an den Sauerstoff gebundene Methylengruppe zeigt eine deutliche Aufspaltung in zwei Multipletts ($\delta = 3.53$ ppm, $\delta = 3.75$ ppm), welche auf die planare Chiralität zurückzuführen ist (Abbildung 3.3, Punktgruppe C_2). Die gegenüberliegenden Seitengruppen sind enantiotop und bewirken im $^1\text{H-NMR}$ keine Aufspaltung. Die zwei Protonen einer Methylengruppe selbst sind diastereotop und werden aufgespalten. Die Aufspaltung ist bei den Protonen in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoff am deutlichsten. Theoretisch sollte jeweils ein Dublett eines Triplets vorliegen, die geringe geminale Kopplung führt jedoch zu einem Multiplett. Eine zweidimensionale Kopplung im $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ Experiment bestätigt dies. Von der Chiralitätsebene weiter entfernte Gruppen zeigen ebenso Aufspaltung, die Signale überlagern jedoch stark.

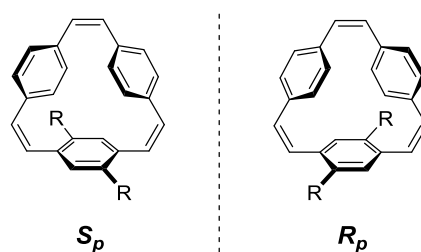


Abbildung 3.3 Enantiomere planarer Chiralität der 4,7-substituierten Paracyclophantriene mit eingezeichneter Spiegelebene.

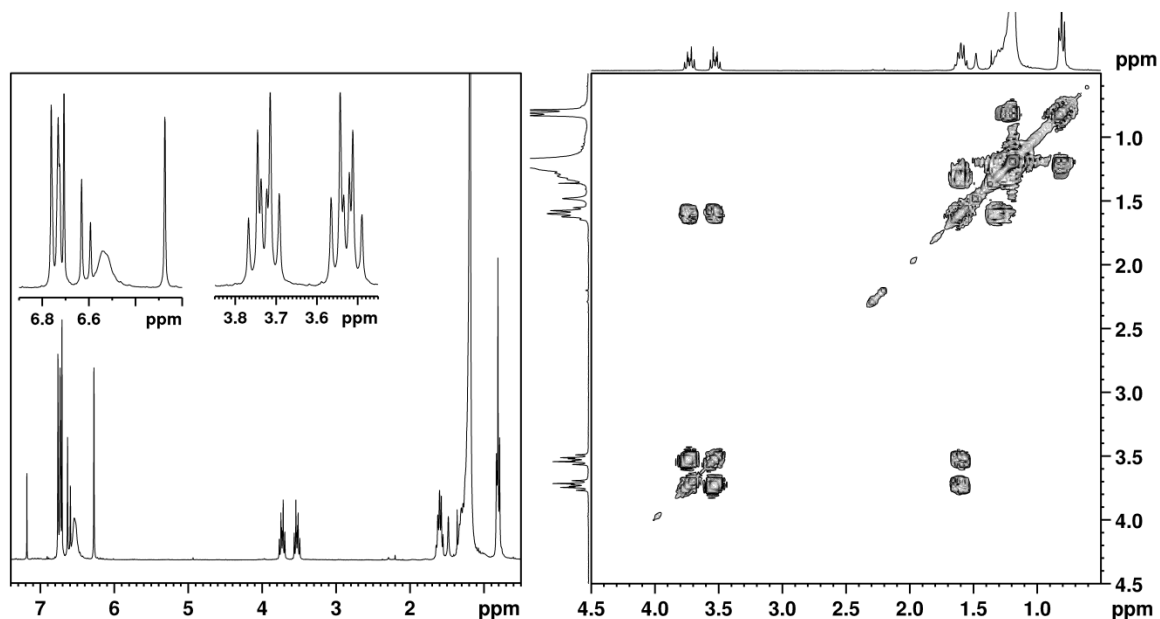


Abbildung 3.4 Links: ^1H -NMR Spektrum von **58** in CDCl_3 mit vergrößerten Ausschnitten der Bereiche aromatischer/vinylischer- und der Methylenoxy-Protonen. Rechts: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum des Bereichs der Alkoxy-Gruppen in CDCl_3 .

Da es sich bei den 4,7-substituierten Paracyclophantrien um eine neue Klasse an Derivaten des von Tanner *et al.* untersuchten Rückgrats handelt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angestrebt. Da keines der fünf mit sterisch anspruchsvollen Resten substituierten Paracyclophantriene kristallisiert werden konnte, wurde ein Ethoxy substituiertes Derivat als Modellverbindung synthetisiert. Die Wechselwirkungen zwischen den sterisch anspruchsvollen Seitengruppen sollten so verringert und eine Kristallisation ermöglicht werden. Die Modellverbindung wurde jedoch ebenfalls als viskose Flüssigkeit erhalten. Eine mögliche Begründung hierfür könnte die Chiralität des Zielmoleküls sein, welches keine Cokristallisation eingeht. Da die Kristallisation nicht gelang, wurde auf eine komplette Charakterisierung des Ethoxy substituierten Derivats verzichtet. Das ^1H -NMR zeigt jedoch deutlich die durch die Diastereotopie der Methylenprotonen hervorgerufene Aufspaltung zu einem Dublett eines Quartetts (Abbildung 3.5).

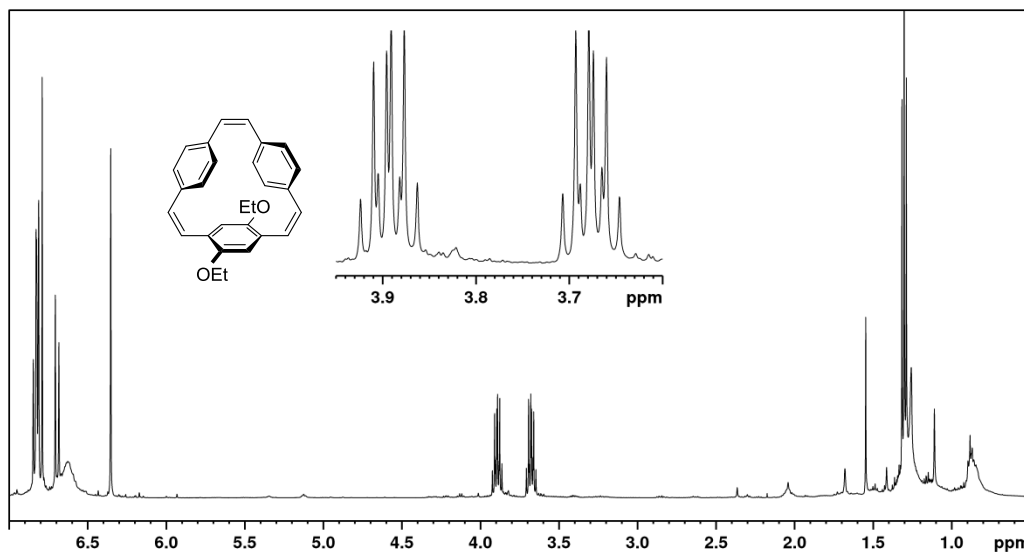


Abbildung 3.5 $^1\text{H-NMR}$ von 4,7-Di(ethoxy)[2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-trien in CDCl_3 .

3.3.4 Zusammenfassung

Durch die Entwicklung einer neuen Syntheseroute konnten fünf 4,7-disubstituierte [2.2.2]Paracyclophantrien-Derivate dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Die Synthese ist einfach und nach Optimierung werden auch im letzten Schritt (Ringschluss) Ausbeuten von 48–77 % erzielt. Alle Derivate wurden jeweils als Enantiomerenpaar isoliert. Die unterschiedlichen Derivate tragen verschiedene Seitengruppen, die im Polymer einen spezifischen Einfluss auf die optische Eigenschaften, die Löslichkeit und das Verhalten im Festkörper hervorrufen sollten.

3.4 Vierfach substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene

4,7,12,15-substituierte [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene stellen eine größere synthetische Herausforderung als die zweifach substituierten Homologen dar. Das Hinzufügen von zwei weiteren Substituenten als Seitengruppe hat zwei unterschiedliche Gründe. Zum einen sollte untersucht werden, wie groß der Einfluss zusätzlicher Substituenten auf die Ringschlussreaktion ist. Führt der vergrößerte sterische Anspruch zu geringeren Ausbeuten oder erhöhen *gauche*-ähnliche Wechselwirkungen diese? Die zweite Motivation ist dem resultierenden Polymer geschuldet. Wie stark beeinflusst das Anbringen zusätzlicher Gruppen die Polymerisation bzw. die Eigenschaften des Polymers? Die Änderung der Eigenschaften in ROMP und im Polymer werden in Kapitel 3.6.2 diskutiert.

An dieser Stelle wird die Syntheseroute für zwei ausgewählte 4,7,12,15-substituierte Paracyclophanatriene **99** und **100** (Abbildung 3.6) vorgestellt und auf deren Eigenschaften eingegangen.

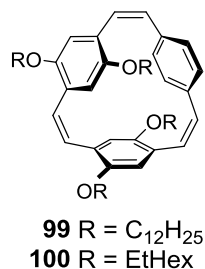
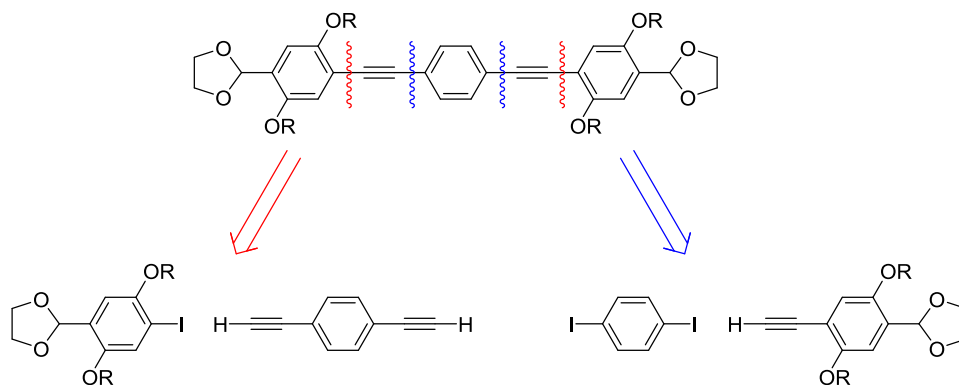


Abbildung 3.6 Dargestellte und charakterisierte 4,7,12,15-Tetra(alkoxy)[2.2.2]paracyclophan-1,9,17-triene **99** und **100**.

3.4.1 Synthese

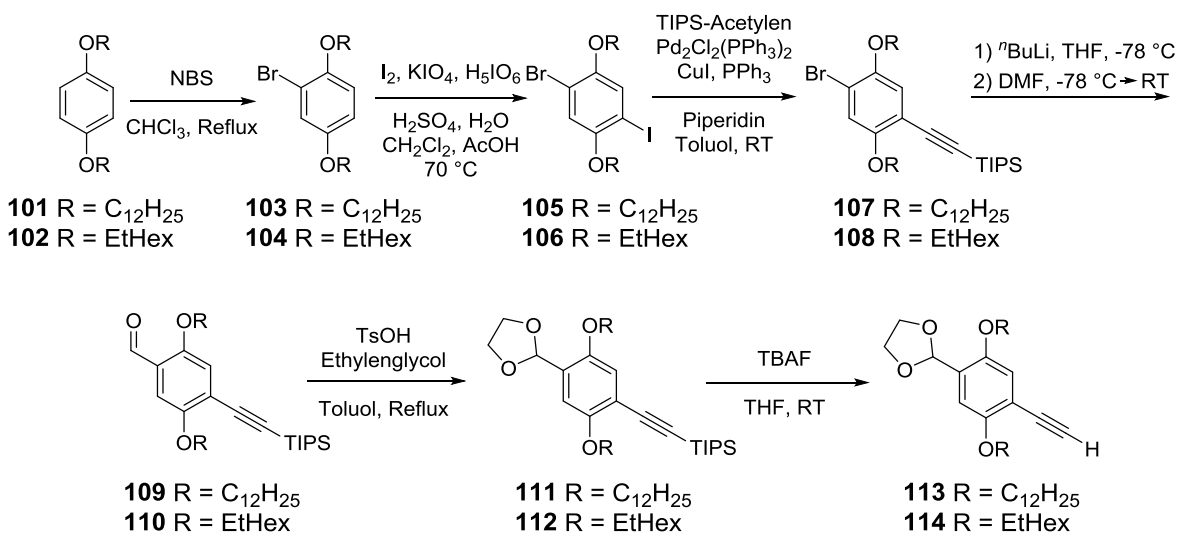
Um den Zugang zu unterschiedlichsten Paracyclophantrien möglichst modular zu halten, sollte die Synthese der vierfach substituierten Zielmoleküle so ähnlich wie möglich der unter Abschnitt 3.3 vorgestellten Route gehalten werden. Dies lässt eine spätere Variation der Bausteine offen. Daraus resultieren zwei Möglichkeiten des retrosynthetischen Schnitts im Phenylen-Ethinylen Rückgrat (Schema 3.8).

Der durch die roten Linien gekennzeichnete Schnitt erscheint einfacher, da er konvergenter ist. Ausgehend von der entsprechenden 1,4-Di(alkyloxy)-2,5-diiodbenzol-Spezies ist nur eine einseitige Lithiierung, abfangen der Lithium-Spezies mit DMF und Schützen des resultierenden Benzaldehyd-Derivats mit Ethylenglycol von Nöten. Präparativ erwies sich jedoch aufgrund des sterischen Anspruchs der Reste die einseitige Lithiierung als problematisch.



Schema 3.8 Mögliche retrosynthetische Schnitte zum Aufbau des Phenylen-Ethynylen Rückgrats.

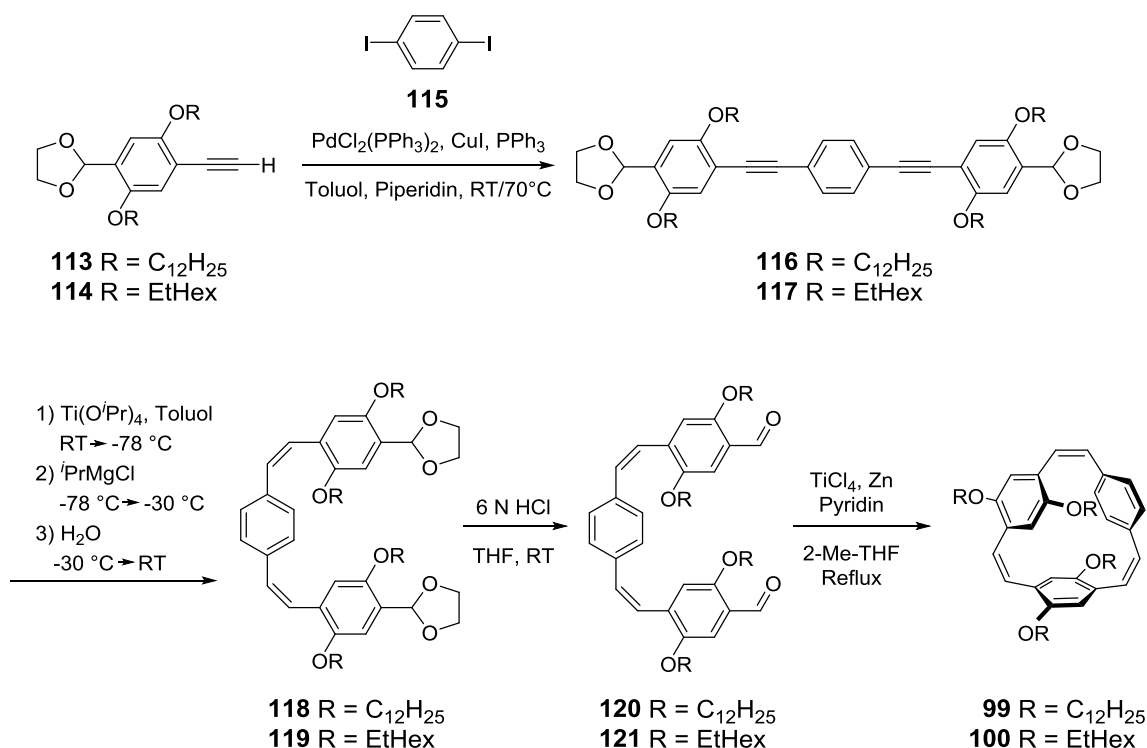
Der retrosynthetische Schnitt entlang der blauen Linien erscheint bei erster Betrachtung zu einem analogen Problem zu führen. Ausgehend von 1,4-Di(alkoxy)-2,5-diiodbenzol könnte keine einseitige Sonogashira-Reaktion mit TMS-Acetylen vollzogen werden. Grund hierfür ist die zusätzliche Aktivierung des Substrats zur oxidativen Addition durch die erste Sonogashira-Reaktion. Das Problem konnte umgangen werden, indem durch einseitige Bromierung mit anschließender Iodierung 1-Brom-2,5-di(alkoxy)-4-iodbenzol-Derivate synthetisiert wurden. Diese ließen sich in nahezu quantitativer Ausbeute einseitig in einer Sonogashira-Reaktion mit TIPS-Acetylen umsetzen, wurden anschließend lithiiert und die Lithium-Spezies mit DMF abgefangen. Die Benzaldehyd-Derivate wurden mit Ethylenglycol geschützt und die TIPS-Schutzgruppe für die nachfolgende Sonogashira-Reaktion entfernt (Schema 3.9).



Schema 3.9 Schematische Darstellung der Synthese der endständig substituierten Bausteine **113** und **114**.

Das Lithieren der 1-Brom-2,5-di(alkoxy)-4-iodbenzole und Abfangen mit DMF, um auf die konvergentere Route (roter Schnitt) zu gelangen, wurde aufgrund der geringeren Ausbeuten nicht durchgeführt. Trotz der Aktivitätsabstufung in der Lithierung zwischen Brom und Iod, wird ein erheblicher Anteil an jeweiligem Terephthalaldehyd-Derivat gebildet.

Die so synthetisierten endständig substituierten Bausteine wurden analog der Vorgehensweise bei zweifach substituierten Paracyclophantrien in einer Sonogashira-Reaktion zum Phenylen-Ethinylen-Rückgrat umgesetzt. Dieses wurde wiederum mittels Grignard-Reagenz reduziert, das Acetal entfernt und der Ring durch intramolekulare McMurry-Reaktion geschlossen (Schema 3.10).



Schema 3.10 Synthese der vierfach substituierten Paracyclophantriene **99** und **100** ausgehend von den endständig substituierten Bausteinen **113** und **114**.

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die beiden synthetisierten vierfach substituierten Paracyclophantriene **99** und **100** und die im Ringschluss erzielten Ausbeuten. Die Ausbeuten weisen keinen signifikanten Unterschied zur Synthese der zweifach substituierten Paracyclophantriene auf. Eine leichte Steigerung vom linearen Dodecyloxy- zum sterisch anspruchsvolleren 2-Ethylhexyl-Rest ist zwar zu beobachten, jedoch sind die Ausbeuten im direkten Vergleich etwas geringer als bei den zweifach substituierten Homologen.

Tabelle 3.2 Überblick über die *via* McMurry-Reaktion synthetisierten vierfach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene **99** und **100**.

#	Molekül	Seitengruppe	Ausbeute GP4 ^a
A	99	OC ₁₂ H ₂₅	56 %
B	100	OEtHex	61 %

^a)Ringschluss aus dem freien Dialdehyd.

3.4.2 Charakterisierung

Bei der Aufarbeitung der McMurry-Reaktion fiel zunächst die bessere Löslichkeit der jeweiligen Rohprodukte auf. Dies ist auf die verbesserte Solubilisierung durch die zwei zusätzlichen Reste zurückzuführen, welche im oligo- und polymeren Nebenprodukt hervor tritt. Bei der Fraktionsanalyse der Säulenchromatografie mittels Dünnschichtchromatografie fiel auf, dass die Produkt-Fractionen aus zwei nahezu identisch retardierenden Spezies bestanden. Da keine präparative Trennung dieser gelang, wurde eine UPLC-MS Analyse durchgeführt. Das Chromatogramm zeigte ebenfalls nahezu identische Signale, die in der massenspektrometrischen Analyse den gleichen Molekülpeak und gleiche Fragmentierungsmuster zeigten (Abbildung 3.7).

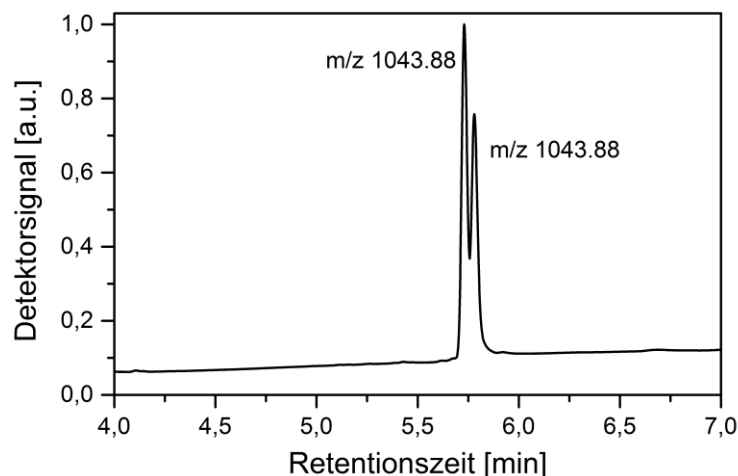
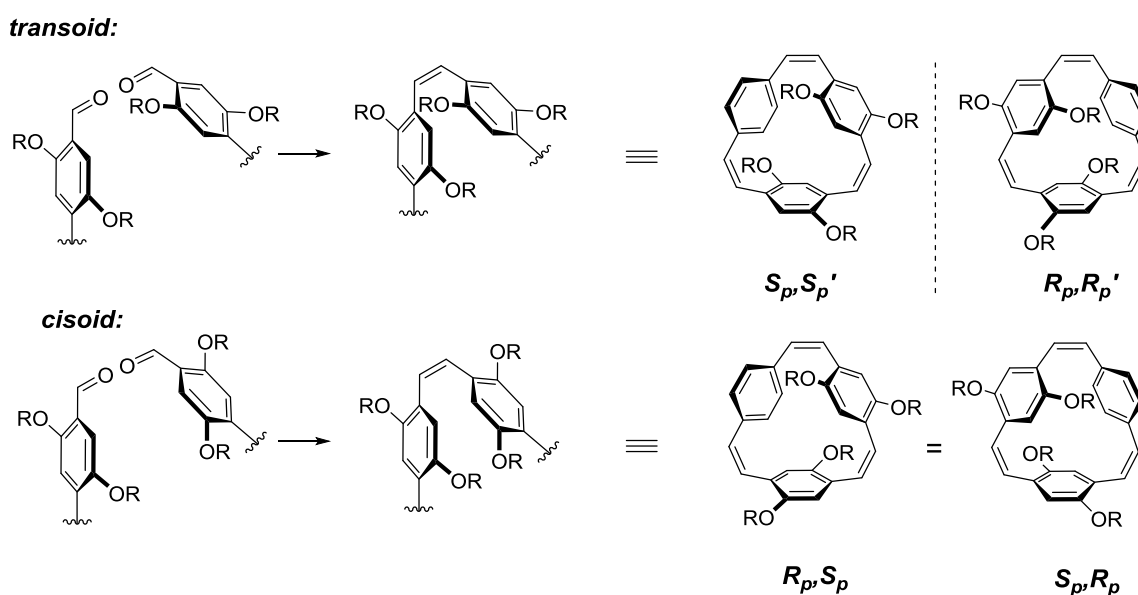


Abbildung 3.7 UPLC-Chromatogramm von **99**. Die Signale können dem aus *transoider* und *cisoider* Konfiguration gebildeten Produkt zugeordnet werden.

Die zwei detektierten Peaks sind auf Diastereomerie aufgrund einer unterschiedlichen Annäherung während des Ringschlusses zurückzuführen. Die Aldehyde können sich so annähern, dass die Alkoxy-Reste an den Phenylen-Einheiten möglichst große Distanz zueinander haben (*transoid*) oder jeweils auf gleicher Seite in gleicher Position liegen (*cisoid*). In Schema 3.11 sind beide Reaktionspfade mit den entsprechend resultierenden

Stereoisomeren abgebildet. Aus der *transoiden* Konfiguration wird ein Racemat bestehend aus einem S_p, S_p' - und einem R_p, R_p' -Enantiomer (Punktgruppe C_2), bei *cisoider* Konfiguration eine dazu diastereomere, R_p, S_p konfigurierte *meso*-Form (Punktgruppe C_s) gebildet. Die Produktverteilung im UPLC-Chromatogramm lässt erkennen, dass das zuerst eluierte Diastereomer leicht bevorzugt gebildet wird (57 % nach Integration). Aufgrund der Sterik ist zu erwarten, dass die *transoide*, als Racemat gebildete Konfiguration die bevorzugt gebildete ist. Quantenchemische Rechnungen mit vier Methoxy-Resten als Modellverbindung ergaben eine relative Stabilisierung von 4.48 kJ/mol der *transoiden* Form (Spartan '10 V1.1.0, DFT, B3LYP 6-311++G**).⁶⁴



Schema 3.11 Annäherung der Aldehyde während des Ringschlusses und daraus resultierende Stereoisomere in **99** und **100**.

Im $^1\text{H-NMR}$ ergibt sich aus den unterschiedlichen Konfigurationen ein interessantes Bild (exemplarisch für **99** diskutiert). In der racemischen Form sind jeweils zwei Alkoxy-Reste homotop, führen also zu keiner Aufspaltung. In den homotopen Resten jedoch existiert – analog zu den zweifach substituierten Paracyclophantrien – eine geminale Kopplung der diastereotopen Protonen einer Methylengruppe. Dies führt für die Methoxy-Gruppe zu vier Signalen bei $\delta = 3.66, 3.57, 3.05$ und 3.03 ppm (jeweils zwei pro homotoper Seitengruppe), wobei die letzten beiden überlagern. Die von einer homotopen Gruppe hervorgerufenen Signale zeigen im $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ Experiment eine Korrelation. In der *meso*-Form sind alle Alkoxy-Reste diastereotop und führen zu unterschiedlichen Signalen. Diese werden durch die geminale Kopplung wiederum aufgespalten. Die entsprechenden Protonen haben jedoch eine nahezu identische chemische Umgebung und die Signale überlagern so zu einem

breiten Multiplett ($\delta = 3.76 - 3.90$ ppm). Aromatische und vinyliche Protonen werden analog den zweifach substituierten Paracyclophantrien hochfeldverschoben detektiert (Abbildung 3.8). Für **100** werden die analogen Spinsysteme detektiert. Aus dem ^1H -NMR lässt sich erkennen, dass beide Diastereomere in gleichem Ausmaß gebildet werden.

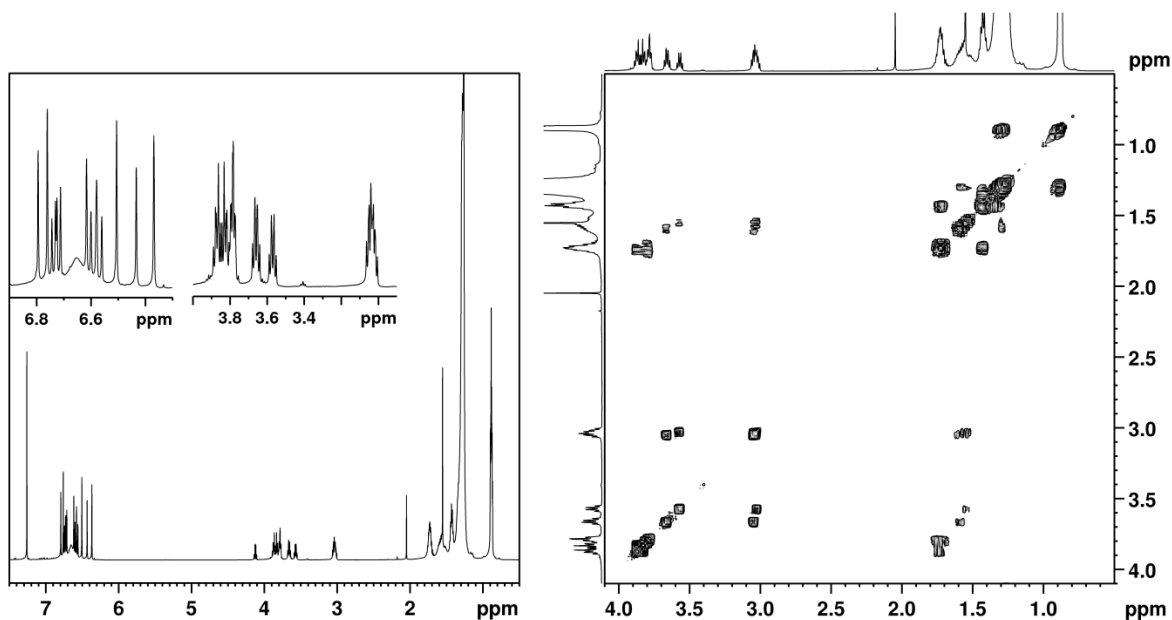


Abbildung 3.8 Links: Ausschnitt der Methylenoxy-Protonen um ^1H -NMR Spektrum von **99** in CDCl_3 . Rechts: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum von **99** in CDCl_3 .

Verbindung **100** wurde als leicht gelbe, viskose Flüssigkeit isoliert, wohingegen **99** als wachsartiger, orangener Feststoff isoliert werden konnte. Mehrmalige Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Dies ist möglicherweise auf das Ausbleiben einer Cokristallisation zurückzuführen.

3.4.3 Zusammenfassung

Zur Darstellung vierfach substituierter Paracyclophantriene wurde zunächst eine Synthese für endständig substituierte Bausteine entwickelt, welche durch Sonogashira-Reaktion mit 1,4-Diiodbenzol zum Phenylen-Ethynlen Rückgrat gekuppelt werden konnten. Durch gleiches Vorgehen wie im Fall der zweifach substituierten Derivate konnten **99** und **100** in guten Ausbeuten isoliert werden. **99** und **100** werden in einer racemischen und in einer *meso*-Form gebildet. Beide Derivate wurden mit der Erwartung unterschiedlicher Filmbildungseigenschaften in der Polymerisation eingesetzt.

3.5 Sechsfach substituierte [2.2.2]Paracyclophantriene

Als letzte homologe Gruppe an Paracyclophantrien sollten zwei sechsfach substituierte Derivate synthetisiert werden (Abbildung 3.9). In daraus erzeugten Polymeren sollte die Substitution jedes Phenylrings nochmals eine zusätzliche Verbesserung der Löslichkeit bewirken und eine Vergleichbarkeit mit herkömmlichem PPV schaffen. Ebenfalls sollte der Einfluss der Sterik auf die erzielbaren Ausbeuten untersucht werden.

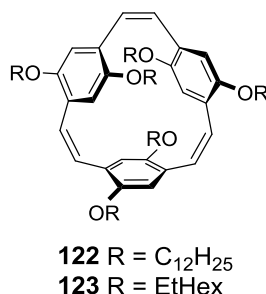
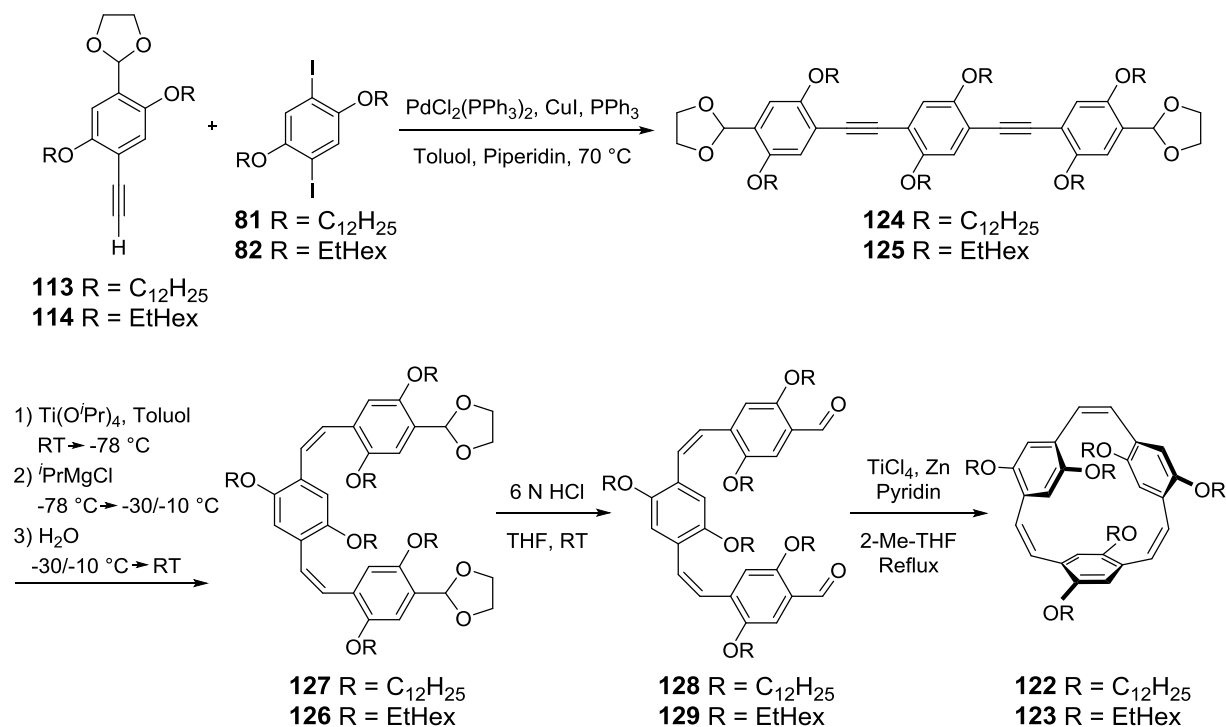


Abbildung 3.9 Dargestellte 4,7,12,15,20,23-Hexa(alkoxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene.

3.5.1 Synthese

Für die Synthese der sechsfach substituierten Derivate konnten die für die zweifach und vierfach substituierten Derivate benötigten Bausteine verwendet werden (Schema 3.12). Hierbei war der modulare Aufbau des Systems aus endständig- und zentralsubstituierten Bausteinen vorteilhaft. Die Synthese erfolgte durch Sonogashira-Reaktion der endständigen Bausteine **113** bzw. **114** mit den zentralen Bausteinen **81** bzw. **82**.

Trotz der sechs solubilisierenden Seitengruppen zeigte das Dodecyloxy substituierte Derivat **124** im Gegensatz zu dem 2-Ethylhexyl substituierten **125** Löslichkeitsprobleme, weshalb zur Aufarbeitung Dichlormethan-Petrolether-Gemische verwendet werden mussten. Für die Grignard-Reduktion musste wiederum die Temperatur im Vergleich zur Originalliteratur erhöht werden.⁵⁷ War bei **125** noch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -30 °C ausreichend, so musste zur Reduktion von **124** die Temperatur auf -10 °C erhöht werden. In beiden Fällen verringerte sich die Ausbeute auf 45 bzw. 51 %, was durch den sterischen Anspruch der zusätzlichen Seitenketten erklärbar ist. Trotz mehrfacher Versuche die Reduktion von **124** in größerem Maßstab zu reproduzieren, gelang dies nicht. Die Entschützung zum freien Dialdehyd verlief wiederum nahezu quantitativ.



Schema 3.12 Synthese der sechsfach substituierten Paracyclophantriene **122** und **123** ausgehend von den bereits synthetisierten Synthesebausteinen **113** und **114**, sowie **81** und **82**.

Im intramolekularen Ringschluss konnte eine deutliche Verringerung der Ausbeute im Vergleich zu zweifach und vierfach substituierten Derivaten beobachtet werden. Der Anteil an oligomeren und polymeren Produkten stieg im Gegenzug stark an. Durch weitere Verdünnung der Reaktionsmischung konnte im Fall von **123** eine höhere Ausbeute erzielt werden (Tabelle 3.3). **123** konnte vollständig charakterisiert werden, **122** nur per UPLC-MS und ¹H-NMR Spektroskopie.

Tabelle 3.3 Überblick über die *via* McMurry-Reaktion synthetisierten sechsfach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene **122** und **123**.

#	Molekül	Seitengruppe	Ausbeute GP4 ^a
A	122	OC ₁₂ H ₂₅	19 %
B	123	OEtHex	48 %

^a) Ringschluss aus dem freien Dialdehyd.

3.5.2 Charakterisierung

Die Aufreinigung der sechsfach substituierten Derivate erwies sich als schwieriger, als die der bisher diskutierten Homologen. Durch die zusätzlich noch einmal erhöhte Löslichkeit der als Nebenprodukt gebildeten Oligomere und Polymere, musste bei der Säulenchromatografie verstärkt darauf geachtet werden, diese nicht mit dem Produkt zu eluieren. Ähnlich den vierfach substituierten Paracyclophantrien konnten in der Dünnschichtchromatografie ebenfalls zwei Fraktionen mit nahezu identischem Retentionsfaktor und gleichem Verhalten bei der Chromatografie, detektiert werden. Die UPLC-MS Analyse dieser Mischfraktionen zeigte im Gegensatz zu **99** und **100** nur ein breites Signal, welches durch die Überlagerung zweier Diastereomere zustande kommt (Abbildung 3.10). **122** sowie **123** wurden als gelbe, viskose Flüssigkeiten isoliert.

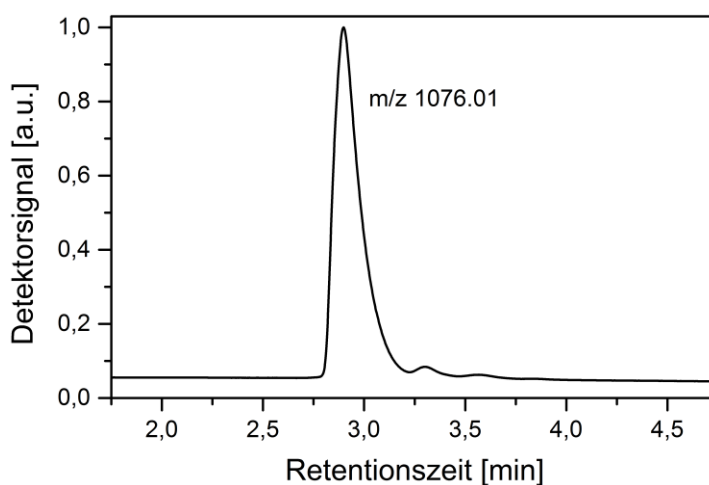
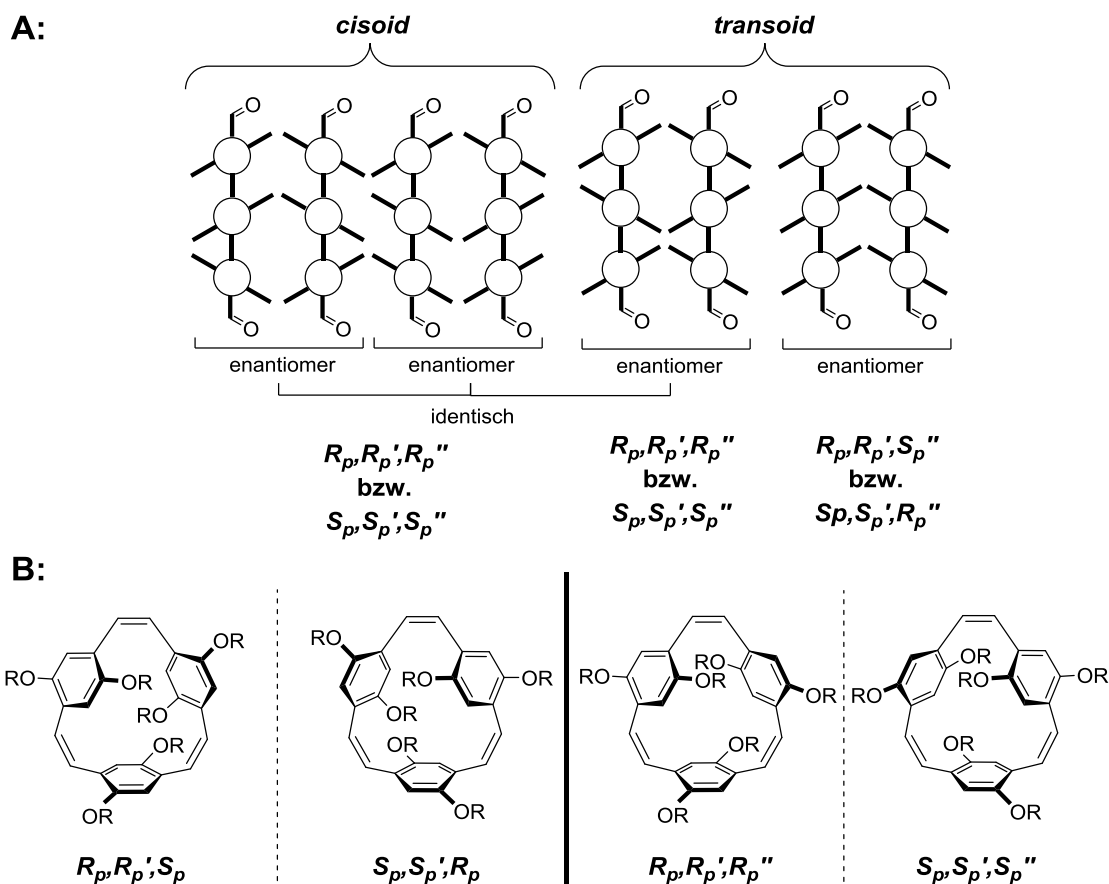


Abbildung 3.10 UPLC-Chromatogramm von **123**.

Als Reaktionspfad bei der Annäherung der Aldehyde ist ähnlich den vierfach substituierten Derivaten eine *cisoid*e und eine *transoid*e Konfiguration möglich (Schema 3.13). Bei *cisoid*er Konfiguration während des Ringschlusses wird ein Racemat mit R_p, R_p', R_p'' bzw. S_p, S_p', S_p'' Konfiguration gebildet (Punktgruppe D_3), bei *transoid*er Konfiguration existieren zwei verschiedene Produktmöglichkeiten. Zum einen entsteht bei *transoid*er Konfiguration auch der Racemat mit R_p, R_p', R_p'' bzw. S_p, S_p', S_p'' Konfiguration, zum anderen ein weiteres, dazu diastereomeres R_p, R_p', S_p bzw. S_p, S_p', R_p konfiguriertes Enantiomerenpaar (Punktgruppe C_2). Über die Produktverteilung lässt sich aufgrund der Überlagerung der Signale keine Aussage treffen. Eine quantenchemische Rechnung mit sechs Methoxy-Resten als Modellverbindung ergab eine relative Stabilisierung der *transoid*en Form von 23.7 kJ/mol gegenüber der *cisoid*en (Spartan '10, V1.1.0, DFT, B3LYP 6-311++G**).⁶⁴



Schema 3.13 **A:** Vereinfachte Darstellung der Anordnung der Seitenketten beim Ringschluss zu **122** bzw. **123** (Draufsicht; Kreise: Phenylringe, Striche zwischen Kreisen: Vinyleneinheiten, seitliche Striche: Alkoxy-Reste). **B:** Gebildete Stereoisomere der beim intramolekularen Ringschluss entstehenden Hexa-alkoxy-Paracyclophantriene.

In der R_p, R_p', R_p'' und S_p, S_p', S_p'' Konfiguration sind alle Seitengruppen homotop. Aufgrund der Diastereotopie der Protonen einer Methylengruppe und der daraus folgenden geminalen Kopplung im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum werden zwei Signale erwartet. Bei den R_p, R_p', S_p bzw. S_p, S_p', R_p konfigurierten Enantiomeren existieren zwei Sätze homotoper Seitengruppen, woraus theoretisch vier Signale resultieren. Aufgrund der Ähnlichkeit der Signale sind jedoch nur zwei Multipletts ($\delta \sim 3.43$ bzw. 3.52 ppm) aus überlagernden Signalgruppen detektierbar. Diese zeigen eine Kopplung im $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$ Experiment. Für die aromatischen und vinylichen Protonen wird jeweils nur ein breites Singulett bei $\delta = 6.41$ bzw. 6.63 ppm beobachtet. Diese resultieren aus der Überlagerung eines theoretisch komplexeren Signalmusters (Abbildung 3.11).

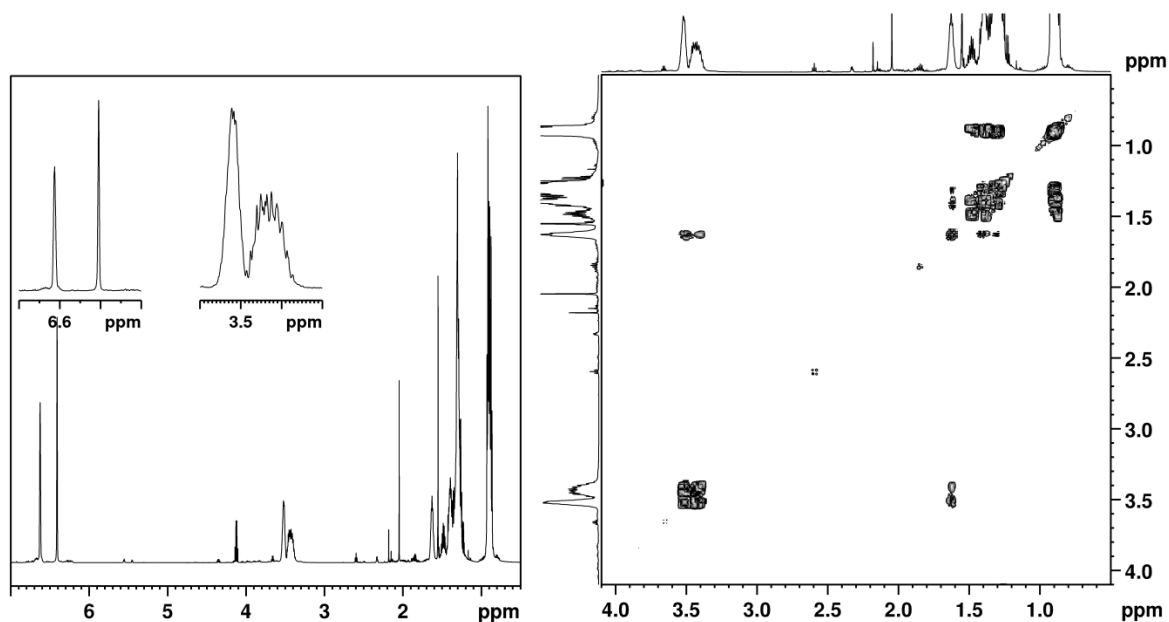


Abbildung 3.11 Links: ^1H -NMR Spektrum von **123** in CDCl_3 mit vergrößerten Ausschnitten der Bereiche aromatischer/vinylischer- und der Methylenoxy-Protonen. Rechts: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY Spektrum des Bereichs der Alkoxy-Gruppen in CDCl_3 .

Gleiches gilt für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren, in denen teilweise mehrere Signale für die unterschiedlichen Sätze homotoper Seitengruppen detektiert werden. Für die aromatischen und vinylischen Protonen werden vier Signalgruppen detektiert, die aus der Überlagerung der Signalsätze der verschiedenen Diastereomere entstehen (Abbildung 7.71). Über die Produktverteilung und genaue Zuordnung kann aufgrund der komplexen Überlagerungen auch durch NMR-Spektroskopie keine Aussage getroffen werden.

3.5.3 Zusammenfassung

Die sechsfach substituierten Paracyclophantriene **122** und **123** konnten mit Hilfe der erarbeiteten Syntheseroute und bereits synthetisierten Bausteinen dargestellt werden. Aufgrund der Symmetrie wurden beide Derivate in zwei zueinander diastereomeren Racematen gebildet und das Isomerengemisch im Fall von **123** vollständig charakterisiert. **122** konnte aufgrund der missglückten Reproduktion der Grignard-Reduktion nur durch ^1H -NMR Spektroskopie und UPLC-MS nachgewiesen werden. **123** wurde in der ROMP eingesetzt.

3.6 Ring öffnende Metathese-Polymerisation – ROMP der [2.2.2]Paracyclophantriene

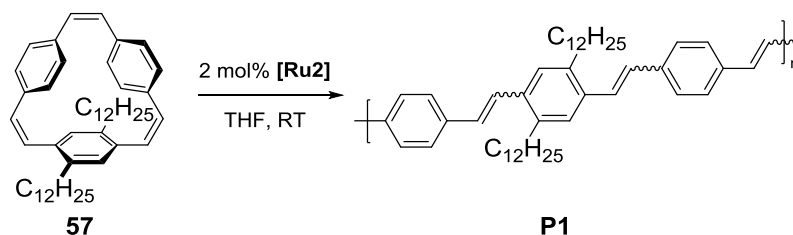
Die unter Abschnitt 3.3, 3.4 und 3.5 dargestellten zweifach, vierfach und sechsfach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene wurden jeweils durch ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) polymerisiert und sowohl in Lösung, als auch im Festkörper bezüglich der optischen Eigenschaften analysiert. Für die Polymerisation wurden jeweils die im entsprechenden Abschnitt genannten bekannten und kommerziell erhältlichen Ruthenium-Katalysatoren verwendet. Im Folgenden werden zunächst die Polymerisation der einzelnen Klassen der Paracyclophantriene und die Eigenschaften der resultierenden Polymere diskutiert. In der Zusammenfassung folgt ein Vergleich der Polymere untereinander.

3.6.1 ROMP zweifach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene

3.6.1.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen anhand von **58**

Da die Derivate **57** und **58** die zuerst dargestellten Monomere waren, wurde die Polymerisation an diesen Molekülen getestet. Die Reaktionen wurden durch Probenentnahme während der Reaktion verfolgt. Dies erfolgte durch Beenden der Reaktion mit Ethylvinylether und Analyse mittels Gelpermeationschromatografie (GPC). Die jeweils durch Optimierung erhaltenen Bedingungen werden unter Abschnitt 3.6.1.4 zusammengefasst.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden Versuche zur Polymerisation von **57** von Christopher Maier durchgeführt. **57** wurde in THF unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst, mit 2 mol% des Grubbs-Katalysators zweiter Generation (**[Ru2]**) versetzt und 48 h bei Raumtemperatur polymerisiert (Schema 3.14). Es wurde ein Polymer **P1** mit einer molekularen Masse (M_w) von 20.7 kDa und breiter Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 2.3$) erhalten.⁶² Die Ergebnisse der optimierten Polymerisation sind unter Abschnitt 3.6.1.4 aufgeführt.



Schema 3.14 Polymerisation von **57** zu **P1** via ROMP.⁶²

Die Optimierung der Polymerisation erfolgte durch Experimente an **58**, welches das zuerst synthetisierte Monomer war. Hierfür wurden zunächst die Bedingungen iterativ optimiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.12 und Tabelle 3.4 zusammengefasst.

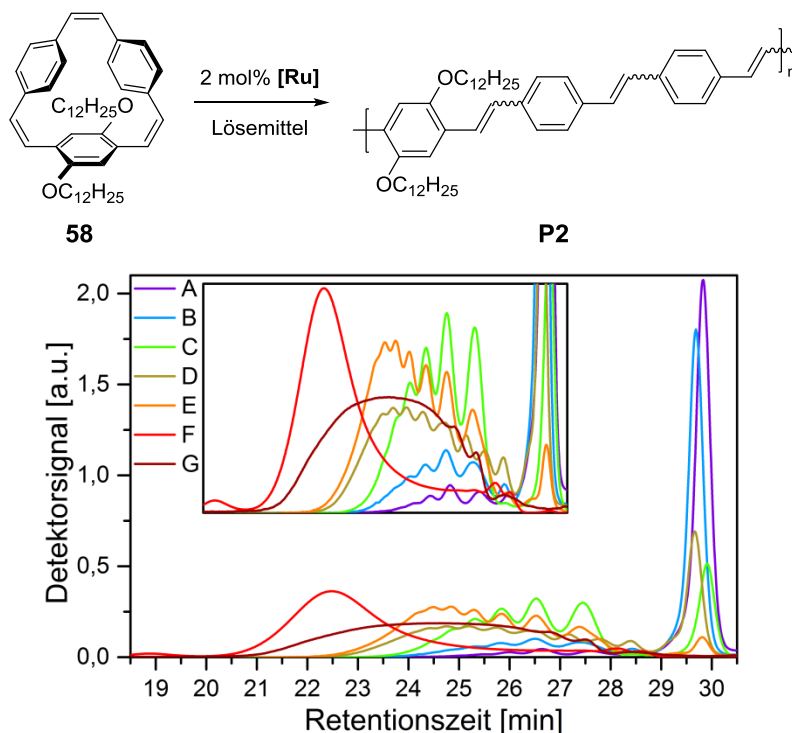


Abbildung 3.12 Oben: Schematische Darstellung der Polymerisation von **58**. Unten: GPC-Eluogramm der iterativen Entwicklung der Polymerisation von **58**. Die einzelnen Eluogramme wurden auf das Integral des Detektorsignals normalisiert.

Um möglichst milde Bedingungen in der ROMP zu benutzen, wurde als erstes die Polymerisation in THF bei Raumtemperatur mit **[Ru2]** als Katalysator getestet. Dieser Initiator ist zur Erzeugung hoher Molekulargewichte in der ROMP geeignet und fand ebenfalls bei den [2.2]Paracyclophantrien von Turner *et al.* Anwendung.^{24,51} Jeweils nach zwölf Stunden wurde eine Reaktionskontrolle vorgenommen und durch analytische GPC untersucht. Im Gegensatz zu dem Dodecyl substituierten Derivat **57** konnte jedoch auch nach mehreren Tagen kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 3.4, Eintrag A). Die Ursache hierfür scheint die kinetische Hemmung der Polymerisation durch den Sauerstoff der Dodecyloxygruppe zu sein, welcher am Katalysator koordinieren kann.⁶⁵

Ein weiterer Ansatz wurde in THF bei Siedetemperatur durchgeführt und zeigte nach einem Tag keinen merklichen Umsatz (Eintrag B). Nach 48 h Reaktionszeit hatte ein größerer Anteil des Monomers reagiert. Das Molekulargewicht erhöhte sich im Gegensatz zu der Reaktionskontrolle nach 24 h nicht signifikant, obwohl dies für eine lebende Polymerisation zu erwarten wäre (Eintrag C).

Die Vermutung einer uneinheitlichen Initialisierung bei Raumtemperatur durch die geringe Ringspannung und die dadurch folgende teilweise Verzögerung des Polymerisationsbeginns sollte durch einen Wechsel zum Hoveyda-Grubbs-Katalysator zweiter Generation (**[Ru4]**) bei Siedetemperatur in THF umgangen werden. Eine Reaktionskontrolle nach einem Tag (Eintrag D) zeigte größeren Umsatz und ein höheres Molekulargewicht als nach gleicher Zeit bei Verwendung von **[Ru2]** (Eintrag B). Die Reaktion wurde weitere 48 h bei Siedetemperatur belassen und nach der Aufarbeitung der bisher höchste Umsatz bei gleichzeitiger Steigerung des Molekulargewichts festgestellt (Eintrag E).

Um das Molekulargewicht weiter zu steigern, wurden höhere Temperaturen erwogen, was einen Wechsel zum höher siedenden Toluol nach sich zog. Nach 24 h Reaktionszeit konnte nahezu vollständiger Umsatz detektiert werden. Das Molekulargewicht wurde durch die erhöhte Temperatur beträchtlich gesteigert und die Polydispersität im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten mit **[Ru4]** gesenkt (Eintrag F).

Nachfolgende Versuche mit dem schnell initiierenden Grubbs-Katalysator dritter Generation (**[Ru3]**) ergaben keine vergleichbar hohen Molekulargewichte und breite Molekulargewichtsverteilungen (Eintrag G).

Tabelle 3.4 Bedingungen und Ergebnisse der einzelnen Polymerisationsansätze bei der iterativen Optimierung der Polymerisation von **58**.

#	Lösemittel	Katalysator ^a	Temperatur [°C]	Zeit [h]	M _n [kDa] ^b	M _w [kDa] ^b	M _w / M _n ^b
A	THF	[Ru2]	25	72	-	-	-
B	THF	[Ru2]	65	24	3.7	5.6	1.5
C	THF	[Ru2]	65	48	4.1	5.8	1.4
D	THF	[Ru4]	65	24	4.6	8.8	1.9
E	THF	[Ru4]	65	72	5.6	10.0	1.8
F	Toluol	[Ru4]	110	48	26.9	37.8	1.4
G	Toluol	[Ru3]	110	48	4.8	10.2	2.1

^a)Katalysatorabkürzung nach Abbildung 2.1. ^b)Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor. Die Daten beziehen sich auf den polymeren bzw. oligomeren Anteil exklusive des Monomers.

Im Folgenden wurde die Polymerisation in siedendem Toluol mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator zweiter Generation (**[Ru4]**) für 48 h als Standardmethode genutzt.

3.6.1.2 Untersuchung der Korrelation zwischen Molekulargewicht und verschiedenen Verhältnissen von Monomer zu Katalysator

Um einen tieferen Einblick in das Polymerisationsverhalten substituierter Paracyclophantriene zu erhalten, wurden Experimente mit unterschiedlichem Verhältnis von Katalysator zu Monomer durchgeführt. Hierzu wurden jeweils gleiche Mengen von **58** eingewogen und unter Schutzgasatmosphäre in 1 ml absolutem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Stammlösung von **[Ru4]** gegeben, sodass die Katalysatorkonzentration der in Tabelle 3.5 entsprach. Die Gefäße wurden verschlossen und 48 h auf 120 °C erhitzt. Die Polymerisationen wurden durch Zugabe von Ethylvinylether beendet und die Polymere durch präzipitieren in Methanol aufgereinigt. Es wurde eine analytische GPC durchgeführt und das Molekulargewicht gegen das Verhältnis von Monomer zu Katalysator aufgetragen (Abbildung 3.13).

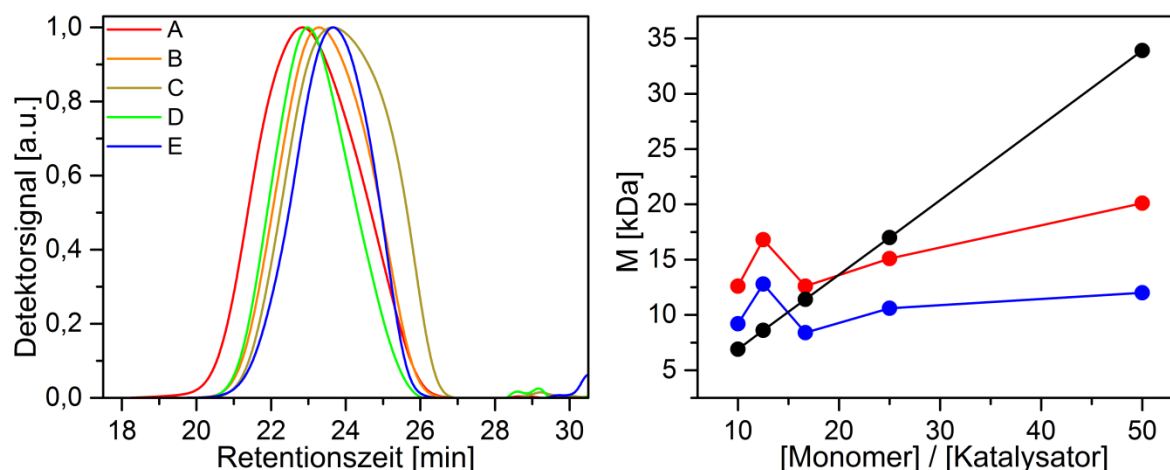


Abbildung 3.13 Links: Auf das Maximum normierte GPC-Eluogramme der PPVs aus **58** bei verschiedenen Monomer zu Katalysator Verhältnissen. Rechts: Korrelation des theoretischen (schwarz), massengemittelten (rot) und zahlengemittelten (blau) Molekulargewichts bei gegebenem Monomer zu Katalysator Verhältnis.

Für eine lebende Polymerisation wurde gemäß der Definition eine lineare Korrelation zwischen Molekulargewicht und dem Verhältnis von Monomer zu Katalysator erwartet. Bei niedrigerer Katalysatorkonzentration ist dieses auch erkennbar (Tabelle 3.5, Einträge **A**, **B** und **C**), bei höheren Katalysatorkonzentrationen geht diese jedoch verloren. Die Abweichung von der Linearität suggeriert, dass die ROMP von zweifach substituierten Paracyclophantrien nicht streng lebend verläuft. Dies kann, ebenso wie die hohen Polydispersitäten zwischen 1.3 und 1.6, auf eine uneinheitliche Initiierung der Polymerisation zurückgeführt werden. Eine uneinheitliche Initiierung ist zu beobachten, wenn die Initiierungsrate langsam ist und demzufolge nicht alle aktiven Kettenenden gleichzeitig

gebildet werden. Dies wurde ebenfalls bei den substituierten Paracyclophanen in der Gruppe von Turner vermutet.⁶⁶ In Verbindung mit der noch einmal verringerten Ringspannung der in dieser Arbeit verwendeten Paracyclophantriene, lässt sich durch die gefundene Diskrepanz zwischen theoretischem und experimentell bestimmten Molekulargewicht auf eine langsame, uneinheitliche Initiierung schließen. Die niedrigen Polydispersitäten der Polymere bei hohen Katalysatorkonzentrationen (Einträge **D** und **E**) unterstützen diese Folgerung, da hier durch die höhere Katalysatorkonzentration die Initiierung einheitlicher verläuft. Ebenfalls liegen die ermittelten Molekulargewichte hier über der theoretischen Kurve, was auf ein besseres Verhältnis zwischen Initiierung und Propagation der Polymerisation schließen lässt.²⁴

Tabelle 3.5 Theoretisches und experimentell bestimmtes Molekulargewicht bei der Polymerisation von **58** mit unterschiedlichem Verhältnis von Katalysator zu Monomer.

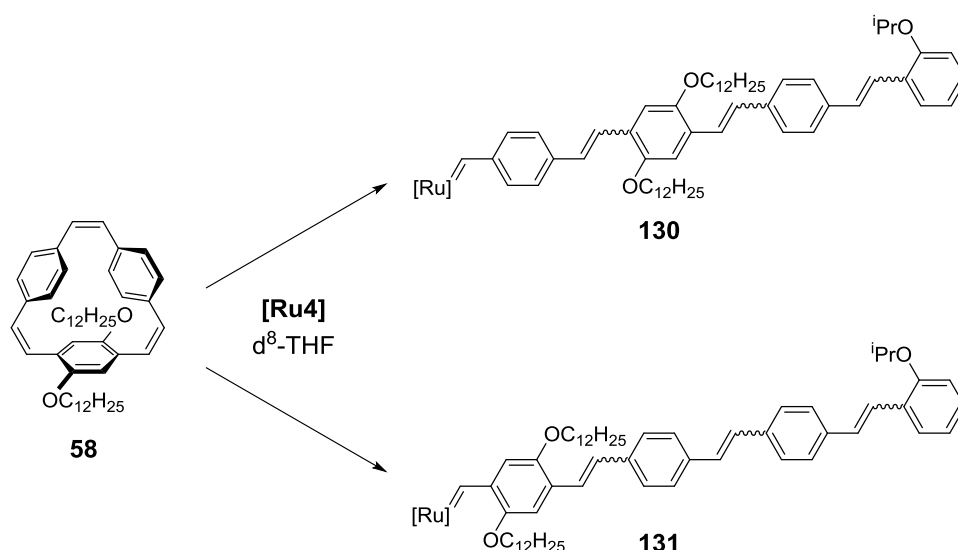
#	c(Katalysator) [mol%]	M^{theo} [kDa] ^a	M_n^{exp} [kDa] ^b	M_w^{exp} [kDa] ^b	M_w/M_n^b
A	2	33.9	12.3	20.0	1.6
B	4	17.0	10.2	14.6	1.4
C	6	11.4	8.0	11.9	1.5
D	8	8.6	12.5	16.8	1.3
E	10	6.9	9.6	12.8	1.3

^a)Berechnet inklusive des Initiators und der Endgruppe. ^b)Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

3.6.1.3 Experimente zur Topologie der ROMP von zweifach substituierten Paracyclophanen

Bei der Polymerisation von **58** ist durch theoretische Betrachtung feststellbar, dass es zwei unterschiedliche Doppelbindungen gibt, welche zur ROMP befähigt sind. Eine Doppelbindung ist *vicinal* zu zwei unsubstituierten Phenylringen, zwei weitere äquivalente Doppelbindungen *vicinal* zu jeweils einem unsubstituierten und einem substituierten Phenylring. Zur Untersuchung, welche Doppelbindung präferiert geöffnet wird und welche Topologie im Polymer daraus folgt, wurde ein Experiment im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierzu wurde ein Äquivalent **58** mit einem Äquivalent **[Ru4]** in d_8 -THF gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Angriff des Katalysators an der Doppelbindung ohne einen benachbarten, substituierten Phenylring sollte hierbei eine aktive Spezies **130** entstehen, bei Angriff an einer Doppelbindung mit benachbartem, substituiertem Phenylring eine aktive Spezies **131** (Schema 3.15). Beide Spezies sollten durch ein ¹H-NMR Spektrum bzw. ein

zweidimensionales Experiment, das den nuklearen Overhauser Effekt (NOESY) nutzt, unterscheidbar sein.



Schema 3.15 $^1\text{H-NMR}$ Experiment von **58** mit einer äquimolaren Menge **[Ru4]**.

Da bei Raumtemperatur kein Umsatz beobachtbar war, wurde die Probe unter Schutzgasatmosphäre für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnte entgegen der Erwartung neben dem Carbonsignal ($\delta = 16.23$ ppm) des unveränderten Initiators nur ein Multiplett geringer Intensität ($\sim 10\%$ nach Integration) bei $\delta = 15.88$ ppm detektiert werden. Im zweidimensionalen Korrelationsexperiment (NOESY) konnten keine distinguierten Korrelationen detektiert werden, welche auf den Ort des Katalysatorangriffs an **58** schließen gelassen hätten.

Das Experiment wurde hieraufhin durch die Zugabe von Ethylvinylether beendet und das Rohprodukt mittels GPC analysiert. Das Elutogramm zeigt vollständigen Monomerumsatz und ein Elutionsmuster einer Oligomerenverteilung mit einem Zahlenmittel M_n von 3.9 kDa und einer Polydispersität von 1.4 (Abbildung 3.14). Dies fundiert die Annahme der uneinheitlichen Initiierung aus Abschnitt 3.6.1.2, da bei einheitlicher Initiierung eine definierte Spezies zu erwarten wäre. Bei der Polymerisation von Paracyclophatrienen muss die Propagation an den bereits aktiven Enden demnach schneller verlaufen als die Neuinitiierung.

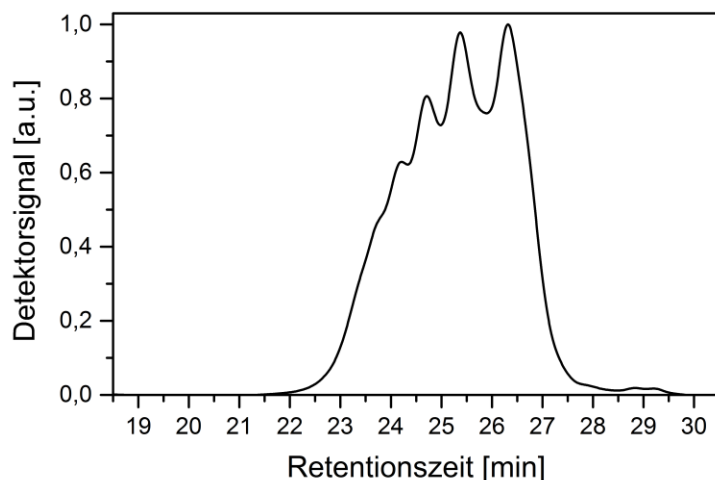
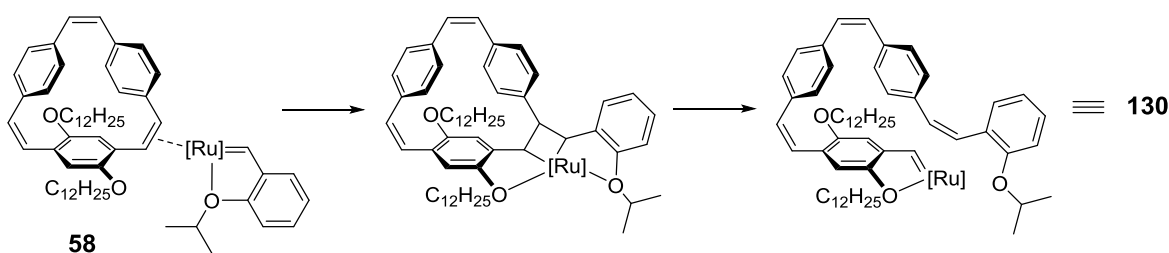


Abbildung 3.14 Normiertes GPC-Elugramm des Experiments bei Umsatz von **58** mit einer äquimolaren Menge **[Ru4]**.

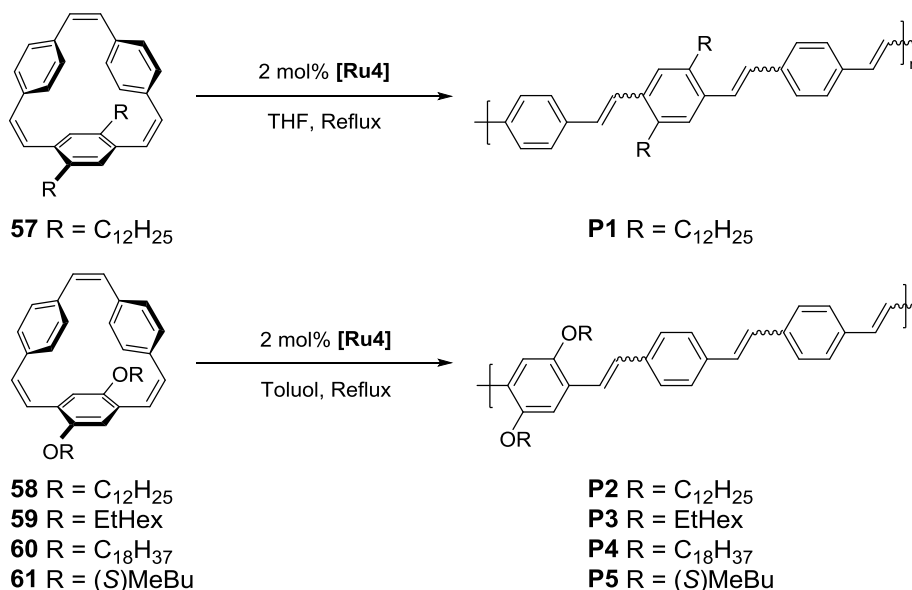
Da bei der in Schema 3.15 beschriebenen Reaktion kein einfach geöffnetes Produkt entstand, konnte experimentell kein Nachweis über die Topologie des entstehenden Polymers erbracht werden. Obwohl Metathese-Reaktionen sehr empfindlich für sterische Einflüsse des Substrats sind, scheint die Öffnung des Rings an einer der Alkoxy-Gruppe benachbarten Doppelbindung wahrscheinlicher, da die Alkoxy-Gruppe als Ankergruppe für den Katalysator fungieren kann (Schema 3.16). Da im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des hier durchgeführten Experiments ein Multiplett und kein Singulett detektiert wurde, ist jedoch eine strenge Alternanz des Polymers wie sie in dieser Arbeit grafisch dargestellt wird, nicht zu beweisen. Für das Dodecyl substituierte Derivat **57** ist anzunehmen, dass aufgrund der Sterik und des Fehlens einer Ankergruppe die unsubstituierte Doppelbindung angegriffen wird (Schema 3.17).



Schema 3.16 Kinetisch begünstigte Öffnung des Paracyclophantriens **58** durch die vereinfacht dargestellte aktive Spezies des Hoveyda-Grubbs-Katalysators zweiter Generation **[Ru4]**.

3.6.1.4 Polymerisation der zweifach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene

Die Polymerisation sämtlicher dargestellter zweifach substitierter [2.2.2]Paracyclophantriene wurde nach den unter Abschnitt 3.6.1.1 aufgeführten optimierten Bedingungen durchgeführt (Schema 3.17).



Schema 3.17 Polymerisation der zweifach substituierten Paracyclophantriene **57–61** mit **[Ru4]** zu PPV-Derivaten **P1–P5**.

Hierfür wurden die Monomere in Toluol (respektive THF bei **57**) gelöst und mit einer Katalysatormahlösung von **[Ru4]** versetzt. Es wurde 48 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen durch Zugabe von Ethylvinylether die Polymerisation beendet. Die Aufreinigung der Polymere erfolgte durch wiederholtes Präzipitieren in Methanol, anschließendes Zentrifugieren und Dekantieren. Die Ergebnisse der einzelnen Polymerisationen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6 Zusammenfassung der Molekulargewichtsverteilungen der Polymerisation von **57–61** zu den PPV-Derivaten **P1–P5**.

#	Seitengruppe	M _n [kDa] ^a	M _w [kDa] ^a	M _w / M _n ^a
P1	C ₁₂ H ₂₅	29.5	56.5	1.9
P2	OC ₁₂ H ₂₅	26.9	37.8	1.4
P3	OEtHex	15.6	23.8	1.5
P4	OC ₁₈ H ₃₇	19.3	40.4	2.1
P5	O(S)MeBu	8.0	11.5	1.4

^aBestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

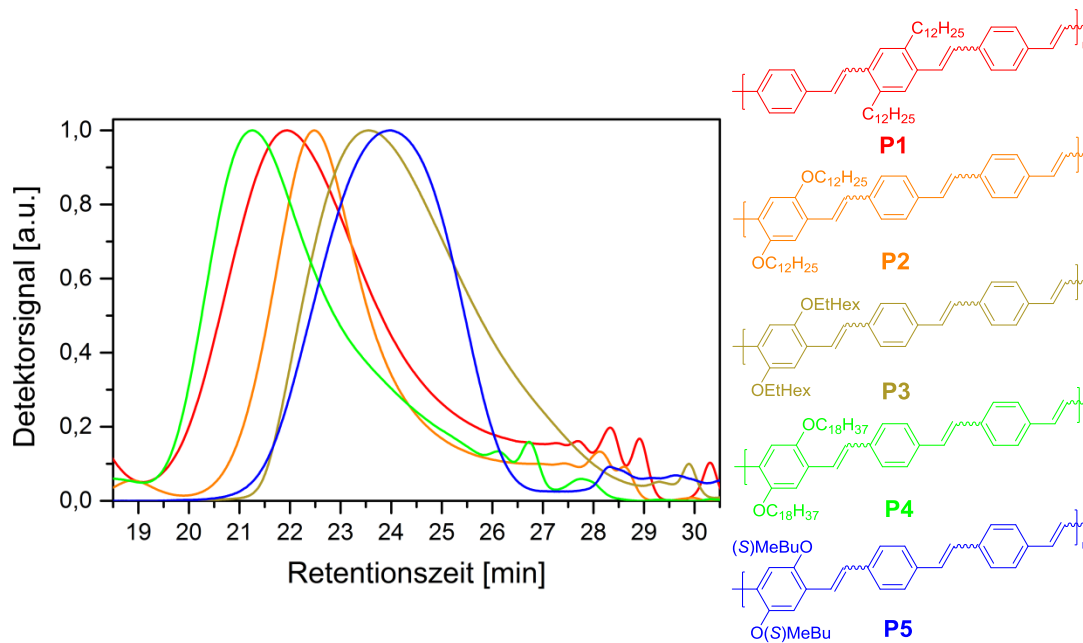


Abbildung 3.15 Auf das Maximum normierte GPC-Elugramme der zweifach substituierten PPVs **P1–P5**.

Aus Abbildung 3.15 ist erkennbar, dass trotz gleicher Katalysatorkonzentrationen, unterschiedliche Molekulargewichte erzielt werden. Während der Polymerisation ist zu beobachten, dass nach einer gewissen Zeit ein gelber (**P1**) respektive orange farbiger (**P2–P5**) Feststoff ausfällt. Da nur eine solubilisierende Gruppe pro Phenylen-Vinylene Triade im Polymer vorhanden ist, scheint das erzielbare Molekulargewicht durch das Löslichkeitslimit des resultierenden Polymers bestimmt. Die dennoch teilweise großen Unterschiede in Molekulargewicht und Polydispersität sind auf die unterschiedlichen Seitengruppen zurückzuführen. Allgemein bewirken längere Seitengruppen eine bessere Löslichkeit, wobei verzweigte Derivate gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen eine höhere Löslichkeit vermitteln als lineare.^{4,67}

In diesem Hinblick zeigt das GPC-Elugramm eine Korrelation: Die Octadecyloxy-Seitengruppe in **P4** liefert die größte Löslichkeitssteigerung und zeigt somit die größten Molekulargewichte. Auffällig ist die breite Molekulargewichtsverteilung ($M_w / M_n = 2.1$) bei **P4**. Sämtliche Elugramme der durch ROMP erhaltenen Polymere zeigen ein leichtes Tailing, was auf Oligomere zurückzuführen ist. Diese kommen in der Gleichgewichtsverteilung bei der ROMP vor und verbreitern die Verteilung.²²

Die Dodecyl- und Dodecyloxy-Seitengruppen tragenden Polymere **P1** und **P2** zeigen leichte Unterschiede in M_n , jedoch ist die Molekulargewichtsverteilung für **P1** wesentlich breiter, was durch das Fehlen des Sauerstoffs als Ankergruppe erklärbar ist. Es lässt sich schließen, dass die Initiierung der Polymerisation durch die Ringspannung bestimmt ist, welche durch

die Seitengruppen wenig beeinflusst wird. Die Propagation hingegen scheint bei **P2–P4** im Gegensatz zu **P1** durch die Stabilisierung der aktiven Spezies über den Sauerstoffrest bestimmt. Dies erklärt mitunter auch die – mit Ausnahme von **P4** – niedrigeren Polydispersitäten der Alkoxy substituierten Polymere.

Eine deutliche Verringerung des Molekulargewichts ist beim Übergang zu der 2-Ethylhexyloxy-Seitengruppe (**P3**) zu detektieren, welche für die enantiomerenreine (2S)-Methylbutyloxy-Seitengruppe (**P5**) aufgrund der kürzeren Seitenkette noch deutlicher ausfällt.

Die Polymere **P1–P5** wurden durch ^1H -NMR Spektroskopie analysiert. In der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie konnten trotz langer Messzeiten keine interpretierbaren Spektren erhalten werden. Die ^1H -NMR Spektren werden hauptsächlich durch die Signale der Seitengruppen bestimmt (Abbildung 3.16).

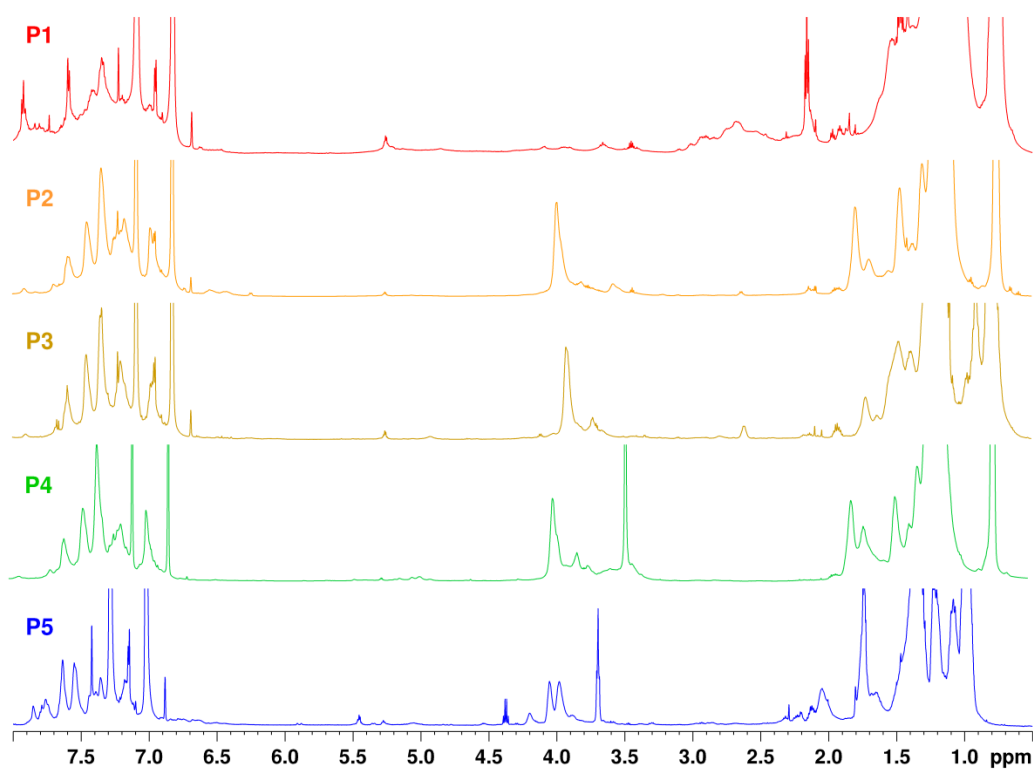


Abbildung 3.16 ^1H -NMR Spektrum der Polymere **P1–P5** in d_4 -1,2-Dichlorbenzol.

Aus den Signalen der direkt am Phenylring gelegenen Methylengruppen lässt sich näherungsweise das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Doppelbindungen im Polymer bestimmen. Methylenprotonen mit einer benachbarten Doppelbindung in *trans*-Konfiguration sind im Gegensatz zu solchen in Nachbarschaft *cis*-konfigurierter Doppelbindungen tieffeldverschoben (ca. 2.4–3.2 ppm für **P1**; ca. 3.5–4.1 ppm für **P2–P5**). Aus der Integration

ergeben sich hieraus Anteile an *trans*-konfigurierten Doppelbindungen zwischen 12 und 76 % (erwarteter Anteil bei Bildung einer *trans*-Doppelbindung und Beibehaltung der Konfiguration interner Doppelbindungen: 33 %). Die unterschiedlichen Werte lassen sich durch teilweise Isomerisierung der Doppelbindungen in Lösung erklären. Es lässt sich hierbei keine Abhängigkeit von der Sterik der Seitengruppe feststellen. Eine zusätzliche Abschätzung des Molekulargewichts durch NMR-Spektroskopie *via* Endgruppenanalyse war nicht möglich, da Signale der Oligomere nicht von denen der vinylischen Endgruppen unterschieden werden konnten.

Anhand der in dieser Arbeit ausgewählten, unterschiedlichen Seitengruppen für zweifach substituierte Paracyclophantriene lässt sich deren Einfluss in der Polymerisation erkennen. Das durch ROMP erreichte Molekulargewicht geht einher mit der Fähigkeit der Seitengruppe, das entstehende Polymer zu solubilisieren.

3.6.1.5 Optische Eigenschaften in Lösung

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften von **P1–P5** wurden in CHCl₃ untersucht und die Quantenausbeuten in Lösung durch den Vergleich mit bekannten Fluoreszenzstandards ermittelt.⁶⁸ Abbildung 3.17 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren. Es wurden verdünnte Lösungen vermessen, sodass die Intensitäten der Absorption nicht außerhalb des linearen Bereichs des Lambert-Beer'schen Gesetzes lagen und Wechselwirkungen der Polymere untereinander vernachlässigbar sind. Tabelle 3.7 gibt einen Überblick über die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, sowie Stokesverschiebungen.

Bei Betrachtung der Absorptionsspektren muss zuerst eine Unterscheidung zwischen der Analyse des Dodecyl substituierten **P1** und den Alkoxy substituierten **P2–P5** gemacht werden. Die Alkoxy substituierten Polymere **P2–P5** erfahren im Vergleich zu **P1** eine bathochrome Verschiebung, die auf eine Verkleinerung der Bandlücke zurückzuführen ist.⁶⁹ Die Verschiebung ist je nach Polymer unterschiedlich stark ausgeprägt. Das Absorptionsmaximum ist hierbei mit zunehmendem Molekulargewicht rotverschoben, wobei die für die Absorption zugrundeliegende Konjugation mit dem Molekulargewicht eines Derivats zunimmt.⁴² Somit zeigt **P4** die größte und **P5** die kleinste Rotverschiebung; **P2** und **P3** liegen nach ihrem Molekulargewicht dazwischen.

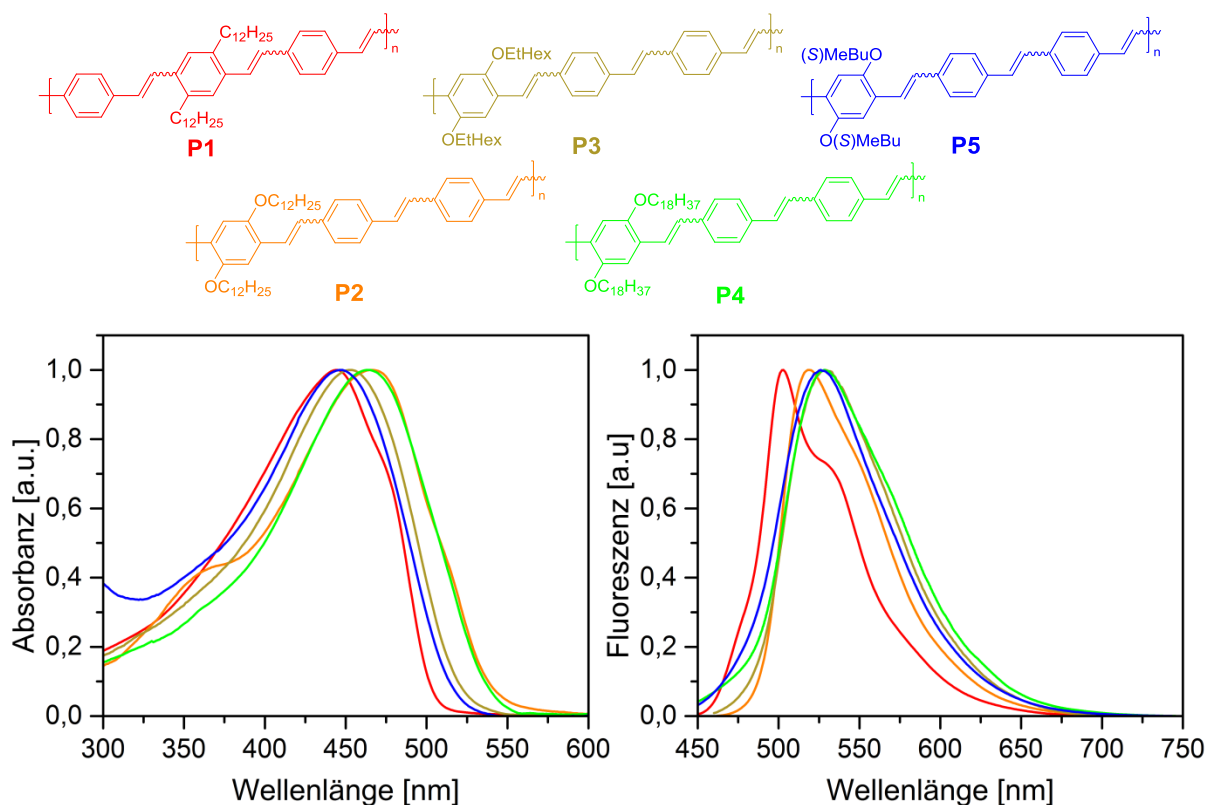


Abbildung 3.17 Normierte Absorptions- (rechts) und Emissionsspektren (links) der verdünnten Lösungen der Polymere **P1–P5** in CHCl₃.

Im Emissionsspektrum ist der Unterschied zwischen dem Dodecyl substituierten **P1** und den Alkoxy substituierten **P2–P5** deutlicher als in der Absorption. Während **P2–P5** eine breite Emissionsbande zeigen, welche eine schwache, rotverschobene Schulter erahnen lässt, besitzt **P1** eine schmalere Emission mit einer deutlichen, rotverschobenen Schulter.

Heeger *et al.* beschreiben einen Zusammenhang zwischen der Rigidität des Phenylen-Vinylene-Rückgrats, hervorgerufen durch den sterischen Anspruch der Seitengruppen, mit den optischen Eigenschaften.⁷⁰ Im Gegensatz dazu, scheint dies bei den hier synthetisierten Polymeren keinen Einfluss auf die Emission zu haben, da nur eine Phenylen-Vinylene-Einheit pro PPV-Triade substituiert ist. Die Emissionsmaxima von **P2–P5** unterschieden sich nur geringfügig, was auf ähnliche angeregte Zustände schließen lässt.

Die gemessenen Quantenausbeuten der synthetisierten Polymere sind höher als die in ähnlichen Studien beschriebenen. Dies kann auf die Anzahl der Seitengruppen pro Wiederholungseinheit zurückgeführt werden. Turner *et al.* beobachteten ebenfalls eine Reduktion der Quantenausbeute beim Übergang von zweifach- zu vierfach substituierten Paracyclophandienen als Monomere zur Synthese von PPV.^{45,66} Die Quantenausbeute von **P5** ist etwas höher, als die der anderen Polymere. Das Dodecyl substituierte **P1** besitzt eine leicht höhere Quantenausbeute als die Alkoxy substituierten PPV-Derivate.

Tabelle 3.7 Optische Eigenschaften der Polymere **P1–P5** in CHCl_3 .

#	Seitengruppe	λ_{max} (Abs) [nm]	λ_{max} (Em) [nm]	Stokes Shift ^a [nm]	Φ^b
P1	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	444	503	59	0.60
P2	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	466	519	53	0.50
P3	OEtHex	453	529	76	0.49
P4	$\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$	470	527	57	0.53
P5	O(S)MeBu	446	526	80	0.57

^a)Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum. ^b)Quantenausbeute in CHCl_3 , bestimmt durch die Vergleichsmethode.⁶⁸

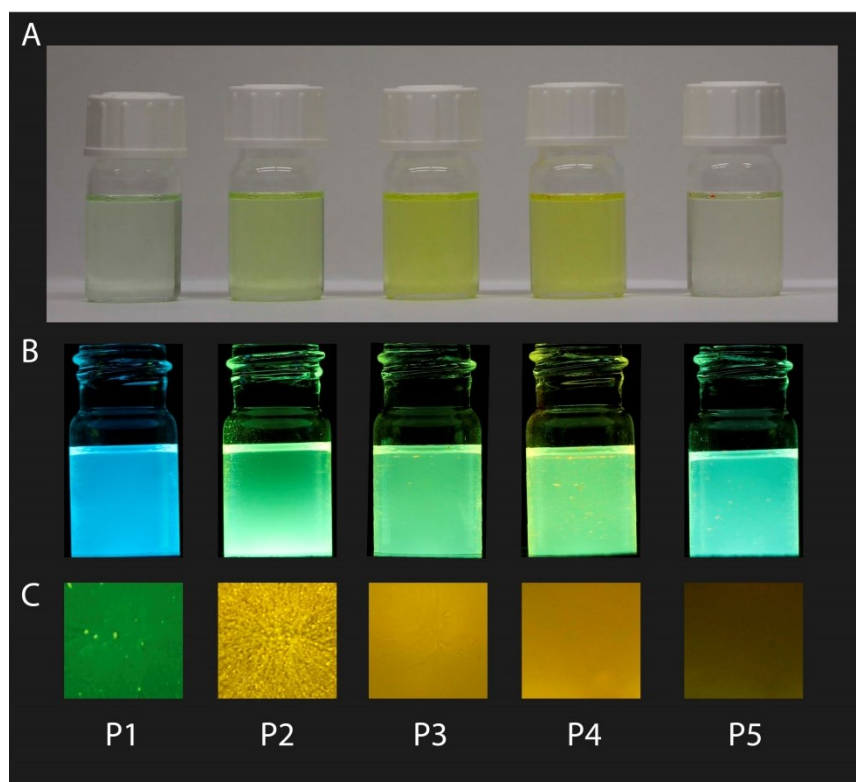


Abbildung 3.18 Fotografien der Polymere **P1–P5**. **A:** Lösung in CHCl_3 unter Raumbeleuchtung. **B:** Lösung in CHCl_3 bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm). **C:** Dünnefilme bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm).

Abbildung 3.18 gibt einen Eindruck über die Farben der Polymere **P1–P5** in Lösung bei Raumlicht und bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm), sowie über die Farbigkeit dünner Filme, ebenfalls bestrahlt mit einer UV-Lampe (365 nm). Erkennbar ist der Unterschied der Farbe in Lösung in Abhängigkeit vom erreichten Molekulargewicht bei **P2–P5**. Das Dodecyl substituierte **P1** hinterlässt in der Fluoreszenz sowohl in Lösung als auch in dünnen Filmen einen deutlich anderen Farbeindruck als die Alkyloxy substituierten PPV-

Derivate. Die Fluoreszenz im Film ist stark von der Löslichkeit des jeweiligen Polymers beeinflusst. So scheint der Film resultierend aus **P5** schwächer emittierend als bspw. der aus **P4**, da die Löslichkeit aufgrund der Seitenketten geringer ist und bei gleicher Prozessierung womöglich geringere Filmdicken entstehen.

3.6.1.6 Eigenschaften dünner Filme

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Polymere **P1–P5** im festen Zustand, wurden dünne Filme auf Glassubstraten angefertigt (siehe Experimenteller Teil). Die dünnen Filme wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften analysiert. Des Weiteren wurden dünne Filme durch Cyclovoltammetrie analysiert. Abbildung 3.19 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren, Tabelle 3.8 fasst die ermittelten Eigenschaften im Festkörper zusammen.

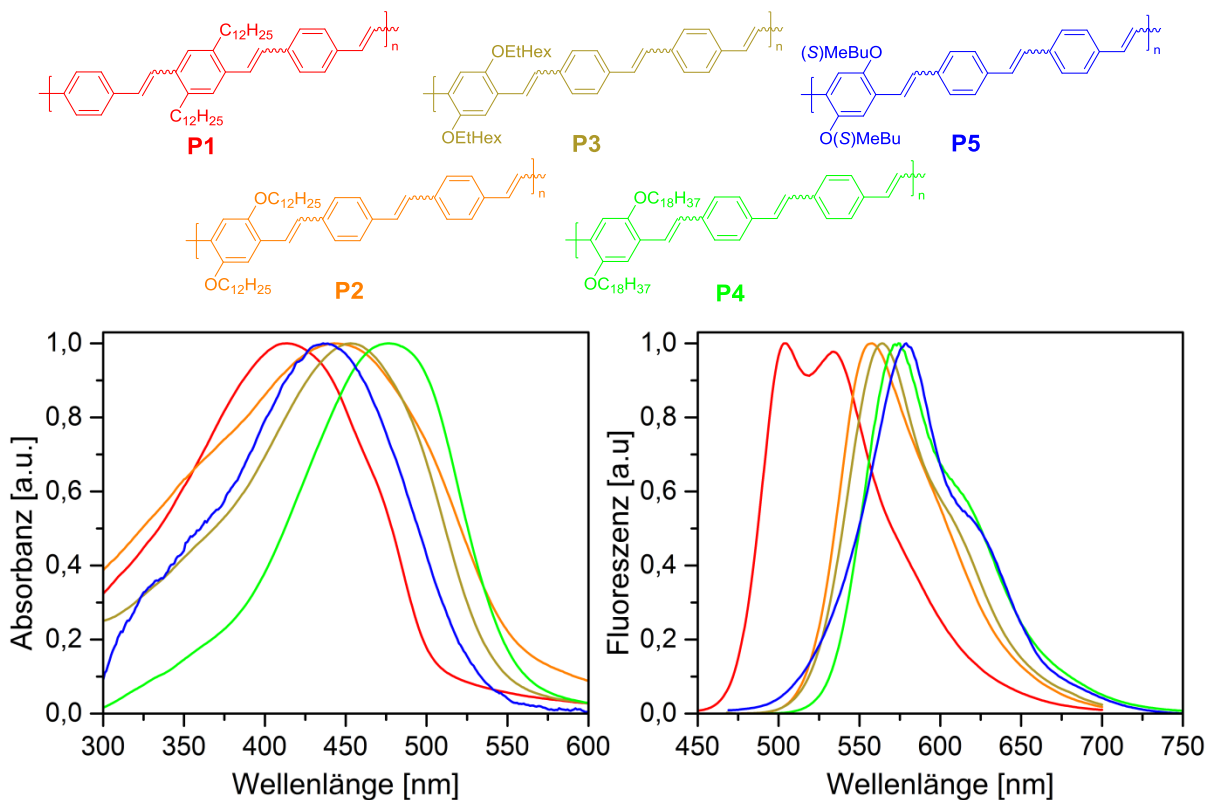


Abbildung 3.19 Normierte Absorptions- (rechts) und Emissionsspektren (links) dünner Filme der Polymere **P1–P5** nach Rotationsbeschichtung aus C_6H_5Cl auf ein Glassubstrat.

Abgesehen von **P4** zeigen alle Polymere beim Übergang von der Absorption in Lösung zum dünnen Film eine hypsochrome Verschiebung, die je nach Seitengruppe unterschiedlich stark ausgeprägt ist. **P1** und **P2** mit linearen Seitenketten zeigen mit 30 nm respektive 20 nm eine größere Blauverschiebung als **P3** und **P5** (15 nm bzw. 9 nm), welche verzweigte

Seitenketten besitzen. Dies kann durch eine Verringerung der Konjugation im Festkörper erklärt werden.

Die Emission hingegen ist bei allen Polymeren im Gegensatz zu der in Lösung bathochrom verschoben, wobei dieser Effekt bei **P1** nur sehr gering ausfällt (2 nm). Diese Rotverschiebung im Festkörper wird durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen. Die Wellenfunktion des angeregten Zustandes kann im Festkörper über mehrere Polymerketten delokalisiert werden kann.⁶⁶ Ein weiterer Unterschied besteht in der deutlich sichtbaren Schulter (v. a. **P4** und **P5**) bzw. dem Intensitätsanstieg der Schulter in **P1**. Dies beruht darauf, dass im Film die Exzitonbildung verbessert ist.⁷¹ Die Stokesverschiebung vergrößert sich durch die Blauverschiebung in der Absorption und der Rotverschiebung in der Emission. Dies deutet an, dass der Grundzustand und der angeregte Zustand im Festkörper stark durch die chemische Umgebung beeinflusst sind.

Die beschichteten Objektträger wurden ebenfalls unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, zeigten aber keine kristallinen Domänen, sondern eine amorphe Struktur. Weder Lösemitteltempern noch das Erhitzen und langsame Abkühlen unter dem Polarisationsmikroskop ergaben eine Änderung des Films.

Tabelle 3.8 Optische Eigenschaften der Polymere **P1–P5** als dünner Film durch Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol auf ein Glassubstrat.

#	Seitengruppe	λ_{\max} (Abs) [nm]	λ_{\max} (Em) [nm]	Stokes Shift ^a [nm]	E_g (opt) ^b [eV]	HOMO ^c [eV]	LUMO ^d [eV]
P1	C ₁₂ H ₂₅	414	504	90	2.42	-5.45	-3.03
P2	OC ₁₂ H ₂₅	446	556	110	2.18	-5.37	-3.19
P3	OEtHex	452	564	112	2.28	-5.27	-2.99
P4	OC ₁₈ H ₃₇	477	573	96	2.22	-5.33	-3.11
P5	O(S)MeBu	437	579	142	2.30	-5.13	-2.83

^aDifferenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum. ^bOptische Bandlücke in dünnen Filmen; graphisch ermittelt durch Extrapolation des linearen Teils der Absorption. ^cEnergie des höchsten besetzten Molekülorbitals. Bestimmt aus der Cyclovoltammetrie eines dünnen Films auf einer Platin-Elektrode in Acetonitril mit 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ als Elektrolyt. HOMO = -(4.8 + E_{pa}). E_{pa} extrapoliert in einem mittels Ferrocen korrigierten Graphen. ^dEnergie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals. LUMO = HOMO + E_g(opt).

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurden aus der optischen Bandlücke im Film und den cyclovoltammetrischen Daten die Energie von HOMO und LUMO ermittelt. Die optischen Bandlücken der Polymere berechnen sich aus der Extrapolation des linearen Teils der Absorption dünner Filme. **P1** besitzt die größte Bandlücke. Durch das Einbringen der

Alkoxy-Reste wird die Bandlücke verkleinert. Von den Alkoxy substituierten PPVs besitzt **P5** die kleinste Bandlücke und **P2** die größte.

Es lässt sich feststellen, dass die optische Bandlücke sich mit zunehmendem M_n verringert. Für die HOMO- und LUMO-Energien gilt dies in umgekehrter Reihenfolge. Mit zunehmendem M_n werden HOMO und LUMO weiter abgesenkt. Diese Korrelation stimmt mit den Untersuchungen zu Bandlücke und elektrischen Eigenschaften konjugierter Polymere in Bezug auf ihr Molekulargewicht bzw. der Konjugationslänge überein.⁷²⁻⁷⁴ Effekte der Topologie bzw. Morphologie im Festkörper durch die verschiedenen Seitengruppen können hierbei jedoch nicht ausgeschlossen werden.⁴⁷

3.6.2 ROMP vierfach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene

3.6.2.1 Polymerisation der vierfach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene

Die vierfach substituierten Paracyclophantriene **99** und **100** wurden zunächst nach den unter Abschnitt 3.6.1.4 beschriebenen Bedingungen polymerisiert (Abbildung 3.20). Bei der Verwendung von **[Ru4]** als Initiator konnte eine deutliche Steigerung des Molekulargewichts gegenüber den Polymeren aus den zweifach substituierten Homologen erreicht werden. Ist bei **P2** und **P3** noch ein deutlicher Unterschied zwischen den Molekulargewichten (**P2**: $M_n = 26.9$ kDa, **P3**: $M_n = 15.6$ kDa) erkennbar, so ist zwischen **P6'** und **P7'** nur ein geringer Unterschied feststellbar. Dies ist auf die erwünschte zusätzliche Solubilisierung des Polymers durch zwei weitere Seitengruppen pro Wiederholungseinheit zurückzuführen. Die Polydispersität hingegen stieg deutlich an ($M_w/M_n = 2.0$ bzw. 2.1). Da die Polymere während der ROMP nicht ausfielen, lässt sich schließen, dass das Molekulargewicht bei den vierfach substituierten Derivaten nicht mehr durch das Löslichkeitsmaximum kontrolliert wird.

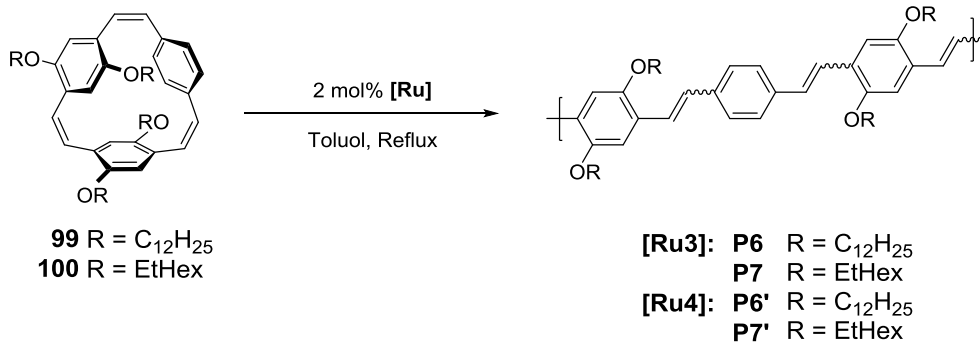


Abbildung 3.20 Polymerisation der vierfach substituierten Paracyclophantriene **99** und **100** zu den PPV-Derivaten **P6**, **P6'**, **P7** und **P7'**.

Trotz der Erfahrung mit zweifach substituierten Paracyclophantrien (Abschnitt 3.6.1), wurde nach der erfolgreichen Polymerisation mit **[Ru4]** auch eine Polymerisation mit **[Ru3]** als Initiator durchgeführt. Die hieraus resultierenden PPV-Derivate **P6** und **P7** zeigten verglichen mit **P6'** und **P7'** ein nochmals erheblich gesteigertes Molekulargewicht bei gleichzeitiger Verringerung der Polydispersität (Tabelle 3.9). Die erzielten zahlengemittelte Molekulargewichte sind deutlich größer als diejenigen, die bei der Verwendung von zwei Molprozent Katalysator erwartet wurden.

Tabelle 3.9 Zusammenfassung der Molekulargewichtsverteilungen der Polymerisation von **99** und **100** zu den PPV-Derivaten **P6**, **P6'**, **P7** und **P7'**.

#	Katalysator	Seitengruppe	M_n [kDa] ^a	M_w [kDa] ^a	M_w/M_n ^a
P6	[Ru3]	OC ₁₂ H ₂₅	73.5	130.6	1.8
P6'	[Ru4]	OC ₁₂ H ₂₅	31.9	64.6	2.0
P7	[Ru3]	OEtHex	67.7	122.7	1.9
P7'	[Ru4]	OEtHex	33.7	67.9	2.1

^a) Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

Abbildung 3.21 zeigt die GPC-Elugramme der synthetisierten vierfach substituierten PPV-Derivate. Der Anstieg des Molekulargewichts beim Übergang von **[Ru4]** auf **[Ru3]** ist deutlich sichtbar. Bei der Verwendung beider Katalysatoren ist, wie bei den zweifach substituierten PPV-Derivaten, ein *Tailing* zu erkennen, welches durch kurzketzige Oligomere hervorgerufen wird.²²

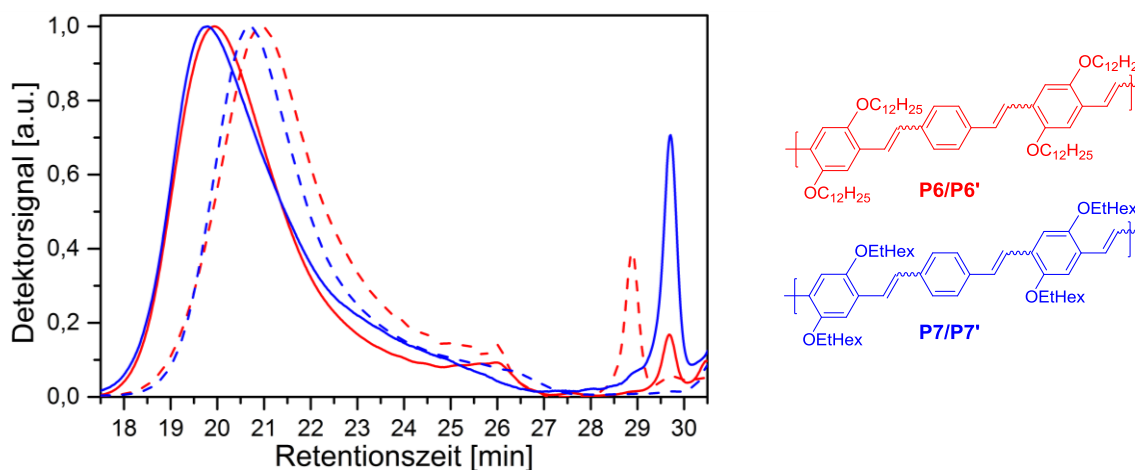


Abbildung 3.21 GPC-Elugramm vierfach substituerter PPV-Derivate. Gestrichelte Linie: **P6'** und **P7**; Polymerisation mit **[Ru4]**. Durchgezogene Linie: **P6** und **P7**; Polymerisation mit **[Ru3]**.

Die PPV-Derivate **P6** und **P7** wurden durch NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 3.22). Analog der zweifach substituierten Polymere konnte nur ein ¹H-NMR und kein ¹³C{¹H}-NMR erhalten werden. Das *cis/trans*-Verhältnis wurde näherungsweise durch die Methylenoxy-Protonen zu 73 % (**P6**) bzw. 61 % (**P7**) *trans*-Anteil bestimmt. Der *trans*-Doppelbindungsanteil ist demnach vergleichbar mit dem der entsprechenden zweifach substituierten Derivate **P2** und **P3**, was vermuten lässt, dass die Isomerisierung der Doppelbindung bei diesen beiden Seitengruppen besonders gut verläuft.

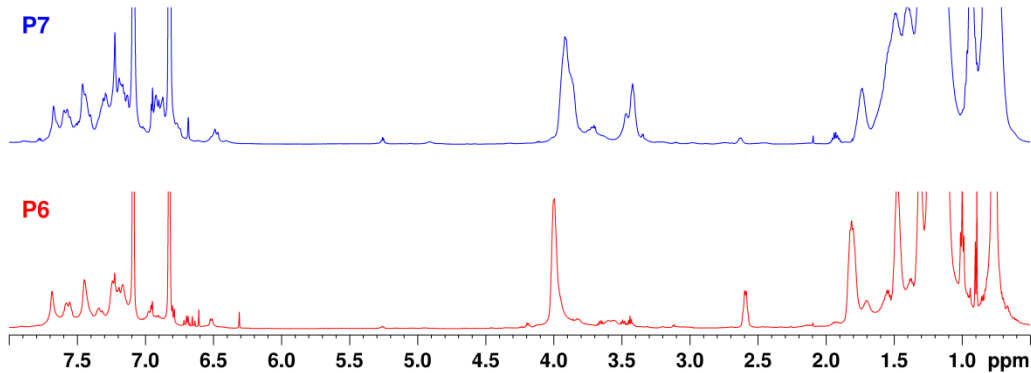


Abbildung 3.22 $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Polymere **P6** und **P7** in d_4 -1,2-Dichlorbenzol.

3.6.2.2 Untersuchung der Korrelation zwischen Molekulargewicht und verschiedenen Verhältnissen von Monomer zu Katalysator

Da die Polymerisation von **99** und **100** nicht mehr durch die Löslichkeit des entstehenden Polymers kontrolliert wird, sollte nun analog dem Vorgehen an **58** untersucht werden, ob die Polymerisation der vierfach substituierten Paracyclophantriene lebend verläuft. Hierfür wurden gleiche Mengen an **99** eingewogen, unter einer Schutzgasatmosphäre in 1 ml Toluol gelöst und unterschiedliche Mengen einer KatalysatorstammLösung von **[Ru3]** hinzugegeben (Tabelle 3.10). Es wurde 48 h auf 120 °C erhitzt, die Polymerisation durch Zugabe von Ethylvinylether beendet und die Polymere durch präparative GPC aufgereinigt. Bei der Auswertung durch analytische GPC konnte wiederum keine lineare Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Katalysatorkonzentration festgestellt werden (Abbildung 3.23).

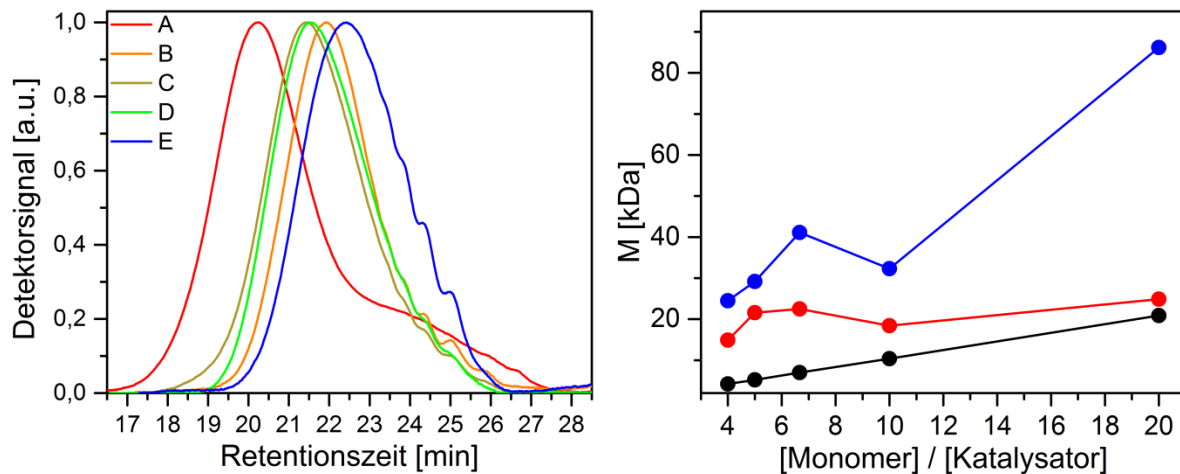


Abbildung 3.23 **Links:** Auf das Maximum normierte GPC-Elugramme der Polymere aus **99** bei verschiedenen Monomer zu Katalysator Verhältnissen. **Rechts:** Korrelation des zahlengemittelten (blau), massengemittelten (rot) und theoretischen (schwarz), Molekulargewichts bei gegebenem Monomer zu Katalysator Verhältnis.

Ebenso wie bei den zweifach substituierten Paracyclophantrien ist die Abweichung von der Linearität durch eine uneinheitliche Initiierung der Polymerisation erklärbar. Dies und die Bildung von kurzkettigen Oligomeren verursachen eine hohe Polydispersität.

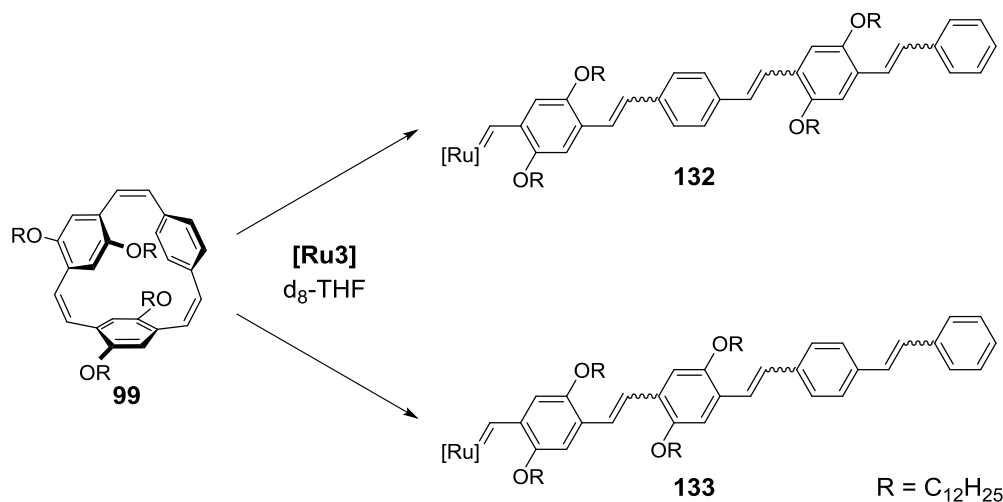
Tabelle 3.10 Theoretisches und experimentell bestimmtes Molekulargewicht bei der Polymerisation von **99** mit unterschiedlichem Verhältnis von Katalysator zu Monomer.

#	c(Katalysator) [mol%]	M^{theo} [kDa] ^a	M_n^{exp} [kDa] ^b	M_w^{exp} [kDa] ^b	M_w / M_n^b
A	5	21.1	24.9	86.2	3.5
B	10	10.6	18.4	32.3	1.8
C	15	7.1	22.4	41.1	1.8
D	20	5.4	21.6	39.2	1.8
E	25	4.3	14.9	24.5	1.7

^aBerechnet inklusive des Initiators und der Endgruppe. ^bBestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

3.6.2.3 Experimente zur Topologie der ROMP von zweifach substituierten Paracyclophantrien

Die festgestellte uneinheitliche Initiierung sollte durch ein NMR-Experiment bestätigt werden, indem **99** mit einer äquimolaren Menge **[Ru3]** umgesetzt wurde. Theoretisch sind bei Beachtung der koordinierenden Wirkung der Alkoxy-Sauerstoffe am Metall zwei Konstitutionen der resultierenden Spezies möglich. Bei Öffnung der Doppelbindung zwischen zwei substituierten Phenylringen resultiert **132**, bei der Öffnung einer der beiden anderen Doppelbindungen resultiert **133** (Schema 3.18).



Schema 3.18 ¹H-NMR Experiment von **99** mit einer äquimolaren Menge **[Ru3]**.

Durch das NMR-Spektrum konnte jedoch wiederum keine Aussage über die Regioselektivität der Ringöffnung gemacht werden. Das GPC-Eluogramm der aufgearbeiteten Probe zeigte neben noch nicht umgesetztem Monomer eine Oligomerenmischung (Abbildung 3.24).

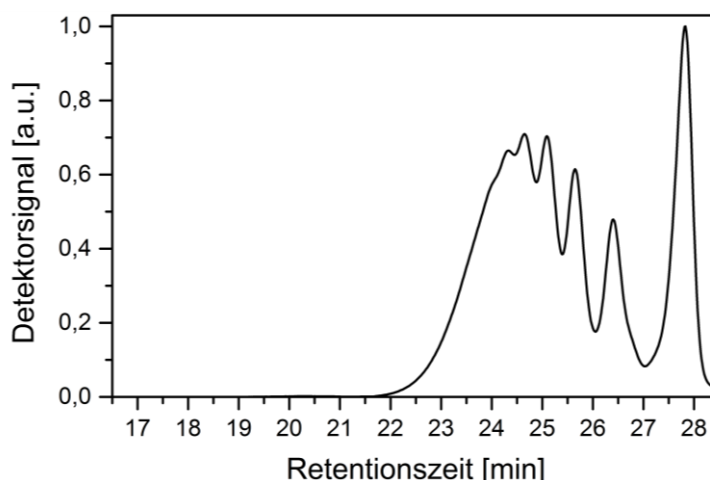


Abbildung 3.24 Normiertes GPC-Eluogramm des Experiments zur Umsetzung von **99** mit einer äquimolaren Menge **[Ru3]**.

Das Zahlenmittel der Oligomerenmischung ist mit $M_n = 5.3$ kDa höher als das im entsprechenden Experiment mit **58** als Monomer, zeigt jedoch auch noch nicht umgesetztes Monomer. Wiederum bestätigt dies die Annahme, dass nicht jedes Molekül Katalysator gleichzeitig initiiert und hieraus eine breitere Verteilung der Polymermassen folgt.

3.6.2.4 Optische Eigenschaften in Lösung

Die optischen Eigenschaften von **P6** und **P7** wurden durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie in CHCl_3 untersucht. Die Quantenausbeuten wurden durch den Vergleich mit Cumarin 153 als Fluoreszenzstandard bekannter Quantenausbeute bestimmt.⁶⁸ Abbildung 3.25 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren, Tabelle 3.11 gibt eine Übersicht über die gemessenen Maxima, Quantenausbeuten, sowie die Stokesverschiebung. Es wurden wiederum verdünnte Lösungen erstellt, sodass die Intensitäten der Absorption nicht außerhalb des linearen Bereichs des Lambert-Beer'schen Gesetzes lagen.

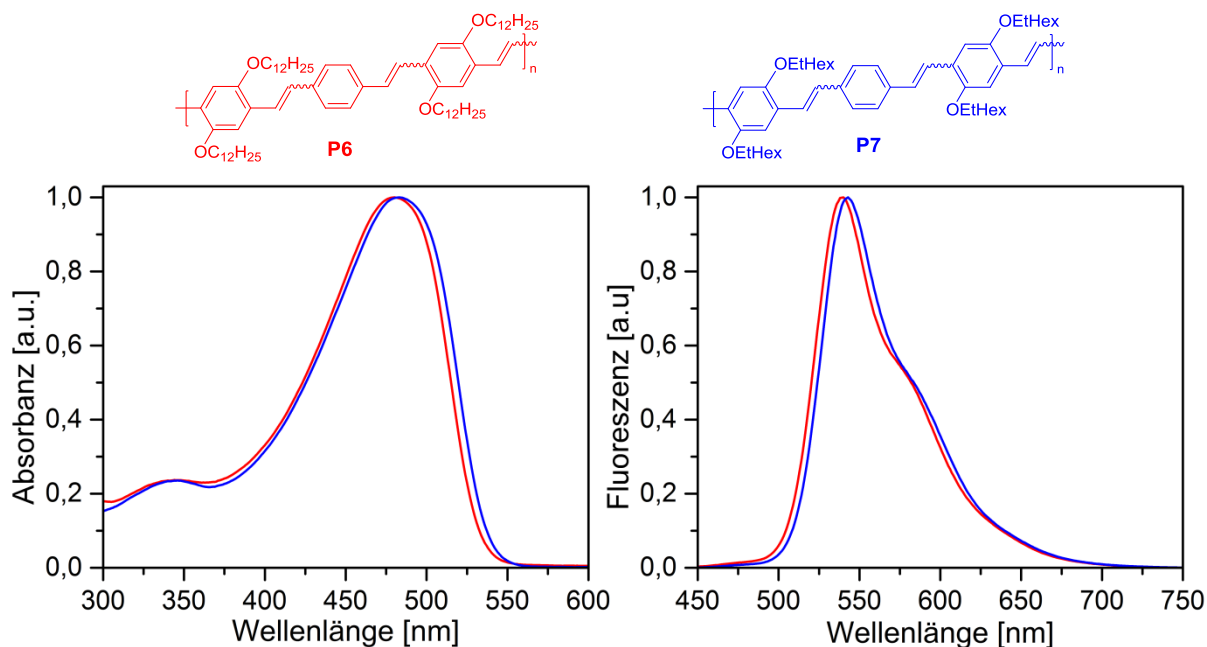


Abbildung 3.25 Normierte Absorptions- (rechts) und Emissionsspektren (links) der Polymere **P6** und **P7** in CHCl_3 .

Vergleicht man die Polymere **P6** und **P7** mit ihren Homologen **P2** und **P3**, so ist eine Rotverschiebung festzustellen (Absorption: **P6**: $\Delta = 13$ nm, **P7**: $\Delta = 31$ nm, Emission: **P6**: $\Delta = 22$ nm, **P7**: $\Delta = 14$ nm). Diese ist auf den bandlückenverkleinernden Effekt der zusätzlichen Alkoxy-Reste und das vergrößerte Molekulargewicht zurückzuführen. Die Absorptions- sowie die Emissionsmaxima beider Polymere sind nahezu ähnlich, was konsistent mit der Annahme ist, dass die Absorption von der Konjugation abhängt, welche mit dem Molekulargewicht steigt. In verdünnter Lösung, haben die unterschiedlichen Seitenketten in **P6** und **P7** wiederum keinen Einfluss auf den angeregten Zustand, welcher der Emission zugrunde liegt. Die Quantenausbeuten sind verglichen mit denen der zweifach substituierten Homologen etwas geringer, was mit den Beobachtungen von Turner *et al.* übereinstimmt.^{45,66} Die Stokesverschiebung wird verglichen mit dem jeweiligen Homologen **P2** bzw. **P3** im Fall von **P6** um 6 nm kleiner, im Fall von **P7** um 16 nm kleiner.

Tabelle 3.11 Optische Eigenschaften der Polymere **P6** und **P7** in CHCl_3 .

#	Seitengruppe	λ_{max} (Abs) [nm]	λ_{max} (Em) [nm]	Stokes Shift ^a [nm]	Φ^b
P6	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	480	539	59	0.47
P7	OEtHex	483	543	60	0.41

^aDifferenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum. ^bQuantenausbeute in CHCl_3 bestimmt durch die Vergleichsmethode.⁶⁸

Die vierfach substituierten PPV-Derivate **P6** und **P7** wurden ebenfalls zur Visualisierung des Farbeindrucks fotografiert. Die Farbe in Lösung ist ähnlich, wohingegen die Filme sich deutlicher voneinander unterscheiden. Dünnschichten von **P7** wirken deutlich stärker fluoreszierend, was auf bessere Filmbildungseigenschaften hinweist.

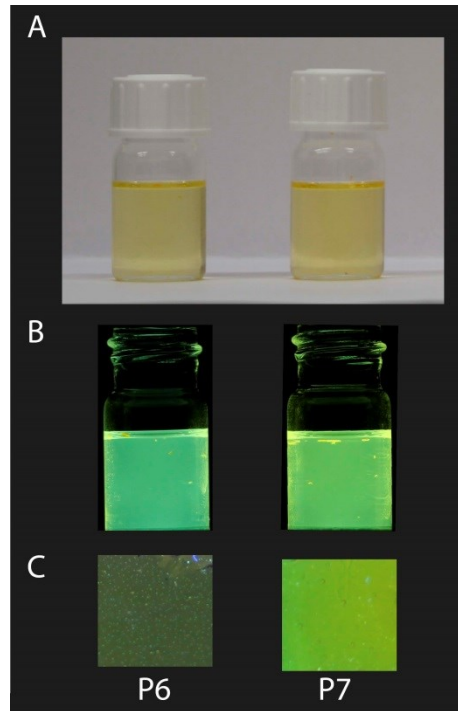


Abbildung 3.26 Fotografien der Polymere **P6** und **P7**. **A:** Lösung in CHCl_3 unter Raumbeleuchtung. **B:** Lösung in CHCl_3 bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm). **C:** Dünnschichten bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm).

3.6.2.5 Eigenschaften dünner Filme

Die optischen Eigenschaften im Festkörper von **P6** und **P7** wurden durch Absorptions- und Emissionsmessungen dünner Filme auf Glassubstraten untersucht. Die elektrischen Eigenschaften wurden durch Cyclovoltammetrie bestimmt (für Probenpräparation siehe experimenteller Teil). Abbildung 3.27 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren, Tabelle 3.12 gibt einen Überblick über die Eigenschaften von **P6** und **P7** im Festkörper.

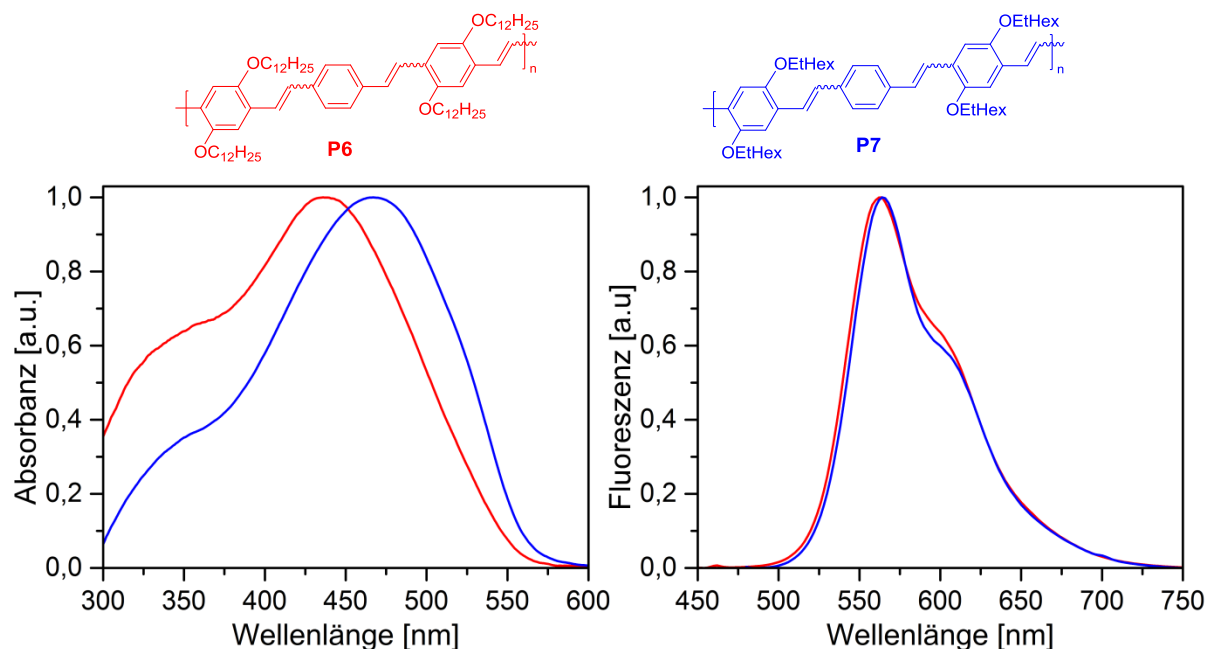


Abbildung 3.27 Normierte Absorptions- (rechts) und Emissionsspektren (links) dünner Filme der Polymere **P6** und **P7** nach Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol auf ein Glassubstrat.

P6 und **P7** zeigen wie ihre zweifach substituierten Homologen **P2** und **P3** eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine deutliche Verbreiterung des Spektrums beim Übergang von der Lösung in den festen Zustand. Hieraus lässt sich wiederum schließen, dass die Konjugation im Festkörper abnimmt. Der Effekt ist für **P6** deutlicher größer ($\Delta = 42$ nm) als für **P7** ($\Delta = 17$ nm), was auf den Unterschied der Seitengruppen zurückzuführen ist. Diese ermöglichen unterschiedliche Wechselwirkungen der einzelnen Polymerketten im Festkörper.

Die Emission im Festkörper weist für beide Polymere eine etwa gleich große bathochrome Verschiebung im Vergleich zur Lösung auf (**P6**: $\Delta = 24$ nm, **P7**: $\Delta = 21$ nm). Die Delokalisierung des angeregten Zustandes über mehrere Polymerketten durch intermolekulare Wechselwirkungen ist demnach bei beiden Polymeren ähnlich stark ausgeprägt und scheint bei den vierfach substituierten PPV-Derivaten unabhängig von der Art der Seitengruppe zu sein. Die rotverschobene Schulter im Emissionsspektrum ist im Festkörper etwas intensiver als in Lösung. Dies deutet wiederum auf die verbesserte Exzitonbildung im festen Zustand hin.⁷¹

Tabelle 3.12 Optische Eigenschaften der Polymere **P6** und **P7** als dünner Film durch Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol auf ein Glassubstrat.

#	Seitengruppe	λ_{\max} (Abs) [nm]	λ_{\max} (Em) [nm]	Stokes Shift ^a [nm]	E_g (opt) ^b [eV]	HOMO ^c [eV]	LUMO ^d [eV]
P6	OC ₁₂ H ₂₅	436	563	127	2.24	-5.31	-3.07
P7	OEtHex	467	564	97	2.20	-5.29	-3.09

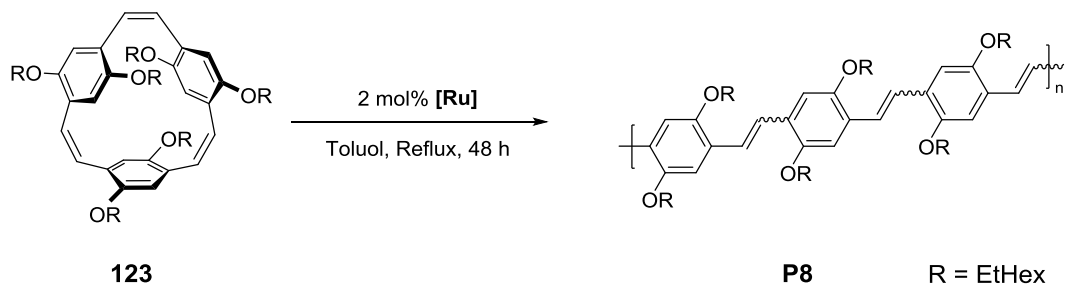
^a)Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum. ^b)Optische Bandlücke in dünnen Filmen; graphisch ermittelt durch Extrapolation des linearen Teils der Absorption. ^c)Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals. Bestimmt aus der Cyclovoltammetrie eines dünnen Films auf einer Platin-Elektrode in Acetonitril mit 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ als Elektrolyt. HOMO = -(4.8 + E_{pa}). E_{pa} extrapoliert in einem mittels Ferrocen korrigierten Graphen. ^d)Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals. LUMO = HOMO + E_g(opt).

Aus der optischen Bandlücke in dünnen Filmen und den cyclovoltammetrischen Messungen wurden die Energien von HOMO und LUMO der beiden PPV-Derivate **P6** und **P7** berechnet. Die energetische Lage von HOMO und LUMO unterscheidet sich nicht signifikant, was auf das ähnliche Molekulargewicht zurückgeführt werden kann.

3.6.3 ROMP sechsfach substituierter [2.2.2]Paracyclophantriene

3.6.3.1 Polymerisation der sechsfach substituierten [2.2.2]Paracyclophantriene

Aufgrund der schwierigen Reproduzierbarkeit der Synthese von **122**, wurde nur **123** hinsichtlich seines Verhaltens bei der ROMP untersucht. Es wurden mehrere Katalysatoren ([Ru2]–[Ru4]) eingesetzt (Schema 3.19). Eine Übersicht über die erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte gibt Tabelle 3.13.



Schema 3.19 Schematische Darstellung der Polymerisation von **123**.

Tabelle 3.13 Zusammenfassung der Polymerisation von **123** mit unterschiedlichen Katalysatoren.

#	Katalysator	Ausbeute	M_n [kDa] ^a	M_w [kDa] ^a	M_w / M_n^a
P8	[Ru4]	29 %	4.1	5.2	1.3
P8`	[Ru2]	7 %	2.8	3.3	1.2
P8``	[Ru3]	–	–	–	–

^a)Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

Gemäß bewährter Polymerisationsbedingungen vorheriger Experimente, wurde für die ROMP von **123** zunächst **[Ru4]** als Katalysator eingesetzt. Das Monomer wurde wiederum in Toluol gelöst, eine Katalysatorstammlösung angesetzt und hinzugegeben. Es wurde 48 h auf 120 °C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von Ethylvinylether beendet. Das Rohprodukt wurde durch präparative GPC aufgereinigt und nicht umgesetztes Monomer abgetrennt. Die Ausbeute von 29 % und das Molekulargewicht von $M_n = 4.1$ kDa waren erheblich geringer als bei der Polymerisation zweifach und vierfach substituierter Derivate. Daraufhin wurde eine Polymerisation mit dem bei vierfach substituierten Paracyclophantrien erfolgreichen **[Ru3]** als Katalysator durchgeführt. Überraschenderweise konnte hier kein Umsatz beobachtet werden. Bei einer weiteren Polymerisation mit **[Ru2]** als Initiator konnte zwar Umsatz beobachtet werden, jedoch wurden nur geringe Ausbeuten (7 %) und Molekulargewichte erzielt. Im Gegensatz zur

Polymerisation mit **[Ru4]** wurden in der GPC nur Oligomere ohne den höher molekularen Anteil detektiert (Abbildung 3.28).

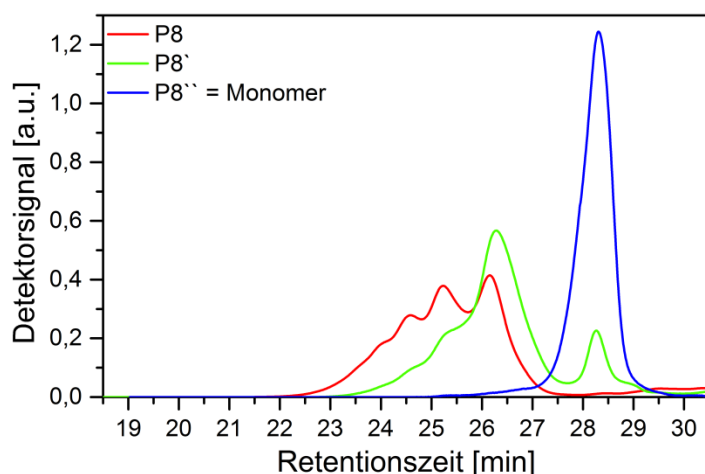


Abbildung 3.28 GPC-Eluogramme der Polymerisation von **123** mit unterschiedlichen Katalysatoren. Die einzelnen Eluogramme wurden auf das Integral des Detektorsignals normiert.

Es lässt sich vermuten, dass das zusätzliche Einbringen von zwei Substituenten am dritten Phenylring das System sterisch überfrachtet und somit die Polymerisation hemmt. Zum Erreichen höherer Molekulargewichte muss an dieser Stelle die Polymerisation weiter optimiert werden.

Durch das sterische Hemmung der Polymerisation lässt sich rückwirkend schließen, dass die Ringöffnung der vierfach substituierten Paracyclophantriene präferiert an einer der Doppelbindungen mit nur einem benachbarten, substituierten Phenylring erfolgt.

3.6.3.2 Optische Eigenschaften in Lösung

PPV-Derivat **P8** wurde hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften in CHCl_3 durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert, sowie seine Quantenausbeute bestimmt (Abbildung 3.29, Tabelle 3.14). Im Absorptionsspektrum ist eine bathochrome Verschiebung verglichen mit dem vierfach substituierten Derivat **P7** und dem zweifach substituierten **P3** zu beobachten. Diese ist wiederum auf den Bandlücken verkleinernden Effekt der zusätzlichen Substitution durch zwei weitere Alkoxy-Gruppen zurückzuführen. Trotz des beträchtlich kleineren Molekulargewichts verglichen mit **P7**, ist der Effekt deutlich erkennbar. Das Absorptionsmaximum ist im Vergleich zu den von Yu *et al.* beschriebenen PPV-Derivaten aus Paracyclophandiolen leicht hypsochrom verschoben, was aber durch das kleinere Molekulargewicht erklärt werden kann.⁵¹ Die Emission ist verglichen mit **P7** ebenfalls bathochrom verschoben und stimmt mit den von Yu *et al.* bestimmten Werten

überein. Dies lässt vermuten, dass auch bei höheren Molekulargewichten keine weiter bathochrom verschobene Fluoreszenz zu erwarten ist und lediglich die Stokesverschiebung durch eine Rotverschiebung der Absorption aufgrund größerer Molekulargewichte verkleinert wird.

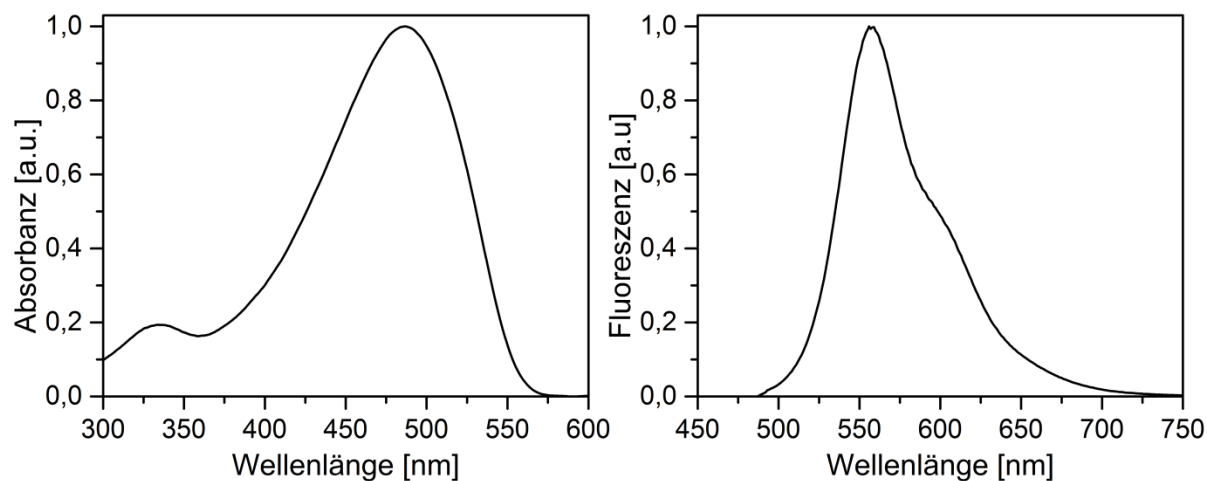


Abbildung 3.29 Normiertes Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) des Polymers **P8** in CHCl_3 .

Ein Vergleich mit einem bei Sigma Aldrich kommerziell erhältlichen Poly[2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylenvinyl], welches durch Gilch-Polymerisation erhalten wurde, zeigt, dass sowohl Absorption als auch Emission des hier durch ROMP erzeugten Polymers **P8** bathochrom verschoben sind ($\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 479 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 548 \text{ nm}$).⁷⁵ Hieraus lässt sich schließen, dass **P8** eine größere Konjugation als das kommerziell erhältliche Analoge besitzt. Unter der Annahme, dass die Emission aus dem angeregten Zustand des größten konjugierten Segmentes erfolgt,⁵¹ bedeutet dies auch in dieser Hinsicht eine Verbesserung.

Tabelle 3.14 Optische Eigenschaften des Polymers **P8** in CHCl_3 .

#	Seitengruppe	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})$ [nm]	Stokes Shift ^a [nm]	Φ^b
P8	OEtHex	487	557	70	0.14

^a)Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum. ^b)Quantenausbeute in CHCl_3 bestimmt durch die Vergleichsmethode.

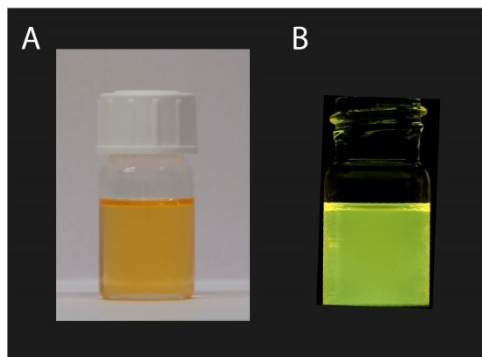


Abbildung 3.30 Fotografien des Polymers **P8**. **A:** Lösung in CHCl_3 unter Raumbelichtung. **B:** Lösung in CHCl_3 bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe (365 nm).

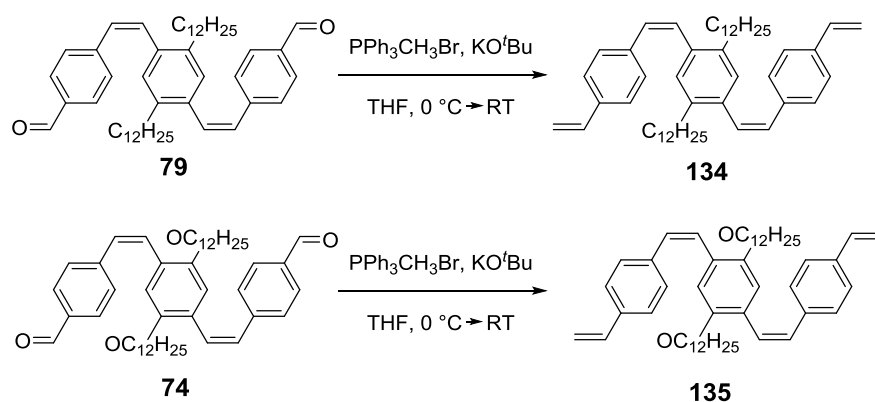
Abbildung 3.30 zeigt die Fotografie von **P8** in Lösung bei Raumlicht bzw. beim Bestrahlen mit einer UV-Lampe (365 nm). Deutlich erkennbar ist der orangene Farbeindruck in Lösung und die gelbe Fluoreszenz. Der Effekt der zusätzlichen Alkoxy-Substitution verglichen mit dem analogen vierfach (**P7**) bzw. zweifach substituierten (**P3**) ist mit bloßem Auge zu erkennen.

3.7 Vergleich mit anderen Polymerisationsarten analoger Monomere

Um die Eigenschaften der *via* ROMP aus zweifach substituierten Paracyclophantrien hergestellten Polymere **P1** und **P2** vergleichen zu können, sollten Stufenwachstumspolymerisationen mit möglichst ähnlichen Systemen angestellt werden. Hierfür eigneten sich Derivate der offenkettigen Vorläufer von **57** und **58**. Die direkten Vorgängerverbindungen sind in einer McMurry-Polymerisation einsetzbar und jeweils durch einen Syntheseschritt in ADMET befähigte Monomere überführbar. Die so eingesetzten Monomere sollten Polymere ähnlicher Topologien wie die PPV-Derivate **P1** und **P2** bilden und mit diesen hinsichtlich ihrer Molekulargewichte und optischen Eigenschaften in Lösung verglichen werden.

3.7.1 Monomersynthesen

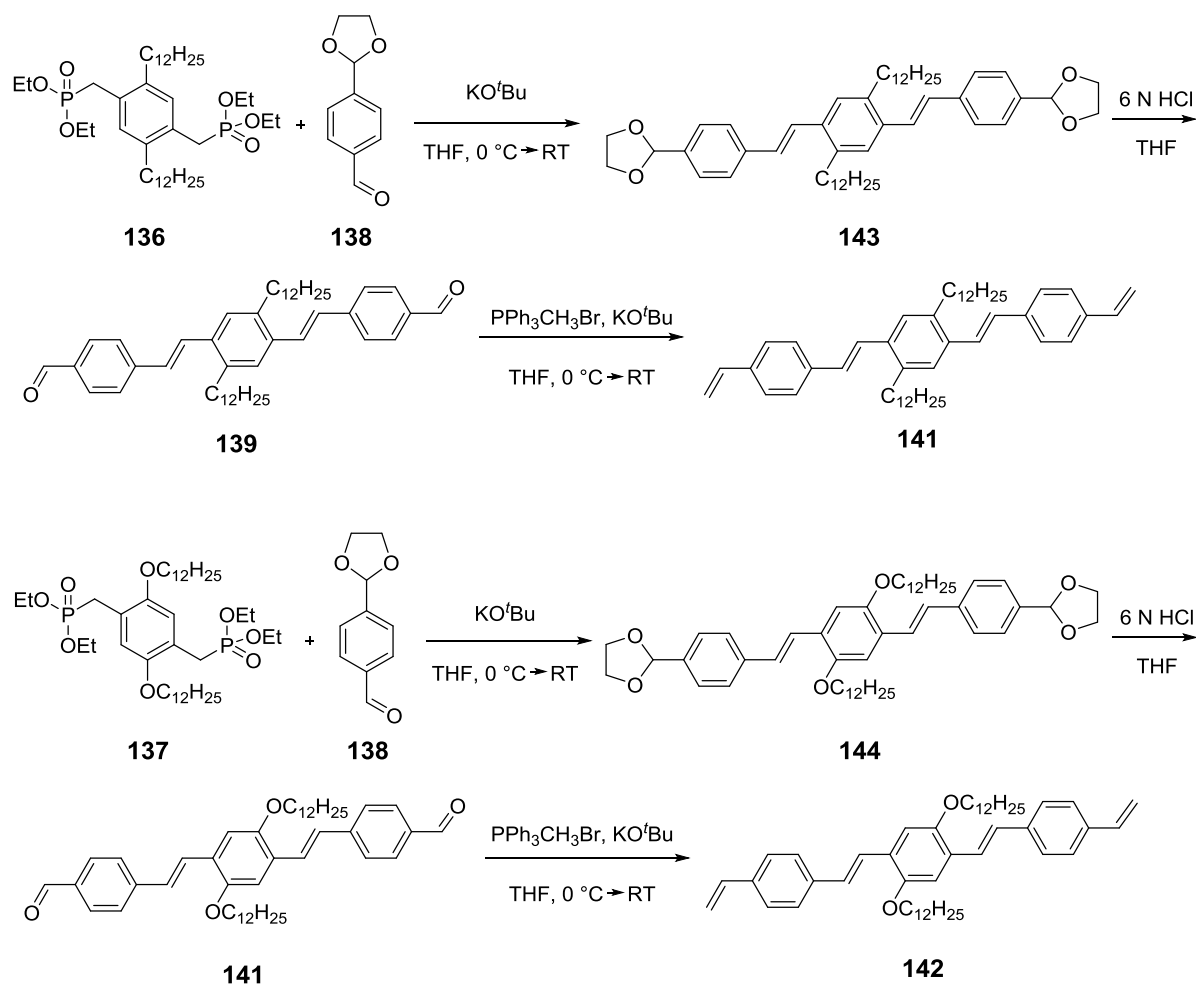
Die *cis*-konfigurierten Monomere **79** und **74** für die McMurry Polymerisation konnten aus der Synthese der Paracyclophantriene entnommen und direkt eingesetzt werden. Für die entsprechenden ADMET-Monomere **134** und **135** musste das entsprechende McMurry-Monomer anteilig in einer Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid umgesetzt werden (Schema 3.20). Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt und das Produkt ebenso vor Lichteinfluss geschützt, um eine Isomerisierung der Doppelbindung zu vermeiden.



Schema 3.20 Synthese der *cis*-konfigurierten Monomere **134** und **135** für die ADMET aus den bereits vorhandenen Monomeren **74** und **79** für die McMurry-Polymerisation.

Um einen zusätzlichen Vergleich der Polymerisation mit *trans*-konfigurierten PPVs *via* McMurry Polymerisation bzw. ADMET zu erhalten, wurden die entsprechenden Derivate von **74**, **79**, **134** und **135** mit den *trans*-Doppelbindungen synthetisiert (Schema 3.21). Hierzu

wurden zunächst die organischen Phosphonate **136** und **137** *via* Blanc-Reaktion und gefolgt Umsetzung mit Triethylphosphit synthetisiert. Diese wurden mit **138** in einer Horner-Reaktion gekuppelt und anschließend zu den für die McMurry Polymerisation benötigten freien Aldehyden **139** und **140** entschützt. Um zu den für die ADMET benötigten Monomeren zu gelangen, wurde ein Teil der so erhaltenen freien Aldehyde in einer Wittig-Reaktion analog der *cis*-konfigurierten Monomersynthese umgesetzt und **141** bzw. **142** erhalten.

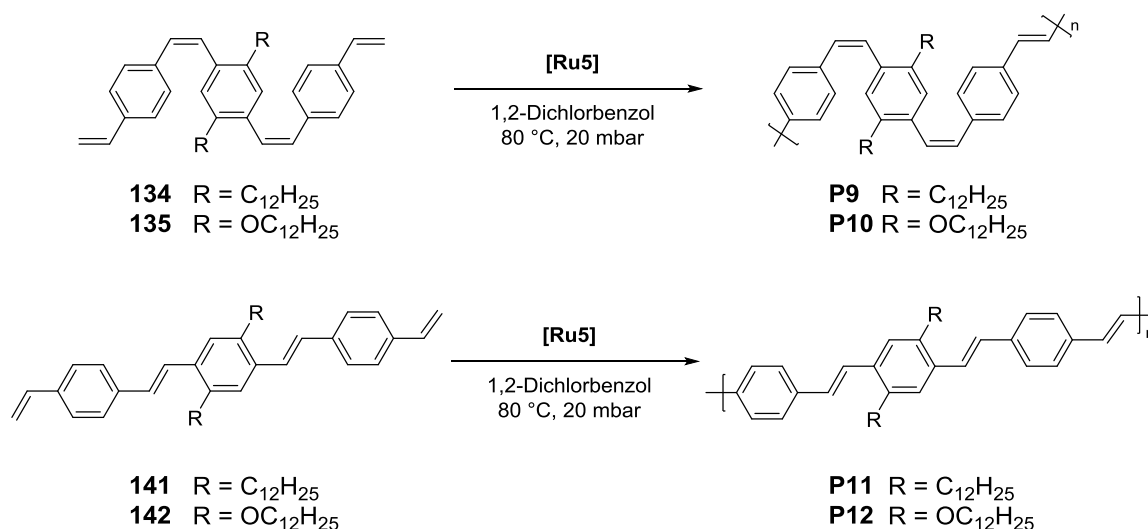


Schema 3.21 Synthese *trans*-konfigurierter Monomere **139** und **140** für die McMurry-Polymerisation und **141** und **142** für die ADMET.

3.7.2 McMurry Polymerisation und ADMET als vergleichende Polymerisationsarten

Die unter Abschnitt 3.7.1 synthetisierten Monomere wurden durch McMurry-Reaktion bzw. ADMET polymerisiert. Hierfür wurde standardisiert vorgegangen, um eine Vergleichbarkeit der Methodik bei unterschiedlichen Monomeren zu gewährleisten.

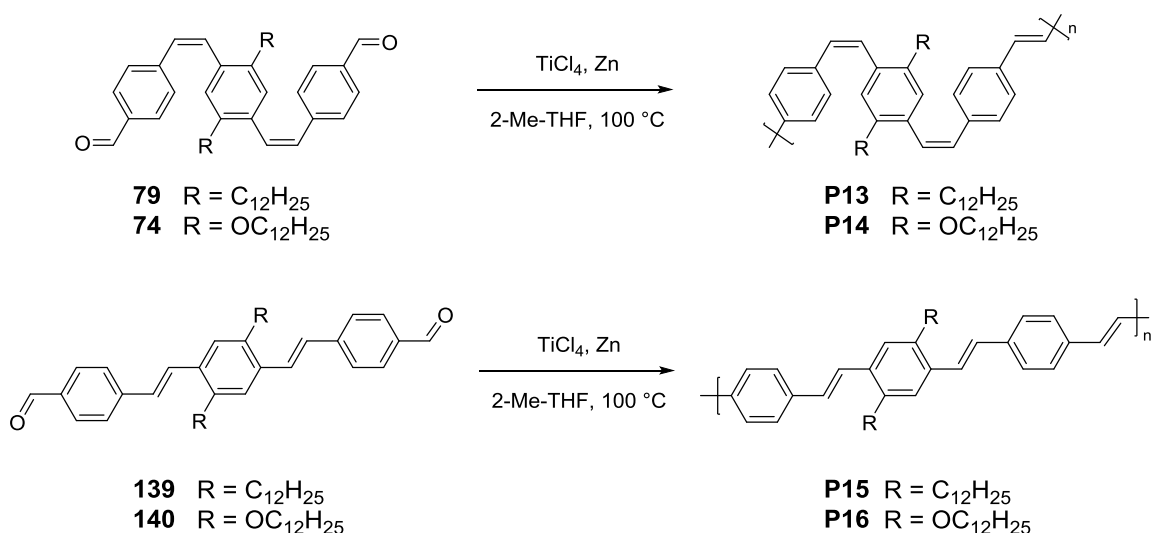
Für die ADMET wurde das entsprechende Monomer unter einer Schutzgasatmosphäre in 1,2-Dichlorbenzol gelöst und eine Stammlösung von **[Ru5]** hinzugegeben. Der Katalysator **[Ru5]** wurde aufgrund der Studien von Courchay *et al.* gewählt.⁷⁶ Die Reaktion wurde drei Tage bei 80 °C und einem dynamischen Druck von 20 mbar gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionen durch Zugabe von Ethylvinylether beendet. Das Lösemittel wurde entfernt und die Rohpolymere durch präparative GPC aufgereinigt (Schema 3.22). Die abgebildeten idealisierten Topologien und Konfigurationen beschreiben die Polymere unter der Annahme, dass kein Angriff auf die internen Doppelbindungen erfolgt und die während der ADMET gebildeten Doppelbindungen aus sterischen Gründen *trans*-konfiguriert sind.



Schema 3.22 ADMET Schema der Polymerisation von **134**, **135**, **141** und **142** zu **P9–P12**.

Für die McMurry-Polymerisationen wurde eine modifizierte Literaturvorschrift gewählt.⁷⁷ Hierzu wurde eine niedervalente Titan-Spezies aus TiCl₄ und Zinkpulver in trockenem 2-Me-THF hergestellt. Das entsprechende Monomer, gelöst in 2-Me-THF, wurde zugegeben und die Polymerisation 24 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionen wurden durch Zugabe einer Natriumhydrogencarbonat Lösung beendet, extrahiert und durch präparative GPC aufgereinigt (Schema 3.23). Die abgebildeten Konfigurationen der Polymere sind wiederum

unter der Annahme der Bildung von *trans*-konfigurierten Doppelbindungen während der Polymerisation idealisiert.



Schema 3.23 Schema der McMurry-Polymerisation von **74**, **79**, **139** und **140** zu **P13–P16**.

3.7.2.1 Dodecyl substituierte Derivate

In Abbildung 3.31 sind die GPC-Eluogramme der durch die unterschiedlichen Methoden synthetisierten PPV-Derivate mit zwei Dodecyl-Resten pro Triade als Wiederholungseinheit abgebildet, Tabelle 3.15 fasst die Ergebnisse der analytischen GPC zusammen.

Tabelle 3.15 Zusammenfassung des Vergleichs der Polymerisation Dodecyl substituierter Derivate unterschiedlicher Polymerisationsarten und Konfigurationen.

#	Polymerisations- methode	Konfiguration des Edukts	M _n [kDa] ^a	M _w [kDa] ^a	M _w /M _n ^a
P1	ROMP	<i>cis</i>	29.5	56.5	1.9
P9	ADMET	<i>cis</i>	3.0	5.5	1.9
P13	McMurry	<i>cis</i>	3.1	5.6	1.8
P11	ADMET	<i>trans</i>	10.1	13.1	1.3
P15	McMurry	<i>trans</i>	14.4	31.9	2.2

^a)Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

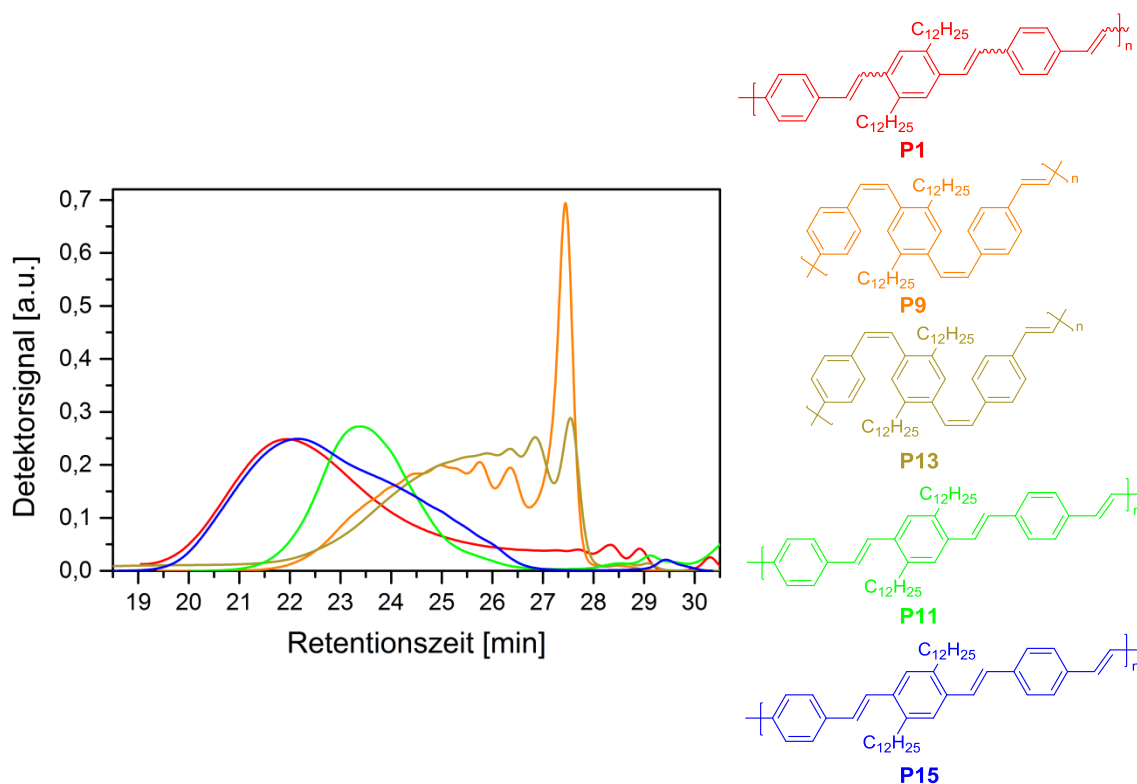


Abbildung 3.31 GPC-Elugramme der Dodecyl substituierten PPV-Derivate **P1**, **P9**, **P11**, **P13** und **P15**. Die einzelnen Elugramme wurden auf das Integral des Detektorsignals normalisiert.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass durch ROMP das größte Molekulargewicht erzielt werden kann. **P1** ist den aus *cis*-konfigurierten Monomeren erzeugten Polymeren **P9** und **P13** im Molekulargewicht deutlich überlegen. Die aus *trans*-konfigurierten Monomeren erhaltenen Polymere **P11** und **P15** haben ebenso ein höheres Molekulargewicht verglichen mit ihrem jeweiligen aus gleicher Polymerisationsart resultierenden *cis*-konfigurierten Derivaten. Dieser Unterschied ist durch die sterische Hinderung (alternierende *cis/trans* Topologie) bei **P9** und **P13** erklärbar. Die niedrigen mittleren Molekulargewichte der *cis*-konfigurierten Polymere **P9** und **P13** sind durch eine scheinbar bevorzugte Bildung von wahrscheinlich zyklischen Dimeren bedingt.

3.7.2.2 Dodecyloxy substituierte Derivate

Abbildung 3.32 zeigt die normierten GPC-Elugramme der Dodecyloxy substituierten Polymere, welche durch die unterschiedlichen Polymerisationsarten erhalten wurden. Tabelle 3.16 fasst die Molekulargewichte zusammen.

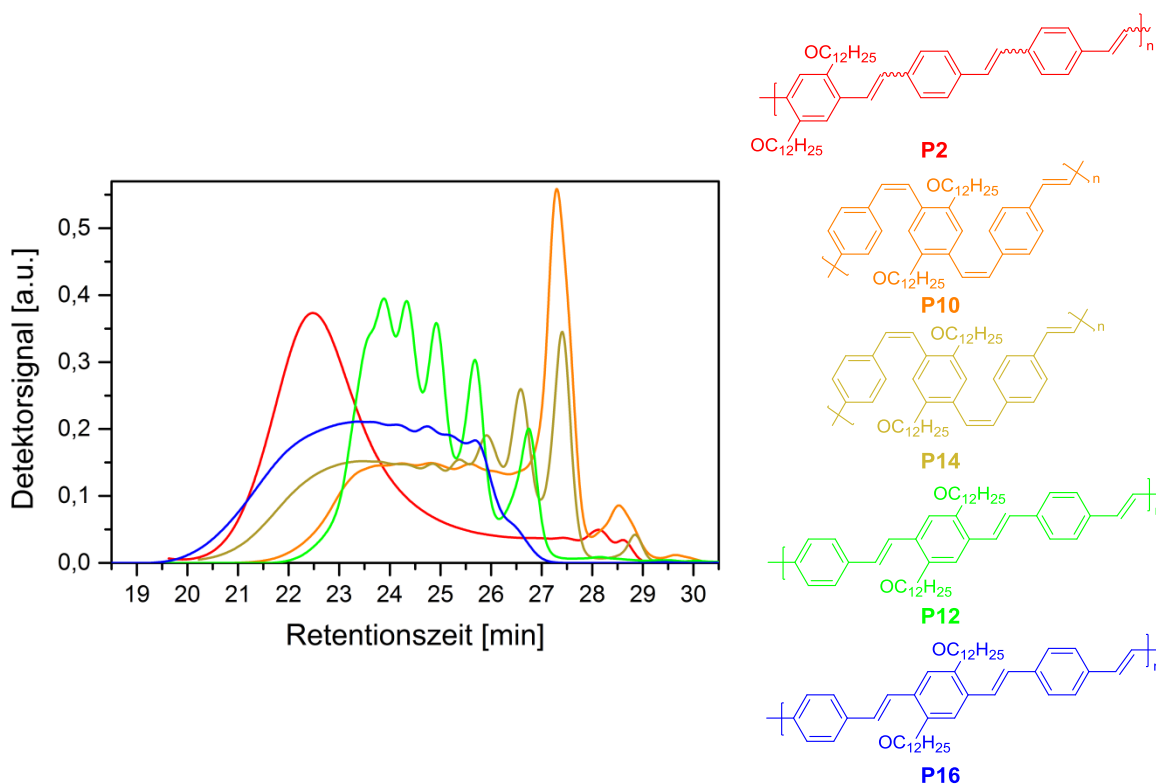


Abbildung 3.32 GPC-Elugramme der Dodecyloxy substituierten PPV-Derivate **P2**, **P10**, **P12**, **P14** und **P16**. Die einzelnen Elugramme wurden auf das Integral des Detektorsignals normalisiert.

Bei den Dodecyloxy substituierten Polymeren ist ebenso wie bei den Dodecyl substituierten Derivaten das durch ROMP erzeugte Polymer **P2**, dasjenige mit dem höchsten Molekulargewicht. Ebenfalls ist bei den *cis*-konfigurierten Monomeren sowohl bei McMurry Polymerisation (**P14**) als auch bei ADMET (**P10**) die Bildung von Dimeren begünstigt. Hierdurch wird wiederum das mittlere Molekulargewicht gesenkt. Die Molekulargewichte der Polymere **P12** und **P16** aus *trans*-konfigurierten Monomeren sind höher als die entsprechenden aus *cis*-Konfiguration resultierenden (**P9** und **P13**). Dies kann analog der Dodecyl substituierten Derivate auf die Sterik zurückgeführt werden. Auffällig ist die breite Molekulargewichtsverteilung von **P14** verglichen mit den anderen hier beschriebenen Polymeren.

Tabelle 3.16 Zusammenfassung des Vergleichs der Polymerisation Dodecyloxy substituierter Derivate unterschiedlicher Polymerisationsarten und Konfigurationen.

#	Polymerisations- methode	Konfiguration des Edukts	M_n [kDa] ^a	M_w [kDa] ^a	M_w/M_n^a
P2	ROMP	<i>cis</i>	26.9	37.8	1.4
P10	ADMET	<i>cis</i>	2.8	5.5	2.0
P14	McMurry	<i>cis</i>	3.7	10.1	2.7
P12	ADMET	<i>trans</i>	5.3	7.3	1.4
P16	McMurry	<i>trans</i>	7.9	16.8	2.1

^a)Bestimmt durch GPC mittels UV-Detektor.

3.7.3 Optische Eigenschaften der Vergleichspolymere

Sämtliche synthetisierte Vergleichspolymere wurden im Hinblick auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften in CHCl_3 untersucht. Die Quantenausbeuten wurden durch die Vergleichsmethode mit Fluoreszenzstandards bestimmt.⁶⁸ Beim Betrachten der optischen Eigenschaften müssen die Unterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration im Polymer berücksichtigt werden. Vollständig bzw. anteilig *cis*-konfigurierte PPV-Derivate besitzen eine hypsochrom verschobene Absorption verglichen mit *trans*-konfigurierten Analogen, was auf eine geringere Konjugation zurückgeführt wird. Diese wird durch ein „Abknicken“ des Rückgrats aus der Planarität erklärt.⁴⁴ Für die langwelligste Absorption ist demnach das längste *trans*-konfigurierte Segment verantwortlich.

Die Emission in Lösung ist davon nicht betroffen, da die Mikrostruktur der Doppelbindungen im Polymer keinen Einfluss auf den angeregten Zustand in Lösung hat (Ausdehnung des angeregten Zustands auch über „abgeknickte“ Vinylgruppen;⁷⁸ siehe auch Experimente zur Isomerisierung von alternierend *cis/trans*-konfigurierten PPV-Derivaten von Spring *et al.*⁴⁵ und all-*cis* PPV von Moslin *et al.*⁵⁷). Vor diesem Hintergrund sind zum Vergleich der Polymere v. a. die Fluoreszenzspektren aussagekräftig.

3.7.3.1 Dodecyl substituierte Derivate

Beim Vergleich der optischen Eigenschaften von **P1**, **P9**, **P11**, **P13**, und **P15** fällt der große Unterschied in den Absorptionsspektren auf (Abbildung 3.33, Tabelle 3.17). War beim Vergleich der ROMP Polymere untereinander eine Korrelation zwischen Molekulargewicht und Absorptionsmaxima erkennbar, so kann dies hier nicht festgestellt werden. Aus *cis*-konfigurierten Monomeren entstandene Polymere **P9** und **P13** sind verglichen mit **P11** und

P15 aus *trans*-konfigurierten Monomeren hypsochrom verschoben. Die lässt auf einen Erhalt der Konfiguration im Polymer schließen. Die Rotverschiebung von **P9** zu **P13** ist auf eine teilweise Isomerisierung zurückzuführen, da die Molekulargewichte vergleichbar sind. Das durch ROMP aus **57** synthetisierte Polymer **P1** zeigt die größte Rotverschiebung verglichen mit den Polymeren anderer Polymerisationsarten. Obwohl durch NMR-Spektroskopie ein Anteil von etwa 45 % *cis*-Doppelbindungen bestimmt wurde, lässt sich daraus ein geringer Einfluss auf die Konjugation schließen.

Aus den ähnlichen Emissionsmaxima der Polymere **P9**, **P11**, **P13** und **P15** kann geschlossen werden, dass die angeregten Zustände ähnliche Energien besitzen. Dies bestätigt, dass die jeweilige Mikrostruktur der Vergleichspolymere die Absorptionsspektren bestimmt. Einen Unterschied stellt die Ausprägung der bathochrom verschobenen Schulter dar. Diese ist bei **P9** sowie bei **P1** ausgeprägter als bei **P13** und den *trans*-konfigurierten Polymeren **P11** und **P15**.

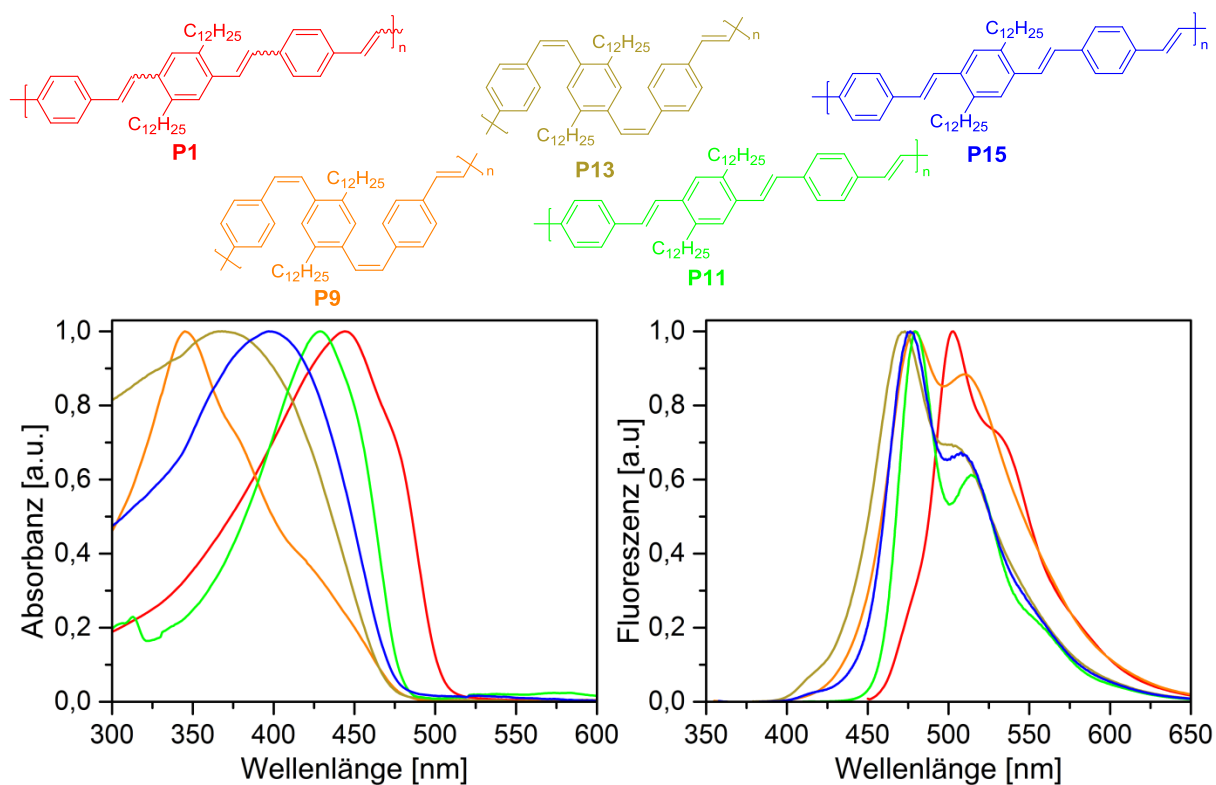


Abbildung 3.33 Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Polymere **P1**, **P9**, **P11**, **P13** und **P15**.

Die Quantenausbeuten von **P11** und **P15** sind höher als die der aus *cis*-konfigurierten Monomeren synthetisierten Polymere **P9** und **P11**. Dies kann auf die Mikrostruktur der Polymere zurückgeführt werden.

Tabelle 3.17 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften des Vergleichs der Polymere Dodecyl substituierter Derivate unterschiedlicher Polymerisationsarten und Konfigurationen.

#	Polymerisationsmethode	Konfiguration des Edukts	λ_{\max} (Abs) [nm]	λ_{\max} (Abs) [nm]	Φ^a
P1	ROMP	<i>cis</i>	444	502	0.60
P9	ADMET	<i>cis</i>	345	478	0.21
P13	McMurry	<i>cis</i>	356	470	0.39
P11	ADMET	<i>trans</i>	430	478	0.83
P15	McMurry	<i>trans</i>	398	476	0.42

^aQuantenausbeute in CHCl_3 bestimmt durch die Vergleichsmethode.

3.7.3.2 Dodecylxy substituierte Derivate

Verglichen mit den Dodecyl substituierten Derivaten, weisen die Dodecylxy substituierten Derivate wesentlich geringere Unterschiede in der Absorption auf (Abbildung 3.34, Tabelle 3.18).

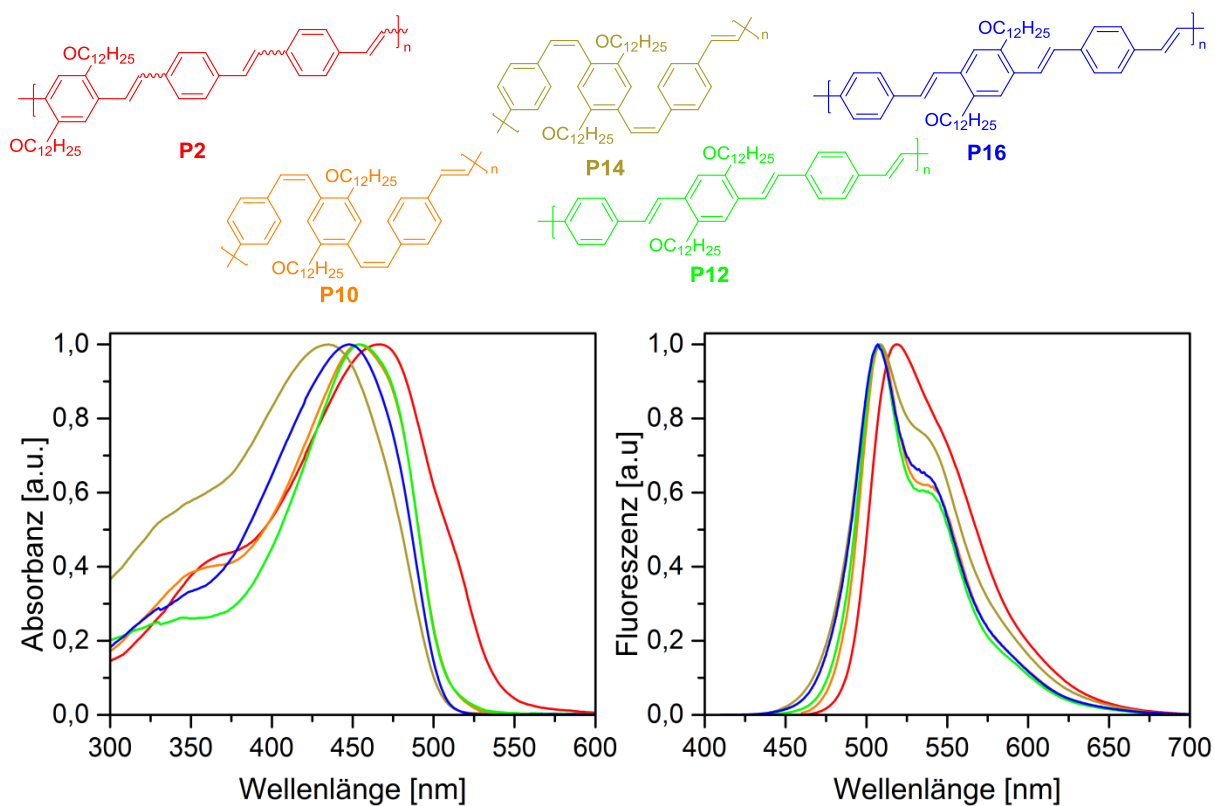


Abbildung 3.34 Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Polymere P2, P10, P12, P14 und P16.

Die Verschiebung zwischen **P14** mit der kurzwelligsten Absorption und **P2** mit der langwelligsten Absorption beträgt nur 34 nm. Aus diesem geringen Unterschied lässt sich auf eine verstärkte Neigung zur Isomerisierung der Doppelbindungen bei Dodecyloxy substituierten Derivaten schließen. Die Isomerisierung bewirkt eine größere Konjugation, welche zur Angleichung der Absorptionsmaxima zwischen *cis*- und *trans*-Polymeren führt.

Wie bei den Dodecyl substituierten Vergleichspolymeren sind die Emissionsmaxima von **P10**, **P12**, **P14** und **P16** nahezu identisch, was wiederum auf einen angeregten Zustand schließen lässt, der für alle Vergleichspolymere ähnlich Energie besitzt. Das durch ROMP erhaltene **P2** ist analog dem Vergleich Dodecyl substituiertes PPV das am weitesten rotverschobene Polymer.

Die Quantenausbeuten der Dodecyloxy substituierten Vergleichspolymere sind durchweg höher als die von **P2**, welches durch ROMP erhalten wurde.

Tabelle 3.18 Zusammenfassung der optischen Eigenschaften des Vergleichs der Dodecyloxy substituierten Derivate unterschiedlicher Polymerisationsarten und Konfigurationen.

#	Polymerisationsmethode	Konfiguration des Edukts	λ_{\max} (Abs) [nm]	λ_{\max} (Abs) [nm]	Φ^a
P2	ROMP	<i>cis</i>	466	517	0.50
P10	ADMET	<i>cis</i>	452	508	0.64
P14	McMurry	<i>cis</i>	434	508	0.63
P12	ADMET	<i>trans</i>	455	507	0.63
P16	McMurry	<i>trans</i>	448	507	0.76

^{a)}Quantenausbeute in CHCl₃ bestimmt durch die Vergleichsmethode.

3.7.4 Zusammenfassung der vergleichenden Polymerisation

Aus dem Vergleich der Polymerisation durch ROMP von zweifach substituierten Paracyclophantrien mit Polymeren durch McMurry-Reaktion und ADMET vergleichbarer Monomere lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. Die durch ROMP erhaltenen Polymere **P1** und **P2** besitzen gegenüber ihren durch McMurry bzw. ADMET erhaltenen Derivaten aus *cis*-konfigurierten Monomeren ein deutlich höheres Molekulargewicht. Im Absorptionsspektrum macht sich die Mikrostruktur der Doppelbindungen besonders bei den Dodecyl substituierten Derivaten (**P9**, **P13**) bemerkbar, welche stark blau verschoben sind. Bei den Dodecyloxy substituierten Vergleichspolymeren (**P10**, **P14**) sind die Unterschiede geringer, was auf eine verstärkte Isomerisierung im Polymer zurückzuführen ist.

Ein weiterer Vergleich mit Polymeren aus *trans*-konfigurierten Monomeren für McMurry-Polymerisation (**P15**, **P16**) bzw. ADMET (**P11**, **P13**) zeigt, dass die Konfiguration der Monomere bei McMurry-Polymerisation und ADMET einen großen Einfluss hat und zu wesentlich höheren Molekulargewichten verglichen mit Polymeren aus *cis*-konfigurierten Monomeren führt. Hierbei sind die Molekulargewichte der Dodecyl substituierten Derivate höher als die der Dodecyloxy substituierten.

Unabhängig von den teilweise stark unterschiedlichen Molekulargewichten und Absorptionsmaxima zeigen die Dodecyl substituierten Vergleichspolymere **P9**, **P11**, **P13** und **P15** die gleichen Emissionsmaxima. Selbiges gilt für die Dodecyloxy substituierten Vergleichspolymere **P10**, **P12**, **P14** und **P16**. Dies bestätigt, dass die Emission unabhängig von der Mikrostruktur des jeweiligen Polymers ist.

Die durch ROMP erhaltenen Polymere **P1** und **P2** sind gegenüber ihren jeweiligen Vergleichspolymeren in Absorption und Emission bathochrom verschoben. Dies lässt darauf schließen, dass durch ROMP aus Paracyclophantrien Polymere mit größeren effektiven Konjugationslängen und größeren konjugierten Segmenten synthetisiert werden können, obwohl auch diese eine *cis/trans*-Mikrostruktur besitzen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund ihrer einfacheren Handhabbarkeit gegenüber ihren anorganischen Verwandten sind organische Halbleitermaterialien von größtem Interesse in der universitären, industriellen und kooperativen Forschung. So eignen sie sich beispielsweise für organische Feldeffekttransistoren (*organic field effect transistors*, OFET), organische Photovoltaiken (*organic photo voltaics*, OPV) oder organische lichtemittierende Dioden (*organic light emitting diodes*, OLED). Je nach gewünschter Anwendung können durch geschicktes Design die Eigenschaften des Materials z. B. in Richtung Loch- oder Elektronentransport variiert werden. Ein weiterer Vorteil organischer Halbleiter ist ihre Prozessierbarkeit aus Lösung. Dies macht sie auch auf thermisch empfindlichen Substraten anwendbar, wohingegen anorganische Materialien in der Regel aufgedampft werden müssen. Neben den hierfür geeigneten, sogenannten kleinen Molekülen, wie den von Anthony *et al.* synthetisierten Pentacenderivaten⁷⁹ oder den von Bunz *et al.* untersuchten N-Heteroocenen,⁸⁰ spielen konjugierte Polymere eine herausragende Rolle.³ Zu den am besten erforschten Derivaten zählen hier neben Polythiophenen,⁸¹ Polyarylenethynylenen⁸² auch Poly(*para*-phenylen) vinylene (PPV).⁶⁹

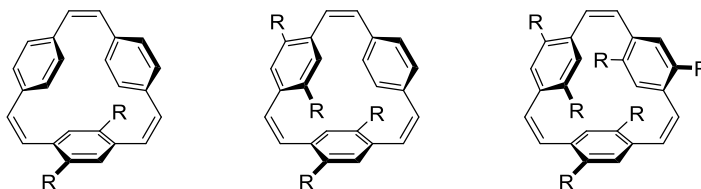


Abbildung 4.1 Allgemeine Struktur der in dieser Arbeit synthetisierten Zielmoleküle mit unterschiedlichem Substitutionsgrad.

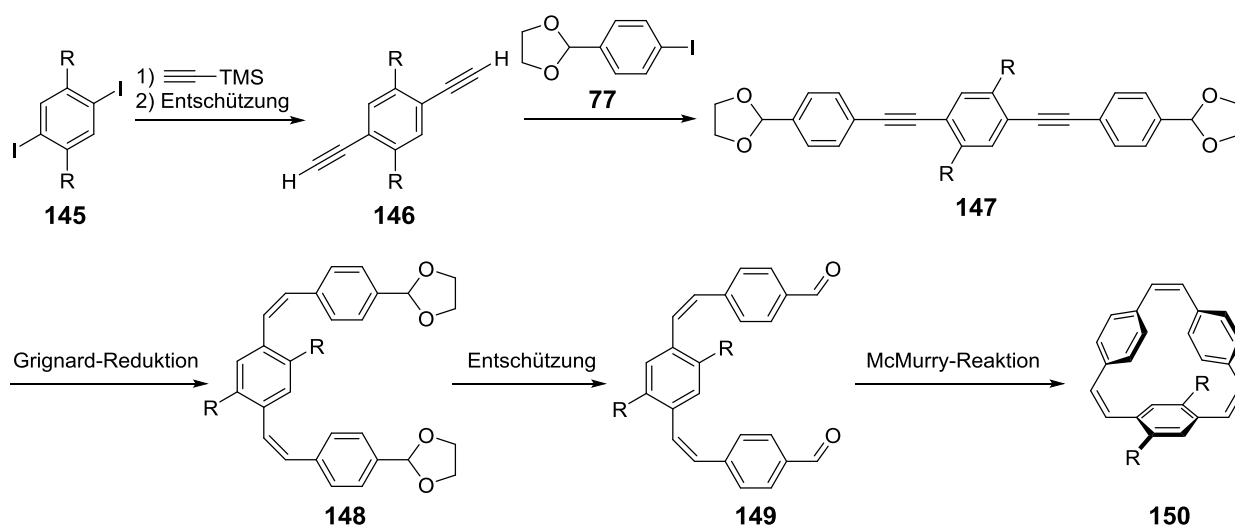
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-trienen unterschiedlichen Substitutionsgrades, welche neue Derivate des seit 1959 literaturbekannten Rückgrats darstellen (Abbildung 4.1).⁸³ Hierfür wurde eine neue modulare Synthesestrategie entwickelt und acht Derivate synthetisiert. Diese neuen Substrate wurden in der ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) eingesetzt und je nach Substitutionsgrad im Monomer das entsprechend substituierte PPV-Derivat erhalten. Die Substituenten wurden unter zwei Gesichtspunkten gewählt. Zum einen ist die Vermittlung von Löslichkeit für konjugierte Polymere durch Seitengruppen zur Flüssigkeitsprozessierung immanent, zum anderen besitzen verschiedene Reste einen immensen Einfluss auf die Eigenschaften im Festkörper und die angestrebte Anwendbarkeit in der organischen Elektronik.⁴

Gegenüber der für kommerziell erhältliche PPVs meist genutzten Gilch-Polymerisation bietet ROMP als lebende Polymerisation den Vorteil, dass die Kettenlänge durch Wahl des Verhältnisses zwischen Katalysator und Monomer steuerbar ist und definierte Polymere mit niedriger Polydispersität resultieren. Ein weiterer Vorzug bei der ROMP von bereits konjugierten Materialien ist, dass anders als bei den Verfahren *via* Vorläuferpolymeren, kein zusätzlicher Schritt der Postfunktionalisierung von Nöten ist. Es werden somit hochreine Polymere ohne Defektstellen erzeugt, welche nach Abtrennung des Katalysators keine weiteren Nebenprodukte enthalten.

Die in dieser Arbeit hergestellten PPVs wurden in Lösung auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften analysiert und durch Rotationsbeschichtung dünne Filme auf Glassubstraten erzeugt. So erhaltene Festkörperproben der PPV-Derivate wurden ebenfalls auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Lage der Grenzorbitale im Festkörper wurde durch cyclovoltammetrische Messungen ermittelt.

4.1 Synthese substituierter [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene

Da der ursprünglich angestrebte Plan die Syntheseroute von Wennerström *via* Wittig- und McMurry-Reaktion⁵⁶ zu nutzen aufgrund von *cis/trans*-Gemischen misslang, wurde eine neue Syntheseroute entwickelt, welche zunächst den Aufbau eines Phenylen-Ethynylen-Rückgrats durch Sonogashira-Reaktion beinhaltet. Dieses wurde mittels eines Grignard-Reagenzes reduziert⁵⁷ und durch eine niedervalente Titanspezies (McMurry-Reaktion) der Ring zum entsprechenden Paracyclophantrien geschlossen (Schema 4.1).



Schema 4.1 Syntheseroute für 4,7-substituierte Paracyclophantrien **150**.

Die neuentwickelte Syntheseroute wurde auf Substrate unterschiedlicher Seitengruppen angewendet und fünf 4,7-substituierte Derivate mit linearen Alkyl-Resten (**57**), linearen Alkoxy-Resten (**58, 60**) und verzweigten Alkoxy-Resten (**59, 61**) in guten Ausbeuten erhalten (48–77 %, Abbildung 4.2). Sämtliche Derivate wurden in racemischer Form isoliert und liegen im reinen Zustand als farblose viskose Flüssigkeiten vor. **60** bildet hierbei eine Ausnahme. Es wurde als wachsartiger, gelber Feststoff erhalten, welcher jedoch nicht kristallisiert werden konnte.

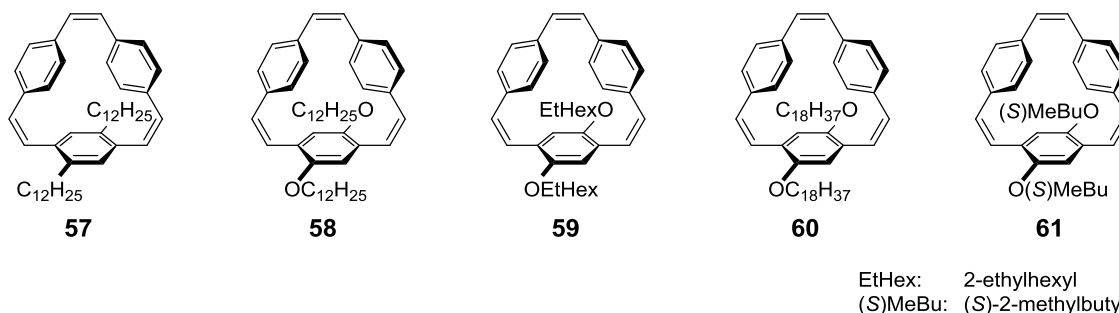
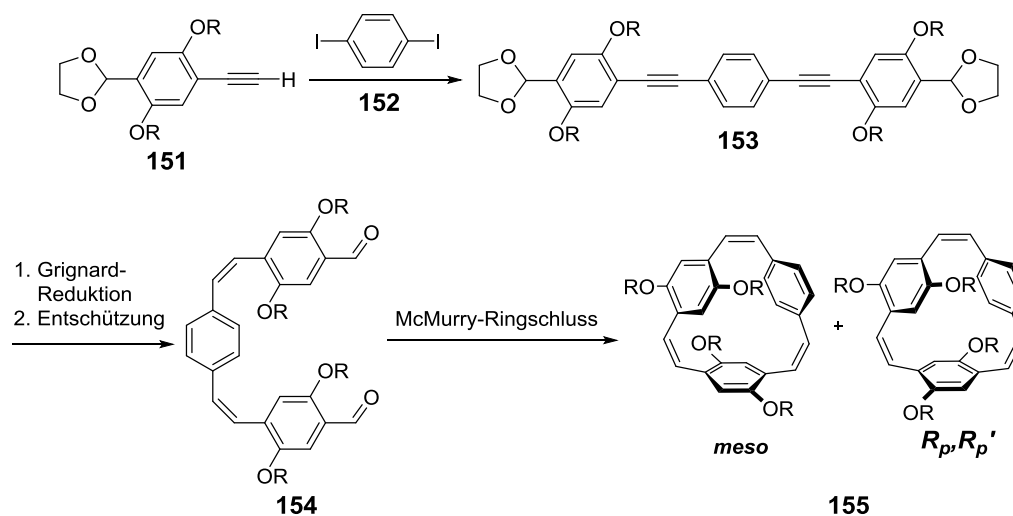


Abbildung 4.2 Über die neue Syntheseroute dargestellte und charakterisierte zweifach substituierte Paracyclophantriene. Abgebildet ist nur das R_p -Enantiomer.

Das Prinzip der Synthese von Paracyclophantrienen wurde beibehalten und auf 4,7,12,15-Alkoxy substituierte Derivate ausgeweitet. Hierfür wurden endständig substituierte Bausteine **151** hergestellt und mit 1,4-Diiodbenzol **152** in einer Sonogashira-Reaktion zum Phenylen-Ethynylen-Rückgrat **153** gekuppelt. Diese wurde wiederum reduziert, das Acetal entschützt und in einer McMurry-Reaktion der Ring zu **155** geschlossen (Schema 4.2).



Schema 4.2 Synthese der 4,7,12,15-substituierten Paracyclophantriene ausgehend von endständig substituierten Bausteinen **151**. **155** ist in der *meso*- und der R_p, R_p' -Konfiguration abgebildet.

Es wurde jeweils ein Tetradodecyloxy (**99**) und ein Tetra-(2)-ethylhexyloxy substituiertes Paracyclophantrien (**100**) in guter Ausbeute hergestellt (56 bzw. 61 %). Derivat **99** wurde als wachsartiger, orangefarbiger Feststoff, **100** als leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit isoliert. Vierfach substituierte Paracyclophantriene werden aufgrund zweier unterschiedlicher Konfigurationen während des Ringschlusses in einer racemischen und einer meso Konfiguration gebildet. Die Diastereomere waren nicht trennbar.

Die Kombination der Bausteine **145** und **151** führte zu sechsfach substituierten Paracyclophantrien. Hier konnte ein hexa-dodecyloxy- (**122**, Ausbeute: 19 %) und ein Hexa-(2)-ethylhexyloxy substituiertes Paracyclophantrien (**123**, Ausbeute: 48 %) hergestellt werden. **123** entsteht in zwei zueinander diastereomeren, racemischen Konfigurationen (Abbildung 4.3); **122** konnte nur im $^1\text{H-NMR}$ und in der UPLC-MS nachgewiesen werden.

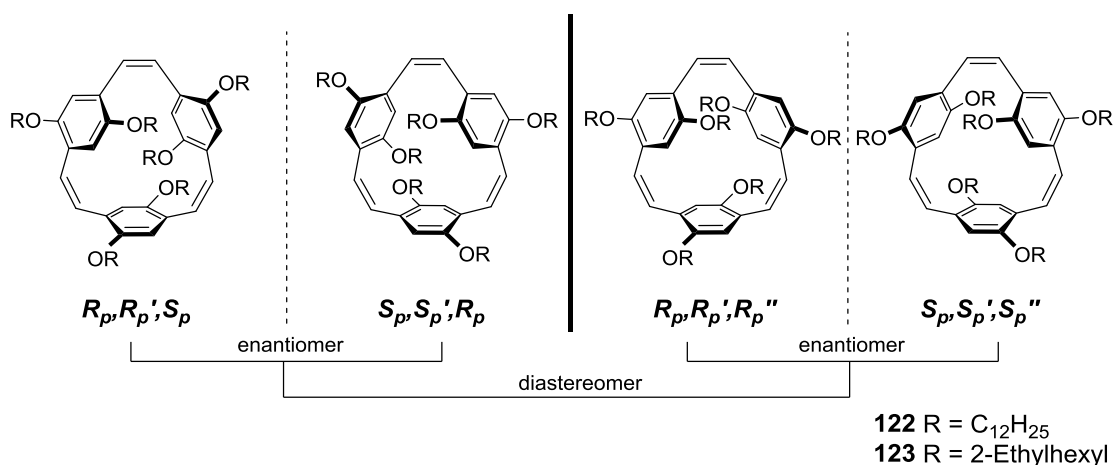


Abbildung 4.3 Bei der Synthese von 4,7,12,15,20,23-substituierten Paracyclophantrien entstehende Stereoisomere.

4.2 PPV-Derivate unterschiedlicher Topologie durch ROMP

Sämtliche dargestellten Paracyclophantriene wurden mit kommerziell erhältlichen Ruthenium-Katalysatoren in siedendem Toluol polymerisiert (Ausnahme **57**: siedendes THF). Für die zweifach substituierten Derivate (**P1–P5**) erwies sich der Hoveyda-Grubbs-Katalysator zweiter Generation (**[Ru4]**) als effektivste Spezies, wohingegen für die vierfach substituierten Paracyclophantriene (**P6, P7**) beim Einsatz des Grubbs-Katalysator dritter Generation (**[Ru3]**) nochmals eine Steigerung des Molekulargewichts beobachtet werden konnte. Die sechsfach substituierte Spezies **123** wurde mit **[Ru4]** getestet (**P8**), bisher konnten jedoch lediglich niedrige Molekulargewichte erzielt werden (Abbildung 4.4).

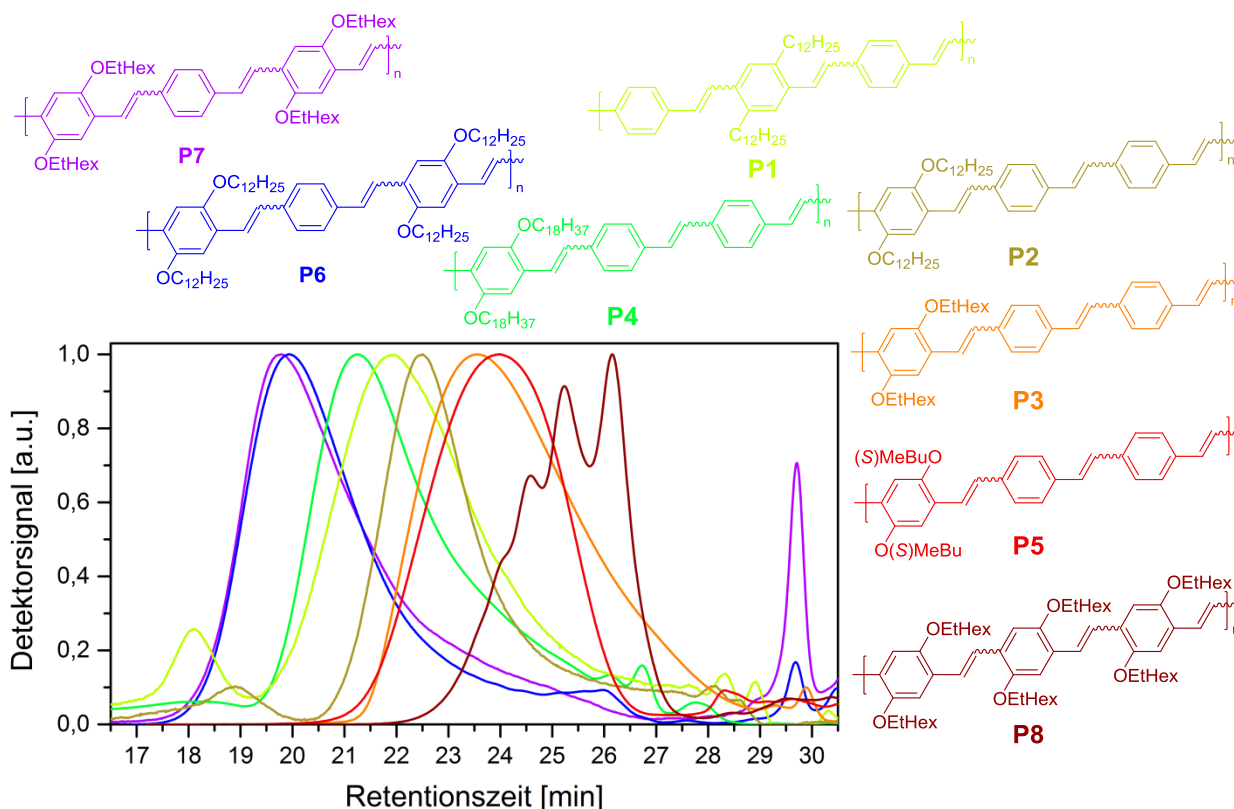


Abbildung 4.4 Auf das Maximum normierte GPC-Eluogramme der Polymere **P1–P8**.

Die erzielten Molekulargewichte korrelieren – mit Ausnahme von **P8** – mit der Fähigkeit der Seitengruppen zur Solubilisierung des aus ROMP resultierenden Polymers. PPV-Derivate **P6** und **P7** aus den vierfach substituierten Paracyclophantrien weisen ähnlich hohe Molekulargewichte auf (**P6**: $M_w = 131$ kDa, **P7**: $M_w = 123$ kDa) und die Polymerisation ist hier nicht durch die Löslichkeit begrenzt. Die Polydispersitäten liegen bei 1.8 (**P6**), respektive 1.9 (**P7**). Da in den Polymeren **P1–P5** nur ein Phenylring pro Wiederholungseinheit Seitengruppen besitzt, erreicht die Polymerisation der zweifach substituierten Zyklen einen gewissen Punkt, an dem das Polymer aus der Lösung ausfällt (Löslichkeitslimit). Demzufolge hat **P4** das höchste ($M_w = 40.4$ kDa), **P5** das niedrigste Molekulargewicht ($M_w = 11.5$ kDa).

Die erzielten Polydispersitäten sind höher als die für eine lebende Polymerisation erwarteten. Ursache hierfür ist die uneinheitliche Initiierung der ROMP. Durch die, verglichen mit den meist verwendeten Norbornen-Derivaten, geringere Ringspannung besteht eine thermodynamische Barriere der Ringöffnung. Durch die Alkoxy-Reste im Monomer besteht eine zusätzliche kinetische Hemmung, da diese als Anker-Gruppen am Katalysator koordinieren können.⁶⁵ Experimente im NMR-Maßstab mit einem Äquivalent Katalysator pro Monomer **58** respektive **99** zeigten, dass auch bei stöchiometrischem Einsatz ein

Oligomerengemisch entsteht, was nur durch einen uneinheitlichen Polymerisationsstart erklärt werden kann.

Bei der ROMP von sechsfach substituiertem **123** konnten bisher nur niedrige Umsätze (Ausbeute 29 %) und Molekulargewichte ($M_w = 5.2$ kDa) erreicht werden. Ein möglicher Grund hierfür ist die sterische Überfrachtung des Systems durch die große Anzahl an Alkoxy-Resten. Es bleibt abzuwarten, ob ein Wechsel zu höheren Reaktionstemperaturen zu höheren Umsätzen und somit auch höhere Molekulargewichten führen kann.

4.3 Optische Eigenschaften der ROMP-Polymere

Die durch ROMP synthetisierten Polymere **P1–P8** wurden in verdünnten Lösungen in CHCl_3 auf ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften untersucht. Beim Übergang vom Dodecyl substituierten **P1** zu den zweifach substituierten Alkoxy-PPVs **P2–P5** ist im Absorptions- und im Emissionsspektrum eine Rotverschiebung aufgrund des Bandlücken verkleinernden Effekts der Sauerstoffsubstitution zu erkennen (Abbildung 4.5).

Die Absorptionsmaxima von **P2–P5** korrelieren mit dem Molekulargewicht M_w . Das kleinste Polymer **P5** besitzt die geringste Konjugationslänge, **P4** die größte und ist daher am weitesten rotverschoben.⁵¹ Sowohl die vierfach substituierten Derivate **P6** und **P7**, als auch das sechsfach substituierte **P8** besitzen aufgrund der am Rückgrat zusätzlich angebrachten Alkoxy-Seitengruppen eine größere Rotverschiebung. Diese fällt für **P8** gegenüber **P6** und **P7** nur relativ gering aus, da aufgrund des niedrigen Molekulargewichts nur eine kurze Konjugationslänge erreicht wird.

Die Emissionsmaxima zeigen keine Korrelation mit dem Molekulargewicht, da der emittierende Zustand anders als der Grundzustand nicht vom Molekulargewicht abhängt.⁵¹ Folglich unterscheiden sich die Emissionsmaxima von **P2–P5** in CHCl_3 wenig, wohingegen **P1** hypsochrom (Art der Seitengruppen) und **P6–P8** bathochrom (Anzahl der Seitengruppen) verschoben sind.

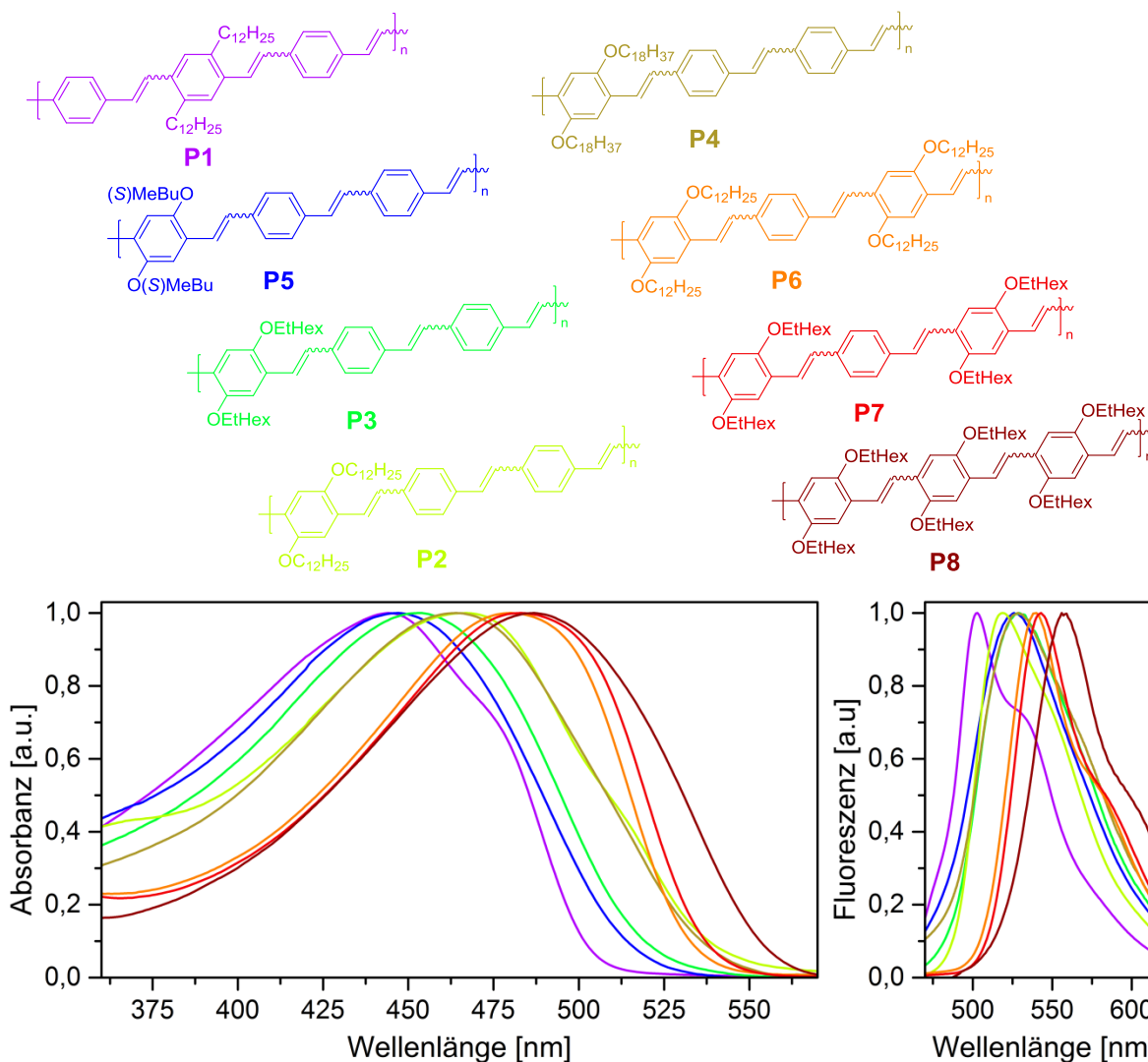


Abbildung 4.5 Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) verdünnter Lösungen von **P1–P8** in $CHCl_3$.

Bei der Untersuchung der Absorption und Emission dünner Filme der Polymere **P1–P7** zeigte sich, dass ihre Absorption im Gegensatz zur Lösung hypsochrom verschoben sind (Abbildung 4.6). Im Hinblick darauf, dass die Filme keine kristallinen Domänen in der Polarisationsmikroskopie zeigten, bedeutet dies eine geringere Konjugation im Festkörper, welche durch Konfigurationsänderungen erklärbar ist. Die Emissionsspektren hingegen zeigten eine teilweise stark ausgeprägte bathochrome Verschiebung. Dies wird als eine Folge intermolekularer Wechselwirkungen einzelner Polymerketten miteinander aufgefasst. Der angeregte Zustand kann hierbei über mehrere Polymerstränge delokalisiert werden.⁶⁶ Um einen ersten Vergleich des Einflusses der Seitengruppen auf die Festkörperfluoreszenz zu bekommen, mussten die Differenzen der Emissionsmaxima in Lösung und Festkörper betrachtet werden. Hierbei zeigte sich, dass die Verschiebung bei den zweifach

substituierten Derivaten **P2–P5** größer ist ($\Delta = 35\text{--}53\text{ nm}$), als bei den vierfach substituierten **P6** und **P7** ($\Delta = 21$ bzw. 24 nm). Es konnte ebenfalls erkannt werden, dass die Art der Seitengruppe einen beträchtlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften im Festkörper hat.

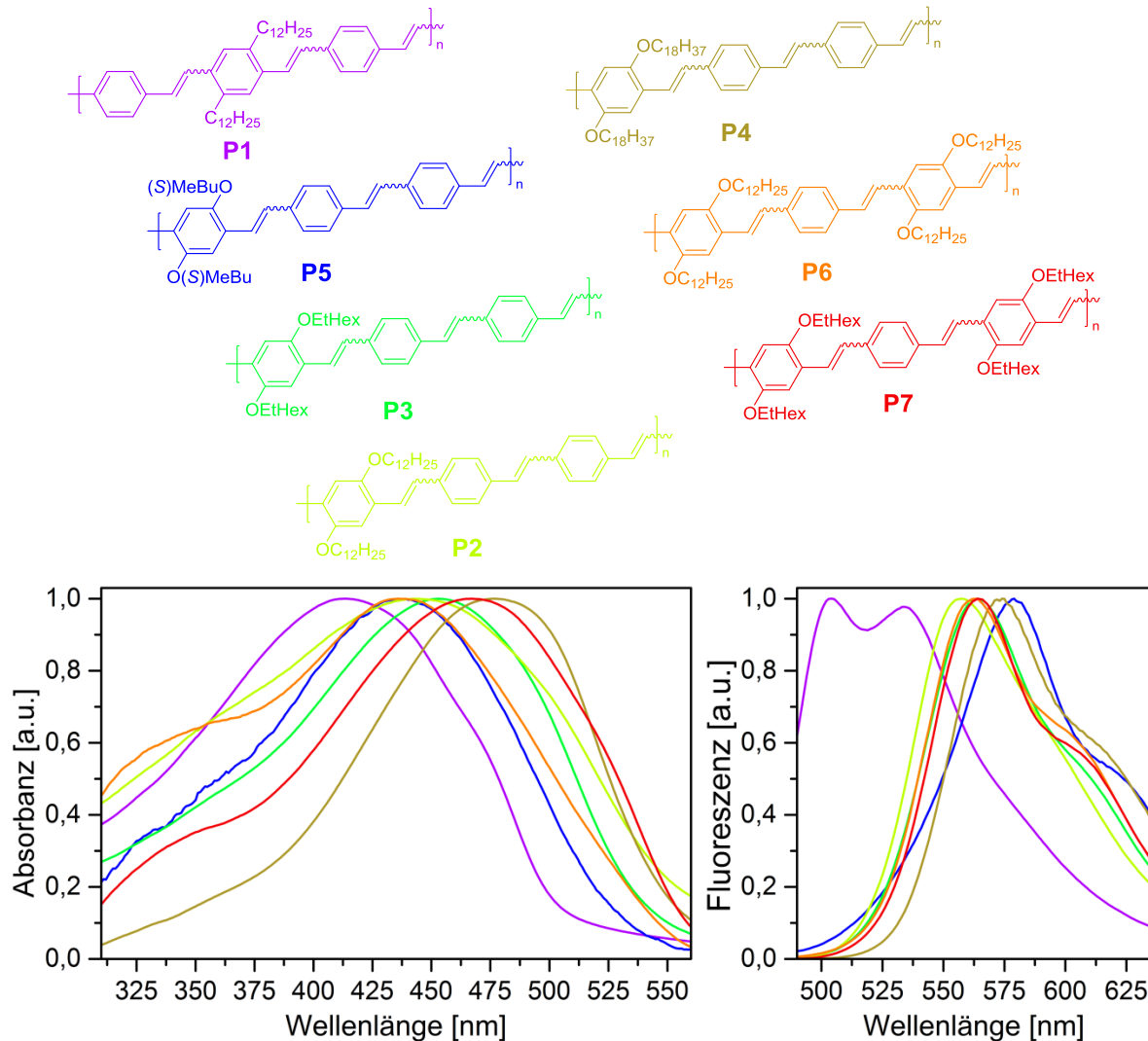
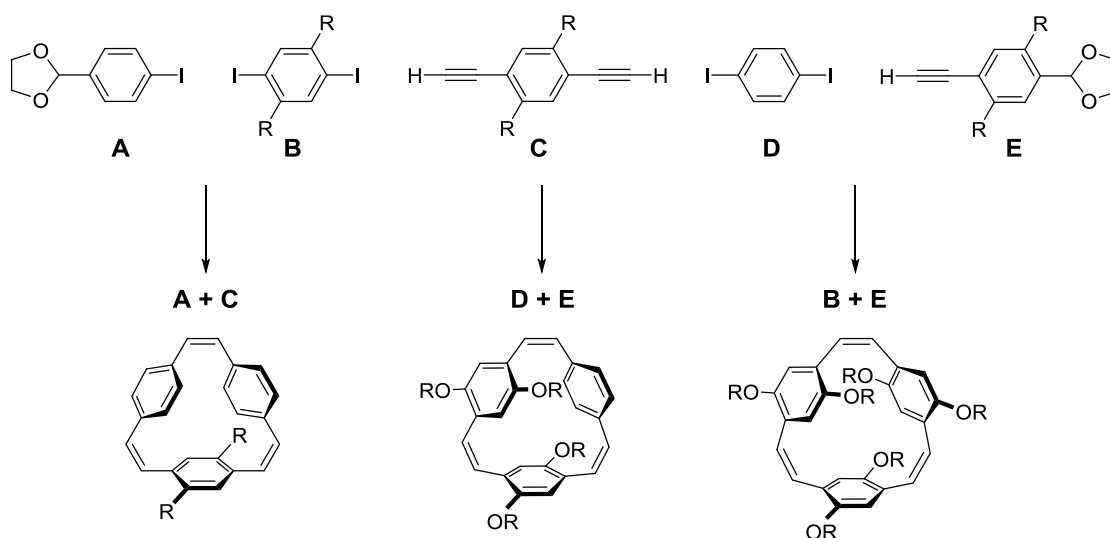


Abbildung 4.6 Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) dünner Filme von **P1–P7** auf Glassubstraten.

Des Weiteren konnte bei der Analyse der Cyclovoltammetrie von dünnen Filmen der zweifach substituierten PPV-Derivate **P2–P5** ein Zusammenhang zwischen Molekulargewicht, optischer Bandlücke und der Energie von HOMO und LUMO festgestellt werden. Bei zunehmendem M_n verringert sich die Bandlücke und die Energien der Grenzorbitale werden abgesenkt.

4.4 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Synthese von [2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-trienen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad durch eine einfache Reaktionsfolge in guten Ausbeuten möglich ist. Das entwickelte modulare Prinzip bietet durch die Kombinationen der verschiedenen Molekülbausteine eine große Vielfalt an Variationsmöglichkeiten (Schema 4.3).



Schema 4.3 Baukastenprinzip für die Synthese von Paracyclophantrien mit unterschiedlichem Substitutionsgrad.

Neben der Auswahl in dieser Arbeit hergestellter, homosubstituierter Paracyclophantriene, besteht auch die Möglichkeit die einzelnen Phenylringe unterschiedlich zu substituieren. Ein weiterer wichtiger Schritt beim Erkunden des weiten Feldes an Derivaten, kann der Einbau von größeren Substituenten (z. B. eine Terphenyleinheit **156**), der eines Heteroaromaten (**157**) oder der Aufbau eines Analogon zu „Super-Yellow“ sein (**158**, Abbildung 4.7).

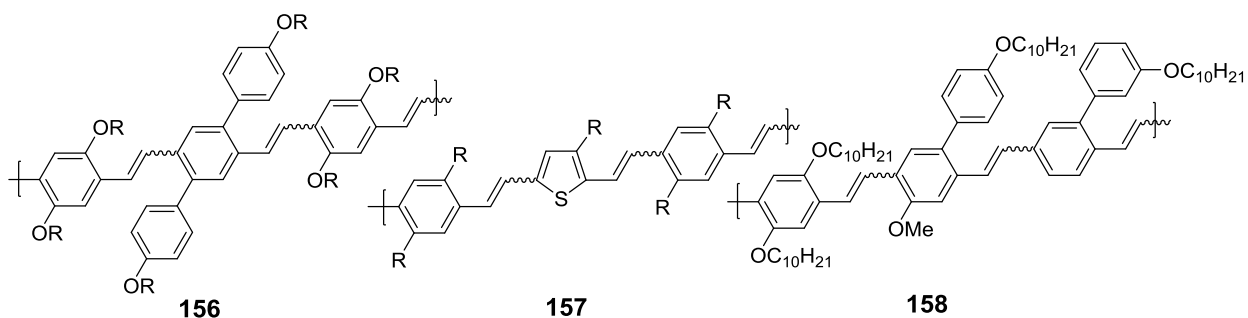


Abbildung 4.7 Zukünftig potentiell interessante Polymere, die aus der ROMP von entsprechend aufgebauten Paracyclophantrien hervorgehen.

In Bezug auf die durch ROMP erhaltenen PPV-Derivate konnte gezeigt werden, dass bei zweifach substituierten Paracyclophantrien die Polymerisation durch das Löslichkeitsmaximum bestimmt wird. Es besteht ein intrinsischer Zusammenhang zwischen dem erreichbaren Molekulargewicht und der Fähigkeit der Seitengruppe das Polymer zu solubilisieren. Ebenso besteht für die optischen Eigenschaften in Lösung und in dünnen Filmen eine Abhängigkeit von der Seitenkette. Vergleiche mit Polymeren aus Monomeren, welche gleiche Wiederholungseinheiten nach ADMET oder McMurry-Polymerisation nach sich ziehen, wurden durchgeführt. Der Vergleich zeigte, dass die durch ROMP aus zweifach substituierten Paracyclophantrien erhaltenen Polymere durch ihre variierende *cis/trans*-Mikrostruktur bemerkenswerte Eigenschaften besitzen, welche sie zu attraktiven Materialien für die organische Elektronik machen.

Durch das Ausbleiben der Kristallisation können die synthetisierten PPV-Derivate in zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der lösungsprozessierten Bauteile interessant für die Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs) oder in sogenannten „*bulk hetero-junction*“ Solarzellen (OPV) sein. Eine Untersuchung der praktischen Anwendbarkeit steht hierbei noch aus.

Für den Bereich der sechsfach substituierten Zyklen besteht nach erfolgreicher Synthese zweier Derivate noch Optimierungsbedarf. Die Polymerisation dieser sterisch anspruchsvollen Derivate bleibt ebenfalls noch Gegenstand eingehender Untersuchungen.

5 Experimenteller Teil / Experimental Part

5.1 General Remarks

All reactions that required the exclusion of moisture and oxygen were carried out in heat-gun dried glassware under an inert gas atmosphere of nitrogen using common Schlenk technique or were carried out in a GS014211 Glovebox-System from Glovebox-Systemtechnik GmbH, Malsch (Germany) with nitrogen as inert gas.

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

Dry solvents were taken from a MBraun MB SPS-800 solvent purification system, except for 2-methyltetrahydrofuran (2-Me-THF), which was dried with sodium and distilled before usage. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun (Germany) or Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze (Germany), respectively.

If quoted, solvents were degased by at least three freeze-pump-thaw cycles.

5.2 Analysis and Instrumentation

For analytic and spectroscopic characterization the following devices were used:

Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Polygram Sil G/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany).

Column Chromatography was performed using either silica gel from Macherey, Nagel & Co. KG, Düren (Germany), particle size 40–63 μm ; silica gel from Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze (Germany), particle size 40–63 μm ; or basic alumina from Acros Organics, Nidderau (Germany), particle size 50–200 μm .

Cyclic voltammetry (CV) was performed with a VersaSTAT3 Model-200 potentiostat from Princeton Applied Research. Concentrated solutions (10 mg/mL) were drop casted onto a glassy carbon working electrode and measured in a 0.1 M solution of $n\text{-Bu}_4^+ \text{PF}_6^-$ in dry and

degassed acetonitrile. Ferrocene/ferrocenium was used as internal reference redox system (4.8 eV).

Determination of Fluorescence Quantum Yield (Φ) was achieved using the comparative method using either quinine sulfate hemi hydrate in 0.1 M H₂SO₄ ($\Phi_{ref} = 0.57$), fluorescein in 0.1 M NaOH ($\Phi_{ref} = 0.93$) or cumarine 153 in ethanol ($\Phi_{ref} = 0.53$) as reference.⁶⁸

Reference and compound absorption and emission were measured at four different concentrations using the same excitation wavelength. The intensity of absorption λ_{max} and the area under the emission curve were plotted which afforded a linear fit. The gradients of the reference and the sample were compared using following equation:

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

$grad_x$ = gradient of the sample

η_x = refraction index of sample solvent

$grad_{ref}$ = gradient of the reference

η_{ref} = refraction index of reference solvent

The arithmetic mean of three measurements was taken.

Elemental Analysis (EA) was performed by the microanalytical laboratory of the chemical department of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL or an Elementar Vario MICRO cube instrument. Listed values are in mass percent.

Gel Permeation Chromatography (GPC): Number average molar mass (M_n), mass average molar mass (M_w) and polydispersity indices (M_n / M_w) of polymers were assessed by a gel permeation chromatography (GPC) setup containing a DG-2080-53, a LV-2080-03 and a PU-2080 from JASCO, Groß-Umstadt (Germany). For GPC setup three PSS SDV columns (particle size: 5 μm , pore size: 100 Å, 1 000 Å and 100 000 Å) were used with a flow rate of 1 mL min⁻¹ and chloroform stabilized by ethanol as solvent. As detectors a UV-2075 detector and a RI-2031 refractometer were used. Calibration was achieved using three standards containing each four near-monodispers polystyrene probes, purchased from PSS, Mainz (Germany). Data were processed using PSS WinGPC Unity software.

Infrared (IR) Spectroscopy: IR spectra were recorded neat on a FT/IR-4100 spectrometer from JASCO, Groß-Umstadt (Germany).

Mass spectrometry: Mass spectra (MS) and high resolution mass spectra (HR-MS) were recorded in the mass spectrometry facility of the department for organic chemistry in the University of Heidelberg. Following machines were used: JOEL JMS-700 magnetic sector for FAB (fast atom bombardment) measurements and Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR for MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization) and DART (direct analysis in real time) measurements. For ultra-pressure liquid chromatography with coupled mass spectrometry (UPLC-MS) a Waters UPLC-SQD2 with APCI (atmospheric pressure chemical ionization) ionization was used.

Melting points (Mp) were measured in open glass capillary tubes on a Mel Temp instrument from Electrothermal, Stone (United Kingdom) and are not corrected to normal conditions.

Nuclear magnetic resonance (NMR) Spectroscopy: All NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) or a Bruker Avance III 600 (600 MHz). Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) relative to the residual undeuterated solvent peak.⁸⁴ The following abbreviations were used to indicate the signal multiplicity; s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), bs (broad signal). NMR spectra were processed using TopSpin 3.2 from Bruker as software.

Plasma Surface Cleaner: For plasma cleaning of surfaces a plasma generator from Plasmatechnology, model Flecto 10 with a 300 W Oxygen or Hydrogen RF-plasma and a glass chamber was used.

Preparative GPC was performed on Bio-Rad Bio-BeadsTM S-X1 Beads with 200–400 Mesh and chloroform as eluent. Probes were filtered through a PTFE-filter with 0.45 μm pore size.

Spin Coater: For spin coating into thin films a spin coater from S.P.S. Spin 150 as a table top system for standard sample preparation was used.

TGA and **DSC** measurements were performed on a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance from Mettler-Toledo and a GC100 gas control box for nitrogen supply.

UV-Vis and Emission spectroscopy: Absorption spectra were recorded on a Jasco V-660, emission spectra on a Jasco FP-6500 at room temperature. If not quoted, all measurements were carried out in chloroform.

5.3 General Procedures

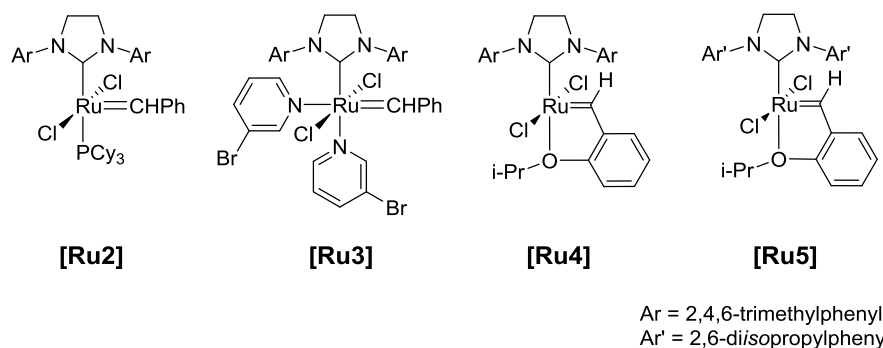


Abbildung 5.1 In this work used catalyst and their abbreviations.

GP1: Sonogashira reactions with TMS- or TIPS-acetylene

All *non-volatile* educts (usually all except for TMS- or TIPS-acetylene) were placed in a Schlenk tube and dried *in vacuo*. The flask was purged with nitrogen and the appropriate amount of solvent was added to suspend the educts. The mixture was frozen in a liquid nitrogen bath and the appropriate amount of amine was added while the mixture was still in the liquid nitrogen bath. It was allowed to warm to room temperature and TMS- or TIPS-acetylene was added. The reaction was stirred for the time listed and processed as explained below to obtain the pure products.

GP2: Sonogashira reactions with other acetylenes

All educts were placed in a Schlenk tube and dried *in vacuo*. The flask was purged with nitrogen and the appropriate amount of solvent was added to suspend the educts. The mixture was frozen in a liquid nitrogen bath and the appropriate amount of amine was added while the mixture was still in the liquid nitrogen bath. It was allowed to warm to room temperature and the reaction was stirred for the time and conditions listed below. To obtain the pure products, workup was done as listed below.

GP3: Grignard-reduction of arylen-ethynyl compounds

Grignard-reduction **GP3** was performed on the basis of literature.⁵⁷ The appropriate amount of toluene was provided in a Schlenk flask and the arylen-ethynyl compound was added. Titanium isopropoxide was added and the reaction was cooled to -78 °C paying attention to a good stirring avoiding freezing of the reaction mixture. Isopropyl magnesium chloride was added dropwise and the reaction was allowed to warm slowly to -30 °C. The reaction was stirred for the time listed below. After complete conversion of educts the reaction was quenched with a small amount of water and allowed to warm to room temperature overnight. To obtain pure products, workup was done as listed below.

GP4: McMurry reaction of dialdehyde compounds

10 mL dry 2-Me-THF were placed in a Schlenk flask under nitrogen atmosphere and subjected to a Glovebox. The appropriate amount titanium tetrachloride was dissolved in it and the solution was removed from the Glovebox. In a two necked flask equipped with reflux condenser under nitrogen atmosphere the rest of the required amount 2-Me-THF was cooled to 0 °C and the TiCl₄-solution was added dropwise. Zinc powder was added carefully, the cooling bath was removed and the listed amount dry pyridine was added. To obtain the low-valent titanium species, the mixture was refluxed for 2 h. The dialdehyde compounds dissolved in 2-Me-THF were added *via* syringe pump by the conditions listed below while refluxing. After complete addition of the dialdehyde compounds, the reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and workup was performed as listed.

GP5: McMurry reaction of dioxolane compounds

McMurry reaction **GP5** was performed on the basis of modified literature.⁶¹ 10 mL dry 2-Me-THF were placed in a Schlenk flask under nitrogen atmosphere and subjected to a Glovebox. The appropriate amount titanium tetrachloride was dissolved in it and the solution was removed from the Glovebox. In a two necked flask equipped with reflux condenser under nitrogen atmosphere the rest of the required amount 2-Me-THF was cooled to 0 °C and the TiCl₄-solution was added dropwise. Zinc powder was added carefully, the cooling bath was removed and it was refluxed for 3 h to obtain the low-valent titanium species. 0.1 mL dry trifluoroacetic acid was added and the dioxolane compounds dissolved in 2-Me-THF were added *via* syringe pump by the conditions listed below while refluxing. After complete addition of the dioxolane compounds, the reaction was refluxed for an additional 6 h, allowed to cool to room temperature and workup was performed as listed.

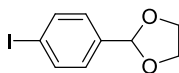
Preparation of thin films: For solid state measurements of polymers **P1–P5**, thin films were spin coated onto glass substrates. Cleaning of the glass substrates was performed by sonification in *iso*-propanol and acetone, followed by 10 min in oxygen plasma. The substrates were left for at least 5 h in acetone, insuring the deactivation of radicals on the surface originated from plasma cleaning. The substrates were sonificated a second time in *iso*-propanol and dried direct before us with an air gun.

Solutions for spin coating were prepared by stirring 10 mg polymer in 1 mL chlorobenzene for 24 h. The polymer solutions were filtrated through a 0.45 μm PTFE-filter prior to use. Glass substrates were placed onto the spin coater, coated with the filtrated polymer solution and spun for 60 s at 1000 rpm. The thin films were annealed on a hotplate for 15 min at 150 °C.

5.4 Synthesis of Monomers

5.4.1 Twofold substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes

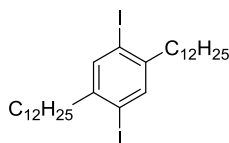
2-(4-Iodophenyl)-1,3-dioxolane



77

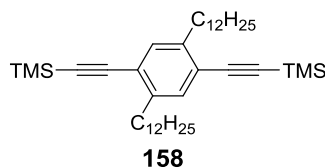
2-(4-Iodophenyl)-1,3-dioxolane was prepared according to literature. NMR spectra were in accordance with the literature.^{85,86}

1,4-Didodecyl-2,5-diiodobenzene



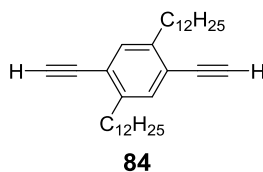
80

1,4-Didodecyl-2,5-diiodobenzene was prepared according to literature. NMR spectra were in accordance with the literature.^{58,87}

[(2,5-Didodecylbenzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(trimethylsilane)

According to **GP1** 10.0 g 1,4-didodecyl-2,5-diiodobenzene (15.0 mmol), 394 mg PPh₃ (1.50 mmol), 572 mg CuI (3.00 mmol) and 105 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (150 μmol) were placed in a schlenk flask, dried *in vacuo*, put under a nitrogen atmosphere and dissolved in 60 mL dry and degased toluene. The solution was frozen in a liquid nitrogen bath and 30 mL degased piperidine were added. The mixture was allowed to warm to room temperature, 7.37 g TMS-acetylene (75.0 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C overnight. The reaction was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution and diluted with Et₂O. Phases were separated, the organic layer was washed with water and brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether) to yield 8.94 g of **158** (98 %, 15.0 mmol) as a colorless solid. NMR-spectra were in accordance with the literature.⁸⁸

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.25 (s, 18H, TMS), 0.88 (m, 6H, CH₃), 1.26–1.31 (m, 36H, CH₂), 1.53–1.62 (m, 4H, CH₂), 2.68 (t, *J*_{H,H} = 7.9 Hz, 4H, CH₂), 7.24 (s, 2H, H^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 75 MHz):** 0.1 (TMS), 14.3 (CH₃), 22.8, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 30.8, 31.0, 31.5, 32.1, 34.3, 34.6, 35.5 (CH₂), 99.2, 104.1 (C≡C), 122.7, 132.6, 142.8 (C^{ar}).

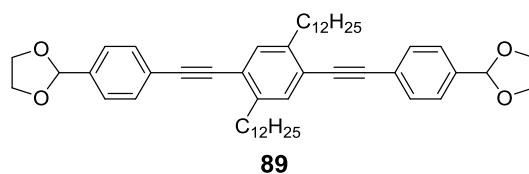
1,4-Didodecyl-2,5-diethynylbenzene

2.50 g [(2,5-Didodecylbenzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(trimethylsilane) (4.12 mmol) were placed in a schlenk flask under a nitrogen atmosphere and dissolved in 30 mL of a mixture of CH₂Cl₂ and MeOH (2:1). Afterwards, nitrogen was bubbled through the solution for 20 min. 5.69 g freshly powdered K₂CO₃ (41.2 mmol) were added and the mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. The solvent was removed and the crude product was purified by

column chromatography (silica gel, petrol ether) to yield 1.88 g of **84** (99 %, 4.07 mmol) as a purple solid. NMR-spectra were in accordance with the literature.⁸⁹

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 1.22–1.37 (m, 36H, CH₂), 1.57–1.64 (m, 4H, CH₂), 2.71 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, CH₂), 3.28 (s, 2H, C≡CH), 7.29 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 150 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 29.5, 29.7, 29.59, 29.7, 29.80, 29.82, 29.84, 30.6, 32.1, 33.9 (CH₂), 81.7, 82.4 (C≡C), 122.0, 133.1, 142.9 (C^{ar}).

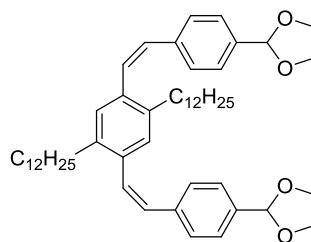
2,2'-(((2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



According to **GP2** 1.70 g 1,4-Didodecyl-2,5-diethynylbenzene (3.67 mmol), 2.13 g 2-(4-iodophenyl)-1,3-dioxolane (7.72 mmol), 96.4 mg PPh₃ (367 μmol), 140 mg CuI (36,7 μmol) and 25.8 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (36.7 μmol) were placed in a Schlenk flask, dried *in vacuo*, put under a nitrogen atmosphere and dissolved in 18 mL dry and degassed toluene. The mixture was frozen in a liquid nitrogen bath and 9 mL dry and degassed piperidine were added. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 2 d at 60 °C. The mixture was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution and extracted with Et₂O. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1) to yield 2.23 g of **89** (80 %, 2.93 mmol) as a light beige colored solid.

¹H-NMR, C₆D₆ (δ, 600 MHz): 0.92 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.27–1.37 (m, 32H, CH₂), 1.39–1.46 (m, 4H, CH₂), 1.74–1.79 (m, 4H, CH₂), 2.91 (t, 4H, $J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, CH₂), 3.42–3.48 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 3.53–3.59 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 5.71 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.48 (d, 4H, $J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, CH^{ar}), 7.56 (s, 2H, CH^{ar}), 7.61 (d, 4H, $J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, C₆D₆ (δ, 150 MHz):** 14.0 (CH₃), 22.8, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 30.8, 32.0, 34.2 (CH₂), 64.8 (OCH₂CH₂O), 89.3, 94.3 (C≡C), 103.1 (C^{acetale}), 123.0, 123.2, 126.8, 128.0, 131.4, 132.7, 139.0, 132.6 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3043, 2918, 2850, 2359, 1722, 1609, 1509, 1469, 1378, 1339, 1205, 1078. **EA:** C: 82.24 %, H: 9.20 % (calc.: C: 82.27 %, H: 9.29 %). **HR-MS:** (FAB+) 758.5256 (M⁺, calc.: 758.5274). **Mp (°C):** 53.

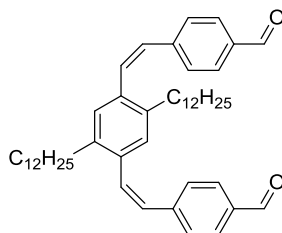
2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



78

According to **GP3** 2.00 g 2,2'-[(2,5-Didodecylbenzene-1,4-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)benzene-4,1-diyl]bis(1,3-dioxolane) (2.63 mmol) were placed in a Schlenk flask under a nitrogen atmosphere and dissolved in 150 mL dry toluene. 5.47 g $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (19.2 mmol) were added and the solution was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. 3.52 g $^i\text{PrMgCl}$ (34.3 mmol, 2 M in toluene) were added dropwise and it was allowed to warm to $-30\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring for 4 h at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ the reaction was quenched with 5 mL H_2O and allowed to warm to room temperature overnight. It was diluted with Et_2O and the organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 20:1) to yield 1.02 g of **78** (51 %, 2.66 mmol) as a yellow solid.

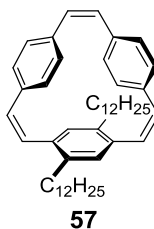
$^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 (δ , 600 MHz): 0.91–0.93 (m, 6H, CH_3), 1.23–1.29 (m, 36H, CH_2), 1.46–1.54 (m, 4H, CH_2), 2.48 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$, 4H, CH_2), 3.44–3.49 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.57–3.63 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.72 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{acetale}}$), 6.52 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.1\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.74 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.1\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 7.26 (s, 2H, CH^{ar}), 7.30 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$, 4H, CH^{ar}), 7.44 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.9\text{ Hz}$, 4H, CH^{ar}), **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, C_6D_6 (δ , 150 MHz):** 14.4 (CH_3), 23.2, 29.8, 29.9, 30.1, 30.2, 30.2, 30.2, 31.2, 32.4, 33.5 (CH_2), 65.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 103.9 ($\text{C}^{\text{acetale}}$), 126.9, 129.4, 130.4 (C^{ar}), 130.6, 131.0 (C^{vinyl}), 136.3, 138.1, 138.3, 138.9 (C^{ar}). **IR (neat, v , cm^{-1}):** 3045, 2918, 2849, 2359, 1719, 1610, 1509, 1457, 1420, 1378, 1467, 1420, 1378, 1339, 1302, 1204, 1079, 1019. **EA:** C: 82.08 %, H: 9.82 % (calc.: C: 81.84 %, H: 9.77 %). **HR-MS:** (FAB+) 762.5621 (M^+ , calc.:762.5587). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 56.

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde

79

The reaction was carried out under the exclusion of light. 500 mg 2,2'-(((1Z,1'Z) (2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (655 μmol) were dissolved in 10 mL THF. 0.5 mL 6 N HCl were added and nitrogen was bubbled through the solution for 30 min. Afterwards, it was stirred overnight without bubbling nitrogen through the reaction. The mixture was diluted with CH_2Cl_2 , phases were separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were dried over MgSO_4 , solvents were evaporated under the exclusion of light and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 20:1) to yield 277 mg of **79** (63 %, 411 μmol) as a bright yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 (δ , 600 MHz): 0.91–0.93 (m, 6H, CH_3), 1.20–1.43 (m, 36H, CH_2), 1.42–1.44 (m, 4H, CH_2), 2.44 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 4H, CH_2), 6.40 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.75 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.10 (s, 2H, CH^{ar}), 7.48 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 4H, CH^{ar}), 9.66 (s, 2H, CHO), **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, C_6D_6 (δ , 150 MHz):** 14.4 (CH_3), 23.2, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 30.2, 31.1, 32.4, 33.4 (CH_2), 129.6, 129.9, 130.1 (C^{ar}), 131.0, 132.5 (C^{vinyl}), 135.8, 136.0, 139.0, 143.2 (C^{ar}), 190.5 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3021, 2917, 2851, 2367, 1697, 1598, 1564, 1467, 1306, 1210, 1165. **EA:** C: 85.17 %, H: 9.85 % (calc.: C: 85.40 %, H: 9.85 %). **HR-MS:** (FAB+) 674.5088 (M^+ , calc.: 674.5063). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 54–59.

4,7-Didodecyl[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene

57

Synthesis according to **GP4**:

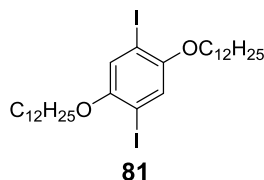
In a three-neck flask equipped with reflux condenser 120 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 $^\circ\text{C}$ and a solution of 1.12 g TiCl_4 (5.93 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was

added. 775 mg zinc powder (11.9 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. It was refluxed for 2 h and afterwards 400 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (593 μmol) dissolved in 60 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 6 h (~8 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO_3 -solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether) to yield 183 mg of **57** (48 %, 285 μmol) as a colorless, viscous liquid.

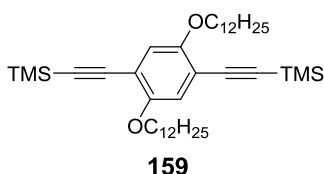
Synthesis according to **GP5**:

In a three necked flask equipped with reflux condenser 100 mL dry 2-Me-THF were added and it was cooled to 0 °C. A solution of 1.24 g TiCl_4 (6.55 mmol) in 10 mL dry 2-Me-THF was added. 857 mg Zn-powder (13.1 mmol) were added carefully, the resulting mixture refluxed for 2 h and 0.1 mL dry TFA were added. 500 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (655 μmol) dissolved in 50 mL dry 2-Me-THF were added *via* a syringe pump over a period of 20 h (2.5 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 6 h and it was allowed to cool to room temperature. It was quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 -solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 , evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether) to yield 139 mg of **57** (33 %, 216 μmol) as a colorless, viscous liquid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.88–0.92 (m, 6H, CH_3), 1.29–1.44 (m, 40H, CH_2), 2.31–2.38 (m, 4H, CH_2), 6.56 (br, 4H, CH^{vinyl}), 6.76 (s, 4H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.79 (s, 2H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.83 (s, 2H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.86 (s, 2H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.88 (s, 1H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.89 (s, 1H, CH^{ar} + CH^{vinyl}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 75 MHz):** 14.2 (CH_3), 22.7, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 30.6, 32.0, 33.0 (CH_2), 128.3, 131.7, 132.1, 132.6, 132.6 (C^{vinyl} + C^{ar}), 134.8, 135.8, 136.1, 136.6 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3003, 2921, 2852, 2359, 1738, 1606, 1501, 1463, 1376, 1376, 1217, 1105, 1019. **EA:** C: 89.86 %, H: 10.50 % (calc.: C: 89.65 %, H: 10.35 %). **HR-MS:** (FAB+) 642.5186 (M^+ , calc.: 642.5165).

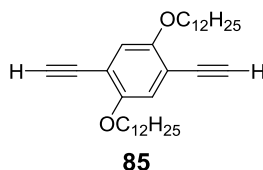
1,4-Di(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene

1,4-Di(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene was synthesized according to literature. NMR spectra were in accordance with the literature.⁵⁸⁻⁶⁰

((2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane)

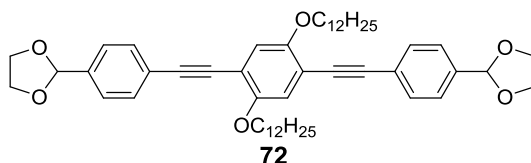
According to **GP01** 4.50 g 2,5-di(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (6.44 mmol), 45.2 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (64.4 μmol), 169 mg PPh₃ (644 μmol) and 245 mg CuI (1.29 mmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 40 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 20 mL dry and degassed piperidine were added and it was allowed to warm to room temperature. 2.53 g TMS-acetylene (25.8 mmol) were added and it was stirred overnight at 40 °C. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, extracted with Et₂O and washed with water and brine. It was dried over MgSO₄, evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1) to yield 4.03 g of **159** (98 %, 6.31 mmol) as a light yellow solid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁰

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.20 (s, 18H, TMS), 0.81–0.85 (m, 4H, CH₃), 1.15–1.34 (m, 32H CH₂), 1.37–1.50 (m, 4H, CH₂), 1.68–1.78 (m, 4H, CH₂), 3.89 (t, 4H, J_{H,H} = 6.3 Hz, OCH₂), 6.83 (s, 2H, H^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 75 MHz):** 0.1 (TMS), 14.3 (CH₃), 22.8, 26.1, 29.5, 29.6, 29.87, 29.88, 32.1 (CH₂), 69.6 (OCH₃), 100.2, 101.2 (C≡C), 114.1, 117.4, 154.2 (C^{ar}).

1,4-Di(dodecyloxy)-2,5-diethynylbenzene

4.00 g ((2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane) (6.26 mmol) were dissolved in 30 mL of a mixture of CH₂Cl₂ and MeOH (2:1). Nitrogen was bubbled through the solution for 20 min and afterwards 8.65 g freshly powdered K₂CO₃ (62.6 mmol) were added. The reaction was stirred vigorously overnight without bubbling nitrogen through the reaction and quenched by the addition of water. It was extracted with CH₂Cl₂, dried over MgSO₄ and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 10:1) to yield 3.02 g of **85** (98 %, 6.10 mmol) as a yellow solid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁰

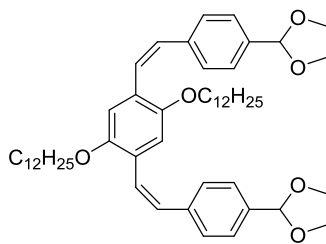
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.81 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 6H, CH₃), 1.13–1.45 (m, 36H, CH₂), 1.68–1.77 (m, 4H, CH₂), 3.25 (s, 2H, C≡CH), 3.90 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, OCH₂), 6.88 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 75 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.1, 29.3, 29.5, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 69.8 (OCH₂), 79.9, 82.5 (C≡C), 113.4, 117.9, 154.1 (C^{ar}).

2,2'-(((2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

According to **GP2** 2.60 g 1,4-di(dodecyloxy)-2,5-diethynylbenzene (5.25 mmol), 3.05 g 2-(4-iodophenyl)-1,3-dioxolane (11.0 mmol), 36.9 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (52.6 μmol), 138 mg PPh₃ (526 μmol) and 100 mg CuI (526 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 30 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 15 mL dry and degassed piperidine were added and it was allowed to warm to room temperature. The reaction was stirred for 3 d at 70 °C. It was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, extracted with Et₂O washed with water and brine, dried over MgSO₄, evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1) to yield 3.51 g of **72** (84 %, 4.43 mmol) as a light yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.89 – 0.98 (m, 6H, CH₃), 1.23 – 1.40 (m, 32H, CH₂), 1.41 - 1.54 (m, 4H, CH₂), 1.62 – 1.75 (m, 4H, CH₂), 3.39 – 3.60 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 3.67 (t, $J_{H,H} = 6.3$ Hz, 4H, OCH₂), 5.70 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.14 (s, 2H, H^{ar}), 7.47 (d, $J_{H,H} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.70 (d, $J_{H,H} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 75 MHz):** 14.4 (CH₃), 23.2, 26.5, 29.7, 29.9, 29.9, 30.1, 30.2, 30.2, 32.4 (CH₂), 65.1 (OCH₂CH₂O), 69.4 (OCH₂), 87.7, 95.4 (C≡C), 103.5 (CH^{acetale}), 114.7, 117.3, 124.9, 127.1, 127.9, 131.8, 139.3, 154.4 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2919, 2849, 2360, 1737, 1609, 1493, 1466, 1417, 1382, 1216, 1076, 828, 721. **EA:** C: 78.86 %, H: 8.96 % (calc.: C: 78.95 %, H: 8.92 %). **HR-MS:** (FAB+) 790.5194 (M⁺, calc.: 790.5172). **Mp (°C):** 83.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



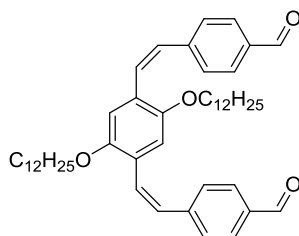
73

According to **GP3** 3.00 g of 2,2'-[(2,5-di(dodecyloxy)benzene-1,4-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)benzene-4,1-diyl]bis(1,3-dioxolane) (3.79 mmol) were dissolved in 300 mL dry toluene under a nitrogen atmosphere and 8.87 g Ti(O^{*i*}Pr)₄ (27.7 mmol) were added. The mixture was cooled to -78 °C and 5.07 g ^{*i*}PrMgCl (49.3 mmol, 2 M in Et₂O) were added drop wise. It was allowed to slowly warm to -30 °C and stirred for 5 h at -30 °C. The reaction was quenched with 5 mL H₂O and allowed to warm to room temperature overnight. It was diluted with Et₂O, the organic layer washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 20:1) to yield 2.14 g of **73** (71 %, 2.69 mmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.91–0.93 (m, 6H, CH₃), 1.21–1.36 (m, 36H, CH₂), 1.50–1.54 (m, 4H, CH₂), 3.46–3.50 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 3.60–3.62 (m, 4H, OCH₂), 5.69 (s, 2H, CH^{acetale}), 6.62 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.02 (s, 2H, CH^{ar}), 7.09 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.36 – 7.41 (m, 8H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 150 MHz):** 14.4 (CH₃), 23.2, 26.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.1, 30.1, 30.2, 30.2, 32.4 (CH₂), 65.2 (OCH₂), 68.8 (OCH₂CH₂O), 104.0 (C^{acetale}), 114.5, 126.7 (C^{ar}), 126.8 (C^{vinyl}), 127.0, 129.3 (C^{ar}), 129.9 (C^{vinyl}), 137.8,

139.1, 151 (C^{ar}). **IR** (neat, ν , cm^{-1}): 2920, 2850, 1739, 1497, 1472, 1420, 1210, 1077, 839, 720. **EA**: C: 78.44 %, H: 9.27 % (calc.: C: 78.55 %; H: 9.38 %). **HR-MS**: (FAB+) 794.5521 (M^+ , calc.: 794.5485). **Mp** ($^{\circ}C$): 65.

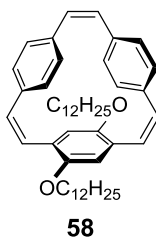
4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde



74

The reaction was carried out under the exclusion of light. In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 1.50 g 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (1.89 mmol) were dissolved in 50 mL of a mixture of THF and water (3:1). 0.5 mL 6 N HCl were added and it was stirred vigorously for 1 h while bubbling nitrogen through the solution, afterwards overnight without bubbling nitrogen through the solution. It was quenched with water, phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic phases were dried over $MgSO_4$. Solvents were evaporated under the exclusion of light and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 25:1) to yield 1.29 g of **74** (85 %, 1.82 mmol) as a bright orange solid.

1H -NMR, $CDCl_3$ (δ , 600 MHz): 0.91–0.94 (m, 6H, CH_3), 1.13–1.37 (m, 36H, CH_2), 1.41–1.47 (m, 4H, CH_2), 3.41 (t, $J_{H,H} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2), 6.47 (d, $J_{H,H} = 12.2$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.85 (s, 2H, CH^{ar}), 7.07 (d, $J_{H,H} = 12.2$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.25 (d, $J_{H,H} = 7.8$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.46 (d, $J_{H,H} = 7.8$ Hz, 4H, CH^{ar}), 9.66 (s, 2H, CHO). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR**, $CDCl_3$ (δ , 150 MHz): 14.4 (CH_3), 23.1, 26.4, 29.5, 29.7, 29.8, 30.0, 30.1, 30.1, 30.2, 32.4 (CH_2), 68.9 (OCH_2), 114.4, 126.7 (C^{ar}), 128.6, 129.4 (C^{vinyl}), 129.7, 129.8, 135.7, 144.0, 151.0 (C^{ar}), 190.5 (CHO). **IR** (neat, ν , cm^{-1}): 2918, 2850, 2724, 2363, 1740, 1699, 1596, 1470, 1422, 1380, 1207, 1164, 1024, 836, 719. **EA**: C: 81.60 %, 9.46 % (calc.: C: 81.54 %, H: 9.41 %). **HR-MS**: (FAB+) 706.4935 (M^+ , calc.: 706.4961). **Mp** ($^{\circ}C$): 70.

4,7-Di(dodecyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene

Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 190 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 2.15 g TiCl₄ (11.3 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 1.48 g zinc powder (22.6 mmol) were added slowly and 2 ml dry pyridine were added. After refluxing for 2 h, 800 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (1.13 mmol) dissolved in 100 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 17 h (~6 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 200:1) to yield 477 mg of **58** (62 %, 707 μmol) as a colorless, viscous liquid.

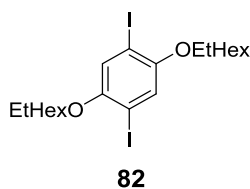
Synthesis according to **GP5**:

In a three necked flask equipped with reflux condenser 15 mL dry 2-Me-THF were added and it was cooled to 0 °C. A solution of 95.4 mg TiCl₄ (503 μmol) in 10 mL dry 2-Me-THF was added. 65.8 mg Zn-powder (1.01 mmol) were added carefully, the resulting mixture refluxed for 2 h and 0.1 mL dry TFA were added. 100 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (126 μmol) dissolved in 15 mL dry 2-Me-THF were added *via* a syringe pump over a period of 6 h (2.5 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 6 h and it was allowed to cool to room temperature. It was quenched by the addition of an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO₄, evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 300:1) to yield 44.5 mg of **58** (52 %, 65.9 μmol) as a colorless, viscous liquid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.81 (t, *J*_{H,H} = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.23–1.34 (m, 36H, CH₂), 1.54–1.66 (m, 4H, CH₂), 3.49–3.57 (m, 2H, OCH₂), 3.69–3.77 (m, 2H, OCH₂), 6.27 (s, 2H,

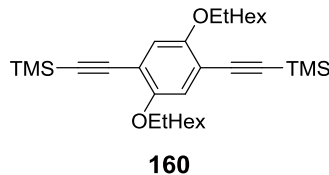
CH^{ar}), 6.54 (bs, 4H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.61 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.71 - 6.76 (m, 8H, CH^{ar} + CH^{vinyl}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 75 MHz):** 13.1 (CH_3), 21.7, 25.0, 28.3, 28.4, 28.6, 28.6, 28.6, 28.7, 29.3, 30.9 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.9 (C^{ar}), 126.2 (C^{ar} + C^{vinyl}), 126.7 (C^{ar} + C^{vinyl}), 127.6, 127.9 (C^{vinyl}), 131.7 (C^{ar} + C^{vinyl}), 132.0 (C^{ar} + C^{vinyl}), 135.0, 135.6, 149.8 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3008, 2921, 2851, 1499, 1466, 1414, 1388, 1362, 1202, 1021, 907, 887, 712. **EA:** C:85.48 %, H: 9.60 % (calc.: C: 85.40 %, H: 9.85 %). **HR-MS:** (FAB+) 674.5060 (M^+ , calc.: 674.5063).

1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-diiodobenzene



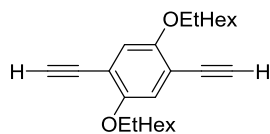
1,4-Di(2-ethylhexyloxy)-2,5-diiodobenzene was synthesized according to literature. NMR spectra were in accordance with the literature.^{58,59,91}

[(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(trimethylsilane)



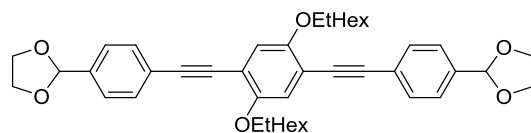
According to **GP1** 10.0 g 1,4-di(2-ethylhexyloxy)-2,5-diiodobenzene (17.1 mmol), 239 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (341 μmol), 447 mg PPh_3 (1.71 mmol) and 650 mg CuI (3.41 mmol) were placed in a Schlenk flask, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 50 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 25 mL dry and degassed piperidine were added and it was allowed to warm to room temperature. 3.69 g TMS-acetylene (37.5 mmol) were added and it was stirred overnight at 40 °C. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH_4Cl -solution, extracted with Et_2O and washed with water and brine. It was dried over MgSO_4 , evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 8.76 g of **160** (97 %, 16.6 mmol) as a yellow oil. NMR-spectra were in accordance with the literature.⁹¹

^1H -NMR, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.24 (s, 18H, TMS), 0.87–0.98 (m, 12H, CH_3), 1.24–1.65 (m, 18H, CH_2), 1.66–1.79 (m, 2H, CH), 3.77–3.09 (m, 4H, OCH_2), 6.88 (s, 2H, H^{ar}).

1,4-Di(2-ethylhexyloxy)2,5-diethynylbenzene**86**

8.76 g [(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl]bis(trimethylsilane) (16.6 mmol) were dissolved in 45 mL of a mixture of MeOH and CH₂Cl₂ (1:2) and purged with nitrogen for 30 min. Afterwards 11.5 g freshly powdered K₂CO₃ (83.1 mmol) were added and it was stirred vigorously overnight. The reaction was quenched with water, extracted with CH₂Cl₂ and dried over MgSO₄. Solvents were evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 5.95 g of **86** (93 %, 15.5 mmol) as a brown oil. NMR-spectra were in accordance with the literature.⁹¹

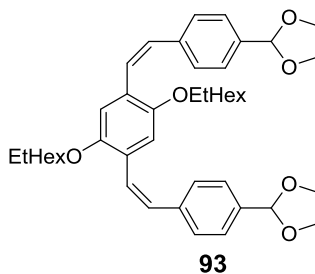
¹H NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.86–0.97 (m, 12H, CH₃), 1.00–1.08 (m, 4H, CH₂), 1.24–1.59 (m, 12H, CH₂), 1.68–1.82 (m, 2H, CH), 3.30 (s, 2H, C≡CH), 3.85 (d, 4H, *J*_{H,H} = 5.8 Hz, OCH₂), 6.95 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.3, 14.2 (CH₃), 23.2, 24.0, 29.2, 30.6 (CH₂), 39.5 (CH), 72.2 (OCH₂), 79.9, 82.4 (C≡C), 113.4, 117.7, 154.4 (C^{ar}).

2,2'-[(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)benzene-1,4-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)benzene-4,1-diyl]bis(1,3-dioxolane)**90**

According to **GP2** 4.00 g 1,4-di(2-ethylhexyloxy)-2,5-diethynylbenzene (10.5 mmol), 6.06 g 2-(4-iodophenyl)-1,3-dioxolane (22.0 mmol), 147 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (209 μmol), 274 mg PPh₃ (1.05 mmol) and 398 mg CuI (2.09 mmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 40 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 20 mL dry and degassed piperidine were added, allowed to warm to room temperature and stirred for 2 d at 70 °C. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, extracted with Et₂O, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 10:1) to yield 6.36 g of **90** (89 %, 9.37 mmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 0.96 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 6H, CH₃), 1.24–1.68 (m, 20H, CH₂), 1.72–1.86 (m, 2H, CH), 3.86–3.97 (m, 4H, OCH₂), 4.00–4.17 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 5.83 (s, 2H, CH^{acetal}), 7.01 (s, 2H, CH^{ar}), 7.46 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.54 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 11.4, 14.2 (CH₃), 23.2, 24.1, 29.2, 30.7 (CH₂), 39.7 (CH), 65.4 (OCH₂CH₂O), 72.0 (OCH₂), 88.6, 94.6 (C≡C), 103.4 (C^{acetal}), 113.9, 116.5, 124.5, 126.5, 131.6, 137.8, 153.9 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2951, 2925, 2864, 1610, 1495, 1467, 1415, 1388, 1380, 1281, 1216, 1074, 972, 941, 824. **EA:** C: 77.57 %, H: 8.07 % (calc.: C: 77.84 % H: 8.02 %). **HR-MS:** (FAB+) 679.39883 (M⁺ + H; calc.: 679.39986). **Mp (°C):** 82.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

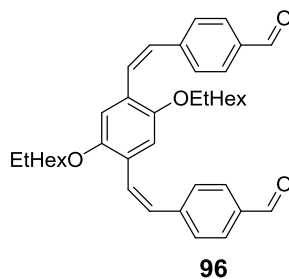


According to **GP3** 3.00 g 2,2'-[(2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzene-1,4-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)benzene-4,1-diyl]bis(1,3-dioxolane) (4.42 mmol) were dissolved in 150 mL dry toluene under a nitrogen atmosphere. 9.17 g Ti(O^{*i*}Pr)₄ (32.3 mmol) were added and it was cooled to -78 °C. 5.91 g ^{*i*}PrMgCl (57.5 mmol, 2 M in Et₂O) were added dropwise and it was allowed to slowly warm to -30 °C. The reaction was stirred for 5 h at -30 °C, quenched with 5 mL H₂O and allowed to warm to room temperature overnight. It was diluted with Et₂O, the organic layer washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1) to yield 2.54 g of **93** (84 %, 3.72 mmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.79 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH₃), 0.87 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6H, CH₃), 1.14–1.39 (m, 20H, CH₂), 1.46–1.54 (m, 2H, CH), 3.38 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 4H, OCH₂), 3.99–4.12 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 5.76 (s, 2H, CH^{acetal}), 6.58 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.69 (s, 2H, CH^{ar}), 6.70 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.33 (2d, $J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, MHz):** 11.2, 14.2 (CH₃), 23.2, 23.9, 29.1, 30.6 (CH₂), 39.3 (CH), 65.4 (OCH₂CH₂O), 71.3 (OCH₂), 103.7 (C^{acetal}), 114.0 (C^{ar}), 126.1 (C^{vinyl}), 126.2, 126.4, 129.4 (C^{ar}), 129.5 (C^{vinyl}), 136.7, 138.7, 150.5 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3019, 2956, 2926, 2858,

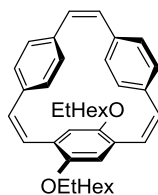
1718, 1697, 1612, 1495, 1473, 1427, 1384, 1202, 1019, 961, 942, 878, 832. **EA:** C: 8.53 %, H: 77.39 % (calc.: C: 8.56 %, H: 77.38 %). **HR-MS:** (FAB+) 683.4272 ($M^+ + H$; calc.: 683.4312). **Mp ($^{\circ}C$):** 53–55.

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde



The reaction was carried out under the exclusion of light. 500 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (732 mmol) were dissolved in 15 mL of a mixture of THF and H₂O (3:1). 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 1 h vigorously while bubbling nitrogen through. Additionally, the reaction was stirred overnight without bubbling nitrogen through the solution. Phases were separated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂. It was dried over MgSO₄, evaporated under the exclusion of light and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 20:1) to yield 436 mg of **96** (99 %, 732 mmol) as yellow oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ , 300 MHz): 0.76 (t, $J_{H,H} = 7.4$ Hz, 6H, CH₃), 0.86 (t, $J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 1.09–1.35 (m, 18H, CH₂), 1.41–1.51 (m, 2H, CH), 3.35 (d, $J_{H,H} = 5.7$ Hz, 4H, OCH₂), 6.60–6.66 (m, 4H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.84 (d, $J_{H,H} = 12.2$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.46 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.76 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}), 9.95 (s, 2H, CHO). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ , 100 MHz):** 11.5, 14.2 (CH₃), 23.3, 24.5, 29.4, 31.2 (CH₂), 40.0 (CH), 72.0 (OCH₂), 110.8, 127.0, 127.1 (C^{ar}), 127.2, 128.0 (C^{vinyl}), 130.4, 135.4, 144.2, 151.7 (C^{ar}), 191.7 (CHO). **IR (neat, ν , cm⁻¹):** 2957, 2924, 2858, 2728, 1694, 1595, 1563, 1493, 1425, 1380, 1304, 1206, 1162, 1033, 964, 846, 808, 732. **EA:** for compound **qx20** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (FAB+) 594.3683 (M^+ , calc.: 594.3709).

4.7-Di-(2-ethylhexyloxy)-[2.2.2]paracyclophane-1.9.17-triene**59**Synthesis according to **GP4**:

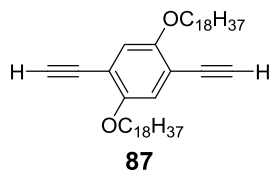
In a three-neck flask equipped with reflux condenser 100 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 1.22 g TiCl_4 (6.45 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 844 mg zinc powder (12.9 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 384 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene) bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (645 μmol) dissolved in 50 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 6 h (~8 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO_3 -solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 200:1) to yield 229 mg of **59** (63 %, 408 μmol) as a light yellow, viscous liquid.

Synthesis according to **GP5**:

In three necked flask equipped with reflux condenser 100 mL dry 2-Me-THF were added and it was cooled to 0 °C. A solution of 1.25 mg TiCl_4 (4.39 mmol) in 10 mL dry 2-Me-THF was added while stirring and after the addition was completed 574 mg Zn-powder (8.79 mmol) were added carefully. The resulting mixture was refluxed for 2 h and 0.1 mL dry TFA were added. 300 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (146 μmol) dissolved in 15 mL dry 2-Me-THF were added *via* a syringe pump over a period of 6 h (~2.5 mL/h). The reaction was refluxed for an additional 6 h and it was allowed to warm to room temperature. It was quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 -solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and both filtrate and filter cake were extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO_4 , evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate/ CH_2Cl_2 400:1:1) to yield 48.6 mg of **59** (20 %, 86.4 μmol) as a light yellow, viscous liquid.

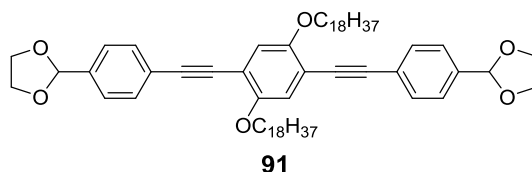
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.86 – 0.98 (m, 12H, CH₃), 1.23 – 1.56 (m, 16H, CH₂), 1.61 – 1.73 (m, 2H, CH), 3.57 – 3.66 (m, 2H, OCH₂), 3.67 – 3.77 (m, 2H, OCH₂), 6.38 (s, 2H, CH^{ar}), 6.62 (br, 4H, CH^{vinyl} + CH^{ar}), 6.72 (d, *J*_{H,H} = 11.3 Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.77 – 6.91 (m, 8H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.2, 11.3, 14.2 (CH₃), 23.18, 23.20, 24.0, 24.1, 29.2, 29.3, 30.6, 30.7 (CH₂), 39.4, 39.7 (CH), 71.5, 71.5 (OCH₂), 114.6, 114.7, 114.7, 114.8 (C^{vinyl}), 124.3, 124.4, 129.2, 132.9, 133.0, 136.0, 136.1, 136.8, 136.8, 151.2, 151.3 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3008, 2956, 2924, 2856, 2364, 1499, 1461, 1414, 1260, 1202, 1034, 887, 809, 712. **EA:** for compound **59** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (FAB+) 563.3864 (M⁺ + H, calc.: 563.3889).

1,4-Diethynyl-2,5-di(octadecyloxy)benzene



Compound **87** was received from the inventory of Dr. Ingo Braun and used without further purification.

2,2'-(((2,5-Di(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

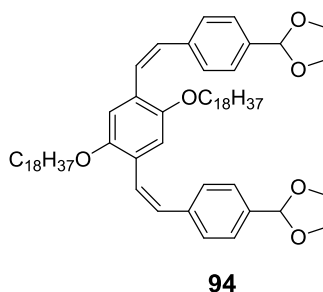


According to **GP2** 2.00 g 1,4-diethynyl-2,5-di(octadecyloxy)benzene (3.02 mmol), 1.87 g 2-(4-iodophenyl)-1,3-dioxolane (6.79 mmol), 42.3 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (60.3 μmol), 79.1 mg PPh₃ (302 μmol) and 115 mg CuI (603 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. The solids were dissolved in 10 mL dry and degassed toluene and frozen in a liquid nitrogen bath. 5 mL dry and degassed piperidine were added and the reaction was allowed to warm to room temperature, then stirred for 5 d at 70 °C. It was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, phases were separated, the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ and the combined organic phases were washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by

column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate/CH₂Cl₂ 30:3:1 to 20:3:1) to yield 2.75 g of **91** (95 %, 2.87 mmol) as a light yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0.88 (t, *J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.21–1.34 (m, 52H, CH₂), 1.34–1.42 (m, 4H, CH₂), 1.49–1.58 (m, 4H, CH₂), 1.80–1.89 (m, 4H, CH₂), 4.00–4.08 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 4.11–4.16 (m, 4H, OCH₂), 5.83 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.01 (s, 2H, CH^{ar}), 7.46 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 4H, CH^{ar}), 7.55 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 65.5 (OCH₂CH₂O), 69.9 (OCH₂), 86.7, 94.8 (C≡C), 103.5, 114.2, 117.2, 124.5, 131.7, 138.1, 153.9 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2917, 2849, 2360, 1717, 1605, 1470, 1416, 1390, 1271, 1219, 1071, 832, 769, 718. **EA:** C: 79.96 %, H: 9.97 % (calc.: C: 80.12 %, H: 9.88 %). **HR-MS:** (FAB+) 958.7010 (M⁺, calc.: 958.7050), 959.7095 (M⁺ + H, calc.: 959.7129). **Mp (°C):** 76.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-bis(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

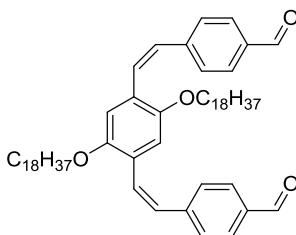


According to **GP3** a solution of 2.00 g 2,2'-(((2,5-di(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (2.08 mmol) in 150 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 4.32 g Ti(O^{*i*}Pr)₄ (15.2 mmol) were added. The mixture was cooled to -78 °C and 2.79 g ^{*i*}PrMgCl (13.6 mmol, 2 M in Et₂O) were added dropwise. The reaction was allowed to slowly warm to -30 °C, stirred for 5 h at -30 °C and then quenched with 4 mL H₂O. It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with Et₂O. The organic layer was washed with water and brine and dried over MgSO₄. Solvents were evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/CH₂Cl₂/ethyl acetate 50:5:1) to yield 993 mg of **94** (50 %, 1.03 mmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0,88 (t, *J*_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.21–1.34 (m, 60 H, CH₂), 1.48–1.58 (m, 4H, CH₂), 3.49 (t, *J*_{H,H} = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 3.98–4.05 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.05–4.13 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 5.76 (s, 2H, CH^{acetale}), 6.59 (d, *J*_{H,H} = 12.3 Hz, 2H, CH^{vinyl}),

6.67 (s, 2H, CH^{ar}), 6.70 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.31 (d, $J_{H,H} = 8.3$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.35 (d, $J_{H,H} = 8.3$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 14.2 (CH₃), 22.8, 26.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 32.0 (CH₂), 65.3 (OCH₂CH₂O), 69.1 (OCH₂), 103.7 (C^{acetale}), 114.3, 126.1, 126.2 (C^{ar}), 126.4, 129.0 (C^{vinyl}), 129.6, 136.7, 138.7, 150.3 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2917, 2849, 2361, 1498, 1472, 1418, 1389, 1227, 1212, 1079, 1034, 968, 941, 874, 840, 798, 717. **EA:** C: 79.58 %, H: 10.53 % (calc.: C: 79.78 %, H: 10.25). **HR-MS:** (FAB+) 962.7386 (M⁺, calc.: 962.7363). **MP (°C):** 79.

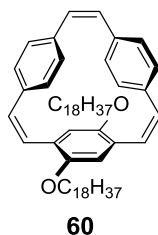
4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde



97

The reaction was carried out under the exclusion of light. 400 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-bis(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (415 μmol) were dissolved in 20 mL of a mixture of THF and H₂O (3:1). 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 1 h vigorously while bubbling nitrogen through, afterwards overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ and the crude mixture was filtrated through a plug of silica. The filtrate was evaporated under the exclusion of light to yield **97** quantitatively as a bright orange solid.

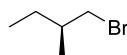
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.88 (t, $J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 1.16–1.36 (m, 56H, CH₂), 1.43–1.58 (m, 8H, CH₂), 3.49 (t, $J_{H,H} = 6.5$ Hz, 4H, OCH₂), 6.63 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.63 (s, 2H, CH^{ar}), 6.82 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.45 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.76 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, MHz):** 14.4 (CH₃), 23.1, 26.4, 29.5, 29.7, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 30.2, 30.2, 30.3, 32.4 (CH₂), 68.8 (OCH₂), 126.6 (C^{ar}), 128.4, 128.6 (C^{vinyl}), 129.4, 129.7, 129.8, 135.7, 144.0, 151.0 (C^{ar}), 190.5 (CHO). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2916, 2850, 2724, 2357, 1701, 1599, 1471, 1423, 1299, 1209, 1164, 1022, 1010, 874, 850, 834, 719. **EA:** C: 81.93 %, H: 10.38 % (calc.: C: 82.33 %, H: 10.36 %). **HR-MS:** (FAB+) 874.6824 (M⁺, calc.: 674.6839). **Mp (°C):** 79.

4.7-Di(octadecyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1.9.17-triene

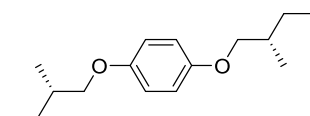
Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 70 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 650 mg TiCl₄ (3.43 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 448 mg zinc powder (6.85 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 300 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(octadecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (343 μmol) dissolved in 40 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 7 h (~6 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 200:1) to yield 216 mg of **60** (75 %, 256 μmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0.88 (t, *J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.21–1.43 (m, 60H, CH₂), 1.63–1.72 (m, 4H, CH₂), 3.57–3.64 (m, 2H, OCH₂), 3.77–3.84 (m, 2H, OCH₂), 6.35 (s, 2H, CH^{ar}), 6.55–6.66 (bm, 4H, CH^{ar}) 6.69 (d, *J*_{H,H} = 11.4 Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.77–6.84 (m, 8H, CH^{ar} + CH^{vinyl}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 69.3 (OCH₂), 115.2 (C^{ar}), 127.4, 127.9, 129.1, 132.9, 133.2 (C^{ar} + C^{vinyl}), 136.2, 136.8, 151.0 (C^{ar}), 113.9 (C^{ar}), 126.2 (C^{ar} + C^{vinyl}), 126.7 (C^{ar} + C^{vinyl}), 127.6, 127.9 (C^{vinyl}), 131.7, 132.0 (C^{ar} + C^{vinyl}), 135.0, 135.6, 149.8 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3008, 2920, 2851, 1498, 1467, 1414, 1388, 1363, 12.02, 1022, 906, 886, 825, 712, 651. **EA:** C: 85.21 %, H: 10.94 % (calc.: C: 85.45 %, H: 10.76 %). **HR-MS:** (FAB+) 842.6965 (M⁺, calc.: 842.6941). **Mp (°C):** 52.

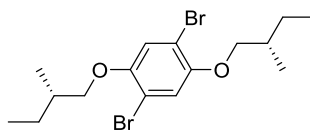
(S)-1-Bromo-2-methylbutane**161**

Compound **161** was synthesized according to literature. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹²

1,4-Di((S)-2-methylbutoxy)benzene**162**

1.39 g Hydroquinone (12.6 mmol) were dissolved in 10 mL dry DMF and 8.71 g freshly powdered potassium carbonate (63.1 mmol) were added. 4.00 g (S)-1-Bromo-2-methylbutane (26.5 mmol) dissolved in 5 mL dry DMF were added and it was heated for 3 d at 110 °C. The mixture was poured into ice water, phases separated and the aqueous phase was extracted with Et₂O. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the crude product was purified by column chromatography (basic alumina, petrol ether/ethyl acetate 10:1) to yield 1.65 g of **162** (52 %, 6.60 μmol) as a colorless liquid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹³

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 300 MHz): 0.92–1.01 (m, 12H, CH₃), 1.18–1.32 (m, 2H, CH₂), 1.50–1.63 (m, 2H, CH₂), 1.78–1.89 (m, 2H, CH), 3.65–3.79 (m, 4H, OCH₂), 6.82 (s, 4H, CH^{ar}).

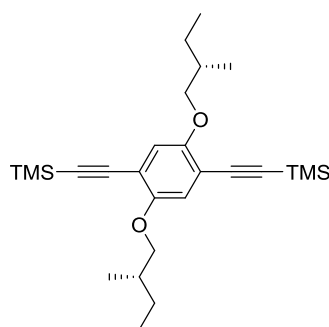
1,4-Dibromo-2,5-di((S)-2-methylbutoxy)benzene**83**

In a Schlenk flask under nitrogen atmosphere 1.35 g 1,4-di((S)-2-methylbutoxy)benzene (5.39 mmol) were dissolved in 100 mL dry CH₂Cl₂ and cooled to 0 °C. 1.90 g Bromine (11.9 mmol) were added dropwise and the mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched with solid Na₂S₂O₅ and stirred until bromine color disappeared. The solution was filtrated from solid byproducts and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate

30:1) to yield 2.15 g of **83** (98 %, 5.26 mmol) as a colorless oil. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁴

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.95 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH₃), 1.04 (d, $J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 1.26–1.34 (m, 2H, CH₂), 1.55–1.63 (m, 2H, CH₂), 1.85–1.94 (m, 2H, CH), 3.71–3.74 (m, 2H, OCH₂), 3.79–3.82 (m, 2H, OCH₂), 7.07 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.4, 16.6 (CH₃), 26.1 (CH₂), 34.8 (CH), 75.0 (OCH₂), 111.1, 118.3, 150.2 (C^{ar}).

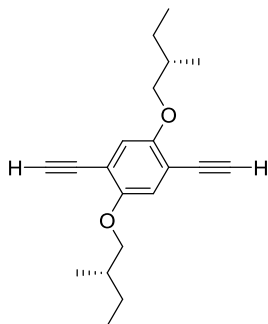
((2,5-Di((S)-2-methylbutoxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(trimethylsilane)



163

According to **GP1** 1.96 g 1,4-Dibromo-2,5-di((S)-2-methylbutoxy)benzene (4.80 mmol), 67.4 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (96.0 μmol) and 37.3 mg CuI (196 μmol) were placed in a Schlenk flask, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 6 mL dry and degassed THF were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 3 mL dry and degassed piperidine were added and it was allowed to warm to room temperature. 1.04 g TMS-acetylene (10.6 mmol) were added and it was stirred overnight at 40 °C. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, extracted with Et₂O, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 200:1) to yield 1.18 g of **163** (56 %, 2.67 mmol) as a light yellow solid. NMR spectra were in accordance with literature.⁹⁵

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0.25 (s, 18H, TMS), 0.95 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH₃), 1.04 (d, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.24–1.35 (m, 2H, CH₂), 1.56–1.67 (m, 2H, CH₂), 1.83–1.92 (m, 2H, CH), 3.72–3.82 (m, 4H, OCH₂), 6.88 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 0.1 (TMS), 11.5, 16.6 (CH₃), 26.2 (CH₂), 35.1 (CH), 74.3 (OCH₂), 100.1, 101.2 (C≡C), 114.1, 117.1, 154.3 (C^{ar}).

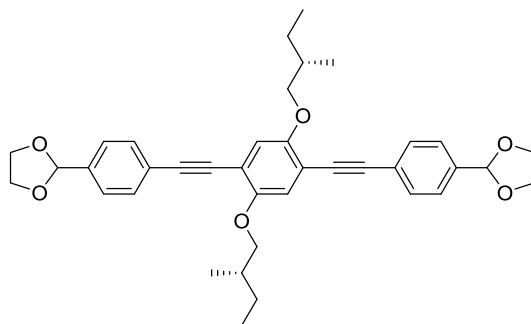
1,4-Diethynyl-2,5-di((S)-2-methylbutoxy)benzene**88**

1.18 g (2,5-Di((S)-2methylbutoxy)-1,4-diyl)diethyne-2,1-diyl)bis(trimethylsilane) (2.67 mmol) were dissolved in 25 mL of a mixture of CH_2Cl_2 and MeOH (2:1) and purged with nitrogen for 30 min. Afterwards 3.70 g freshly powdered K_2CO_3 (26.7 mmol) were added and it was stirred vigorously overnight. It was quenched with water, extracted with CH_2Cl_2 and dried over MgSO_4 . All solvents were evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 793 mg of **88** (99 %, 2.66 mmol) as a red oil which solidified upon cooling. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁵

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 400 MHz): 0.95 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.03 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_3), 1.23–1.34 (m, 2H, CH_2), 1.53–1.63 (m, 2H, CH_2), 1.85–1.93 (m, 2H, CH), 3.31 (s, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.72–3.76 (m, 4H, OCH_2), 3.82–3.86 (m, 4H, OCH_2), 6.94 (s, 2H, CH^{ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 100 MHz): 11.4, 16.6 (CH_3), 26.2 (CH_2), 34.9 (CH), 74.6 (CH_2), 79.9, 82.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 113.4, 117.8, 154.3 (C^{ar}).

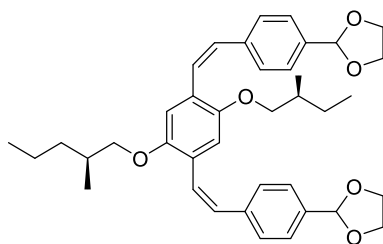
2,2'-(((2,5-Di((S)-2-methylbutoxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

**92**

According to **GP2** 780 mg 1,4-diethynyl-2,5-di((S)-2-methylbutoxy)benzene (2.61 mmol), 36.7 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (52.3 μmol), 99.6 mg CuI (523 μmol) and 68.6 mg PPh₃ (261 μmol) were placed in a Schlenk, dried *in vacuo* tube and put under an argon atmosphere. 8 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 4 mL dry and degassed piperidine were added, allowed to warm to room temperature and it was stirred for 3 d at 70 °C. The reaction was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂/ethyl acetate 200:1) to yield 755 mg of **92** (49 %, 1.27 mmol) as a light yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.97 (t, *J*_{H,H} = 7.5 Hz, CH₃), 1.08 (d, *J*_{H,H} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.29–1.37 (m, 2H, CH₂), 1.62–1.68 (m, 2H, CH₂), 1.90–1.96 (m, 2H, CH), 3.79–3.85 (m, 2H, OCH₂), 3.87–3.92 (m, 2H, OCH₂), 4.02–4.16 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 5.83 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.01 (s, 2H, CH^{ar}), 7.47 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, CH^{ar}), 7.54 (d, *J*_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.6, 16.8 (CH₃), 26.3 (CH), 35.1 (CH₂), 65.5 (OCH₂), 74.4 (OCH₂CH₂O), 86.7, 94.7 (C≡C), 103.5, 114.0, 116.8, 124.5, 126.6, 131.7, 137.9, 153.9 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2961, 2901, 2882, 2358, 1609, 1491, 1416, 1387, 1281, 1216, 1067, 1031, 974, 956, 937, 858, 827, 778, 710. **EA:** C: 76.26 %, H: 7.18 % (calc.: C: 76.74 %, H: 7.12 %). **HR-MS:** (FAB+) 594.2966 (M⁺, calc.: 594.2981), 595.3033 (M⁺ + H, calc.: 595.3060). **Mp (°C):** 170.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(((S)-2-methylbutyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

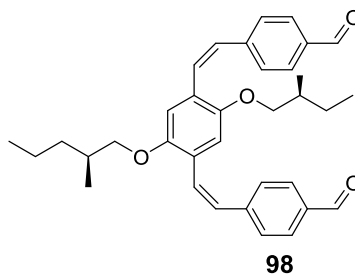


95

According to **GP3** a solution of 700 mg 2,2'-(((2,5-di(2-(S)-methylbutyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (1.18 mmol) in 200 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 2.44 g $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (8.59 mmol) were added. The mixture was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and 1.57 g $^i\text{PrMgCl}$ (15.3 mmol, 2 M in Et_2O) were added dropwise. The reaction was allowed to slowly warm to $-30\text{ }^\circ\text{C}$, stirred for 6 h at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ and then quenched with 5 mL H_2O . It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with Et_2O . Phases were separated, the organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and solvents were evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 299 mg of **95** (42 %, 499 μmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 400 MHz): 0.81–0.86 (m, 12H, CH_3), 1.07–1.18 (m, 2H, CH_2), 1.35–1.45 (m, 2H, CH_2), 1.57–1.69 (m, 2H, CH), 3.26–3.32 (m, 2H, OCH_2), 3.34–3.40 (m, 2H, OCH_2), 3.98–4.12 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.77 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{acetale}}$), 6.59 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.67 (s, 2H, CH^{ar}), 6.71 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{ar}), 7.29 – 7.37 (m, 8H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 100 MHz):** 11.4, 16.5 (CH_3), 26.2 (CH_2), 34.7 (CH), 65.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 73.9 (OCH_2), 103.8 ($\text{C}^{\text{acetale}}$), 114.3 (C^{ar}), 126.1 (C^{vinyl}), 126.2, 126.4, 129.1 (C^{ar}), 129.5 (C^{vinyl}), 136.8, 138.8, 150.5 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3021, 2960, 2876, 1612, 1495, 1471, 1419, 1386, 1229, 1206, 1174, 1065, 1017, 973, 957, 939, 872, 834, 707, 667. **EA:** C: 76.03 %, H: 7.81 % (calc.: C: 76.22 %, H: 7.74 %). **HR-MS:** (DART+) 599.34256 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 599.3373). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 93–94.

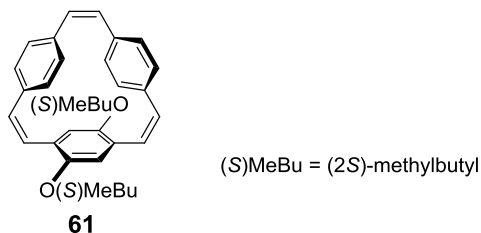
4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-bis(((S)-2-methylbutyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))di
benzaldehyde



The reaction was carried out under the exclusion of light. 285 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(((S)-2-methylbutyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (476 μmol) were dissolved in 20 mL THF. 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was vigorously stirred for 1 h while bubbling nitrogen through, afterwards overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the crude mixture was filtrated through a plug of silica. The filtrate was evaporated under exclusion of light to yield 239 mg of **98** (99 %, 468 μmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.79 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_3), 0.80 (t, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 6H, CH_3), 1.04–1.13 (m, 2H, CH_2), 1.27–1.38 (m, 2H, CH_2), 1.53–1.62 (m, 2H, CH), 3.22–3.27 (m, 2H, OCH_2), 3.31–3.36 (m, 2H, OCH_2), 6.60 (s, 2H, CH^{ar}), 6.64 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.83 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.45 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, CH^{ar}), 7.76 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, CH^{ar}), 9.95 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 11.3, 16.6 (CH_3), 26.1 (CH_2), 34.5 (CH), 73.7 (OCH_2), 114.2, 126.1 (C^{ar}), 128.4, 129.0 (C^{vinyl}), 129.7, 129.8, 135.0, 144.5, 150.5 (C^{ar}), 191.7 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3017, 2961, 2918, 2873, 2823, 2732, 1689, 1601, 1565, 1492, 1431, 1386, 1304, 1280, 1207, 1160, 1107, 1045, 1031, 1006, 838, 712, 659. **EA:** C: 79.93 %, H: 7.60 % (calc.: C: 79.97 %, H: 7.50 %). **HR-MS:** (DART+) 511.28305 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 511.2848), 528.31097 ($\text{M}^+ + \text{NH}_4$, calc.: 528.3114). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 85.

4.7-Di((S)-2-methylbutyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1.9.17-triene



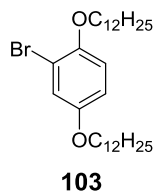
Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 90 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 743 mg TiCl_4 (3.92 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 512 mg zinc powder (7.83 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 200 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-bis(((S)-2-methylbutyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (392 μmol) dissolved in 50 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 8 h (~6 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO_3 -solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 200:1) to yield 144 mg of **61** (77 %, 301 μmol) as a colorless, viscous liquid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.83–1.01 (m, 12H, CH_3), 1.13–1.31 (m, 2H, CH_2), 1.44–1.60 (m, 2H, CH_2), 1.69–1.84 (m, 2H, CH), 3.42–3.72 (m, 4H, OCH_2), 6.34 (s, 2H, CH^{ar}), 6.50–6.66 (b, 3H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.76–6.81 (m, 3H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.81–6.87 (m, 2H, CH^{ar} + CH^{vinyl}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 75 MHz):** 11.5, 16.8 (CH_3), 26.3 (CH_2), 35.1(CH), 74.0, 74.1 (OCH_2), 114.8, 114.9 (C^{ar}), 127.4, 127.9, 129.1, 132.9, 133.0 (C^{ar} + C^{vinyl}), 136.0, 136.1, 136.8, 151.3 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 3008, 2958, 2921, 2873, 2362, 1498, 1464, 1414, 1387, 1201, 1041, 887, 821, 712. **EA:** C: 85.23 %, H: 8.37 % (calc.: C: 85.31 %, H: 8.00 %). **HR-MS:** (FAB+) 478.2906 (M^+ , calc.: 478.2872).

5.4.2 Fourfold alkoxy-substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes

2-Bromo-1,4-di(dodecyloxy)benzene

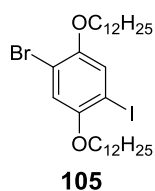


Bromination was performed according to modified literature.⁹⁶

20.0 g 2,5-Di(dodecyloxy)benzene (44.8 mmol) were dissolved in 150 mL dry CHCl_3 . 8.37 g NBS (47.0 mmol) were added and it was refluxed for 48 h. The reaction was quenched with an aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -solution, extracted with CHCl_3 and dried over MgSO_4 . The crude product was filtrated through a plug of silica (petrol ether/ethyl acetate 10:1) and recrystallized from ethanol to yield 21.2 g of **103** (91 %, 40.3 mmol) as a colorless solid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁵⁹

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.21–1.38 (m, 32H, CH_2), 1.39–1.54 (m, 4H, CH_2), 1.69–1.85 (m, 4H, CH_2), 3.85–3.99 (m, 4H, OCH_2), 6.78–6.82 (m, 2H, CH^{ar}), 7.10–7.12 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 1H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.8, 26.1, 29.4, 29.5, 29.72, 29.74, 29.8, 32.1 (CH_2), 69.0, 70.4 (OCH_2), 112.9, 114.5, 114.9, 119.6, 149.9, 153.7 (C^{ar}).

1-Bromo-2,5-di(dodecyloxy)-4-iodobenzene



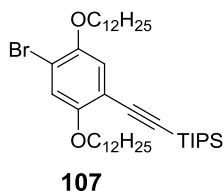
Iodination was performed according to modified literature.⁵⁸

20.0 g 1-Bromo-2,5-di(dodecyloxy)benzene (38.1 mmol), 2.60 g H_5IO_6 (11.4 mmol) and 8.21 g iodine (32.3 mmol) were suspended in 60 mL glacial AcOH, 25 mL CH_2Cl_2 and 15 mL H_2O . 4 mL sulfuric acid was added and it was stirred at 70 °C for 18 h. Afterwards additionally 5 mL H_2SO_4 and 4.38 g KIO_4 (19.0 mmol) were added and it was stirred for an additional 24 h at 70 °C. After cooling to room temperature the reaction was quenched with an aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -solution until the iodine color disappeared. Phases were separated, the aqueous phase extracted with Et_2O , neutralized with an aqueous NaHCO_3 -solution and

evaporated. The crude product was recrystallized from ethanol to yield 24.5 g **105** (99 %, 37.7 mmol) as a colorless solid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁷

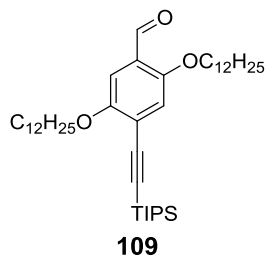
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, CH₃), 1.21–1.38 (m, 32H, CH₂), 1.41–1.55 (m, 4H, CH₂), 1.73–1.85 (m, 4H, CH₂), 3.89–3.97 (m, 4H, OCH₂), 6.98 (s, 1H, CH^{ar}), 7.28 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.9, 26.1, 26.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 32.1 (CH₂), 70.5, 70.5 (OCH₂), 84.9, 112.7, 117.2, 124.4, 150.6, 152.7 (C^{ar}).

((4-Bromo-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane



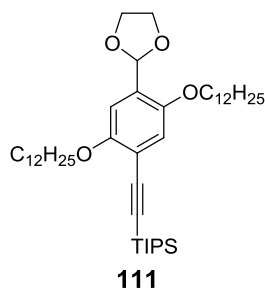
According to **GP1** 10.0 g 1-bromo-2,5-di(dodecyloxy)-4-iodo-benzene (15.4 mmol), 216 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (307 μmol), 585 mg CuI (3.07 mmol) and 403 mg PPh₃ (1.53 mmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 40 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 20 mL dry and degassed piperidine were added, it was allowed to warm to room temperature and 2.80 g TIPS-acetylene (15.4 mmol) were added. The reaction was stirred overnight at room temperature and quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution. It was extracted with Et₂O, washed with water and brine, dried over MgSO₄, evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 10.4 g of **107** (96 %, 14.7 mmol) as a light brown oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.09–1.16 (m, 21H, TIPS), 1.22–1.38 (m, 32H, CH₂), 1.41–1.51 (m, 4H, CH₂), 1.70–1.85 (m, 4H, CH₂), 3.89–3.99 (m, 4H, OCH₂), 6.93 (s, 1H, CH^{ar}), 7.03 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.5 (TIPS), 14.3 (CH₃), 18.9 (TIPS), 22.8, 26.1, 26.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 69.6, 70.4 (OCH₂), 96.7, 102.6 (C≡C), 112.8, 113.5, 117.5, 118.5, 149.3, 155.0 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2919, 2866, 2848, 2358, 2150, 1497, 1463, 1377, 1214, 1033, 883, 836, 678. **EA:** C: 69.32 %, H: 10.43 % (calc.: 69.75 %, H: 10.42 %). **HR-MS:** (FAB+) 704.4585 (M⁺ for ⁷⁹Br, calc.: 704.4563), 706.4592. (M⁺ for ⁸¹Br, calc.: 706.45427). **Mp. (°C):** 33.

2,5-Di(dodecyloxy)-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzaldehyde

In a Schlenk flask under nitrogen atmosphere 10.0 g ((4-bromo-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane (13.3 mmol) were dissolved in 150 mL dry THF. It was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1.11 g $n\text{BuLi}$ (17.3 mmol, 1.56 M in hexane) were added dropwise. The reaction was stirred for 1 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then 2.59 g dry DMF (15.6 mmol) were added slowly. It was allowed to warm to room temperature overnight, quenched with an aqueous NH_4Cl -solution, washed with water, dried over MgSO_4 and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 70:1) to yield 7.23 g of **109** (78 %, 11.0 mmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 400 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.12–1.18 (m, 21H, TIPS), 1.21–1.39 (m, 32H, CH_2), 1.42–1.51 (m, 4H, CH_2), 1.72–1.86 (m, 4H, CH_2), 3.98 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2), 4.03 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 7.02 (s, 1H, CH^{ar}), 7.26 (s, 1H, CH^{ar}), 10.43 (s, 1H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 100 MHz):** 11.5 (TIPS), 14.3 (CH_3), 18.8 (TIPS), 22.8, 26.2, 26.3, 27.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 32.1, 32.1 (CH_2), 69.3, 69.4 (OCH_2), 99.8, 102.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 109.6, 118.2, 120.6, 125.0, 154.5, 155.5 (C^{ar}), 189.4 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2920, 2849, 2358, 2145, 1680, 1602, 1500, 1468, 1414, 1389, 1276, 1207, 1072, 1028, 883, 678. **EA:** C: 77.21 %, H: 11.63 % (calc.: C: 77.00 %, H: 11.39 %). **HR-MS:** (FAB+) 655.5490 ($\text{M}^+ + \text{H}$; calc.: 655.5485). **Mp ($^{\circ}\text{C}$):** 38.

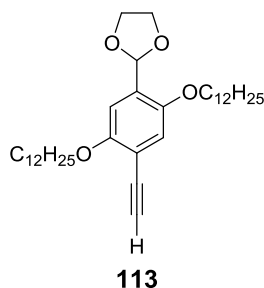
((4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane

5.77 g 2,5-Di(dodecyloxy)-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (8.81 mmol) and a catalytic amount TsOH were dissolved with 10.9 g ethylene glycol (176 mmol) in 50 mL

toluene. It was refluxed with a dean-stark apparatus for 3 d. After recooling to room temperature 10 mL of an aqueous NaHCO₃-solution were added. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂, the combined organic layers washed with brine and dried over MgSO₄. It was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 60:1 to 30:1) to yield 5.51 g of **111** (90 %, 7.88 mmol) as a colorless solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.08–1.19 (m, 21H, TIPS), 1.19–1.37 (m, 32H, CH₂), 1.39–1.52 (m, 4H, CH₂), 1.70–1.85 (m, 4H, CH₂), 3.92–4.00 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.00–4.08 (m, 2H, OCH₂), 4.09–4.18 (m, 2H, OCH₂), 6.09 (s, 1H, CH^{acetale}), 6.93 (s, 1H, CH^{ar}), 7.01 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 150 MHz):** 11.9 (TIPS), 14.4 (CH₃), 19.1 (TIPS), 23.2, 26.4, 26.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.1, 30.2, 30.2, 30.3, 32.4, 32.4 (CH₂), 65.2 (OCH₂CH₂O), 69.1, 69.2 (OCH₂), 95.0 (C≡C), 99.4 (CH^{acetale}), 104.7 (C≡C), 111.6, 114.5, 117.9, 128.4, 151.6, 155.5 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2957, 2919, 2848, 2359, 2156, 1501, 1468, 1413, 1389, 1275, 1204, 1141, 1072, 1029, 872, 791, 726, 668. **EA:** C: 75.60 %, H: 11.11 % (calc.: C: 75.59 %, H: 11.25 %). **HRMS:** (FAB+) 699.5618 (M⁺, calc.: 698.5669), 699.5728 (M⁺ + H; calc.: 699.5748). **Mp (°C):** 59.

2-(2,5-Di(dodecyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane

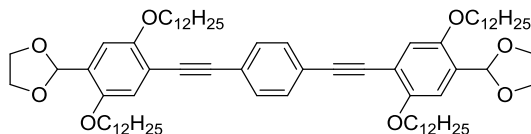


6.00 g ((4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane (8.58 mmol) were dissolved in 70 mL THF and purged with nitrogen for 15 min. 5.61 mg tetrabutylammonium fluoride (21.5 mmol) were added and it was stirred overnight. The reaction was diluted with Et₂O, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 30:1) to yield 4.52 g of **113** (8.33 mmol, 97 %) as a colorless solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.21–1.38 (m, 32H, CH₂), 1.38–1.51 (m, 4H, CH₂), 1.73–1.84 (m, 4H, CH₂), 3.26 (s, 1H, C≡CH), 3.94 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 2H, OCH₂), 3.99–4.07 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.11–4.17 (m, 2H, OCH₂), 6.09 (s, 1H, CH^{acetale}), 6.97 (s, 1H, CH^{ar}), 7.07 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8,

26.1, 26.1, 29.4, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8 32.1 (CH₂), 65.5 (OCH₂CH₂O), 69.5, 69.8 (OCH₂), 80.3, 81.4 (C≡C), 99.1, 111.6, 112.9, 128.2, 151.0, 154.7 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2292, 2921, 2848, 2361, 2324, 1502, 1466, 1411, 1389, 1273, 1202, 1066, 1031, 870, 784, 727, 634. **EA:** C: 77.23 %, H: 10.54 % (calc.: C: 77.44 %, H: 10.77 %). **HR-MS:** (FAB+) 542.4327 (M⁺, calc.: 542.4335). **Mp (°C):** 65.

1,4-Bis((4-(1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)benzene

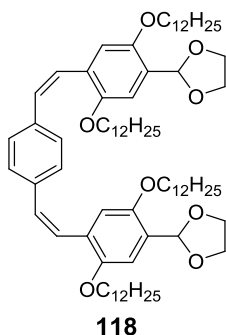


116

According to **GP2** 2.50 g 2-(2,5-di(dodecyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane (4.61 mmol), 724 mg 1,4-diiodobenzene (2.19 mmol), 15.4 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (21.9 μmol), 57.5 mg PPh₃ (219 μmol) and 83.5 mg CuI (439 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 30 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 15 mL dry and degassed piperidine were added, the mixture was allowed to warm to room temperature and it was stirred for 24 h at room temperature. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH₄Cl-solution, extracted with Et₂O washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1) to yield 2.35 g of **116** (93 %, 2.03 mmol) as a yellow solid

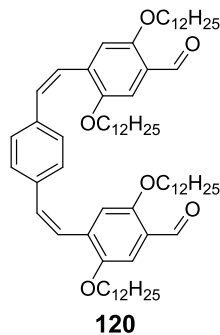
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.84–0.91 (m, 12H, CH₃), 1.20–1.40 (m, 64H, CH₂), 1.41–1.49 (m, 4H, CH₂), 1.49–1.56 (m, 4H, CH₂), 1.75–1.87 (m, 8H, CH₂), 3.96–4.00 (m, 4H, OCH₂), 4.02–4.07 (m, 8H, OCH₂CH₂O + OCH₂), 4.13–4.18 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 6.12 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.00 (s, 2H, CH^{ar}), 7.09 (s, 2H, CH^{ar}), 7.49 (s, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.2, 26.3, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 65.5 (OCH₂CH₂O), 69.5, 69.8 (OCH₂), 88.0, 93.6 (C≡C), 99.1 (C^{acetale}), 111.7, 114.1, 116.9, 123.4, 127.7, 131.6, 151.2, 154.2 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2918, 2850, 2361, 2324, 1470, 1418, 1388, 1274, 1208, 1165, 1071, 1030, 867, 838, 760, 720. **EA:** C: 78.59 %, H: 10.23 (calc.: C: 78.71 %, H: 10.26 %). **HR-MS:** (FAB+) 1158.8857 (M⁺, calc.: 1158.8827), 1159.8918 (M⁺ + H, calc.: 1159.8905). **Mp (°C):** 94–97.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Dodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



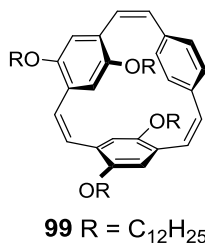
According to **GP3** a solution of 2.00 g 1,4-Bis((4-(1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)benzene (1.72 mmol) in 150 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 3.58 g $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (12.6 mmol) were added. It was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and 2.31 g $^i\text{PrMgCl}$ (22.4 mmol, 2 M in Et_2O) were added dropwise. The reaction was allowed to slowly warm to $-30\text{ }^\circ\text{C}$, stirred for 5 h at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ and then quenched with 2 mL H_2O . It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with Et_2O . Phases were separated, the organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 15:1 to 2:1) to yield 1.62 g of **118** (81 %, 1.40 mmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.21–1.34 (m, 68 H, CH_2), 1.38–1.45 (m, 4H, CH_2), 1.53–1.61 (m, 4H, CH_2), 1.68–1.75 (m, 4H, CH_2), 3.58 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 3.94 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 4.00–4.04 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.13–4.17 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.07 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{acetales}}$), 6.51 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.64 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.75 (s, 2H, CH^{ar}), 7.04 (s, 2H, CH^{ar}), 7.13 (s, 4H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.9, 26.1, 26.2, 29.3, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 32.1 (CH_2), 65.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 69.2, 69.3 (OCH_2), 99.3 ($\text{C}^{\text{acetales}}$), 111.1, 114.5 (C^{ar}), 125.6, 126.0 (C^{vinyl}), 127.9, 128.9, 130.0, 136.2, 150.8, 151.0 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2919, 2849, 2360, 2324, 1497, 1467, 1424, 1390, 1204, 1168, 1068, 1030, 874, 719. **EA:** C: 78.30 %, H: 10.48 % (calc.: 78.44, H: 10.57). **HR-MS:** (FAB+) 1162.9114 (M^+ , calc.: 1162.9140), 1163.9189 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 1163.9218). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 92–93.

4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-Phenylene-bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)benzaldehyde)

The reaction was carried out under the exclusion of light. 500 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Dodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (430 μmol) were dissolved in 15 mL of a mixture of THF and H_2O (3:1). 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 4 h vigorously while bubbling nitrogen through, then stirred overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the crude mixture was filtrated through a plug of silica. The filtrate was evaporated under the exclusion of light to yield 462 mg of **120** (99 %, 430 μmol) as an orange solid.

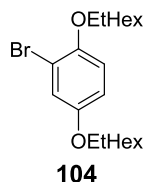
$^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 (δ , 500 MHz): 0.89–0.98 (m, 12H, CH_3), 1.15–1.38 (m, , CH_2), 1.39–1.45 (m, 4H, CH_2), 1.51–1.59 (m, 4H, CH_2), 3.41 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2), 3.62 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2), 6.58 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.91 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.97 (s, 2H, CH^{ar}), 7.65 (s, 2H, CH^{ar}), 10.83 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C-NMR}$, C_6D_6 (δ , 125 MHz):** 14.4, (CH_3), 23.1, 23.2, 26.3, 26.4, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.1, 30.1, 30.2, 30.2, 30.2, 30.2, 32.3, 32.4 (CH_2), 68.7, 69.0 (OCH_2), 110.2, 115.2 (C^{ar}), 125.5 (C^{vinyl}), 126.2 (C^{ar}), 129.3 (C^{vinyl}), 131.6, 133.9, 136.7, 151.7, 155.6 (C^{ar}), 188.1 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2915, 2847, 2361, 1683, 1604, 1490, 1466, 1429, 1388, 1278, 1208, 1142, 1070, 998, 876, 795, 721, 668. **EA:** for compound **qx45** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (FAB+) 1074.8599 (M^+ , calc.: 1074.8615), 1075.8679 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 1075.8694). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 66.

4,7,12,15-Tetra(dodecyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene

Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 75 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 848 mg TiCl₄ (4.47 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 585 mg zinc powder (8.94 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 481 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-phenylenebis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)benzaldehyde) (447 μmol) dissolved in 35 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 4.5 h (~8 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 250:1) to yield 267 mg of **99** (57 %, 256 μmol) as an orange, waxy solid.

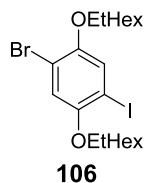
¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.85–0.93 (m, 12H, CH₃), 1.20–1.39 (m, 68H, CH₂), 1.30–1.47 (m, 4H, CH₂), 1.54–1.64 (m, 4H, CH₂), 1.68–1.78 (m, 4H, CH₂), 3.00–3.07 (m, 1.9H, OCH₂), 3.54–3.60 (m, 0.9H, OCH₂), 3.63–3.69 (m, 1.1H, OCH₂), 3.76–3.90 (m, 4.1H, OCH₂), 6.36 (s, 1H, CH^{vinyl}), 6.43 (s, 1H, CH^{vinyl}), 6.51 (s, 1H, CH^{vinyl}), 6.55–6.69 (m, 6H, CH^{vinyl} + CH^{ar}), 6.71 – 6.81 (m, 5H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 14.3, 14.4 (CH₃), 22.9, 26.1, 26.2, 26.3, 26.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9 (CH₂), 32.1, 32.1 (CH), 68.3, 69.3, 70.0, 70.1 (OCH₂), 114.5, 114.8, 116.8, 118.3 (C^{vinyl}), 126.8, 127.1, 127.2, 127.5, 127.6, 127.8, 127.8, 129.6 (C^{ar} + C^{vinyl}), 129.6, 133.4, 133.4, 136.4, 136.6, 149.1, 149.9, 150.7, 150.9 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3009, 2916, 2849, 2362, 1499, 1469, 1413, 1210, 1038, 860, 721. **EA:** C: 82.57 %, H: 11.11 % (calc.: C: 82.86 %, H: 11.01 %). **HR-MS:** (DART) 1043.87597 (M⁺ + H, calc.: 1043.8795), 1060.90195 (M⁺ + NH₄, calc.: 1060.9061).

2-Bromo-1,4-di(2-ethylhexyloxy)benzene

Bromination was performed according to modified literature.⁹⁶

20.0 g 1,4-Di(2-ethylhexyloxy)benzene (59.8 mmol) was dissolved in 150 mL dry CHCl_3 . 11.2 g NBS (62.8 mmol) were added and it was refluxed for 48 h. The reaction was quenched with an aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -solution, extracted with CHCl_3 , dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (basic alumina, petrol ether) to yield 23.4 g of **104** (95 %, 56.6 mmol) as a beige, viscous liquid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁸

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.86–0.99 (m, 12H, CH_3), 1.26–1.61 (m, 20H, CH_2), 1.64–1.79 (m, 2H, CH), 3.74–3.87 (m, 4H, OCH_2), 6.79–6.85 (m, 2H, CH^{ar}), 7.12 (d, $J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 11.2, 11.3, 14.2, 14.2 (CH_3), 23.2, 23.2, 24.0, 24.0, 29.2, 29.2, 30.6 (CH_2), 39.6, 39.7 (CH), 71.5, 72.6 (OCH_2), 112.9, 114.4, 114.5, 119.7, 150.1, 153.9 (C^{ar}).

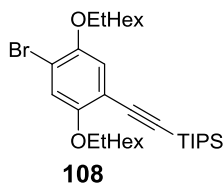
1-Bromo-2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4-iodobenzene

Iodination was performed according to modified literature.⁵⁸

23.4 g 2-Bromo-1,4-didodecyloxybenzene (56.6 mmol), 6.45 g H_5IO_6 (28.3 mmol) and 12.2 g iodine (48.1 mmol) were suspended in 60 mL glacial AcOH, 25 mL CH_2Cl_2 and 15 mL H_2O . 4 mL sulfuric acid was added and it was heated to 70 °C for 18 h. Afterwards additionally 5 mL H_2SO_4 and 3.91 g KIO_4 (17.0 mmol) were added and it was heated for an additional 24 h to 70 °C. The reaction was quenched with an aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -solution until the iodine color disappeared. After cooling to room temperature it was extracted with Et_2O , the organic phase neutralized with an aqueous NaHCO_3 -solution and purified by column chromatography (basic alumina, petrol ether) to yield 28.7 g of **106** (94 %, 53.2 mmol) as light brown, viscous liquid. NMR spectra were in accordance with the literature.⁹⁹

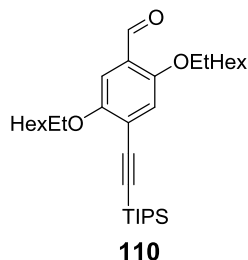
$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.88–0.97 (m, 12H, CH_3), 1.27–1.38 (m, 8H, CH_2), 1.39–1.60 (m, 8H, CH_2), 1.70–1.78 (m, 2H, CH), 3.79–3.86 (m, 4H, OCH_2), 6.98 (s, 1H, CH^{ar}), 7.27 (s, 1H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 11.3, 11.4, 14.2, 14.3 (CH_3), 23.2, 23.2, 24.0, 24.1, 29.2, 29.3, 30.6, 30.7 (CH_2), 39.6, 39.6 (CH), 72.5, 72.7 (OCH_2), 84.6, 112.6, 116.8, 124.1, 150.7, 152.7 (C^{ar}).

((4-Bromo-2,5-di(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane



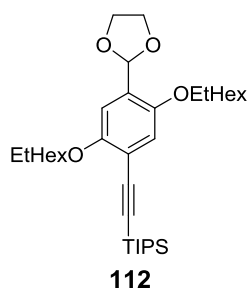
According to **GP1** 15.0 g 1-bromo-2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4-iodobenzene (27.8 mmol), 390 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (556 μmol), 1.06 g CuI (5.56 mmol) and 730 mg PPh_3 (2.78 mmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 40 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 20 mL dry and degassed piperidine were added, allowed to warm to room temperature and 5.07 g TIPS-acetylene (27.8 mmol) were added. The reaction was stirred overnight at room temperature and quenched by the addition of an aqueous NH_4Cl -solution. It was extracted with Et_2O , washed with water and brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 15.7 g of **108** (95 %, 26.5 mmol) as a beige, viscous liquid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 400 MHz): 0.87–0.98 (m, 12H, CH_3), 1.11–1.17 (m, 21H, TIPS), 1.24–1.37 (m, 8H, CH_2), 1.38–1.61 (m, 8H, CH_2), 1.66–1.79 (m, 2H, CH), 3.75–3.90 (m, 4H, OCH_2), 6.92 (s, 1H, CH^{ar}), 7.03 (s, 1H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, CDCl_3 (δ , 100 MHz):** 11.2, 11.4, 11.5, 11.6 (CH_3), 18.6 (TIPS), 23.1, 23.2, 23.8, 24.1, 29.2, 29.3, 30.5, 30.7 (CH_2), 39.6, 39.7 (CH), 71.9, 72.6 (OCH_2), 95.5, 102.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 112.7, 113.6, 117.3, 118.5, 149.4, 155.1 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2956, 2925, 2858, 2362, 1489, 1457, 1352, 1209, 1057, 1012, 850, 802, 681. **EA:** C: 66.65 %, H: 9.94 %, Br: 13.26 % (calc.: C: 66.75 %, H: 9.68 %, Br: 13.46 %). **HR-MS:** (FAB+) 592.3279 (M^+ for ^{79}Br , calc.: 592.3311), 594.3267 (M^+ for ^{81}Br , calc.: 594.3291).

2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzaldehyde

12.8 g ((4-Bromo-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane (21.6 mmol) were placed in a Schlenk flask under nitrogen atmosphere and dissolved in 300 mL dry THF. It was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 2.07 g $n\text{BuLi}$ (32.3 mmol, 2.5 M in hexane) were added dropwise. The solution was stirred for 2 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and then 3.94 g dry DMF (53.9 mmol) were added. It was allowed to warm to room temperature overnight, quenched with an aqueous NH_4Cl -solution, washed with brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 90:1) to yield 7.65 g of **110** (65 %, 12.1 mmol) as a yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.87–0.96 (m, 12H, CH_3), 1.08–1.19 (m, 21H, TIPS), 1.25–1.36 (m, 8H, CH_2), 1.36–1.61 (m, 8H, CH_2), 1.69–1.80 (m, 2H, CH), 3.81–4.00 (m, 4H, OCH_2), 7.03 (s, 1H, CH^{ar}), 7.27 (s, 1H, CH^{ar}), 10.44 (s, 1H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 11.2, 11.4, 11.5 (TIPS), 14.2, 14.3 (CH_3), 18.8 (TIPS), 23.1, 23.2, 23.8, 24.2, 29.2, 29.3, 30.4, 30.8 (CH_2), 39.6, 39.7 (CH), 71.4, 71.5 (OCH_2), 99.7, 102.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 109.3, 118.2, 120.5, 124.6, 154.5, 115.6 (C^{ar}), 189.4 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2957, 2926, 2862, 2362, 1684, 1603, 1490, 1464, 1414, 1380, 1277, 1206, 1118, 1033, 882, 772, 678. **EA:** C: 75.31 %, H: 10.70 % (calc.: C: 75.22 %, H: 10.77 %). **HR-MS:** (FAB+) 542.4133 (M^+ , calc.: 542.4155).

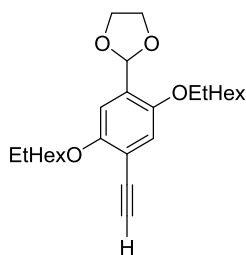
((4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane

7.50 g 2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (13.8 mmol) and a catalytic amount TsOH were dissolved with 8.57 g ethylene glycol (138 mmol) in 50 mL

toluene. It was refluxed with a dean-stark apparatus for 3 d. After recooling to room temperature 10 mL of an aqueous NaHCO₃-solution were added. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂, washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 70:1) to yield 6.82 g of **112** (84 %, 11.6 mmol) as a yellow oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.85–0.95 (m, 12H, CH₃), 1.10–1.16 (m, 21H, TIPS), 1.24–1.36 (m, 8H, CH₂), 1.36–1.63 (m, 8H, CH₂), 1.66–1.77 (m, 2H, CH₂), 3.80–3.91 (m, 4H, OCH₂), 3.99–4.04 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 4.11–4.16 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 6.09 (s, 1H, CH^{acetale}), 6.92 (s, 1H, CH^{ar}), 7.01 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.3, 11.3, 11.5 (TIPS), 14.2, 14.3 (CH₃), 18.9, 23.2, 23.2, 23.9, 24.1, 29.2, .29.3, 30.5, 30.7, 39.6, 39.8 (CH₂), 65.5 (OCH₂CH₂O), 71.4, 71.9 (OCH₂), 95.0, 99.1 (C≡C), 103.3 (C^{acetale}), 110.5, 114.1, 117.6, 127.5, 150.9, 154.8 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2957, 2925, 2863, 2148, 1741, 1498, 1463, 1412, 1379, 1203, 1137, 1070, 883, 665. **EA:** C: 73.93 %, H: 10.43 % (calc.: C: 73.67 %, H: 10.65 %). **HR-MS:** (FAB+) 586.4429 (M⁺, calc.: 586.4417).

2-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane



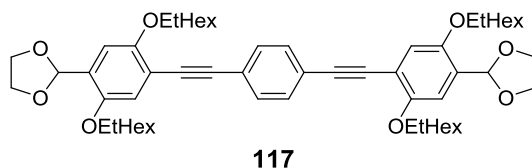
114

6.80 g ((4-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilane (11.6 mmol) were dissolved in 25 mL THF and purged with nitrogen for 45 min. 7.57 g tetrabutylammonium fluoride (29.0 mmol) were added and it was stirred overnight. The reaction was diluted with Et₂O, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 50:1) to yield 4.95 g of **114** (99 %, 11.6 mmol) as a pale yellow oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.87–0.95 (m, 12H, CH₃), 1.27–1.56 (m, 18H, CH₂), 1.70–1.78 (m, 2H, CH), 3.25 (s, 1H, C≡CH), 3.83 (d, J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, OCH₂), 3.89 (d, J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, OCH₂), 4.00–4.05 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 4.12–4.17 (m, 2H, OCH₂CH₂O), 6.09 (s, 1H, CH^{acetale}), 6.97 (s, 1H, CH^{ar}), 7.06 (s, 1H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.1, 11.2 (CH₃), 14.1, 14.2, 17.7, 23.1, 23.9, 23.9, 30.5, 30.5 (CH₂), 39.3, 39.4 (CH), 65.3 (OCH₂CH₂O), 71.7, 72.0 (OCH₂), 81.2, 98.8 (C≡C), 111.1, 112.7, 117.3,

127.8, 150.9, 154.8 (C^{ar}). **IR** (neat, ν , cm^{-1}): 3293, 2957, 2926, 2873, 1499, 1465, 1412, 1380, 1200, 1123, 1067, 1030, 963, 941, 870, 782, 642, 601. **EA**: C: 75.25 %, H: 9.82 % (calc.: C: 75.31 %, H: 9.83 %). **HR-MS**: (FAB+) 430.3098 (M^+ , calc.: 430.3083).

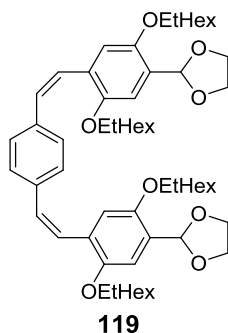
1,4-Bis((4-(1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)ethynyl)benzene



According to **GP2** 1.51 g 2-(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane (3.51 mmol), 551 mg 1,4-diodobenzene (1.67 mmol), 11.7 mg $PdCl_2(PPh_3)_2$ (16.7 μ mol), 43.8 mg PPh_3 (167 μ mol) and 63.6 mg CuI (334 μ mol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 14 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 7 mL dry and degassed piperidine were added and the mixture was allowed to warm to room temperature. It was stirred for 48 h at 70 °C. The reaction was quenched by the addition of an aqueous NH_4Cl -solution, extracted with CH_2Cl_2 , washed with water and brine, dried over $MgSO_4$, evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate/ CH_2Cl_2 100:5:1, to 150:10:1) to yield 1.25 g of **117** (80 %, 1.34 mmol) as a pale yellow solid.

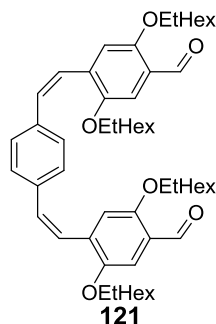
1H -NMR, $CDCl_3$ (δ , 500 MHz): 0.86–0.98 (m, 24H, CH_3), 1.34–1.63 (m, 32H, CH_2), 1.73–1.83 (m, 4H, CH), 3.84–3.96 (m, 8H, OCH_2), 4.01–4.07 (m, 4H, OCH_2CH_2O), 4.14–4.20 (m, 4H, OCH_2CH_2O), 6.11 (s, 2H, $CH^{acetale}$), 7.01 (s, 2H, CH^{ar}), 7.09 (s, 2H, CH^{ar}), 7.45 (s, 4H, CH^{ar}). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, $CDCl_3$ (δ , 125 MHz)**: 11.3, 11.5, 14.3, 14.3 (CH_3), 23.2, 23.2, 24.0, 24.1, 29.1, 29.3, 30.6, 30.8 (CH_2), 39.5, 39.7 (CH), 65.4 (OCH_2CH_2O), 71.8, 71.9 (OCH_2), 88.1, 93.6 ($C\equiv C$), 99.0 ($C^{acetale}$), 111.0, 113.9, 116.5, 123.4, 127.4, 131.5, 151.1, 154.3 (C^{ar}). **IR** (neat, ν , cm^{-1}): 2957, 2926, 2872, 2360, 1611, 1516, 1491, 1458, 1416, 1384, 1275, 1203, 1165, 1113, 1066, 1027, 960, 941, 872, 838, 758. **EA**: C: 76.91 %, H: 9.57 % (calc.: C: 77.05 %, H: 9.27 %). **HR-MS**: (FAB+) 934.6366 (M^+ , calc.: 934.6323), 935.6414 ($M^+ + H$, calc.: 935.6401). **Mp** (°C): 88.

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))
bis(1,3-dioxolane)



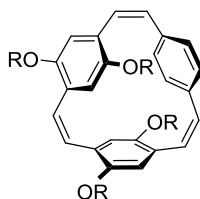
According to **GP3** a solution of 1.00 g 1,4-bis((4-(1,3-dioxolan-2-yl)-2,5-di(2-ethylhexyloxy)phenyl)ethynyl)benzene (1.07 mmol) in 100 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 2.22 g $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (7.80 mmol) were added. The mixture was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and 1.43 g $^i\text{PrMgCl}$ (13.9 mmol, 2 M in Et_2O) were added dropwise. The reaction was allowed to slowly warm to $-30\text{ }^\circ\text{C}$, stirred for 6 h at $-30\text{ }^\circ\text{C}$ and then quenched with 2 mL H_2O . It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with Et_2O . Phases were separated, the organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 20:1) to yield 990 mg of **119** (99 %, 1.05 mmol) as a yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.80 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.4\text{ Hz}$, 6H, CH_3), 0.85–0.93 (m, 18H, CH_3), 1.14–1.51 (m, 36H, CH_2), 1.52–1.59 (m, 2H, CH), 1.64–1.71 (m, 2H, CH), 3.43 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.9\text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 3.82–3.86 (m, 4H, OCH_2), 3.99–4.04 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.14–4.18 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.06 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{acetale}}$), 6.50 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.66 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3\text{ Hz}$, 2H, CH^{vinyl}), 6.75 (s, 2H, CH^{ar}), 7.04 (s, 2H, CH^{ar}), 7.14 (s, 4H, CH^{ar}).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz): 11.1, 11.3, 14.2, 14.3 (CH_3), 23.2, 23.9, 24.1, 29.0, 29.3, 30.5, 30.7 (CH_2), 39.2, 39.7 (CH), 65.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 71.4, 71.5 (OCH_2), 99.2 ($\text{C}^{\text{acetale}}$), 110.6, 114.4 (C^{ar}), 125.7 (C^{vinyl}), 127.7, 128.9 (C^{ar}), 129.8 (C^{vinyl}), 136.2, 150.8, 151.1 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2957, 2926, 2872, 2360, 1517, 1491, 1458, 1416, 1388, 1275, 1204, 1165, 1113, 1066, 1027, 960, 940, 873, 837, 758. **EA:** C: 76.46 %, H: 9.70 % (calc.: C: 76.72 %, H: 9.66 %). **HR-MS:** (DART+) 939.67200 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 939.6714).

4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-Phenylene-bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde)

The reaction was carried out under the exclusion of light. 587 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-(2-Ethylhexyl)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (625 μmol) were dissolved in 20 mL of a mixture of THF and H_2O (3:1). 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 4 h vigorously while bubbling nitrogen through, then stirred overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the crude mixture was filtrated through a plug of silica. The filtrate was evaporated under the exclusion of light to yield 532 mg of **121** (99 %, 625 μmol) as an orange viscous liquid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.81 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_3), 0.85–0.93 (m, 18H, CH_3), 1.14–1.49 (m, 32H, CH_2), 1.51–1.60 (m, 2H, CH), 1.65–1.71 (m, 2H, CH), 3.48 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 4H, OCH_2), 3.83–3.88 (m, 4H, OCH_2), 6.65 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, 4H, CH^{vinyl}), 6.70 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz, 4H, CH^{vinyl}), 6.81 (s, 2H, CH^{ar}), 7.17 (s, 4H, CH^{ar}), 7.28 (s, 2H, CH^{ar}), 10.37 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 11.1, 11.3, 14.2, 14.3 (CH_3), 23.1, 23.2, 24.0, 24.1, 29.1, 29.2, 30.6, 30.7 (CH_2), 39.3, 39.5 (CH), 71.1, 71.4 (OCH_2), 109.5, 114.8 (C^{ar}), 124.3 (C^{vinyl}), 125.5 (C^{ar}), 129.0 (C^{vinyl}), 131.8, 134.3, 136.3, 151.2, 155.6 (C^{ar}), 189.3 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2957, 2924, 2858, 2728, 1694, 1595, 1563, 1493, 1425, 1380, 1304, 1206, 1162, 1033, 964, 846, 808, 732. **EA:** C: 78.65 %, H: 9.71 % (calc.: C 79.01 %, H: 9.71 %). **HR-MS:** (DART+) 851.61822 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 851.6190), 868.64523 ($\text{M}^+ + \text{NH}_4$, calc.: 868.6455).

4,7,12,15-Tetra(2-ethylhexyl)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene**100** R = EtHex

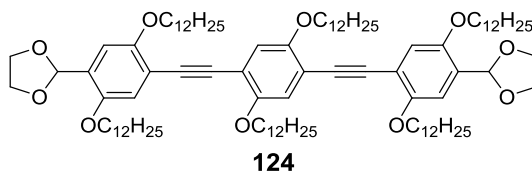
Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 120 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 710 mg TiCl₄ (3.74 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 489 mg zinc powder (7.48 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 319 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-Phenylene-bis(ethene-2,1-diyl)) bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde) (374 μmol) dissolved in 50 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 6 h (~8 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 300 : 1) to yield 187 mg of **100** (61 %, 229 μmol) as a yellow, viscous oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.80–0.96 (m, 24H, CH₃), 1.16–1.59 (m, 34H, CH₂ + CH), 1.64–1.75 (m, 2H, CH), 2.99–3.18 (m, 2H, OCH₂), 3.46–3.54 (m, 2H, OCH₂), 3.58–3.62 (m, 1H, OCH₂), 3.71–3.83 (m, 3H, OCH₂), 6.36–6.41 (m, 2H, CH^{ar}), 6.43–6.72 (m, 10H, CH^{ar} + CH^{vinyl}), 6.74–6.83 (m, 2H, CH^{ar} + CH^{vinyl}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.0, 11.1, 11.1, 11.2, 11.3, 11.3, 11.5, 11.5, 11.6, 11.6, 14.3, 14.3, 14.3 (CH₃), 23.2, 23.3, 23.3, 23.3, 23.3, 23.7, 23.9, 24.0, 24.1, 24.1, 29.0, 29.1, 29.1, 29.2, 29.2, 29.4, 29.5, 29.5, 30.3, 30.6, 30.7, 30.7, 30.8 (CH₂), 39.4, 39.5, 39.5, 39.6, 39.6, 39.7, 39.7, 39.8 (CH), 70.5, 70.6, 70.7, 70.8, 72.2, 72.5, 72.8, 72.9, 76.9, 77.2, 77.4 (OCH₂), 114.0, 114.1, 115.3, 116.1, 126.6, 126.7, 127.1, 127.2, 127.3, 127.3, 127.4, 127.7, 127.8 (C^{ar} + C^{vinyl}), 129.5, 133.1, 133.2, 133.4, 136.4, 136.6, 149.2, 150.3, 150.9, 151.2 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3009, 2956, 2925, 2858, 2360, 1497, 1457, 1413, 1375, 1202, 1035, 896, 863, 728. **EA:** C: 82.10 %, H: 10.33 (calc.: C: 82.10 %, H: 10.09 %). **HR-MS:** (FAB+) 818.6231 (M⁺, calc. 818.6213).

5.4.3 Sixfold alkoxy-substituted [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes

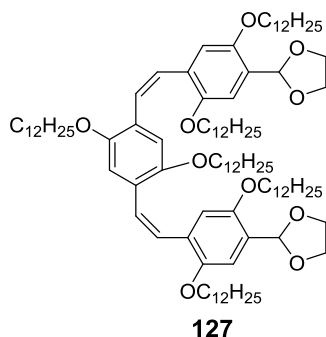
2,2'-(((2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



According to **GP2** 1.00 g 1,4-di(dodecyloxy)-2,5-diiodobenzene (1.43 mmol), 1.87 g 2-(2,5-di(dodecyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane (3.44 mmol), 20.1 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (28.6 μmol), 54.5 mg CuI (286 μmol) and 37.6 mg PPh₃ (143 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. 10 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 5 mL dry and degassed piperidine were added, it was allowed to warm to room temperature and stirred for 3 d at 70 °C. The reaction was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/CH₂Cl₂/ethyl acetate 40:10:1) to yield 1.79 g of **124** (82 %, 1.17 mmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.84–0.90 (m, 18H, CH₃), 1.19–1.32 (m, 84H, CH₂), 1.32–1.37 (m, 12H, CH₂), 1.41–1.46 (m, 4H, CH₂), 1.46–1.53 (m, 8H, CH₂), 1.75–1.81 (m, 4H, CH₂), 1.81–1.87 (m, 8H, CH₂), 3.94–3.98 (m, 4H, OCH₂), 3.99–4.06 (m, 12H, OCH₂ + OCH₂CH₂O), 4.13–4.17 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 6.11 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.00 (s, 2H, CH^{ar}), 7.01 (s, 2H, CH^{ar}), 7.08 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.9, 26.1, 26.2, 29.4, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 65.4 (OCH₂CH₂O), 69.4, 69.8, 69.9 (OCH₂), 90.5, 91.6 (C≡C), 99.2 (CH^{acetale}), 111.9, 114.4, 114.7, 117.0, 117.4, 127.4, 151.1, 153.6, 154.0 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2917, 2850, 1607, 1497, 1471, 1390, 1377, 1270, 1217, 1159, 1035, 937, 863, 717. **EA:** for compound **qx57** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (MALDI+) 1528.26488 (M⁺ + H, calc.: 1528.2559). **Mp (°C):** 78–80.

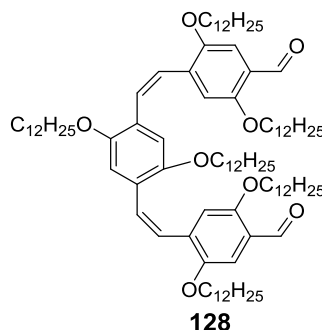
2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



According to **GP3** a solution of 532 mg 2,2'-(((2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (348 μmol) in 100 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 722 mg $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (2.54 mmol) were added. The mixture was cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and 465 mg $^i\text{PrMgCl}$ (4.52 mmol, 2 M in Et_2O) were added dropwise. The reaction was allowed slowly to warm to $-10\text{ }^\circ\text{C}$, stirred for 7 h $-10\text{ }^\circ\text{C}$ and then quenched with 3 mL H_2O . It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with CH_2Cl_2 . Phases were separated, the organic layer washed with water and brine, dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ CH_2Cl_2 1:1) to yield 239 mg of **127** (45 %, 156 μmol) as a dark yellow, highly viscous oil.

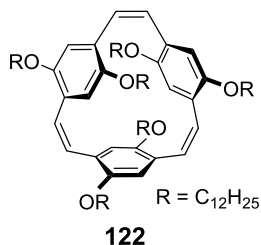
$^1\text{H-NMR}$, C_6D_6 (δ , 600 MHz): 0.91–0.97 (m, 18H, CH_3), 1.21–1.45 (m, 108H, CH_2), 1.57–1.68 (m, 12H, CH_2), 3.56–3.62 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OCH}_2$), 3.63–3.67 (m, 4H, OCH_2), 3.76–3.79 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.81–3.85 (m, 4H, OCH_2), 6.45 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{acetale}}$), 7.21 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4\text{ Hz}$, CH^{vinyl}), 7.25 (s, 2H, CH^{ar}), 7.27 (s, 2H, CH^{ar}), 7.28 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4\text{ Hz}$, CH^{vinyl}), 7.51 (s, 2H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, C_6D_6 (δ , 125 MHz):** 14.4, 14.5 (CH_3), 23.2, 23.2, 23.2, 26.5, 26.6, 26.6, 29.8, 29.8, 29.9, 29.9, 29.9, 30.0, 30.0, 30.1, 30.2, 30.2, 30.2, 30.2, 30.3, 30.3, 32.4, 32.4, 32.4 (CH_2), 65.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.9, 69.1, 69.6 (OCH_2), 99.6 ($\text{CH}^{\text{acetale}}$), 111.9, 114.2, 115.2 (C^{ar}), 125.8, 126.2, 126.6, 127.0, 127.6, 128.5, 128.6 ($\text{C}^{\text{vinyl}} + \text{C}^{\text{ar}}$), 150.9, 151.6, 151.7 (C^{ar}). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2921, 2852, 1502, 1467, 1418, 1378, 1199, 1066, 1032, 964, 871, 719. **EA:** C: 77.99 %, H: 11.22 % (calc.: C: 78.38 %, H: 11.18 %). **HR-MS:** (MALDI+) 1532.28582 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 1532.2872).

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)benzaldehyde)



The reaction was carried out under exclusion of light. 220 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (144 μmol) were dissolved in 20 mL THF. 0.5 mL 6N HCl was added and the mixture was stirred for 1 h vigorously while bubbling nitrogen through, afterwards over night without bubbling nitrogen through the reaction. After completion of the reaction phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and dried over MgSO_4 . The crude product was evaporated and purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ CH_2Cl_2 3:1) to yield 206 mg of **128** (99 %, 206 μmol) as bright yellow solid.

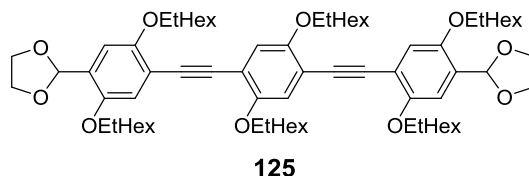
$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 600 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 18H), 1.20–1.36 (m, H, CH_2), 1.40–1.47 (m, 4H, CH_2), 1.51–1.57 (m, 4H, CH_2), 1.57–1.64 (m, 4H, CH_2), 1.76–1.80 (m, 4H, CH_2), 3.52 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 3.63 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 3.98 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 4H, OCH_2), 6.70 (s, 2H, CH^{ar}), 6.73 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.82 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.86 (s, 2H, CH^{ar}), 7.29 (s, 2H, CH^{ar}), 10.37 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.9, 26.2, 26.2, 26.2, 29.2, 29.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH_2), 69.07, 69.12 (OCH_2), 109.6, 114.0, 114.9 (C^{ar}), 124.2 (C^{vinyl}), 124.9, 126.2 (C^{ar}), 127.7 (C^{vinyl}), 134.8, 150.3, 151.1, 155.5 (C^{ar}), 189.2 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2920, 2850, 1682, 1663, 1595, 1495, 1468, 1420, 1388, 1273, 1202, 1031, 874, 722. **EA:** C: 79.45 %, H: 11.47 % (calc.: C: 79.83 %, H: 11.83 %). **HR-MS:** (DART+) 1444.24158 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 1444.2348), 1445.24504 ($\text{M}^+ + 2\text{H}$, calc.: 1445.2426), 1461.27632 ($\text{M}^+ + \text{NH}_4$, calc.: 1461.2613), 1462.27920 ($\text{M}^+ + \text{NH}_4 + \text{H}$, calc.: 1462.2692). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 39.

4,7,12,15,20,23-Hexa(dodecyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene

Synthesis according to **GP4**:

In a three-neck flask equipped with reflux condenser 35 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 250 mg TiCl₄ (1.32 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 172 mg zinc powder (2.63 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 190 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-1,4-Phenylene-bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde) (132 μmol) dissolved in 20 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 2.5 h (~8 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 300:1) to yield 36.1 mg of **122** (19 %, 25.6 μmol) as a yellow, viscous oil.

122 could only be identified by UPLC-MS and a not pure ¹H-NMR spectra.

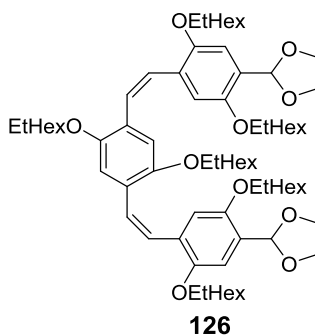
2,2'-(((2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

According to **GP2** 1.00 g 1,4-di(2-ethylhexyloxy)-2,5-diiodobenzene (1.71 mmol), 1.76 g 2 (2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4-ethynylphenyl)-1,3-dioxolane (4.09 mmol), 59.9 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (85.3 μmol), 65.0 mg CuI (341 μmol) and 44.7 mg PPh₃ (171 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under an argon atmosphere. 16 mL dry and degassed toluene were added and it was frozen in a liquid nitrogen bath. 8 mL dry and degassed piperidine were added, it was allowed to warm to room temperature and it was

stirred for 3 d at 50 °C. The reaction was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution, washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/CH₂Cl₂/ethyl acetate 25:1:1) to yield 1.91 g of **125** (94 %, 1.60 mmol) as a yellow oil.

¹H-NMR, C₆D₆ (δ, 600 MHz): 0.86–0.99 (m, 36H, CH₃), 1.23–1.34 (m, 32H, CH₂), 1.42–1.60 (m, 16H, CH₂), 1.61–1.71 (m, 6H, CH + CH₂), 1.72–1.80 (m, 4H, CH), 3.52–3.56 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 3.70–3.76 (m, 8H, OCH₂CH₂O + OCH₂), 3.79–3.86 (m, 4H, OCH₂), 3.87–3.93 (m, 4H, OCH₂), 6.45 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.34 (s, 2H, CH^{ar}), 7.35 (s, 2H, CH^{ar}), 7.57 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, C₆D₆ (δ, 125 MHz):** 11.4, 11.6, 14.4, 14.4, 14.4 (CH₃), 23.5, 23.6, 24.4, 24.5, 24.5, 29.4, 29.5, 29.6, 31.0, 31.10, 31.11 (CH₂), 40.0, 40.0, 40.1 (CH), 65.2 (OCH₂CH₂O), 71.6, 72.0, 72.3 (OCH₂), 91.3, 92.5 (C≡C), 99.5 (C^{acetale}), 112.5, 115.2, 115.4, 117.3, 117.5, 152.1, 154.6, 154.9 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2956, 2925, 2872, 2859, 1610, 1510, 1461, 1422, 1380, 1271, 1202, 1162, 1107, 1066, 1032, 942, 867, 736. **EA:** for compound **qx61** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (MALDI+) 1190.87727 (M⁺, calc.: 1190.8725), 1191.88182 (M⁺ + H, calc.: 1191.8803).

2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

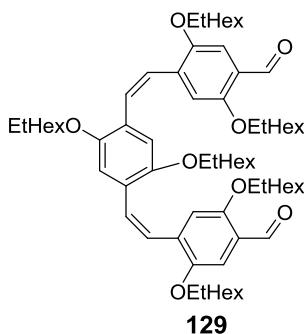


According to **GP3** a solution of 503 mg 2,2'-(((2,5-di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (422 μmol) in 50 mL dry toluene was prepared under a nitrogen atmosphere and 876 mg Ti(O^{*i*}Pr)₄ (3.08 mmol) were added. The mixture was cooled to -78 °C and 564 mg ^{*i*}PrMgCl (5.49 mmol, 2 M in Et₂O) were added dropwise. The reaction was allowed to slowly warm to -30 °C and stirred for 7 h at -30 °C, then quenched with 2 mL H₂O. It was allowed to warm to room temperature overnight and diluted with Et₂O. Phases were separated and the organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was

purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/CH₂Cl₂/ethyl acetate 100:10:1) to yield 258 mg of **126** (51 %, 216 μmol) as a yellow oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.81 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 12H, CH₃), 0.85–0.96 (m, 24H, CH₃), 1.16–1.40 (m, 44H, CH₂), 1.40–1.46 (m, 4H, CH₂), 1.46–1.56 (m, 6H, CH₂ + CH), 1.67–1.74 (m, 2H, CH), 3.38–3.41 (m, 4H, OCH₂), 3.41–3.44 (m, 4H, OCH₂), 3.82–3.88 (m, 4H, OCH₂), 3.79–4.01 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4.11–4.15 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 6.04 (s, 2H, CH^{acetale}), 6.89 (s, 4H, CH^{vinyl}), 6.73 (s, 2H, CH^{ar}), 6.80 (s, 2H, CH^{ar}), 7.03 (s, 2H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.1, 11.2, 11.3, 14.2, 14.2, 14.3 (CH₃), 23.2, 23.2, 23.2, 23.9, 23.9, 24.1, 29.0, 29.2, 29.3, 30.6, 30.8 (CH₂), 39.3, 39.4, 39.7 (CH), 65.3 (OCH₂CH₂O), 71.5, 71.9 (OCH₂), 99.2 (C^{acetale}), 110.6, 114.0, 114.6 (C^{ar}), 124.9, 125.6, 125.6, 126.2 (C^{ar} + C^{vinyl}), 128.1, 150.5, 150.9, 151.1 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2956, 2926, 2872, 2859, 1502, 1466, 1418, 1379, 1196, 1113, 1066, 1034, 963, 873, 787, 725. **EA:** C: 76.20 %, H: 10.29 (calc.: C: 76.34 %, H: 10.28 %). **HR-MS:** (DART+) 1195.9132 (M⁺ + H, calc.: 1195.9116), 1212.9405 (M⁺ + NH₄, calc.: 1212.9382).

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde)

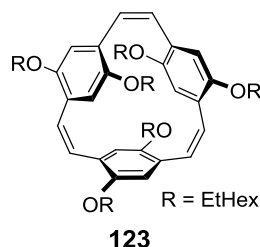


The reaction was carried out under the exclusion of light. 565 mg 2,2'-(((1Z,1'Z)-(2,5-Di(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(2-ethylhexyloxy)-4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (473 μmol) were dissolved in 20 mL of a mixture of THF and H₂O (3:1). 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 1 h vigorously while bubbling nitrogen through, than stirred overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ and the crude mixture was filtrated through a plug of silica. The filtrate was evaporated under the exclusion of light to yield 523 mg of **129** (99 %, 472 μmol) as a bright orange viscous liquid

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 400 MHz): 0.76–0.96 (m, 36H, CH₃), 1.13–1.53 (m, 50H, CH + CH₂), 1.55–1.63 (m, 2H, CH), 1.67–1.76 (m, 2H, CH), 3.39 (d, $J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 4H, OCH₂), 3.50 (d,

$J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 4H, OCH₂), 3.84–3.92 (m, 4H, OCH₂), 6.69 (s, 2H, CH^{ar}), 6.72 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.81 (d, $J_{\text{H,H}} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.86 (s, 2H, CH^{ar}), 7.30 (s, 2H, CH^{ar}), 10.38 (s, 2H, CHO). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 100 MHz):** 11.1, 11.2, 11.3, 14.1, 14.2 (CH₃), 23.1, 23.2, 23.9, 24.0, 24.1, 29.0, 29.1, 29.2, 30.6, 30.7, 30.8 (CH₂), 39.4, 39.5, 39.6 (CH), 71.6, 71.7 (OCH₂), 109.5, 114.1, 115.0, 124.2 (C^{ar}), 124.9 (C^{vinyl}), 126.3 (C^{ar}), 127.7 (C^{vinyl}), 135.0, 150.6, 151.3, 155.8 (C^{ar}), 189.1 (CHO). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2956, 2926, 2872, 2859, 1502, 1466, 1418, 1379, 1196, 1113, 1066, 1034, 963, 873, 787, 725. **EA:** C: 78.03 %; H: 10.55 % (calc.: 78.07 %, H: 10.37 %). **HR-MS:** (DART+) 1107.85725 (M⁺ + H, calc.: 1107.8592), 1124.88469 (M⁺ + NH₄, calc.: 1124.8857).

4,7,12,15,20,23-Hexa(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene



Synthesis according to **GP4**:

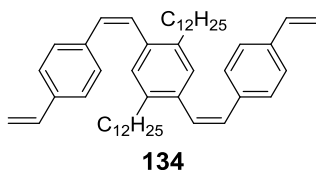
In a three-neck flask equipped with reflux condenser 95 ml dry 2-Me-THF were added. It was cooled to 0 °C and a solution of 825 mg TiCl₄ (4.35 mmol) in 10 mL 2-Me-THF was added. 569 mg zinc powder (8.70 mmol) were added slowly and 1 ml dry pyridine was added. After refluxing for 2 h, 482 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(2,5-di(dodecyloxy)benzaldehyde) (435 μmol) dissolved in 50 mL dry 2-Me-THF were added dropwise *via* a syringe pump over a period of 8 h (~6 mL/h) while refluxing. The reaction was refluxed for an additional 3 h, allowed to cool to room temperature and quenched with an aqueous NaHCO₃-solution. The mixture was filtrated through a pad of silica gel and the filter cake was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 350 : 1) to yield 225 mg of **123** (48 %, 210 μmol) as a yellow, viscous oil.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.85–0.95 (m, 36H, CH₃), 1.24–1.35 (m, 32H, CH₂), 1.35–1.44 (m, 12H, CH₂), 1.44–1.53 (m, 4H, CH₂), 1.59–1.67 (m, 6H, CH), 3.37–3.49 (m, 6H, OCH₂), 3.49–3.56 (m, 6H, OCH₂), 6.41 (s, 6H, CH^{vinyl} + CH^{aryl}), 6.63 (s, 6H, CH^{vinyl} + CH^{aryl}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 11.0, 11.0, 11.5, 14.2, 14.3, 14.4 (CH₃), 23.2, 23.3, 23.4, 23.9, 28.9, 29.4, 29.5, 30.6, 30.7 (CH₂), 39.6, 39.7 (CH), 71.6, 71.8 (b, OCH₂), 114.4,

144.5 (C^{ar}), 127.1, 127.2, 127.2, 127.3, 128.8, 128.9 ($C^{ar} + C^{vinyl}$), 150.3 (b, C^{ar}). **IR (neat, v, cm^{-1}):** 3008, 2958, 2924, 2871, 2857, 2361, 1504, 1464, 1420, 1380, 1350, 1202, 1037, 861, 728. **EA:** C: 80.08 %, H: 10.56 % (calc.: C: 80.39 %, H: 10.68 %). **HR-MS:** (DART+) 1075.86654 ($M^+ + H$, calc.: 1075.8695), 1092.89301 ($M^+ + NH_4$, calc.: 1092.8959).

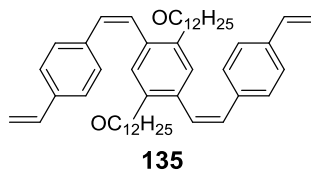
5.4.4 Monomers for comparative polymerizations

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)



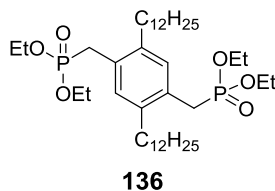
In a Schlenk flask under a nitrogen atmosphere 337 mg methyltriphenylphosphonium bromide (942 μ mol) were dissolved in 10 mL dry THF and 110 mg KO^tBu (981 μ mol) was added portion wise. The resulting mixture was stirred for 30 min and then cooled to 0 °C. A solution of 265 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl)) dibenzaldehyde (393 μ mol) in 6 mL dry THF was added drop wise and the reaction was stirred for 30 min at 0 °C, then 1 h at room temperature. It was quenched with an aqueous NH_4Cl -solution, phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic phases washed with brine, dried over $MgSO_4$ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 100:1) to yield 254 mg of **134** (96 %, 378 μ mol) as a pale yellow solid.

1H -NMR, $CDCl_3$ (δ , 500 MHz): 0.88 (t, $J_{H,H} = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.11–1.33 (m, 36H, CH_2), 1.33–1.44 (m, 4H, CH_2), 2.43 (t, $J_{H,H} = 7.7$ Hz, 4H, CH_2), 5.20 (d, $J_{H,H} = 11.0$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 5.69 (d, $J_{H,H} = 17.6$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.56 (d, $J_{H,H} = 12.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.64 (dd, $J_{H,H} = 17.6$ Hz, $J_{H,H} = 11.0$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.69 (d, $J_{H,H} = 12.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.99 (s, 2H, CH^{ar}), 7.12 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.22 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 4H, CH^{ar}). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR, $CDCl_3$ (δ , 75 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.9, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 30.8, 32.1, 33.2 (CH_2), 113.7, 126.0, 129.4 (C^{vinyl}), 129.9, 130.1, 130.4, 135.8, 136.3 (C^{ar}), 136.6 (C^{vinyl}), 136.9, 138.4 (C^{ar}). **IR (neat, v, cm^{-1}):** 3088, 2920, 2851, 2360, 1507, 1466, 1114, 988, 905, 850, 720. **EA:** for compound **qx65** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (DART+) 671.55669 ($M^+ + H$, calc.: 671.5556), 688.58448 ($M^+ + NH_4$, calc. 688.5821). **Mp ($^{\circ}C$):** 65.

4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)

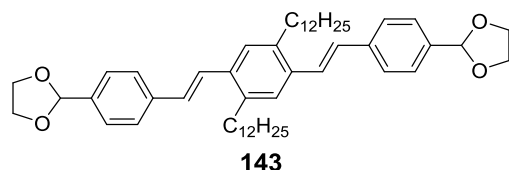
In a Schlenk flask under a nitrogen atmosphere 539 mg methyltriphenylphosphonium bromide (1.51 mmol) were dissolved in 15 mL dry THF and 176 mg KO^tBu (1.57 mmol) was added portion wise. The resulting mixture was stirred for 30 min and then cooled to 0 °C. A solution of 445 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))di benzaldehyde (629 μmol) in 8 mL dry THF was added drop wise and the reaction was stirred for 30 min at 0 °C, then 1 h at room temperature. It was quenched with an aqueous NH₄Cl-solution, phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ and the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 100:1) to yield 402 mg of **135** (91 %, 572 μmol) as a yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.87 (t, $J_{H,H} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.16–1.32 (m, 36H, CH₂), 1.47–1.55 (m, 4H, CH₂), 3.51 (t, $J_{H,H} = 6.7$ Hz, 4H, OCH₂), 5.19 (d, $J_{H,H} = 10.9$, 2H, CH^{vinyl}), 5.69 (d, $J_{H,H} = 17.6$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.56 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.65 (dd, $J_{H,H} = 10.9$ Hz, $J_{H,H} = 17.6$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.66 (d, $J_{H,H} = 12.3$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.71 (s, 2H, CH^{ar}), 7.23 – 7.28 (m, 8H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.9, 26.0, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 69.0 (OCH₂), 113.6 (C^{vinyl}), 114.3 (C^{ar}), 125.8, 126.1 (C^{vinyl}), 126.3, 129.3, 129.7, 136.3 (C^{ar}), 136.7 (C^{vinyl}), 137.4, 150.3 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2917, 2849, 2360, 1717, 1605, 1470, 1416, 1390, 1271, 1219, 1071, 939, 833, 769, 718. **EA:** for compound **qx66** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (DART+) 703.54787 (M⁺ + H, calc.: 703.5454), 720.57455 (M⁺ + NH₄, calc.: 720.5720). **Mp (°C):** 77–79.

Tetraethyl ((2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(methylene))bis(phosphonate)

Tetraethyl ((2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(methylene))bis(phosphonate) was prepared according to a modified literature.¹⁰⁰

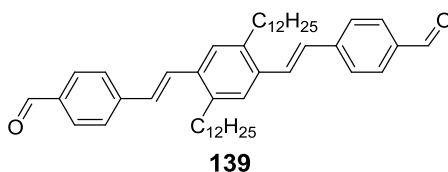
2,2'-(((1E,1'E)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



137 mg Tetraethyl (2,5-bis(dodecyloxy)-4-((ethoxy(methyl)phosphoryl)methyl)benzyl)phosphonate (192 μmol) were placed in a Schlenk tube, dried *in vacuo* and put under a nitrogen atmosphere. It was dissolved in dry 3 mL THF and cooled to 0 °C. A solution of 53.8 mg KO^tBu (479 μmol) in 0.5 mL dry THF was added and it was stirred for 30 min at 0 °C. 75.1 mg 4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzaldehyde (422 μmol) dissolved in 1 mL dry THF were added and the mixture was allowed to slowly warm to room temperature. It was stirred overnight and quenched with a 6 M HCl. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 , the combined organic phases dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate/ CH_2Cl_2 25:1:1) to yield 88.0 mg of **143** (60 %, 115 μmol) as a light yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.87 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.17–1.33 (m, 28H, CH_2), 1.33–1.39 (m, 4H, CH_2), 1.33–1.46 (m, 4H, CH_2), 1.60–1.68 (m, 4H, CH_2), 2.78 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, CH_2), 7.09 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.47 (s, 2H, CH^{ar}), 7.52 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.89 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 10.01 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.8, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 31.7, 32.1, 33.4 (CH_2), 127.1, 127.2 (C^{ar}), 128.6, 129.5 (C^{vinyl}), 130.5, 135.2, 139.4, 151.6 (C^{ar}), 191.7 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2919, 2854, 2364, 1610, 1472, 1391, 1304, 1225, 1079, 1018, 965, 935, 860, 814, 718. **EA:** C: 81.56 %, H: 9.63 % (calc.: C: 81.84 %, H: 9.77 %). **HR-MS:** (FAB+) 762.5610 (M^+ , calc.: 562.5587), 763.5661 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 563.5665). **Mp (°C):** 54.

4,4'-(((1E,1'E)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde

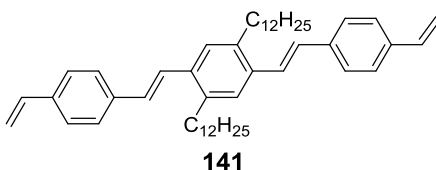


The reaction was carried out under the exclusion of light. 88.0 mg 2,2'-(((1E,1'E)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)

(115 μmol) were dissolved in 10 mL THF. 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 30 min vigorously while bubbling nitrogen through, afterwards over night without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 30:1) to yield 76.2 mg of **139** (98 %, 113 μmol) as a bright yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 500 MHz): 0.86 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.17–1.32 (m, 32H, CH_2), 1.33–1.39 (m, 4H, CH_2), 1.40–1.46 (m, 4H, CH_2), 2.78 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4H, CH_2), 7.09 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.47 (s, 2H, CH^{ar}), 7.52 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.89 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 10.01 (s, 2H, CHO). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 125 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.8, 29.5, 29.7, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 31.7, 32.1, 33.4 (CH_2), 127.1, 127.2 (C^{ar}), 128.6, 129.5 (C^{vinyl}), 130.5, 135.2, 135.5, 139.4, 151.6 (C^{ar}), 191.7 (CHO). **IR (neat, ν , cm^{-1}):** 2919, 2854, 2362, 1663, 1472, 1391, 1304, 1225, 1079, 965, 935, 861, 814, 719. **EA:** C: 85.06 %, H: 9.85 % (calc.: C: 85.40 %, H: 9.85 %). **HR-MS:** (DART+) 675.51350 ($\text{M}^+ + \text{H}$, calc.: 675.5141). **Mp ($^\circ\text{C}$):** 107.

4,4'-((1E,1'E)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)

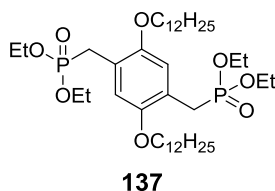


In a Schlenk flask under a nitrogen atmosphere 50.8 mg methyltriphenylphosphonium bromide (142 μmol) were dissolved in 3 mL dry THF and 16.6 mg KO^tBu (148 μmol) were added portion wise. The resulting mixture was stirred for 30 min and then cooled to 0 $^\circ\text{C}$. A solution of 40.0 mg 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))di benzaldehyde (59.3 μmol) in 2 mL dry THF was added drop wise and the reaction was stirred for 30 min at 0 $^\circ\text{C}$, then 1 h at room temperature. It was quenched with an aqueous NH_4Cl -solution, phases separated, the aqueous phase extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic phases were washed with brine. It was dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 100:1) to yield 30.0 mg of **141** (75 %, 44.7 μmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.88, (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 1.21–1.47 (m, 36H, CH_2), 1.59–1.69 (m, 4H, CH_2), 2.76 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 4H, CH_2), 5.3 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.5$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 5.25 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.5$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.73 (dd, $J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 10.8$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.02

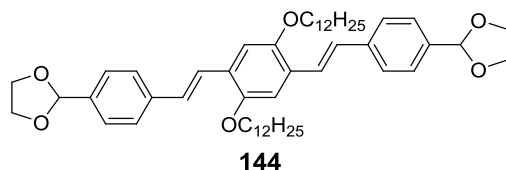
(d, $J_{H,H} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.36 (d, $J_{H,H} = 16.1$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.42 (d, $J_{H,H} = 8.4$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.43 (s, 2H, CH^{ar}) 7.49 (d, $J_{H,H} = 8.4$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 75 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 29.5, 29.7, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 31.6, 32.1, 33.5 (CH₂), 113.8, 126.2 (C^{vinyl}), 126.7, 126.8, 126.9 (C^{ar}), 129.1 (C^{vinyl}), 135.2 (C^{ar}), 136.7 (C^{vinyl}), 137.0, 137.6, 138.8 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 3033, 2919, 2850, 2360, 1508, 1460, 1118, 987, 962, 902, 861, 823, 720. **EA:** for compound **qx70** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (DART+) 671.56340 (M⁺ + H, calc.: 671.5556), 688.59320 (M⁺ + NH₄, 688.5821). **Mp (°C):** 99.

Tetraethyl ((2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(methylene))bis(phosphonate)



Tetraethyl ((2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(methylene))bis(phosphonate) was prepared according to a modified literature. NMR spectra were in accordance with the literature.¹⁰⁰

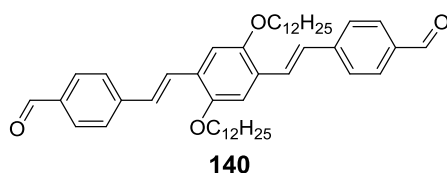
2,2'-(((1E,1'E)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane)



1.00 g Tetraethyl ((2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(methylene))bis(phosphonate) (1.34 mmol) was placed in a Schlenk tube and dried *in vacuo*. It was dissolved in 10 mL dry THF and cooled to 0 °C. A solution of 376 mg KO^tBu (3.35 mmol) in 3.4 mL dry THF was added and it was stirred for 30 min at 0 °C. 525 mg 4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzaldehyde (2.95 mmol) dissolved in 3 mL dry THF were added and the mixture was allowed to warm slowly to room temperature. It was stirred overnight and quenched with 6 M HCl. Phases were separated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate/CH₂Cl₂ 25:1:1) to yield 287 mg of **144** (29 %, 361 μmol) as a light yellow solid.

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 600 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 1.22–1.37 (m, 28H, CH₂), 1.37–1.43 (m, 4H, CH₂), 1.50–1.57 (m, 4H, CH₂), 1.84–1.90 (m, 4H, CH₂), 4.02–4.09 (m, 8H, OCH₂ + OCH₂CH₂O), 4.13–4.17 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 5.83 (s, 2H, CH^{acetale}), 7.12 (s, 2H, CH^{ar}), 7.14 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.47 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, CH^{vinyl}), 7.54 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 150 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 65.5 (OCH₂CH₂O), 69.7 (OCH₂), 103.8 (C^{acetale}), 110.8 (C^{ar}), 124.2 (C^{vinyl}), 126.6, 126.9, 127.0 (C^{ar}), 128.5 (C^{vinyl}), 137.0, 139.1, 151.3 (C^{ar}). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2919, 2851, 2360, 1609, 1497, 1472, 1420, 1390, 1209, 1071, 964, 941, 862, 808, 720. **EA:** C: 78.68 %, H: 9.62 % (calc.: 78.55 %, H: 9.38 %). **HR-MS:** (FAB+) 794.5473 (M⁺, calc.: 794.5485), 795.5561 (M⁺ + H, calc.: 795.5564). **Mp (°C):** 65.

4,4'-(((1E,1'E)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde

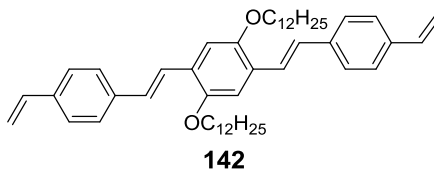


The reaction was carried out under the exclusion of light. 288 mg 2,2'-(((1E,1'E)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(4,1-phenylene))bis(1,3-dioxolane) (377 μmol) were dissolved in 25 mL THF. 0.5 mL 6N HCl were added and the mixture was stirred for 30 min vigorously while bubbling nitrogen through, afterwards overnight without bubbling nitrogen through the reaction. Phases were separated, the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂, the combined organic phases dried over MgSO₄ and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 30:1) to yield 251 mg of **140** (98 %, 355 μmol) as a bright orange solid. NMR spectra were in accordance with the literature.¹⁰¹

¹H-NMR, CDCl₃ (δ, 500 MHz): 0.87 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 1.19–1.38 (m, 28H, CH₂), 1.38–1.46 (m, 4H, CH₂), 1.51–1.60 (m, 4H, CH₂), 1.86–1.94 (m, 4H, CH₂), 4.08 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, OCH₂), 7.14 (s, 2H, CH^{ar}), 7.21 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.63 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.4$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 7.88 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 4H, CH^{ar}), 10.0 (s, 2H, CHO). **¹³C{¹H}-NMR, CDCl₃ (δ, 125 MHz):** 14.3 (CH₃), 22.8, 26.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH₂), 69.7 (OCH₂), 111.0 (C^{ar}), 127.1, 128.1 (C^{vinyl}), 130.4, 135.4, 144.2, 151.6 (C^{ar}), 191.7 (CHO). **IR (neat, ν, cm⁻¹):** 2917, 2850, 2712, 2361, 2324, 1694, 1594, 1561, 1472, 1424, 1340, 1204, 1162, 1035, 959, 853, 807, 719. **EA:** C: 81.44 %, H: 9.62 %, O: 8.94 %.

H: 9.50 % (calc.: C: 81.54 %, H: 9.41 %). **HR-MS:** (DART+) 707.50547 ($M^+ + H$, calc.: 707.5039). **Mp** (°C): 99.

4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-Di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)



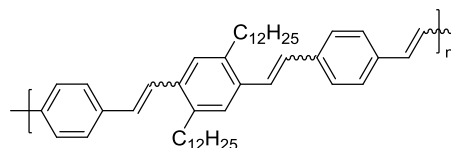
In a Schlenk flask under a nitrogen atmosphere 121 mg methyltriphenylphosphonium bromide (339 μmol) were dissolved in 5 mL dry THF and 39.7 mg KO^tBu (354 μmol) were added portion wise. The resulting mixture was stirred for 30 min and then cooled to 0 °C. A solution of 100 mg 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-di(dodecyloxy)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))di benzaldehyde (141 μmol) in 4 mL dry THF was added drop wise and the reaction was stirred for 30 min at 0 °C, then 1 h at room temperature. It was quenched with an aqueous NH_4Cl -solution and phases separated. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic phases were washed with brine. It was dried over MgSO_4 and evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 100 : 1) to yield 89.3 mg **142** (90 %, 127 μmol) as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 (δ , 300 MHz): 0.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.22–1.46 (m, 32H, CH_2), 1.51–1.60 (m, 4H, CH_2), 1.83–1.93 (m, 4H, CH_2), 4.06 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 4H, OCH_2), 5.25 (d, $J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 5.76 (d, $J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 6.72 (dd, $J_{\text{H,H}} = 17.6$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 11.0$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.12 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.12 (s, 2H, CH^{ar}), 7.40 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, CH^{ar}), 7.48 (d, $J_{\text{H,H}} = 16.5$ Hz, 2H, CH^{vinyl}), 7.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, CH^{ar}). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, CDCl_3 (δ , 75 MHz):** 14.3 (CH_3), 22.8, 26.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1 (CH_2), 69.8 (OCH_2), 110.9 (C^{ar}), 113.7, 123.7 (C^{vinyl}), 126.7, 126.8, 127.2 (C^{ar}), 128.6, 136.7 (C^{vinyl}), 136.9, 137.8, 151.4 (C^{ar}). **IR** (neat, v, cm^{-1}): 2921, 2851, 2360, 2325, 1507, 1464, 1423, 1202, 986, 963, 901, 845, 821. **EA:** for compound **qx74** no elemental analysis could be achieved. **HR-MS:** (DART+) 703.55833 ($M^+ + H$, calc.: 703.5454), 720.58293 ($M^+ + \text{NH}_4$, calc.: 720.5720). **Mp** (°C): 104–107.

5.5 Polymerization

5.5.1 Ring Opening Metathesis Polymerizations (ROMP) of [2.2.2]paracyclophane-1,9,17-trienes

Poly-[4,7-didodecyl][2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene

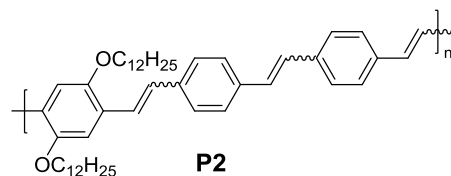


P1

In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 40.0 mg 4,7-didodecyl[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (62.2 μmol) were dissolved in 3 mL dry THF. To the solution of the monomer 100 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (3.90 mg in 0.5 mL dry THF) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.1 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The crude product was purified by repeated precipitation into methanol yield 35.8 mg of **P1** (90 %) as bright yellow solid.

GPC: $M_n = 29.5$ kDa, $M_w = 56.5$ kDa, $M_w/M_n = 1.9$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 444$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 503$ nm, $\Phi = 0.60$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 414$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 504$ nm (thin film).

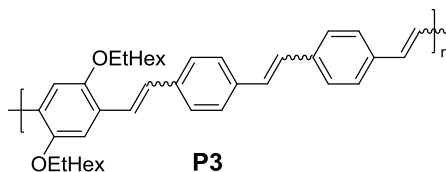
Poly-[4,7-didodecyloxy][2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene



P2

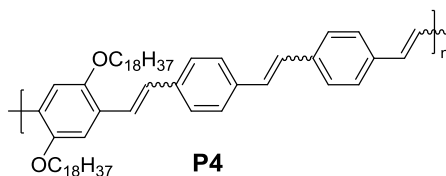
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 40.0 mg 4,7-didodecyloxy[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (59.3 μmol) were dissolved in 3 mL dry toluene. To the solution of the monomer 100 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (3.71 mg in 0.5 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The crude product was purified by repeated precipitation into methanol yield 36.2 mg of **P2** (91 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 26.9$ kDa, $M_w = 37.8$ kDa, $M_w/M_n = 1.4$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 466$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 519$ nm, $\Phi = 0.50$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 446$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 556$ nm (thin film).

Poly-[4,7-di(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

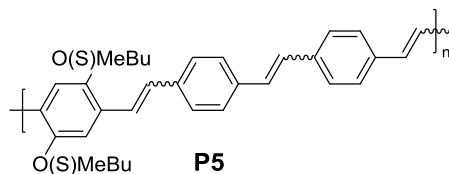
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 31.3 mg 4,7-di(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (55.6 μmol) were dissolved in 2.5 mL dry toluene. To the solution of the monomer 139 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (5.00 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The crude product was purified by repeated precipitation into methanol yield 27.8 mg of **P3** (89 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 15.6$ kDa, $M_w = 23.8$ kDa, $M_w/M_n = 1.5$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 453$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 529$ nm, $\Phi = 0.49$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 452$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 564$ nm (thin film).

Poly-[4,7-dioctadecyloxy[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

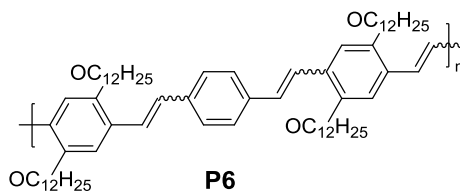
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 18.6 mg 4,7-dioctadecyloxy[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (22.1 μmol) were dissolved in 2 mL dry toluene. To the solution of the monomer 55.3 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (5.00 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The crude product was purified by repeated precipitation into methanol yield 16.9 mg of **P4** (91 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 19.3$ kDa, $M_w = 40.4$ kDa, $M_w/M_n = 2.1$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 470$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 527$ nm, $\Phi = 0.53$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 477$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 573$ nm (thin film).

Poly-[4,7-di(2S-methylbutyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

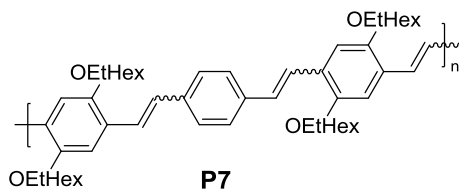
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 19.5 mg 4,7-di(2S-methylbutyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (40.7 μmol) were dissolved in 2 mL dry toluene. To the solution of the monomer 142 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (5.10 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The crude product was purified by repeated precipitation into methanol yield 16.5 mg of **P5** (85 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 8.0$ kDa, $M_w = 11.5$ kDa, $M_w/M_n = 1.4$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 446$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 526$ nm, $\Phi = 0.57$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 437$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 579$ nm (thin film).

Poly-[4,7,12,15-tetradodecyloxy[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

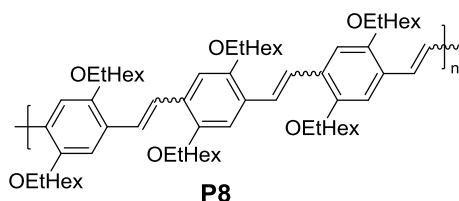
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 47.8 mg 4,7,12,15-tetradodecyloxy[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (45.8 μmol) were dissolved in 3 mL dry toluene. To the solution of the monomer 198 μL of a freshly prepared solution of **[Ru3]** (4.10 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield 36.8 mg of **P6** (77 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 73.8$ kDa, $M_w = 130.6$ kDa, $M_w/M_n = 1.8$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 480$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 539$ nm, $\Phi = 0.47$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 436$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 563$ nm (thin film).

Poly-[4,7,12,15-tetra(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 22.8 mg 4,7,12,15-tetra(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (27.8 μmol) were dissolved in 2 mL dry toluene. To the solution of the monomer 126 μL of a freshly prepared solution of **[Ru3]** (3.80 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield 17.8 mg of **P7** (78 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 67.7$ kDa, $M_w = 122.7$ kDa, $M_w/M_n = 1.9$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 483$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 543$ nm, $\Phi = 0.41$ (CHCl_3). $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 467$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 564$ nm (thin film).

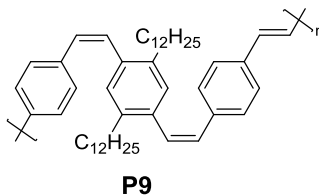
Poly-[4,7,12,15,20,23-hexa(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene]

In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 10.0 mg 4,7,12,15,20,23-hexa(2-ethylhexyloxy)[2.2.2]paracyclophane-1,9,17-triene (9.30 μmol) were dissolved in 1 mL dry toluene. To the solution of the monomer 100 μL of a freshly prepared solution of **[Ru4]** (1.2 mg in 1 mL dry toluene) were added and it was refluxed for 48 h. After cooling to room temperature 0.5 mL ethyl vinyl ether were added and it was stirred for an additional 30 min. The solvent was removed *in vacuo* and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield 2.9 mg of **P8** (29 %) as bright orange solid.

GPC: $M_n = 4.1$ kDa, $M_w = 5.2$ kDa, $M_w/M_n = 1.3$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 487$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 557$ nm, $\Phi = 0.14$ (CHCl_3).

5.5.2 Acyclic Dienes Metathesis Polymerizations (ADMET)

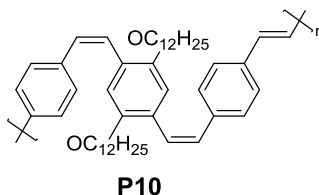
Poly-[4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)]



In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 30 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene) (44.7 μmol) were dissolved in 2 mL dry 1,2-dichlorobenzene. To the monomer solution 100 μL of a freshly prepared solution of **[Ru5]** (3.18 mg in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene) were added and the reaction was stirred at 80 $^{\circ}\text{C}$ and 20 mbar dynamic vacuum for 3 d. After cooling to room temperature it was diluted with CHCl_3 and 0.5 ml ethyl vinyl ether were added. The mixture was stirred for an additional 30 min and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was redissolved in CHCl_3 and purified by preparative GPC to yield **P9** as a pale yellow solid.

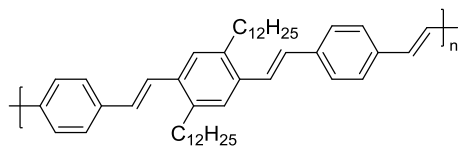
GPC: $M_n = 3.0$ kDa, $M_w = 5.5$ kDa, $M_w/M_n = 1.9$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 345$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 478$ nm, $\Phi = 0.21$ (CHCl_3).

Poly-[4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-Didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)]



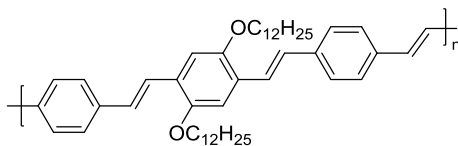
In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 30 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene) (42.7 μmol) were dissolved in 2 mL dry 1,2-dichlorobenzene. To the monomer solution 95.4 μL of a freshly prepared solution of **[Ru5]** (3.18 mg in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene) were added and the reaction was stirred at 80 $^{\circ}\text{C}$ and 20 mbar dynamic vacuum for 3 d. After cooling to room temperature it was diluted with CHCl_3 and 0.5 ml ethyl vinyl ether were added. The mixture was stirred for an additional 30 min and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was redissolved in CHCl_3 and purified by preparative GPC to yield a **P10** dark yellow solid.

GPC: $M_n = 2.8$ kDa, $M_w = 5.5$ kDa, $M_w/M_n = 2.0$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 452$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 508$ nm, $\Phi = 0.64$ (CHCl_3).

Poly-[4,4'-((1E,1'E)-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)]**P11**

In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 15.0 mg 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene) (22.4 μmol) were dissolved in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene. To the monomer solution 199 μL of a freshly prepared solution of **[Ru5]** (4.00 mg in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene) were added and the reaction was stirred at 80 °C and 20 mbar dynamic vacuum for 3 d. After cooling to room temperature it was diluted with CHCl_3 and 0.5 ml ethyl vinyl ether were added. The mixture was stirred for an additional 30 min and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was redissolved in CHCl_3 and purified by preparative GPC to yield **P11** as a yellow solid.

GPC: $M_n = 10.1$ kDa, $M_w = 13.1$ kDa, $M_w/M_n = 1.3$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 430$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 478$ nm, $\Phi = 0.83$ (CHCl_3).

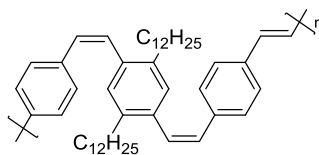
Poly-[4,4'-((1E,1'E)-(2,5-Didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene)]**P12**

In a Schlenk tube under nitrogen atmosphere 16.3 mg 4,4'-((1E,1'E)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(vinylbenzene) (32.2 μmol) were dissolved in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene. To the monomer solution 206 μL of a freshly prepared solution of **[Ru5]** (4.00 mg in 1 mL dry 1,2-dichlorobenzene) were added and the reaction was stirred at 80 °C and 20 mbar dynamic vacuum for 3 d. After cooling to room temperature it was diluted with CHCl_3 and 0.5 ml ethyl vinyl ether were added. The mixture was stirred for an additional 30 min and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was redissolved in CHCl_3 and purified by preparative GPC to yield **P12** as a dark yellow solid.

GPC: $M_n = 5.3$ kDa, $M_w = 7.3$ kDa, $M_w/M_n = 1.4$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 455$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 507$ nm, $\Phi = 0.63$ (CHCl_3).

5.5.3 McMurry Polymerizations

Poly [4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde]

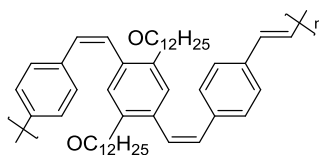


P13

A solution of 70.2 mg TiCl_4 (370 μmol) in 3 mL dry 2-Me-THF was prepared in a GloveBox and 48.4 mg Zn-powder (741 μmol) was added. It was refluxed for 90 min and a solution of 500 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (74.7 μmol) in 1 mL dry 2-Me-THF was added. It was refluxed for 24 h and allowed to cool to room temperature. The mixture was diluted with CHCl_3 and quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 solution. The phases were separated, the aqueous phase extracted with CHCl_3 and dried over MgSO_4 . Solvents were evaporated and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield **P13** as a yellow solid.

GPC: $M_n = 3.1$ kDa, $M_w = 5.6$ kDa, $M_w/M_n = 1.8$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 356$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 470$ nm, $\Phi = 0.39$ (CHCl_3).

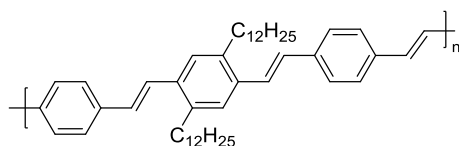
Poly-[4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde]



P14

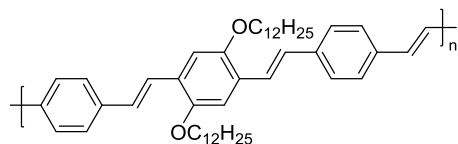
A solution of 67.1 mg TiCl_4 (354 μmol) in 3 mL dry 2-Me-THF was prepared in a GloveBox and 46.2 mg Zn-powder (707 μmol) was added. It was refluxed for 90 min and a solution of 500 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (70.7 μmol) in 1 mL dry 2-Me-THF was added. It was refluxed for 24 h and allowed to cool to room temperature. The mixture was diluted with CHCl_3 and quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 solution. The phases were separated, the aqueous phase extracted with CHCl_3 and dried over MgSO_4 . Solvents were evaporated and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield **P14** as a dark yellow solid.

GPC: $M_n = 2.8$ kDa, $M_w = 5.5$ kDa, $M_w/M_n = 2.0$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 434$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 508$ nm, $\Phi = 0.63$ (CHCl_3).

Poly [4,4'-((1E,1'E)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde]**P15**

A solution of 28.1 mg TiCl_4 (148 μmol) in 1.5 mL dry 2-Me-THF was prepared in a GloveBox and 19.4 mg Zn-powder (296 μmol) was added. It was refluxed for 90 min and a solution of 20.0 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyl-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (29.6 μmol) in 1 mL dry 2-Me-THF was added. It was refluxed for 24 h and allowed to cool to room temperature. The mixture was diluted with CHCl_3 and quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 solution. The phases were separated, the aqueous phase extracted with CHCl_3 and dried over MgSO_4 . Solvents were evaporated and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield **P15** as a yellow solid.

GPC: $M_n = 14.4$ kDa, $M_w = 31.9$ kDa, $M_w/M_n = 2.2$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 398$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 476$ nm, $\Phi = 0.42$ (CHCl_3).

Poly [4,4'-((1E,1'E)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde]**P16**

A solution of 26.8 mg TiCl_4 (141 μmol) in 1.5 mL dry 2-Me-THF was prepared in a GloveBox and 18.5 mg Zn-powder (283 μmol) was added. It was refluxed for 90 min and a solution of 20.0 mg 4,4'-((1Z,1'Z)-(2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))dibenzaldehyde (28.3 μmol) in 1 mL dry 2-Me-THF was added. It was refluxed for 24 h and allowed to cool to room temperature. The mixture was diluted with CHCl_3 and quenched by the addition of an aqueous NaHCO_3 solution. The phases were separated, the aqueous phase extracted with CHCl_3 and dried over MgSO_4 . Solvents were evaporated and the residue redissolved in CHCl_3 . The crude product was purified by preparative GPC to yield **P16** as a dark yellow solid.

GPC: $M_n = 7.9$ kDa, $M_w = 16.8$ kDa, $M_w/M_n = 2.1$. $\lambda_{\text{max}}(\text{Abs}) = 448$ nm, $\lambda_{\text{max}}(\text{Em}) = 507$ nm, $\Phi = 0.76$ (CHCl_3).

6 Literaturverzeichnis

- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098.
- (2) Weycharadt, H.; Plenio, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1479.
- (3) Heeger, A. J. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2354.
- (4) Mei, J.; Bao, Z. *Chemistry of Materials* **2013**, *26*, 604.
- (5) Schrock, R. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3748.
- (6) Bunz, U. H. F.; Mäker, D.; Porz, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 886.
- (7) Banks, R. L.; Bailey, G. C. *I&EC Product Research and Development* **1964**, *3*, 170.
- (8) Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 3327.
- (9) Jean-Louis Hérisson, P.; Chauvin, Y. *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161.
- (10) Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 4210.
- (11) Zuech, E. A.; Hughes, W. B.; Kubicek, D. H.; Kittleman, E. T. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 528.
- (12) O'Dell, R.; McConville, D. H.; Hofmeister, G. E.; Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3414.
- (13) Qin, Y.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6429.
- (14) Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*; Wiley, 2003.
- (15) Schrock, R. R. *Accounts of Chemical Research* **1990**, *23*, 158.
- (16) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 3974.
- (17) Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 9973.
- (18) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8168.
- (19) US3074918 (A), Eleuterio, H. S., *Polymerization of Cyclic Olefins*, 22.01.1963.
- (20) Grubbs, R. H. *Handbook of metathesis: Applications in polymer synthesis*; Wiley-VCH, 2003.
- (21) Jenkins, A. D.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. *Pure and Applied Chemistry* **1996**, *68*, 2287.
- (22) Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Elsevier Science, 1997.
- (23) Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *154*, 21.
- (24) Slugovc, C. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1283.
- (25) Kraft, A.; Grimdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 402.
- (26) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324.
- (27) Zaumseil, J.; Siringhaus, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1296.
- (28) Kim, B.-G.; Ma, X.; Chen, C.; Je, Y.; Coir, E. W.; Hashemi, H.; Aso, Y.; Green, P. F.; Kieffer, J.; Kim, J. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 439.
- (29) Sommer, M.; Huettner, S.; Thelakkat, M. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 10788.

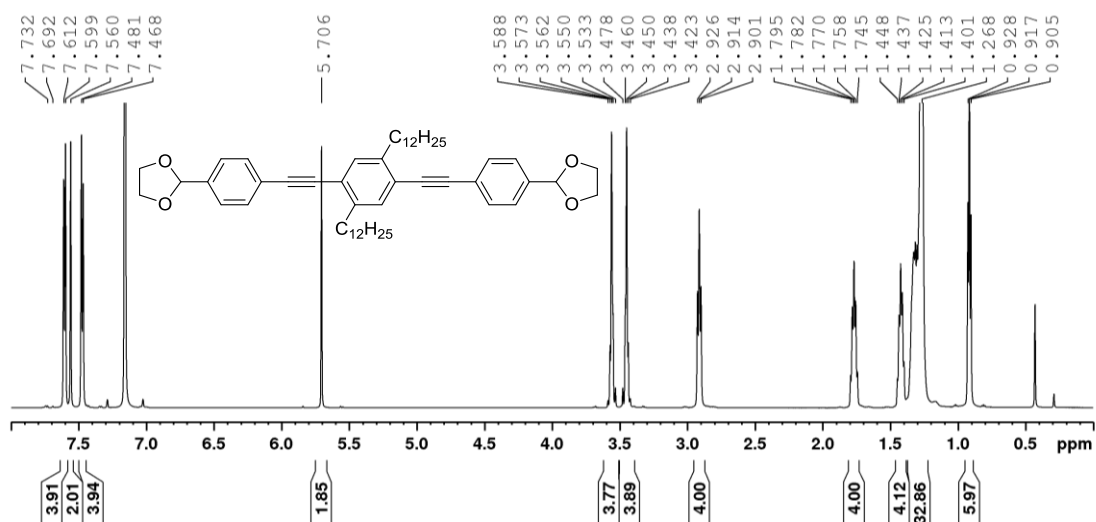
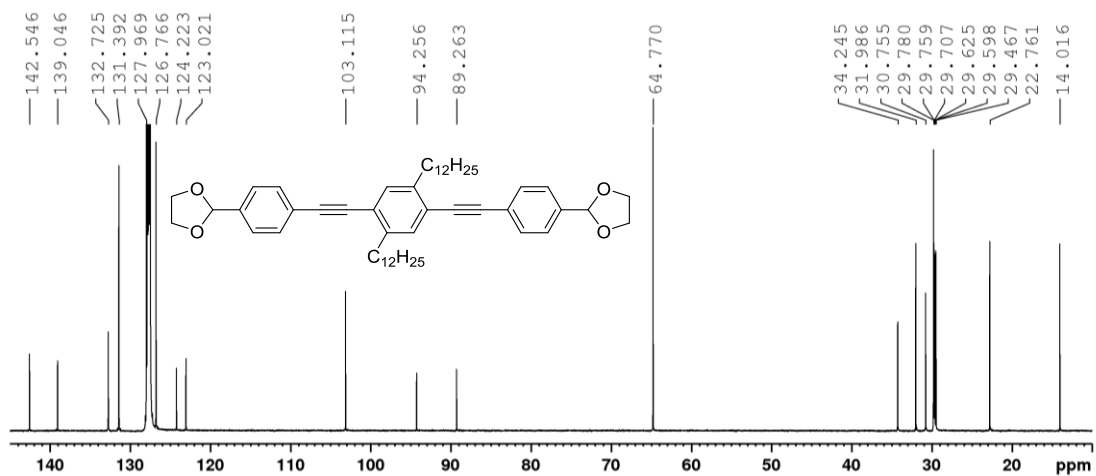
- (30) Kroon, R.; Lundin, A.; Lindqvist, C.; Henriksson, P.; Steckler, T. T.; Andersson, M. R. *Polymer* **2013**, *54*, 1285.
- (31) Hollinger, J.; Seferos, D. S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5002.
- (32) Yang, X.; Loos, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353.
- (33) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- (34) Wessling, R. A. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1985**, *72*, 55.
- (35) Fox, H. H.; Schrock, R. R.; Odell, R. *Organometallics* **1994**, *13*, 635.
- (36) Koch, F.; Heitz, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 1531.
- (37) Heitz, W.; Brüggling, W.; Freund, L.; Gailberger, M.; Greiner, A.; Jung, H.; Kampschulte, U.; Nießner, N.; Osan, F.; Schmidt, H.-W.; Wicker, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189*, 119.
- (38) McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 4669.
- (39) Chuah, B. S.; Hwang, D.-H.; Kim, S. T.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; De Mello, J. C.; Friend, R. H. *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 279.
- (40) Hörhold, H.-H.; Helbig, M.; Raabe, D.; Opfermann, J.; Scherf, U.; Stockmann, R.; Weiß, D. *Zeitschrift für Chemie* **1987**, *27*, 126.
- (41) Helbig, M.; Hörhold, H.-H. *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 1607.
- (42) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. *Acta Polymerica* **1997**, *48*, 379.
- (43) Zheng, M.; Bai, F.; Zhu, D. *Polymers for Advanced Technologies* **1999**, *10*, 476.
- (44) Son, S.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; Galvin, M. E. *Science* **1995**, *269*, 376.
- (45) Spring, A. M.; Yu, C.-Y.; Horie, M.; Turner, M. L. *Chemical Communications* **2009**, 2676.
- (46) Trad, H.; Ltaief, A.; Majdoub, M.; Bouazizi, A.; Davenas, J. *Materials Science and Engineering: C* **2006**, *26*, 340.
- (47) Andersson, M. R.; Yu, G.; Heeger, A. J. *Synthetic Metals* **1997**, *85*, 1275.
- (48) Resta, C.; Di Pietro, S.; Majerić Elenkov, M.; Hameršak, Z.; Pescitelli, G.; Di Bari, L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4847.
- (49) Zhu, X.; Plunkett, K. N. *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 7093.
- (50) Miao, Y. J.; Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 9379.
- (51) Yu, C.-Y.; Turner, M. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7797.
- (52) Yu, C.-Y.; Helliwell, M.; Raftery, J.; Turner, M. L. *Chemistry-a European Journal* **2011**, *17*, 6991.
- (53) Mäker, D. *Diplomarbeit* **2011**, *Metathese - N-Heterocyclische Carbene durch 1,3-dipolare Cycloaddition und deren Anwendung in der Copolymerisation von Poly-(para-phenylen)vinyle*.
- (54) Yu, J. S. K.; Chen, W. C.; Yu, C. H. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4268.
- (55) Porz, M.; Mäker, D.; Brödner, K.; Bunz, U. H. F. *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, *34*, 873.
- (56) Tanner, D.; Wennerström, O.; Norinder, U.; Müllen, K.; Trinks, R. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4499.
- (57) Moslin, R. M.; Espino, C. G.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2008**, *42*, 452.

- (58) Schaate, A.; Roy, P.; Preuße, T.; Lohmeier, S. J.; Godt, A.; Behrens, P. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 9320.
- (59) Wautelet, P.; Moroni, M.; Oswald, L.; Le Moigne, J.; Pham, A.; Bigot, J. Y.; Luzzati, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 446.
- (60) Chu, Q.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3848.
- (61) Talukdar, S.; Nayak, S. K.; Banerji, A. *Synthetic Communications* **1998**, *28*, 2325.
- (62) Maier, C. *Bachelorarbeit* **2012**, *Synthese substituierter Paracyclophantriene als Precursor für die Alkenmetathese*.
- (63) Vögtle, F. *Cyclophan-Chemie*; Teubner Studienbücher, 1990.
- (64) *Spartan'10*; Wavefunction, Inc.: Irvine, CA, 2011.
- (65) Slugovc, C.; Demel, S.; Riegler, S.; Hobisch, J.; Stelzer, F. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 475.
- (66) Yu, C.-Y.; Horie, M.; Spring, A. M.; Tremel, K.; Turner, M. L. *Macromolecules* **2009**, *43*, 222.
- (67) Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*; Taylor & Francis, 1997.
- (68) Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. *Nat. Protocols* **2013**, *8*, 1535.
- (69) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (70) Gettinger, C. L.; Heeger, A. J.; Drake, J. M.; Pine, D. J. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 1673.
- (71) Nguyen, T.-Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *104*, 237.
- (72) Chi, C.; Wegner, G. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1532.
- (73) Norris, B. N.; Pan, T.; Meyer, T. Y. *Organic Letters* **2010**, *12*, 5514.
- (74) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868.
- (75) Sigma Aldrich; Germany, Web Page, Last Update: 29.01.2015.
- (76) Courchay, F. C.; Sworen, J. C.; Coronado, A.; Wagener, K. B. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2006**, *254*, 111.
- (77) Goldoni, F.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4629.
- (78) Hennebicq, E.; Deleener, C.; Brédas, J.-L.; Scholes, G. D.; Beljonne, D. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- (79) Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Organic Letters* **2001**, *4*, 15.
- (80) Bunz, U. H. F.; Engelhart, J. U.; Lindner, B. D.; Schaffroth, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 3810.
- (81) Kozycz, L. M.; Gao, D.; Hollinger, J.; Seferos, D. S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5823.
- (82) Bunz, U. H. F.; Seehafer, K.; Bender, M.; Porz, M. *Chemical Society Reviews* **2015**.
- (83) Cram, D. J.; Dewhirst, K. C. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 5963.
- (84) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- (85) Colvin, M. T.; Smeigh, A. L.; Giacobbe, E. M.; Conron, S. M. M.; Ricks, A. B.; Wasielewski, M. R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 7538.

- (86) Knauber, T.; Arikan, F.; Röschenthaler, G.-V.; Gooßen, L. J. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 2689.
- (87) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 4374.
- (88) Huang, S.; Tour, J. M. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 3447.
- (89) Bunz, U. H. F.; Enkelmann, V.; Kloppenburg, L.; Jones, D.; Shimizu, K. D.; Claridge, J. B.; zur Loye, H.-C.; Lieser, G. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1416.
- (90) Moroni, M.; Le Moigne, J.; Luzzati, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 562.
- (91) Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- (92) Mori, K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3900.
- (93) Asakawa, M.; Ashton, P. R.; Hayes, W.; Janssen, H. M.; Meijer, E. W.; Menzer, S.; Pasini, D.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 920.
- (94) Fiesel, R.; Scherf, U. *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 445.
- (95) Fiesel, R.; Scherf, U. *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 427.
- (96) Johnson, M. M.; Naidoo, J. M.; Fernandes, M. A.; Mmutlane, E. M.; van Otterlo, W. A. L.; de Koning, C. B. *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 8701.
- (97) Castruita, G.; Arias, E.; Moggio, I.; Pérez, F.; Medellín, D.; Torres, R.; Ziolo, R.; Olivas, A.; Giorgetti, E.; Muniz-Miranda, M. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *936*, 177.
- (98) Johansson, D. M.; Srdanov, G.; Yu, G.; Theander, M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2525.
- (99) Jester, S.-S.; Shabelina, N.; Le Blanc, S. M.; Höger, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6101.
- (100) Lin, H.-C.; Tsai, C.-M.; Huang, G.-H.; Tao, Y.-T. *Macromolecules* **2005**, *39*, 557.
- (101) Wu, T.-Y.; Chen, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 4570.

7 Anhang

7.1 NMR Spektren relevanter Verbindungen

Abbildung 7.1 ¹H-NMR von **89** in C₆D₆.Abbildung 7.2 ¹³C{¹H}-NMR von **89** in C₆D₆.

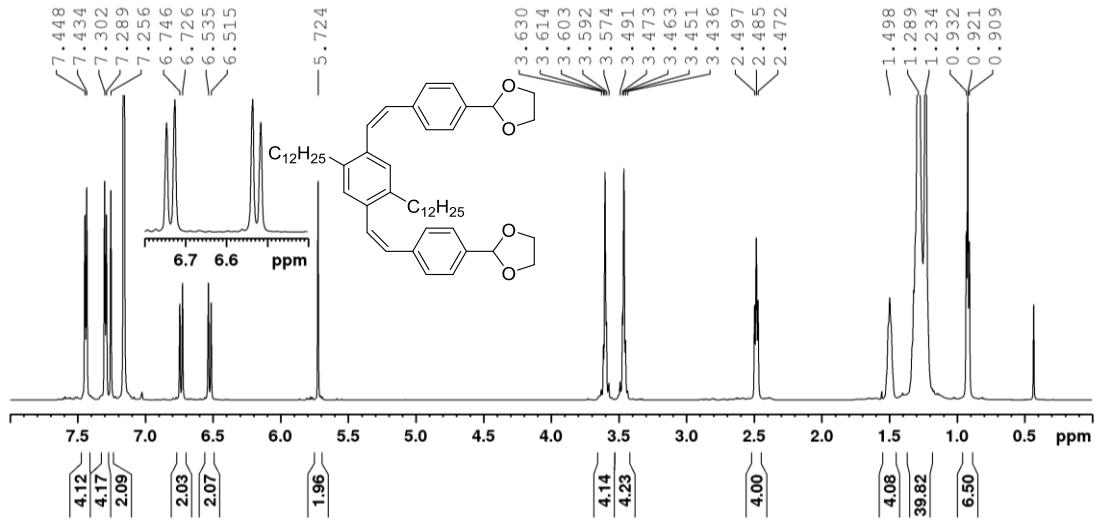


Abbildung 7.3 $^1\text{H-NMR}$ von **78** in C_6D_6 .

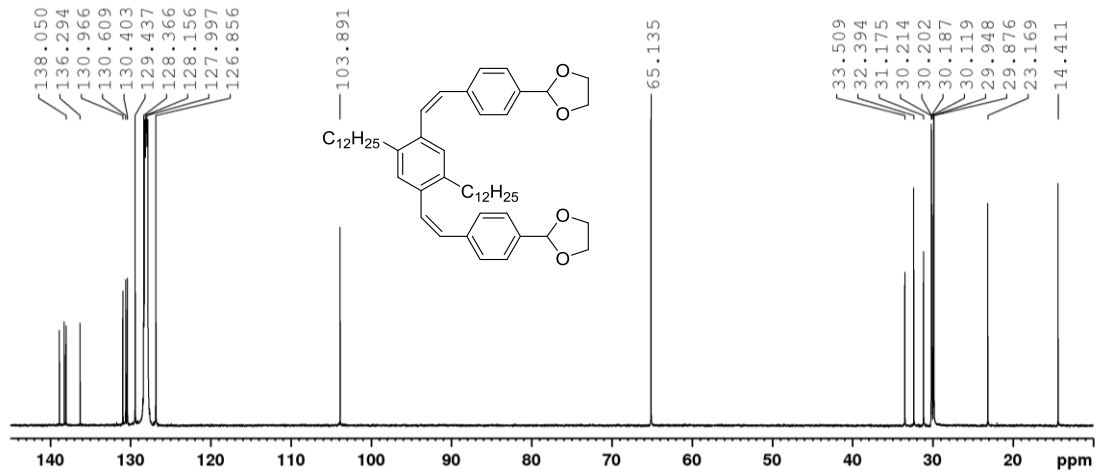


Abbildung 7.4 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **78** in C_6D_6 .

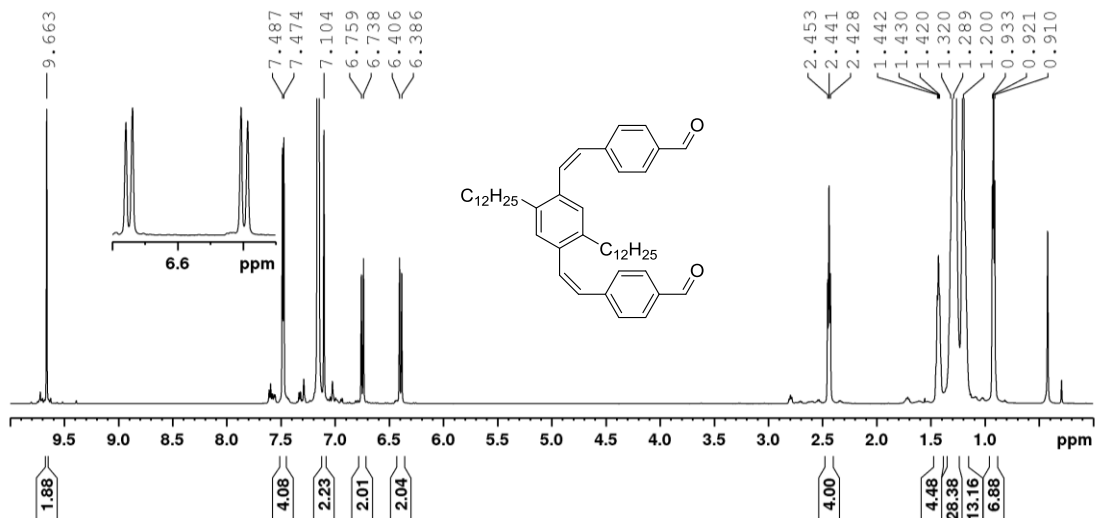
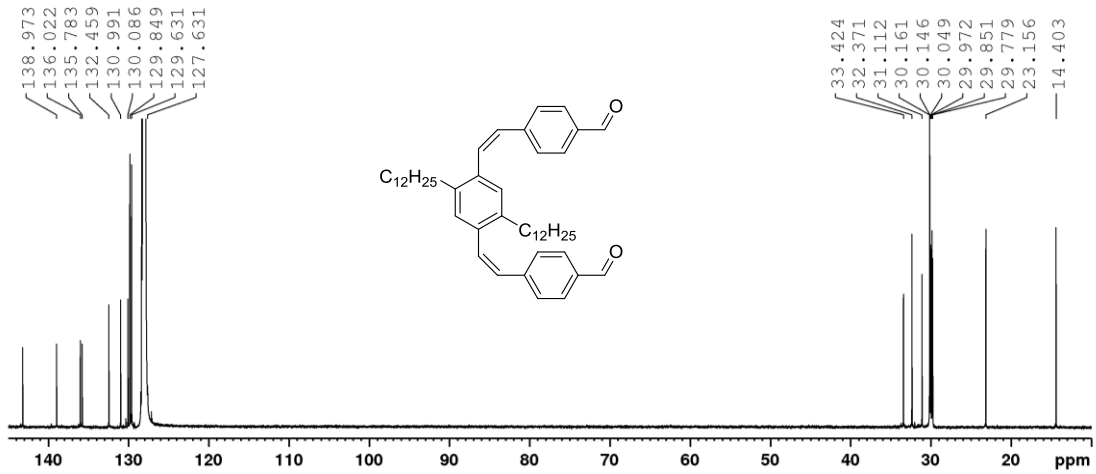
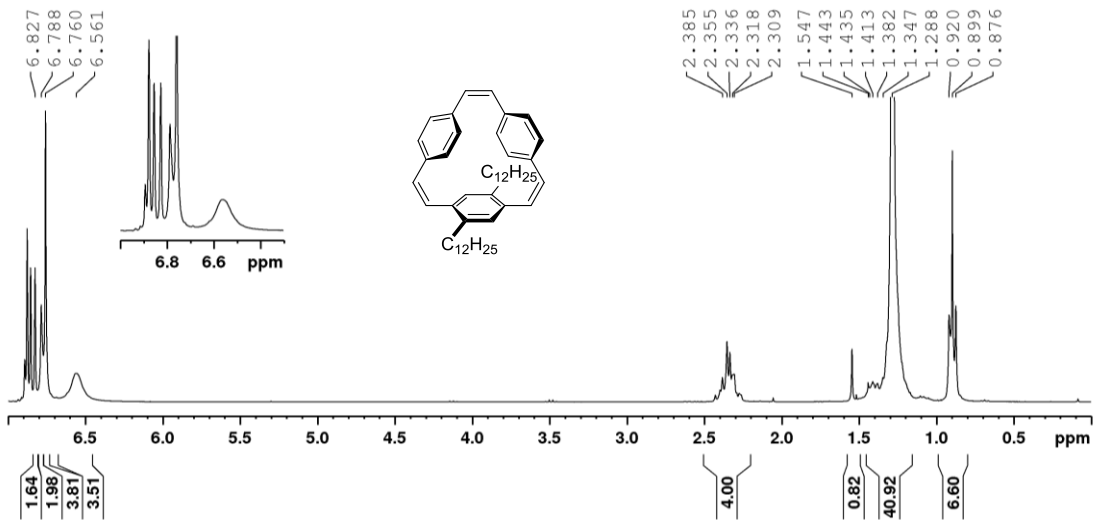
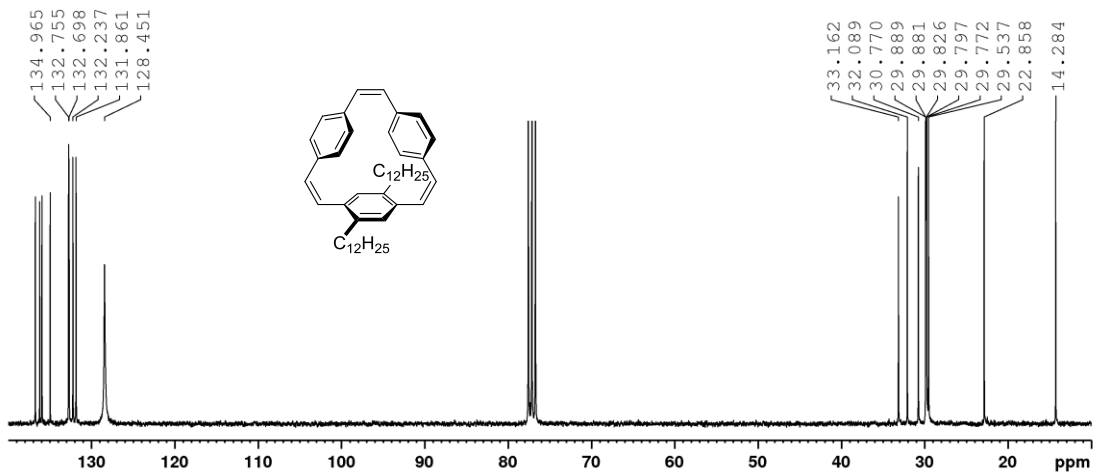
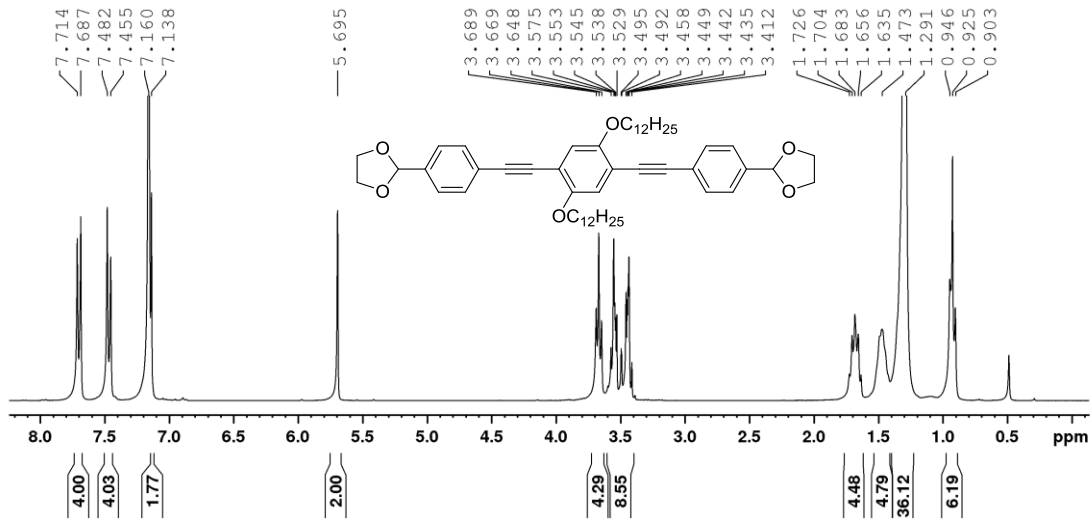
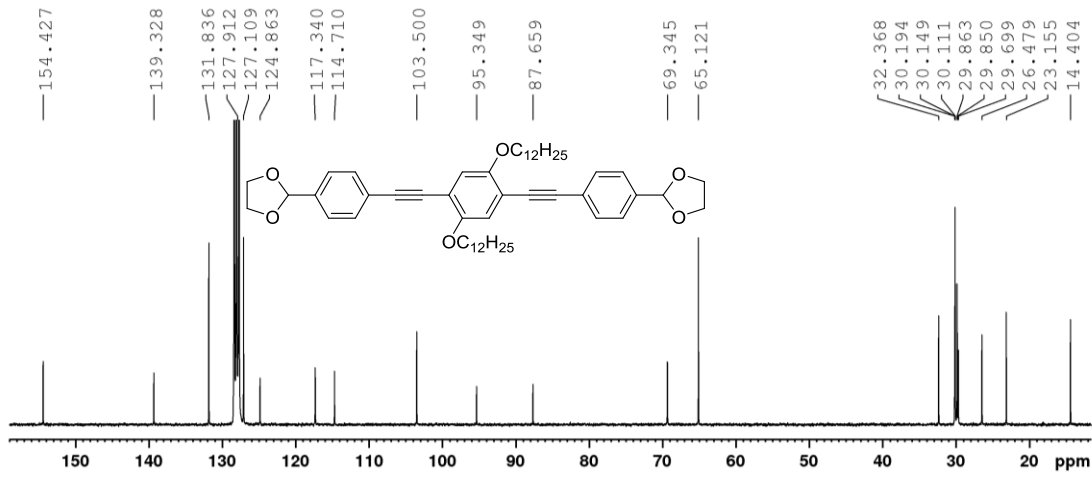
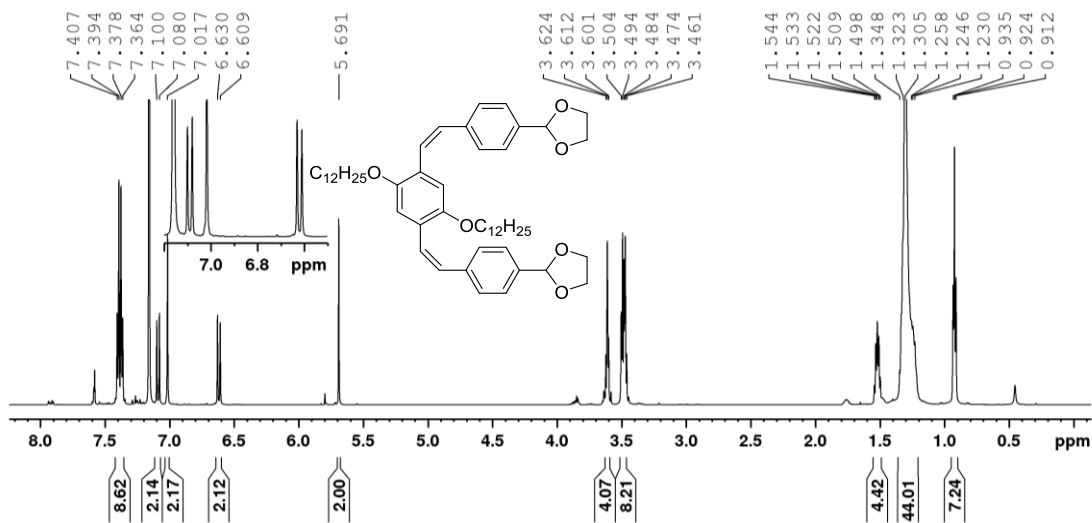
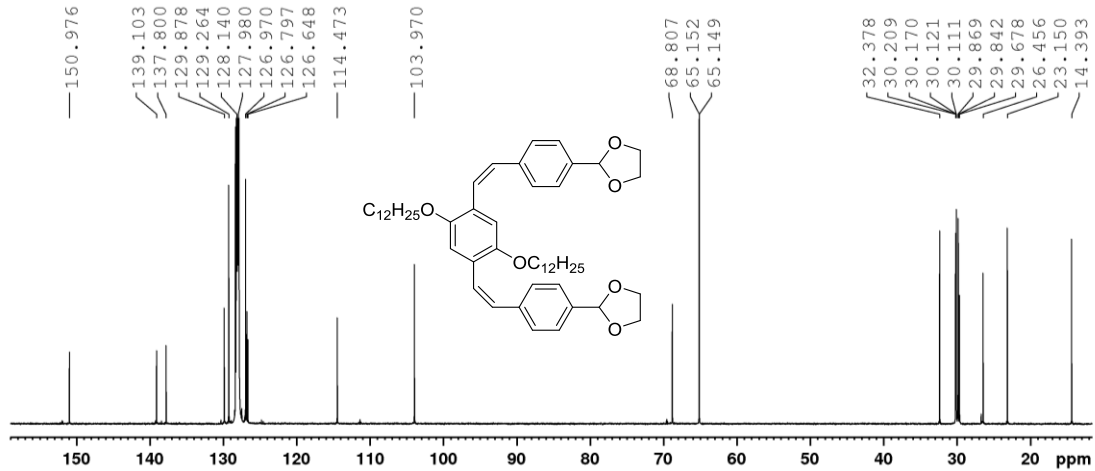
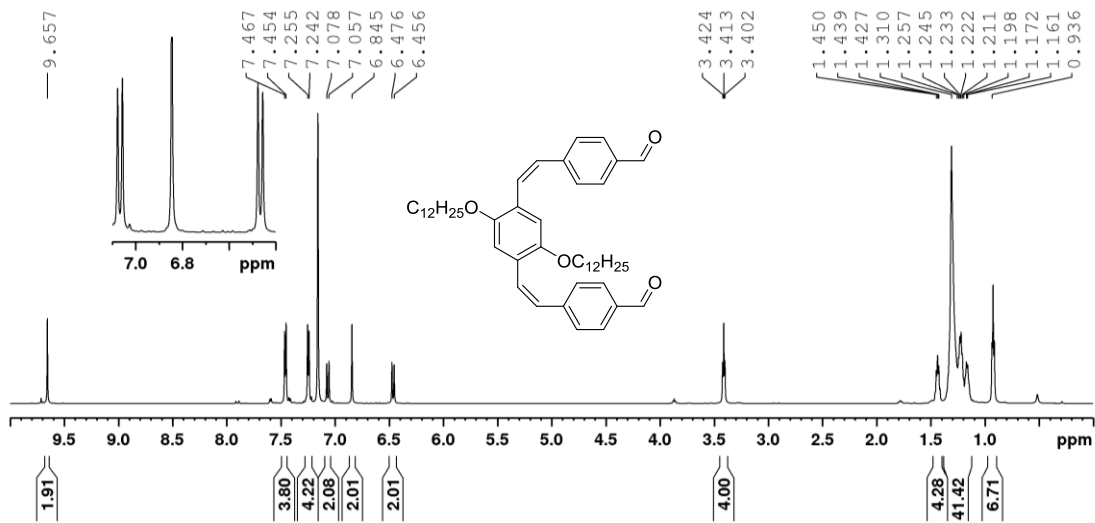
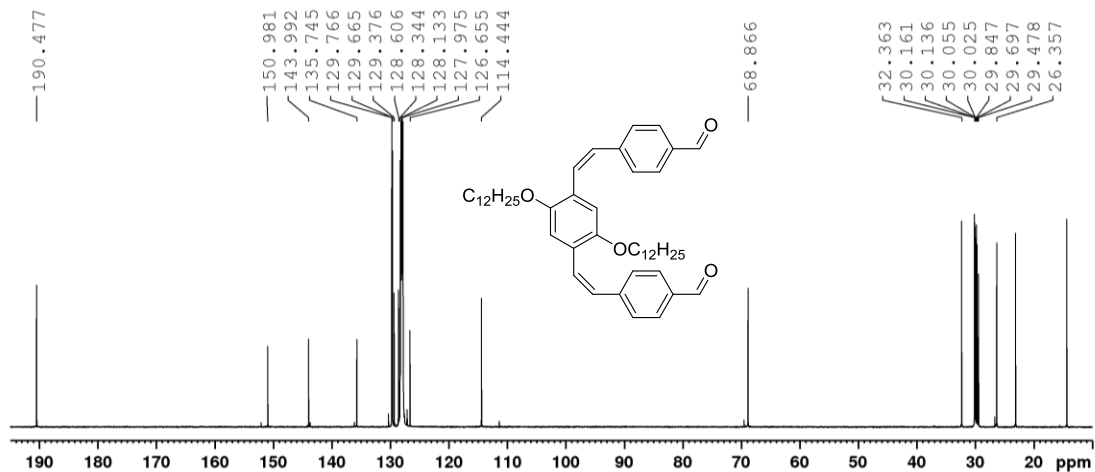
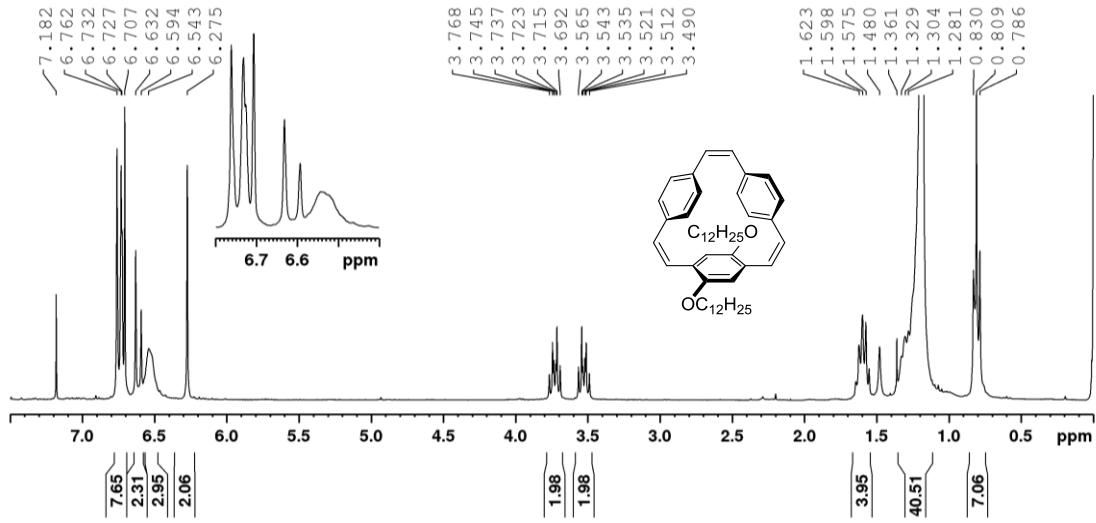
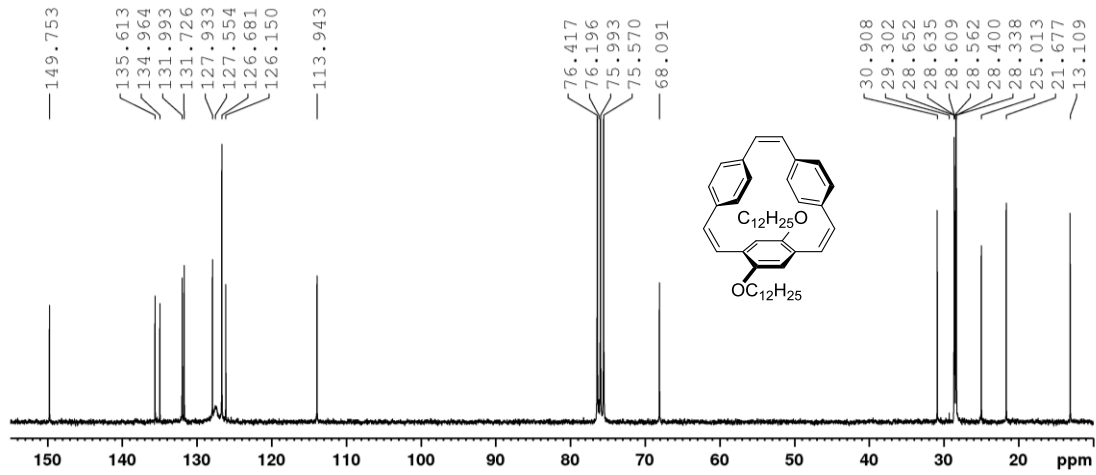
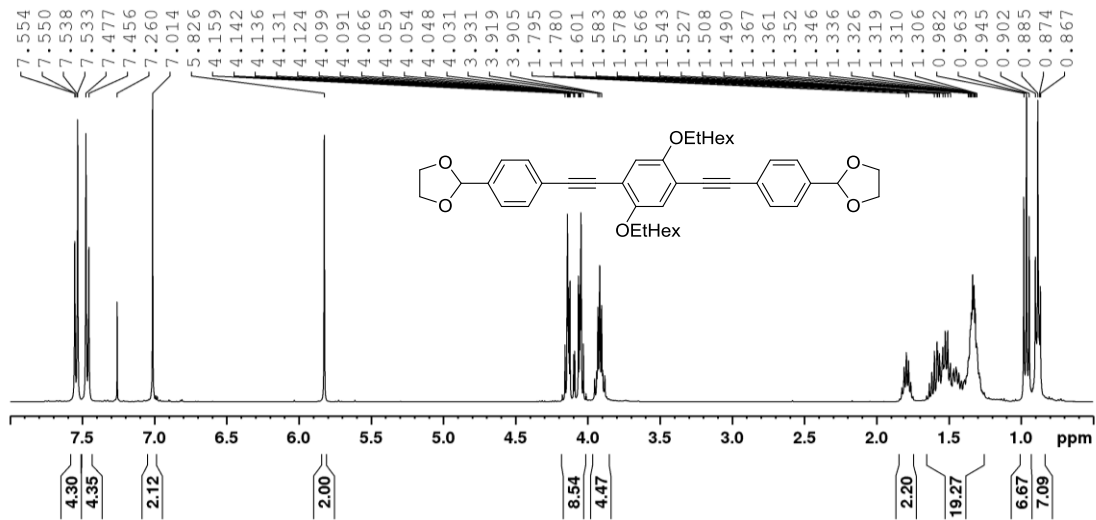


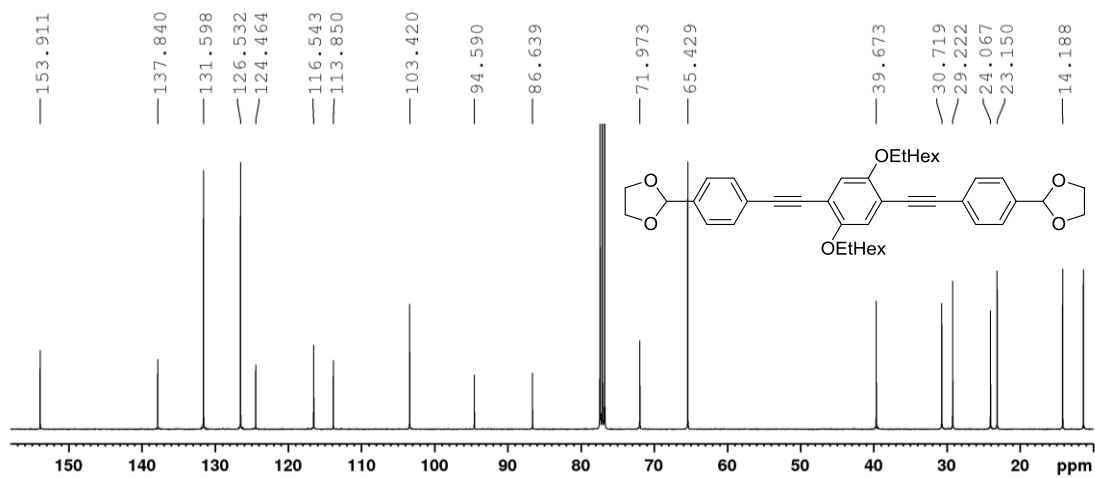
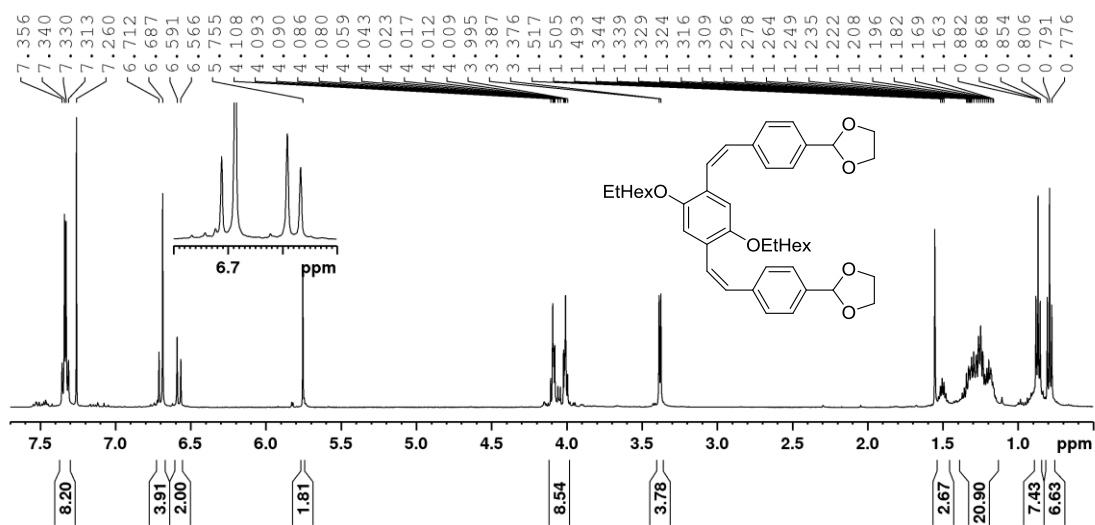
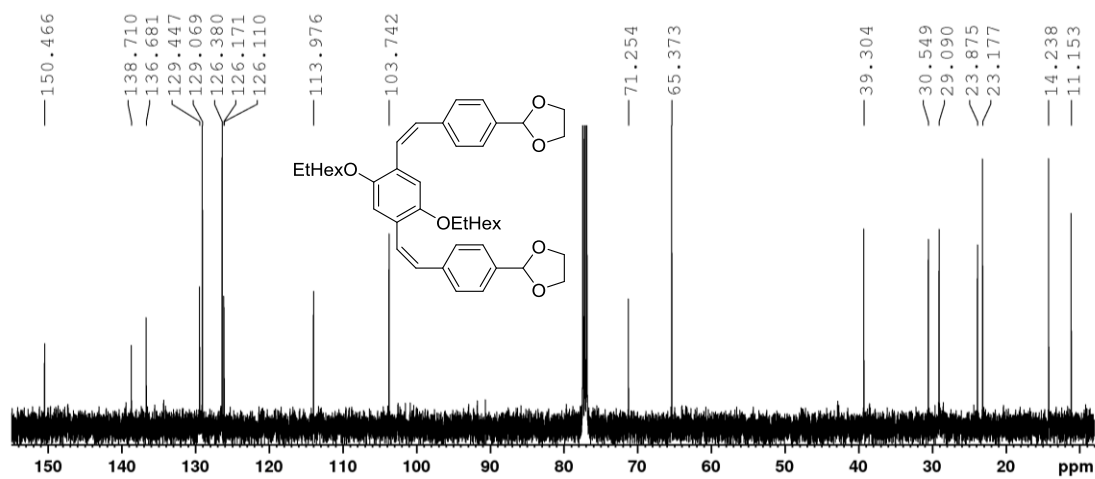
Abbildung 7.5 $^1\text{H-NMR}$ von **79** in C_6D_6 .

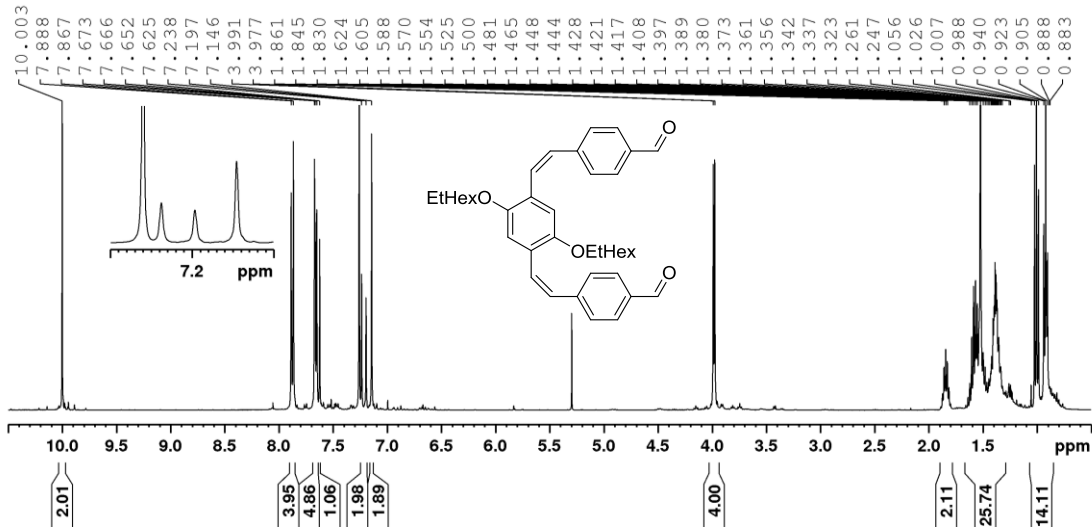
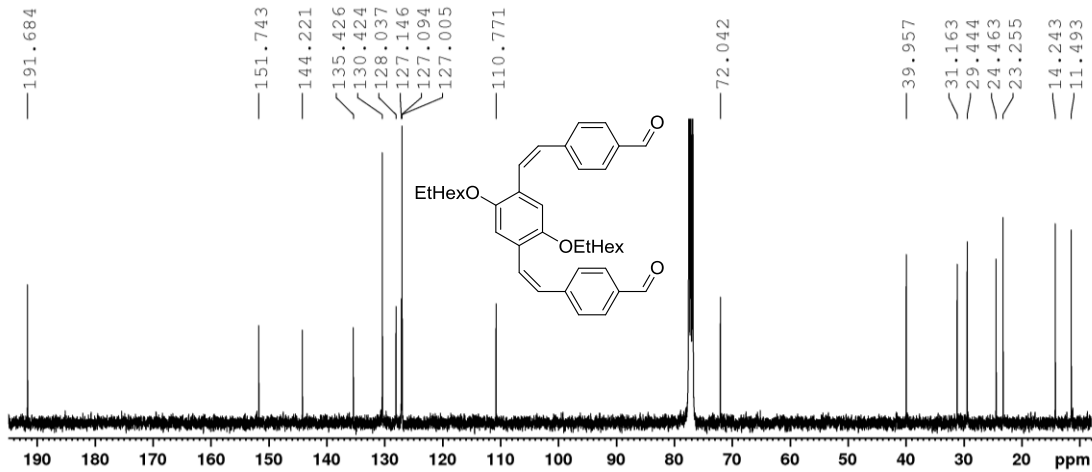
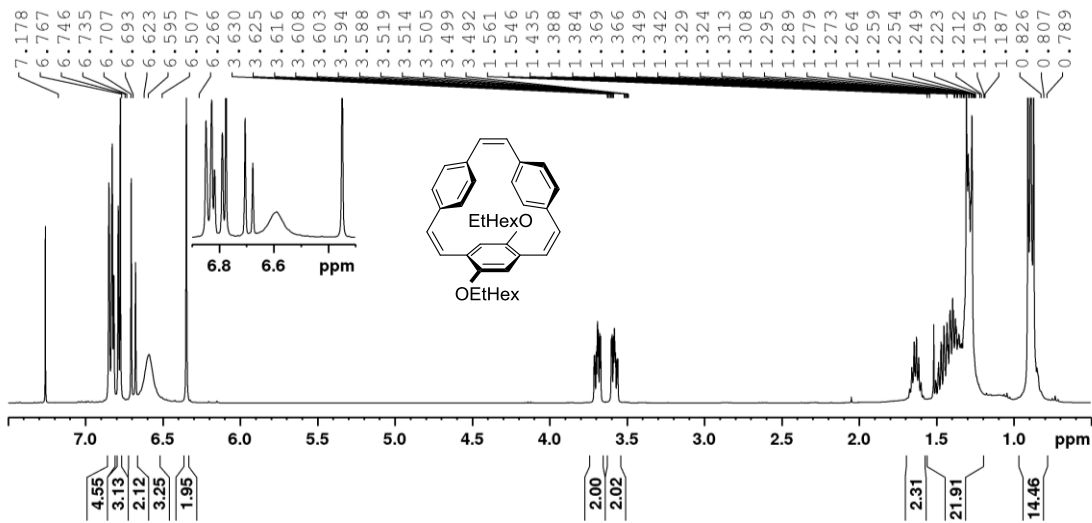
Abbildung 7.6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **79** in C_6D_6 .Abbildung 7.7 ^1H -NMR von **57** in CDCl_3 .Abbildung 7.8 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **57** in CDCl_3 .

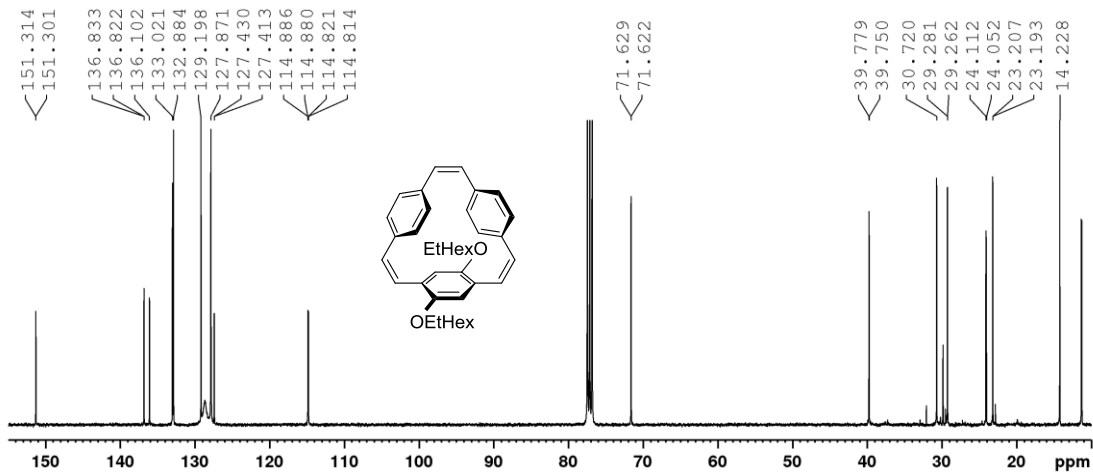
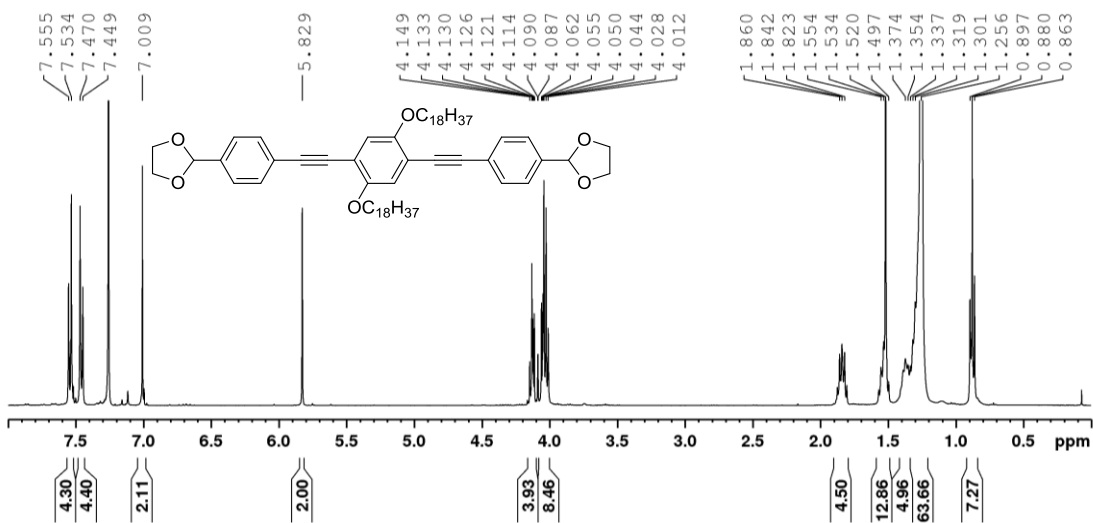
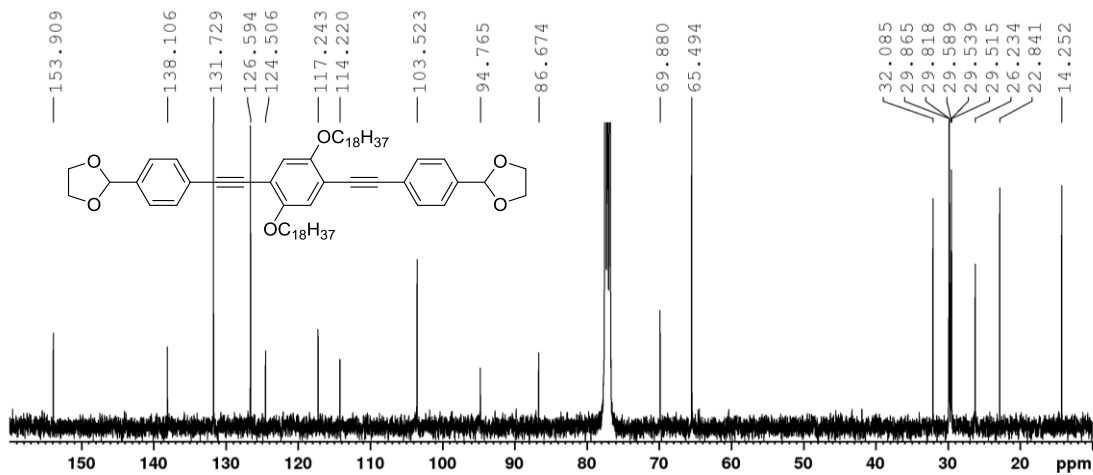
Abbildung 7.9 ¹H-NMR von 72 in C₆D₆.Abbildung 7.10 ¹³C{¹H}-NMR von 72 in C₆D₆.Abbildung 7.11 ¹H-NMR von 73 in C₆D₆.

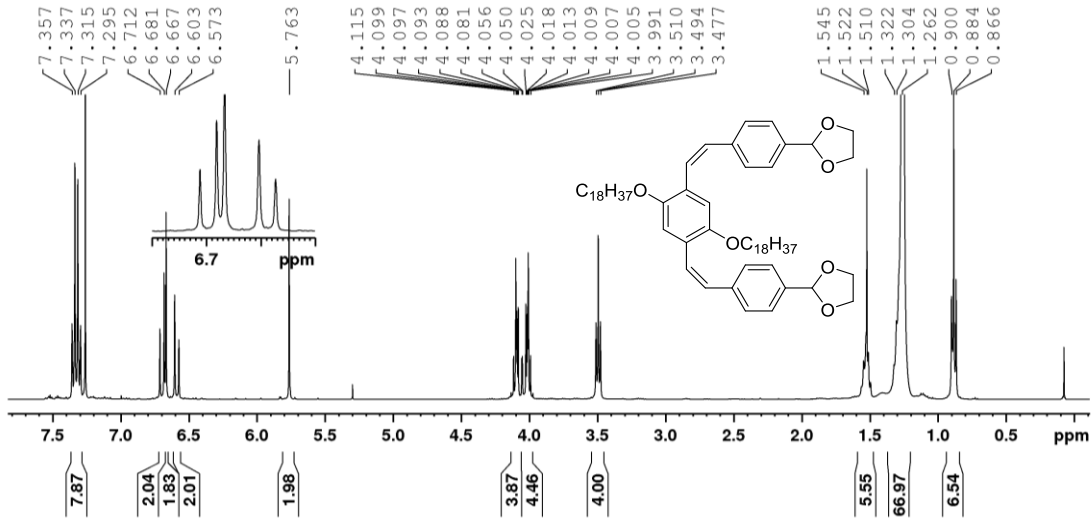
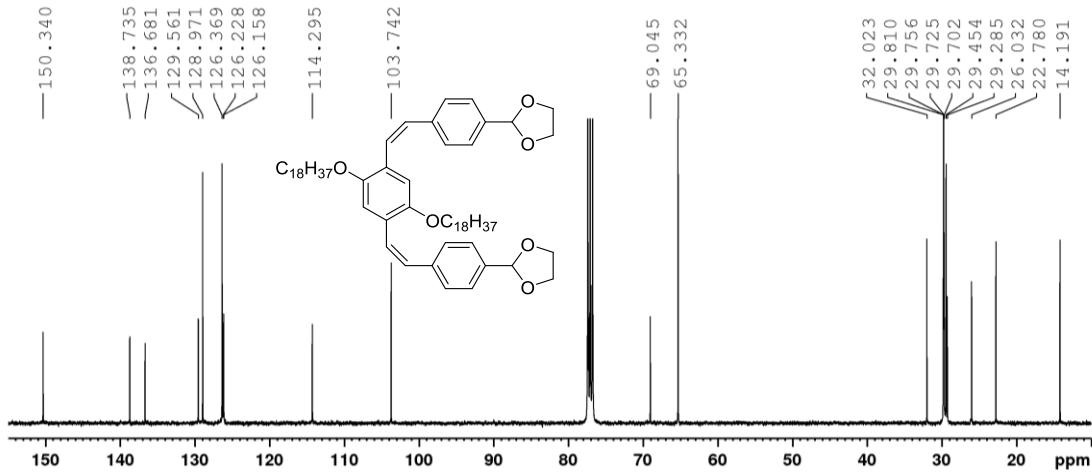
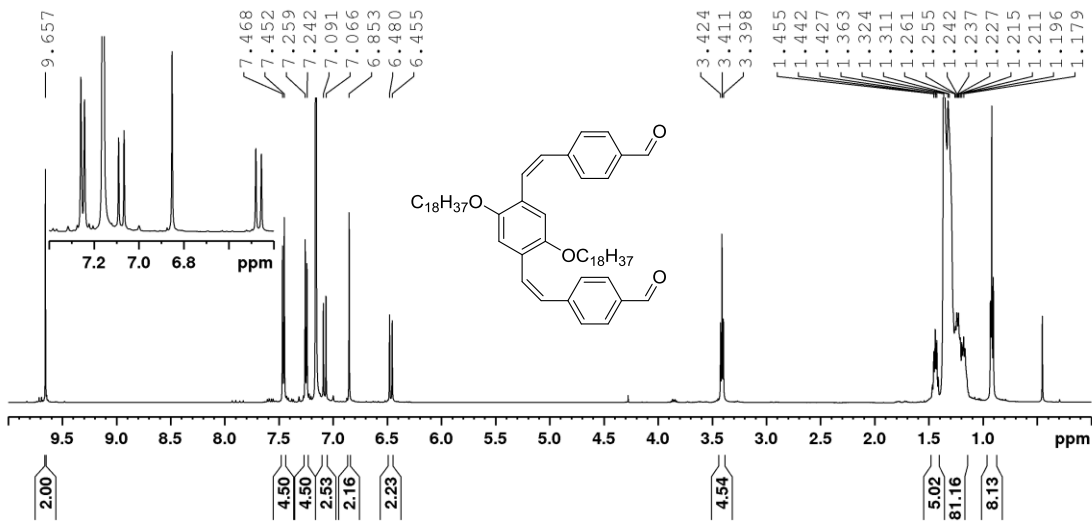
Abbildung 7.12 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **73** in C_6D_6 .Abbildung 7.13 ^1H -NMR von **74** in C_6D_6 .Abbildung 7.14 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **74** in C_6D_6 .

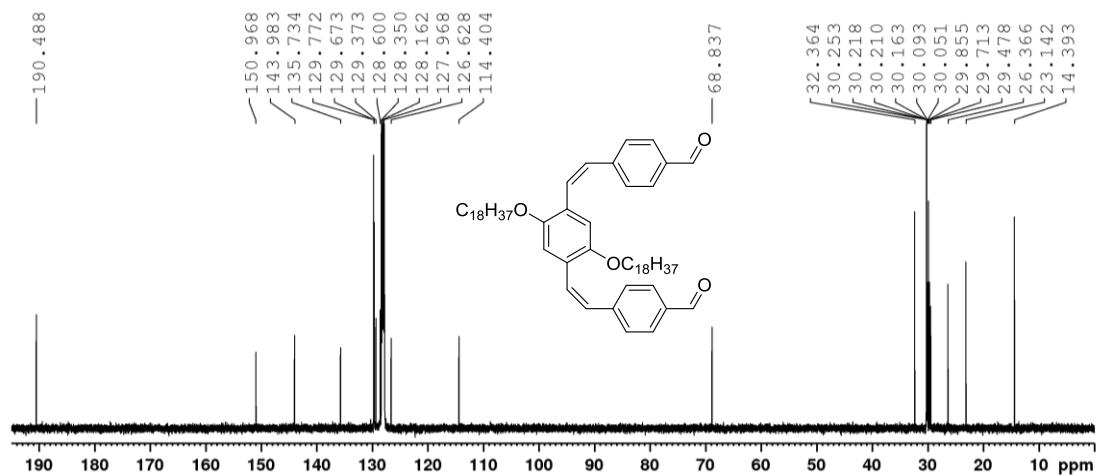
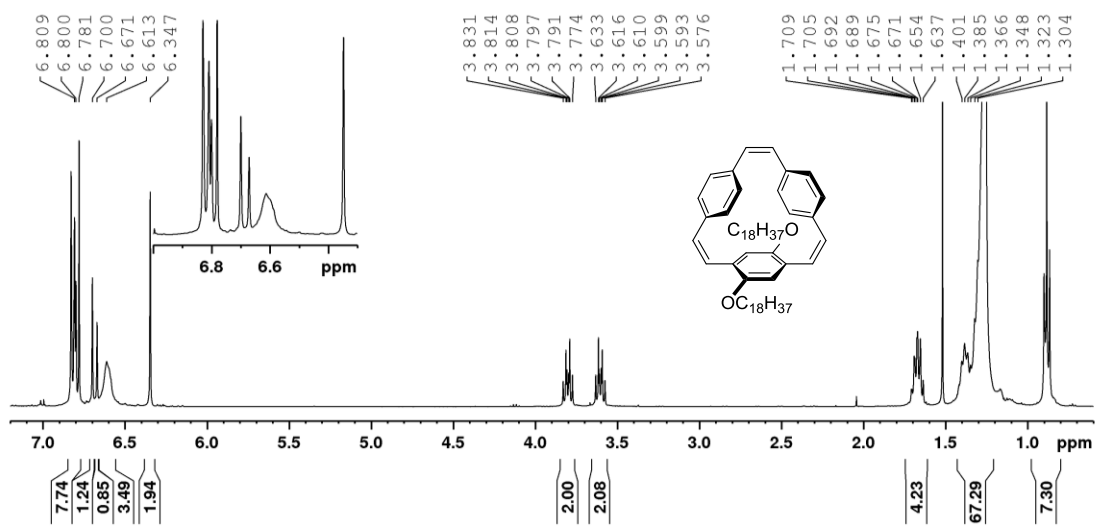
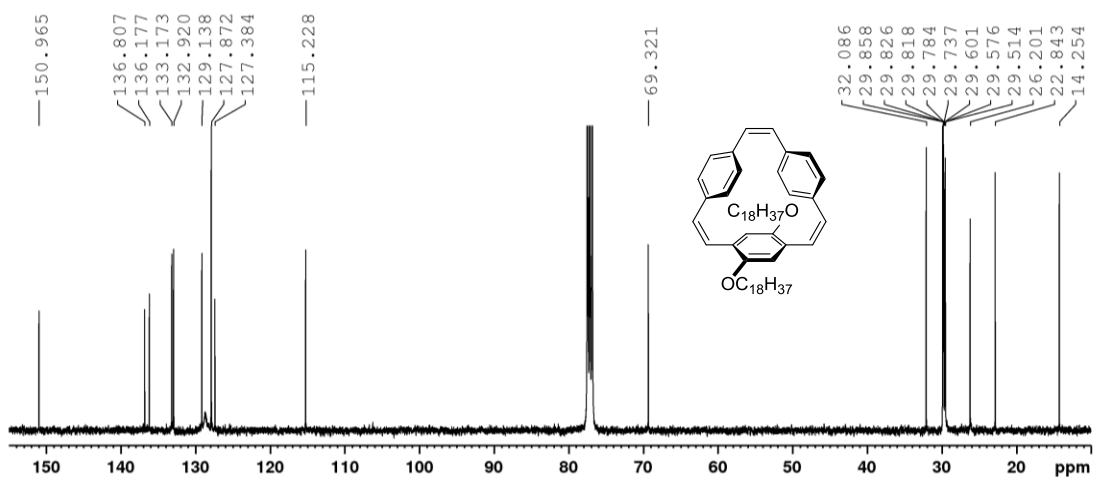
Abbildung 7.15 ¹H-NMR von **58** in CDCl₃.Abbildung 7.16 ¹³C{¹H}-NMR von **58** in CDCl₃.Abbildung 7.17 ¹H-NMR von **90** in CDCl₃.

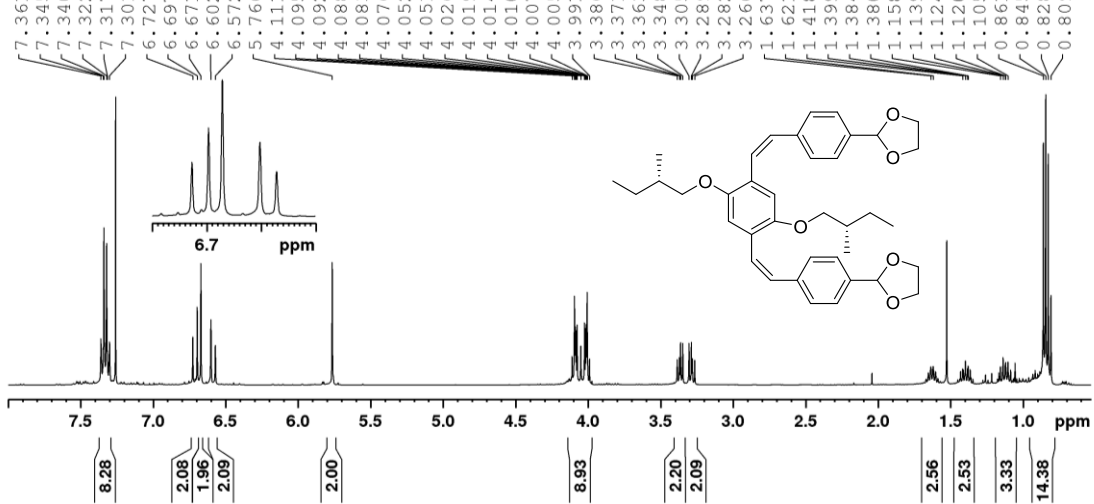
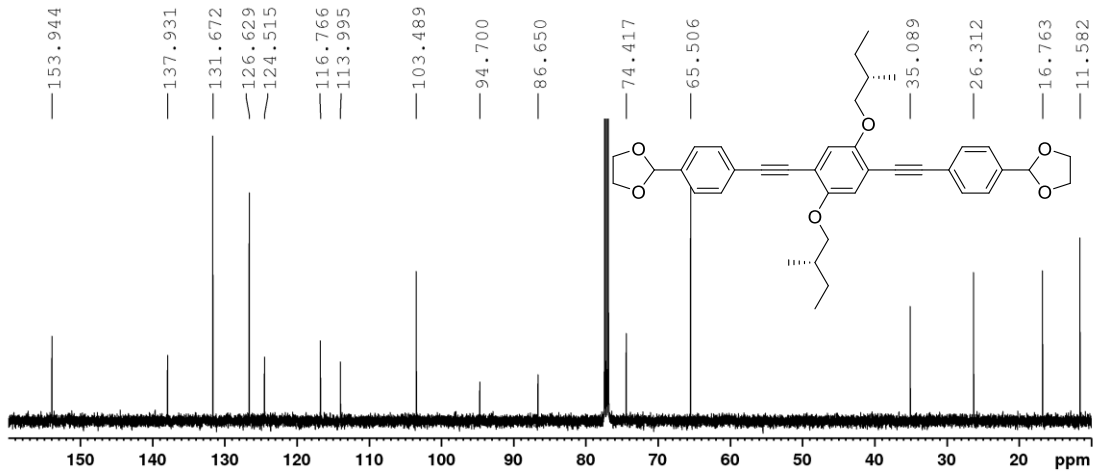
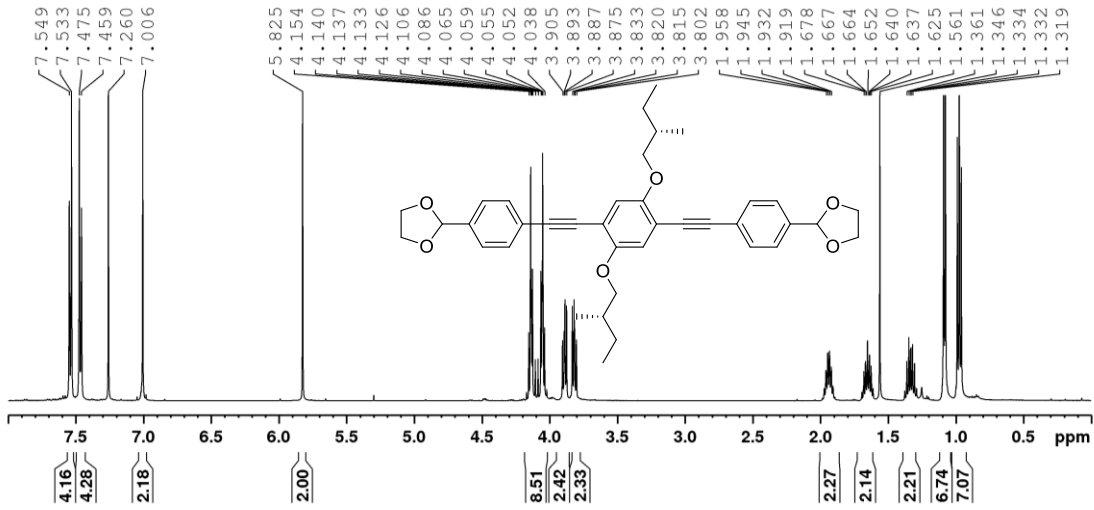
Abbildung 7.18 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **90** in CDCl_3 .Abbildung 7.19 ^1H -NMR von **93** in CDCl_3 .Abbildung 7.20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **93** in CDCl_3 .

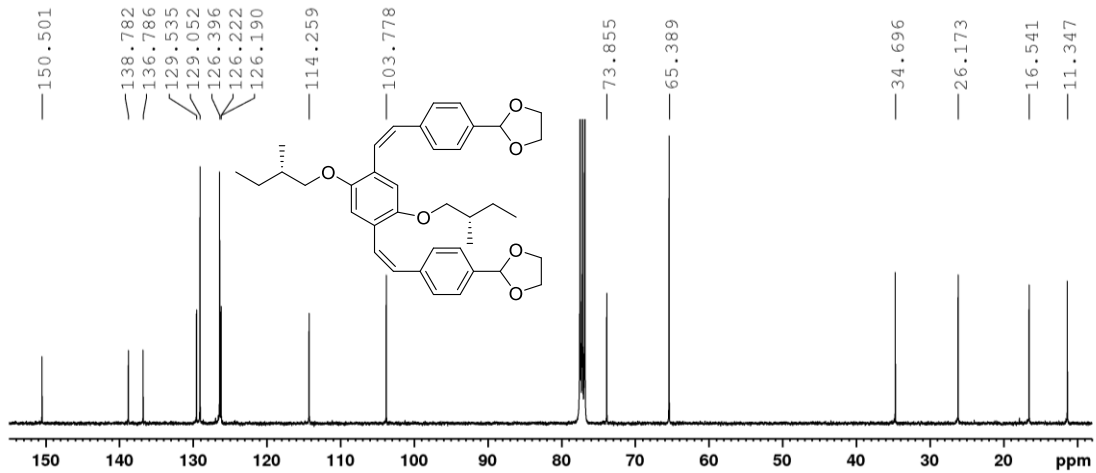
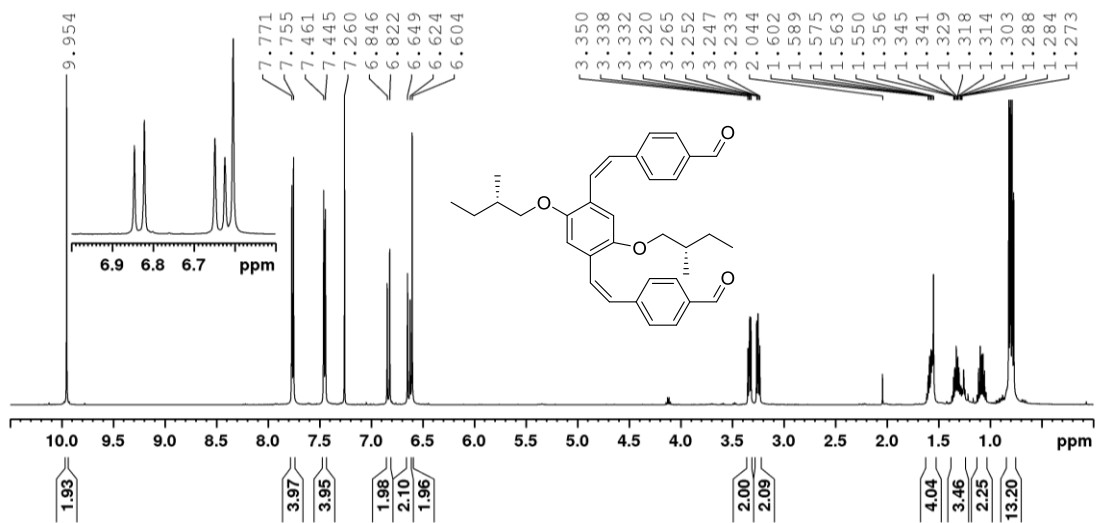
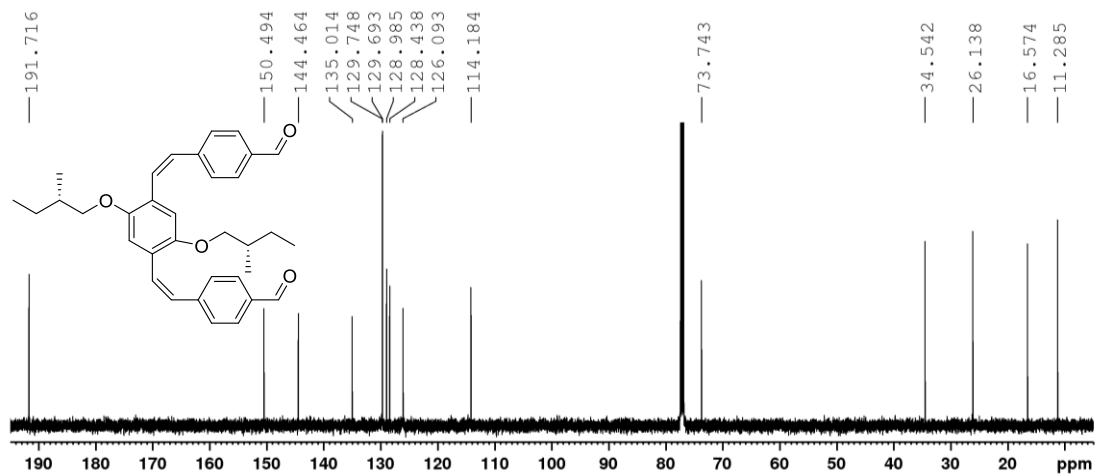
Abbildung 7.21 $^1\text{H-NMR}$ von **96** in CDCl_3 .Abbildung 7.22 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **96** in CDCl_3 .Abbildung 7.23 $^1\text{H-NMR}$ von **59** in CDCl_3 .

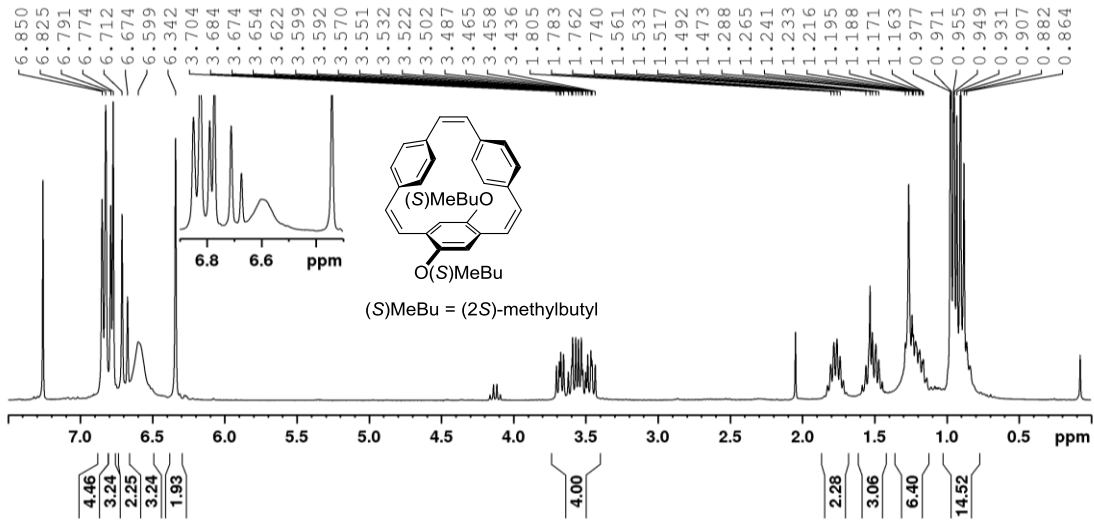
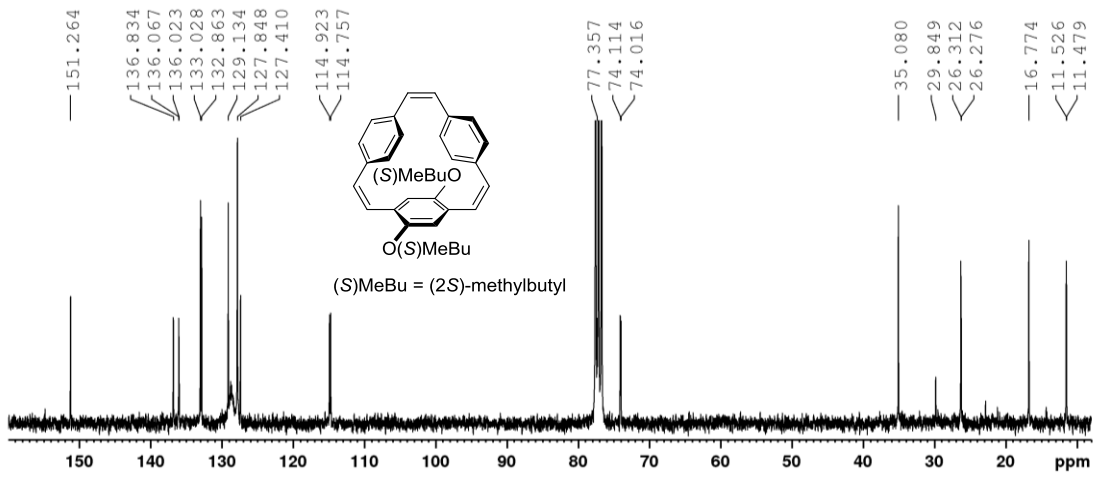
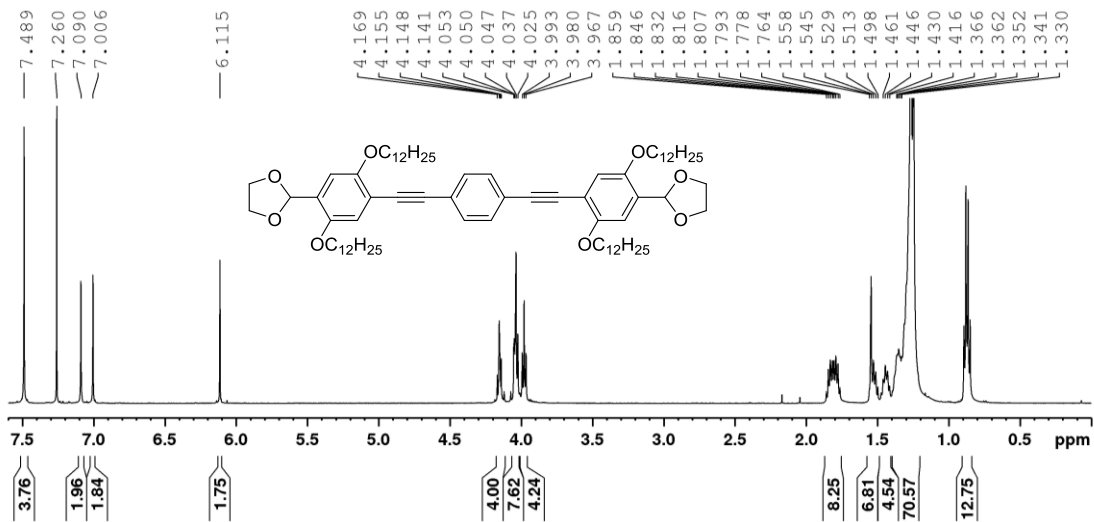
Abbildung 7.24 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **59** in CDCl_3 .Abbildung 7.25 ^1H -NMR von **91** in CDCl_3 .Abbildung 7.26 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **91** in CDCl_3 .

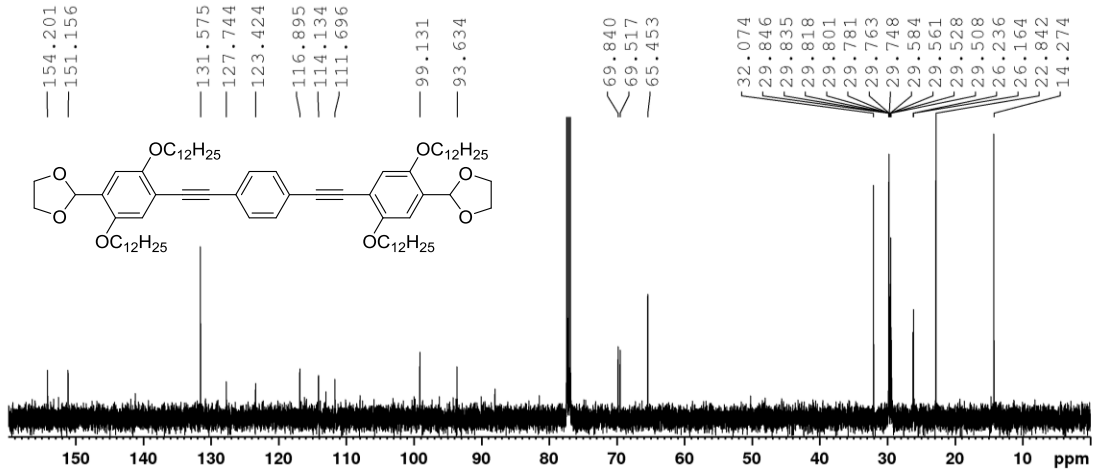
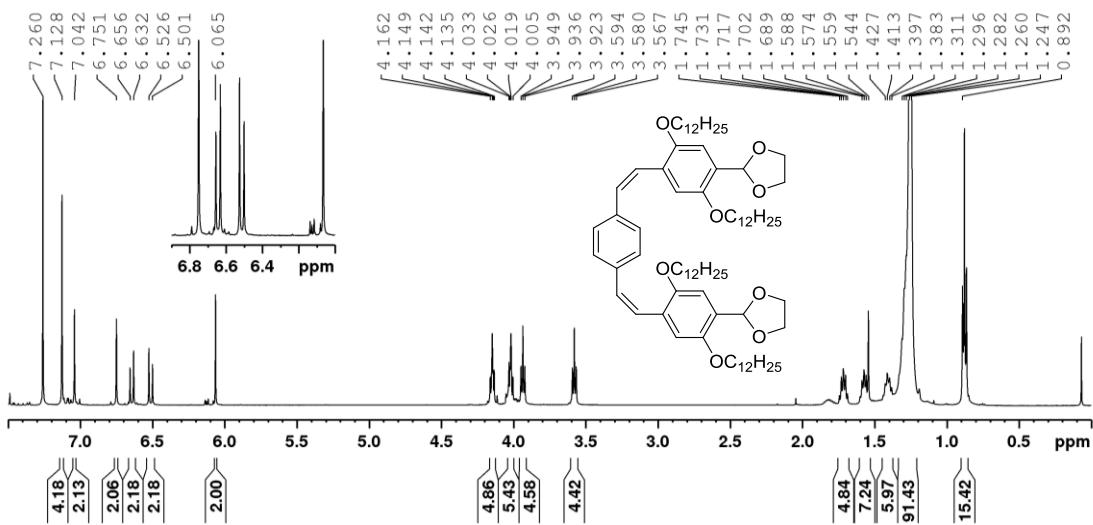
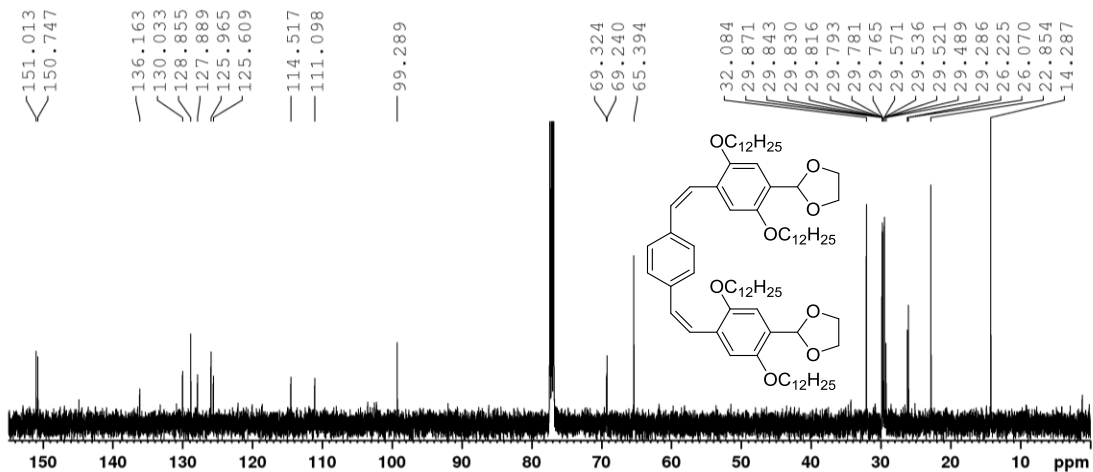
Abbildung 7.27 ¹H-NMR von **94** in CDCl₃.Abbildung 7.28 ¹³C{¹H}-NMR von **94** in CDCl₃.Abbildung 7.29 ¹H-NMR von **97** in C₆D₆.

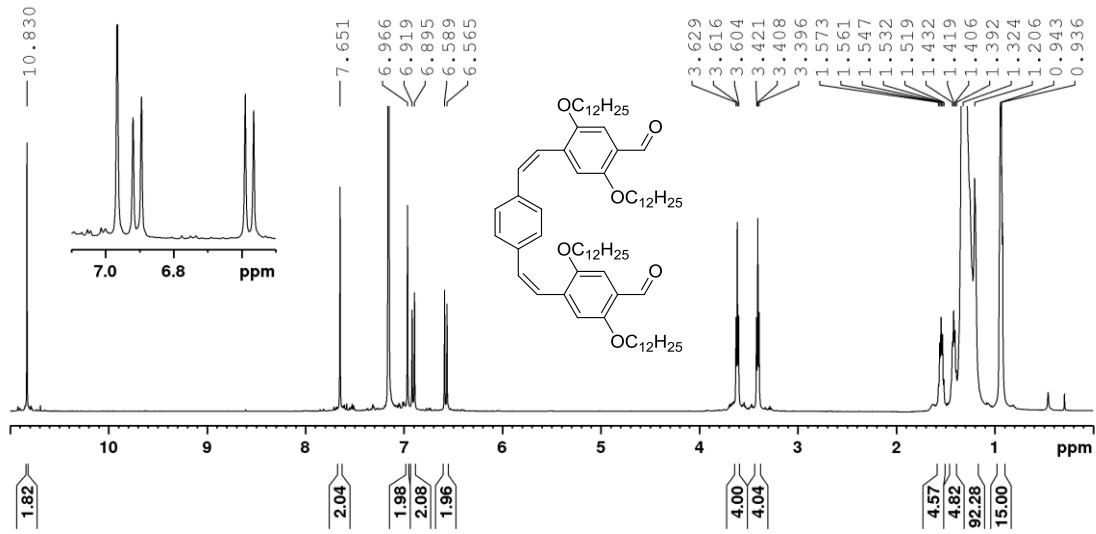
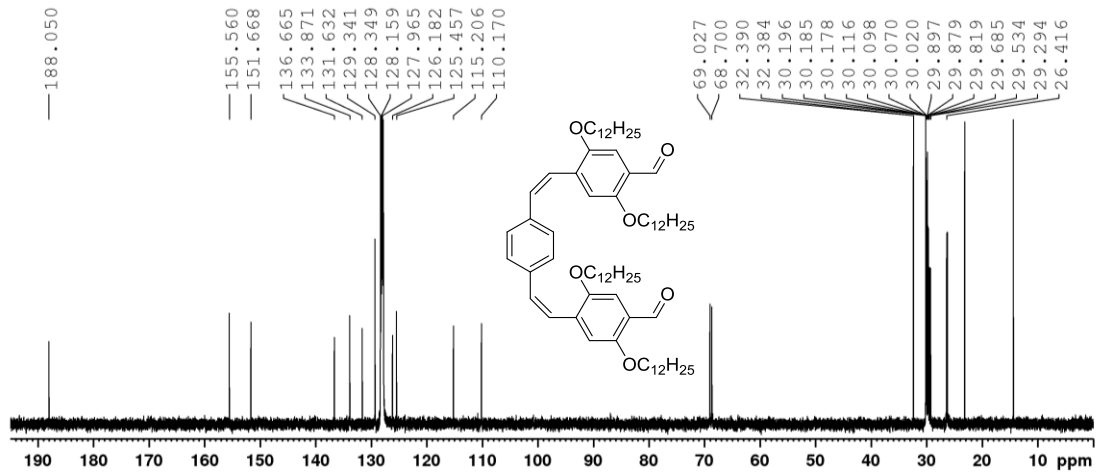
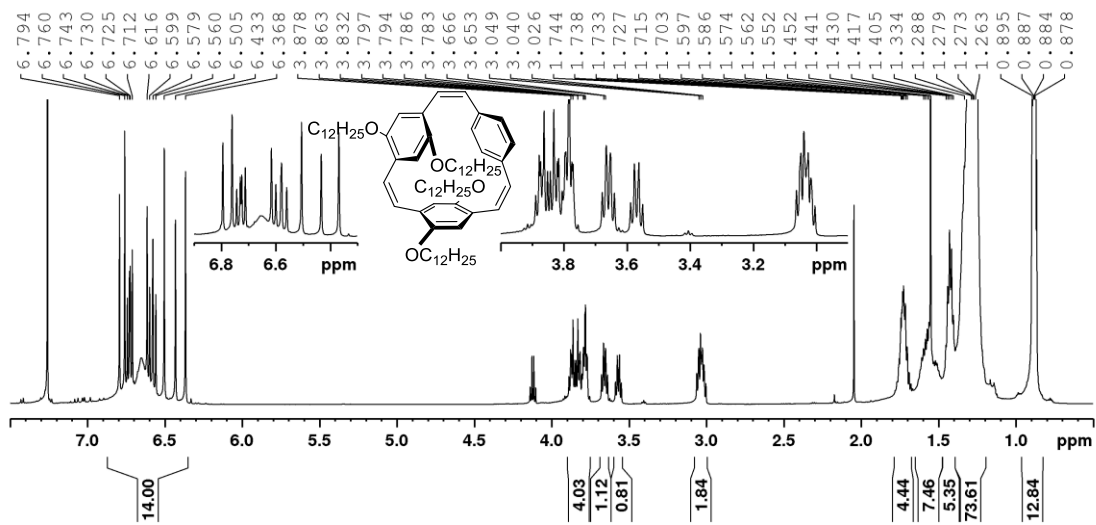
Abbildung 7.30 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **97** in C_6D_6 .Abbildung 7.31 ^1H -NMR von **60** in CDCl_3 .Abbildung 7.32 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **60** in CDCl_3 .

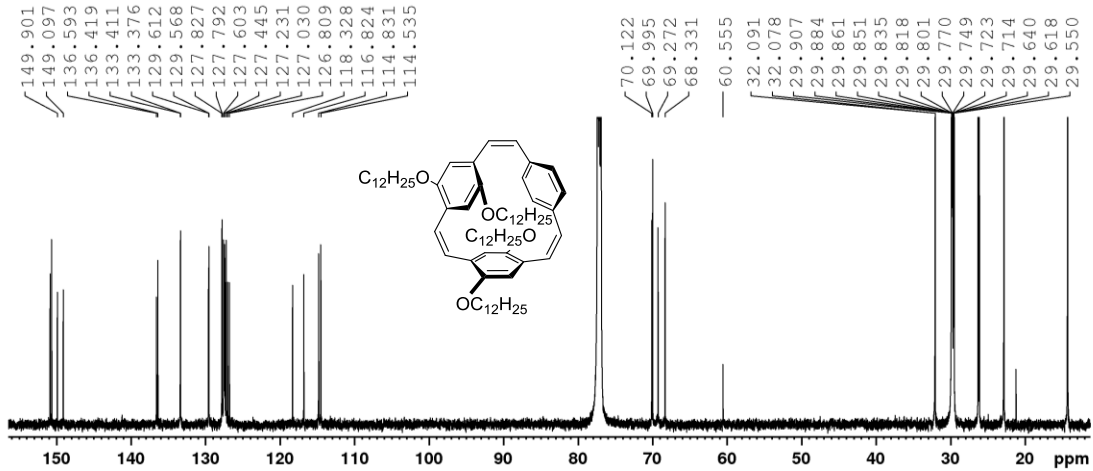
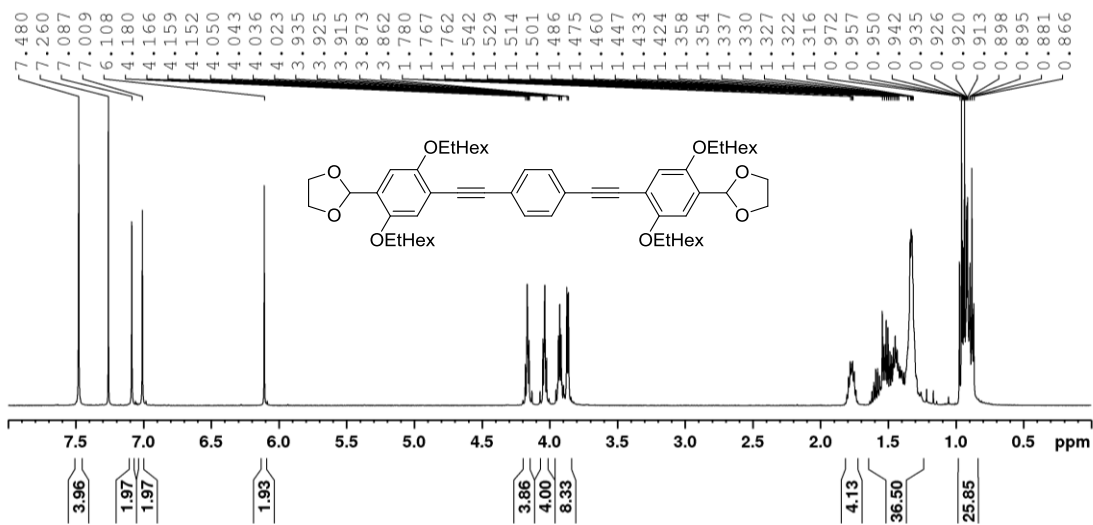
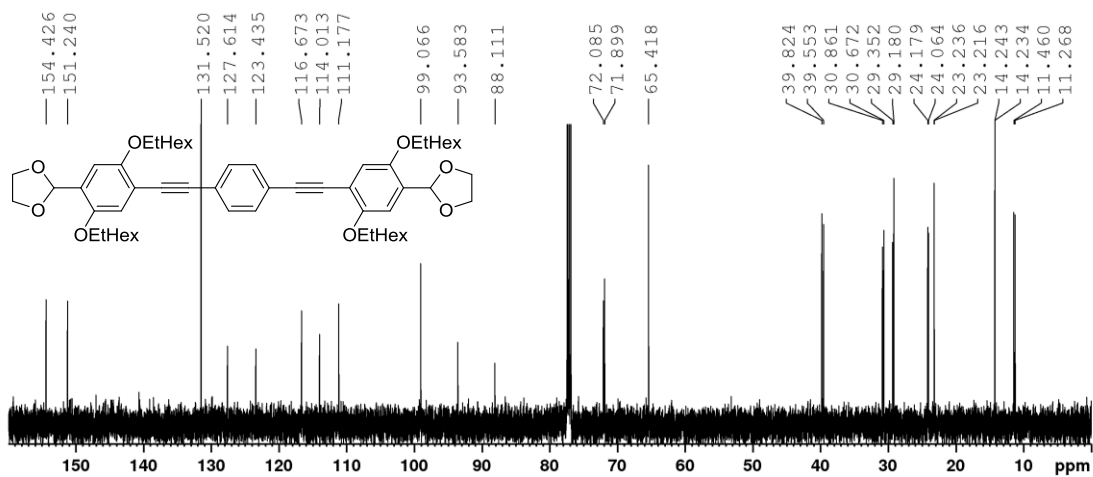


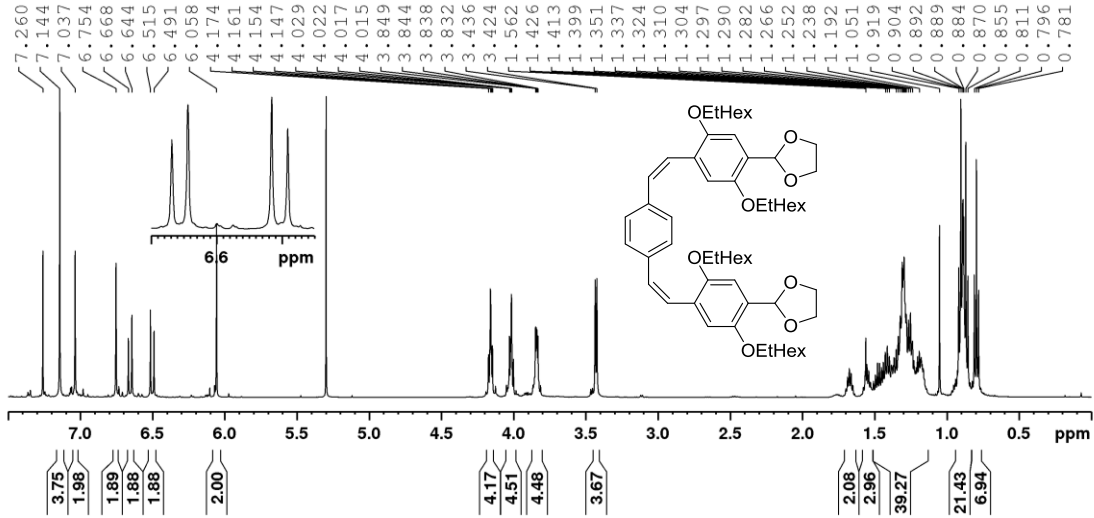
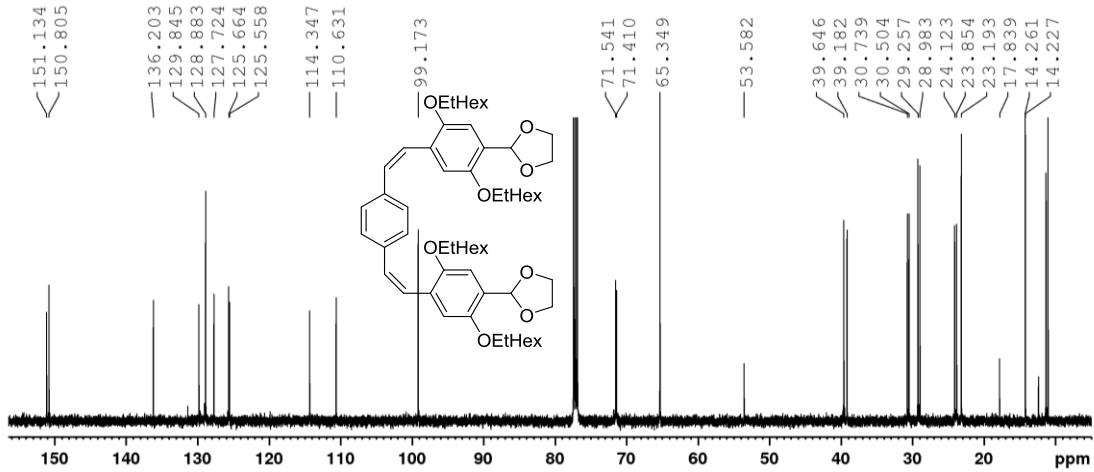
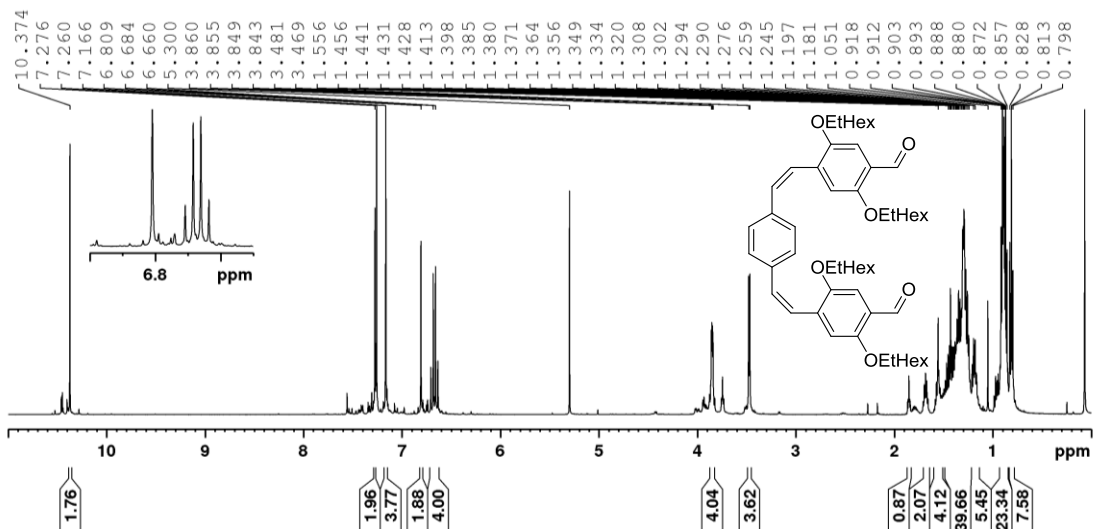
Abbildung 7.36 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **95** in CDCl_3 .Abbildung 7.37 ^1H -NMR von **98** in CDCl_3 .Abbildung 7.38 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **98** in CDCl_3 .

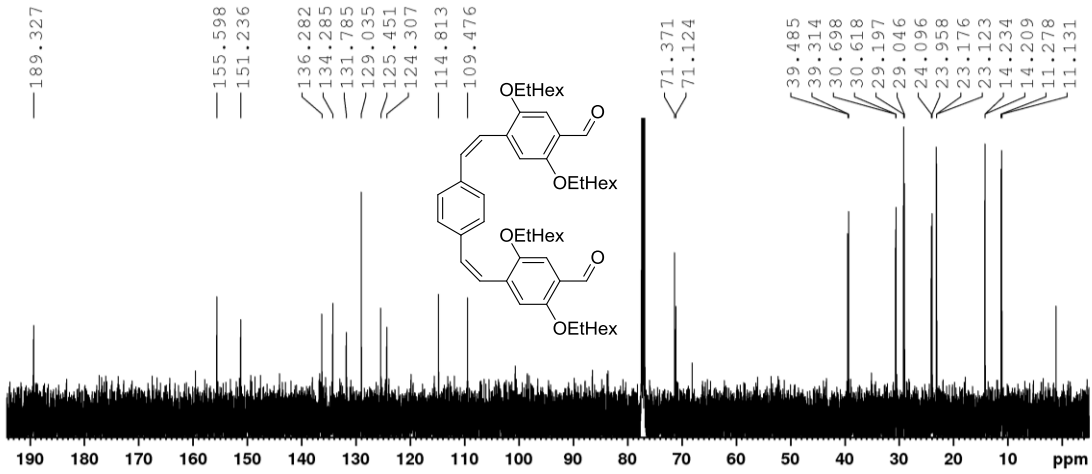
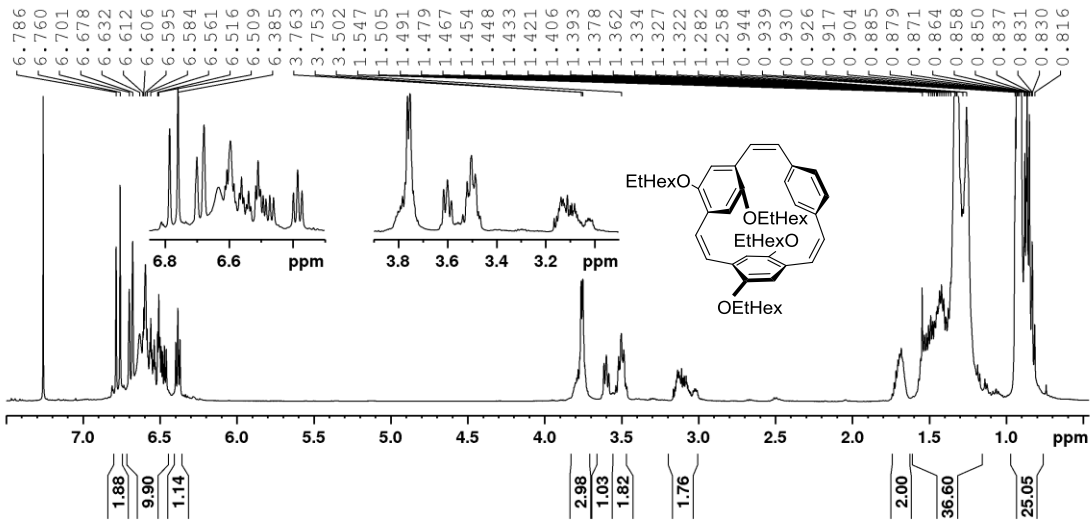
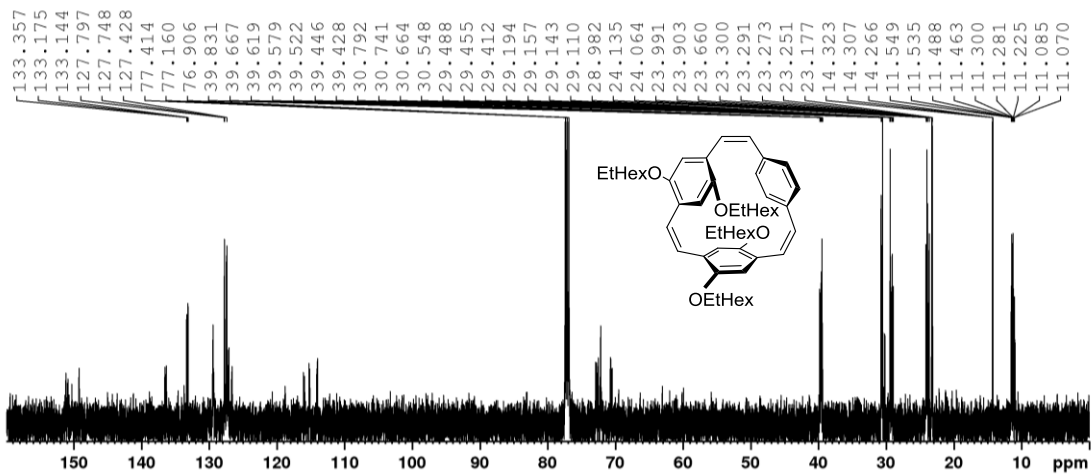
Abbildung 7.39 $^1\text{H-NMR}$ von **61** in CDCl_3 .Abbildung 7.40 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **61** in CDCl_3 .Abbildung 7.41 $^1\text{H-NMR}$ von **116** in CDCl_3 .

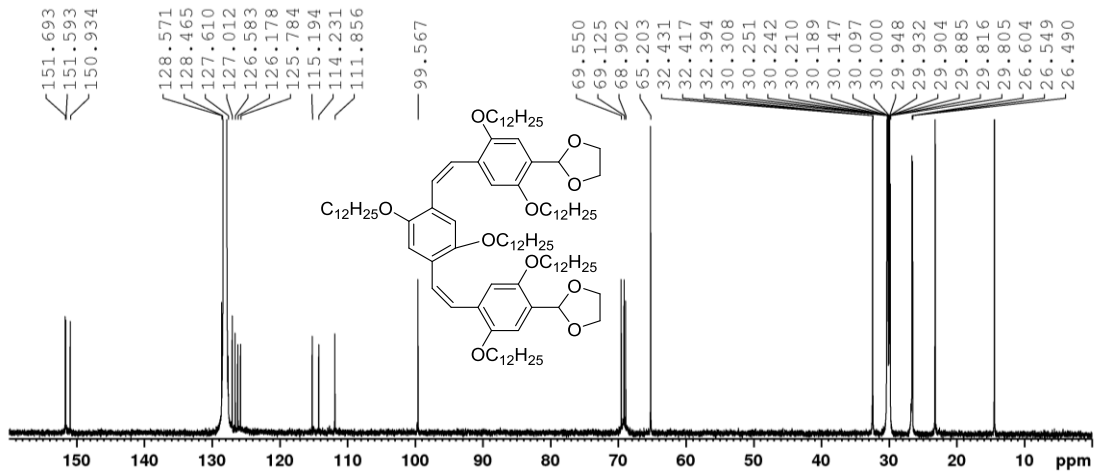
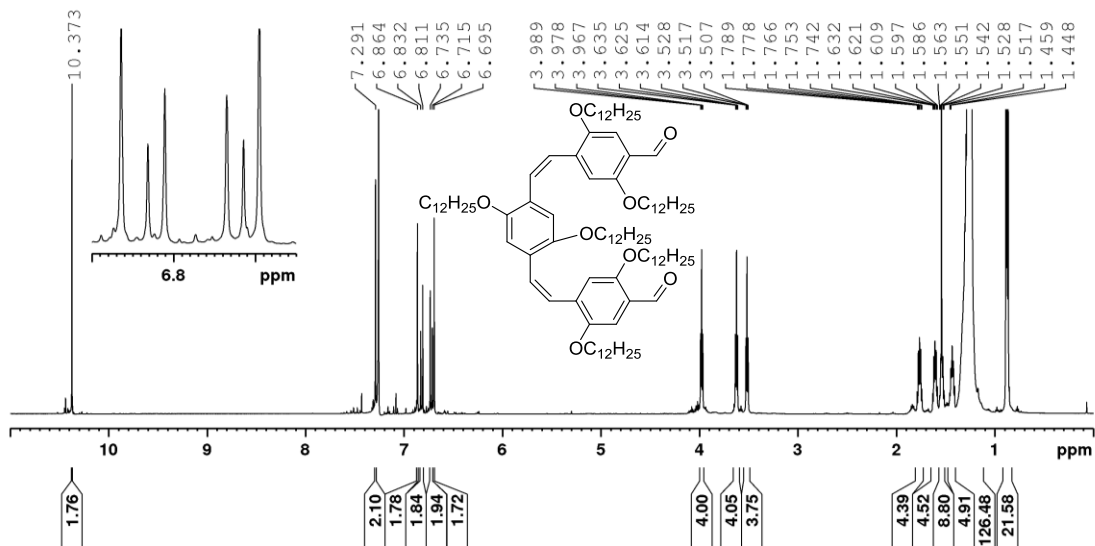
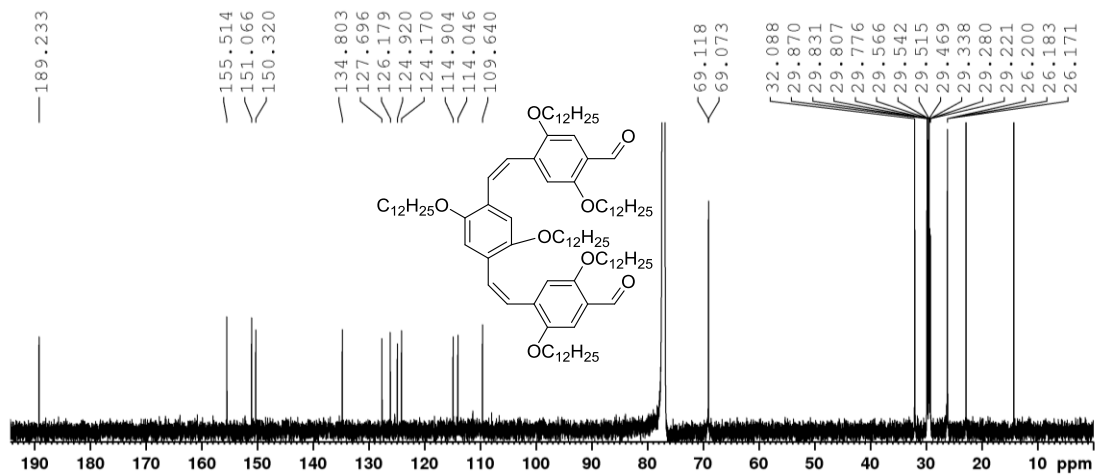
Abbildung 7.42 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **116** in CDCl_3 .Abbildung 7.43 ^1H -NMR von **118** in CDCl_3 .Abbildung 7.44 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **118** in CDCl_3 .

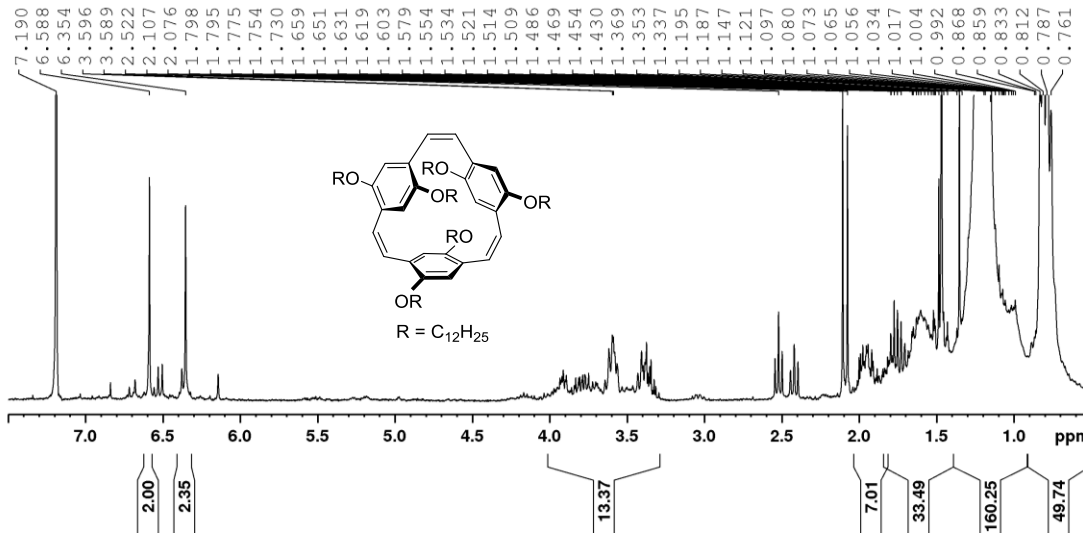
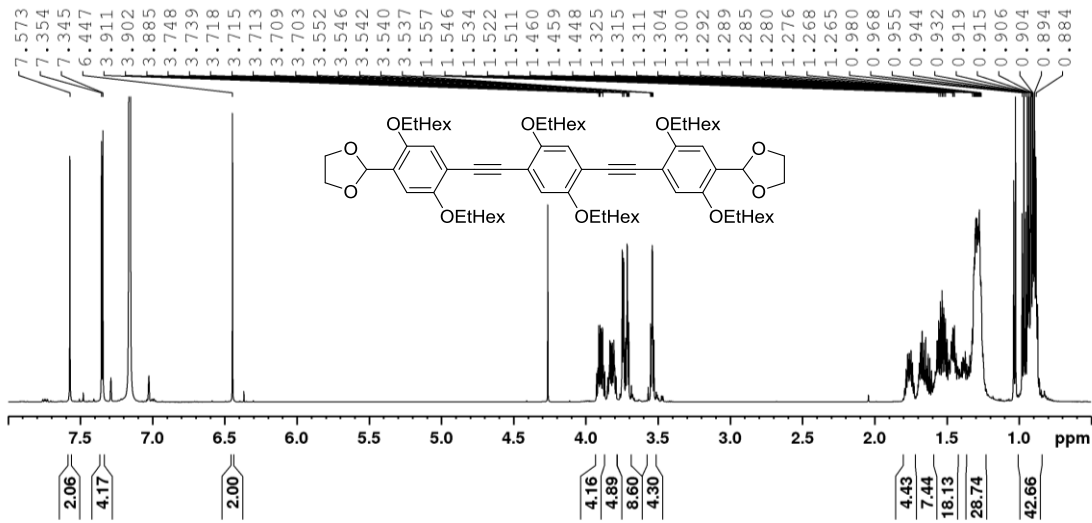
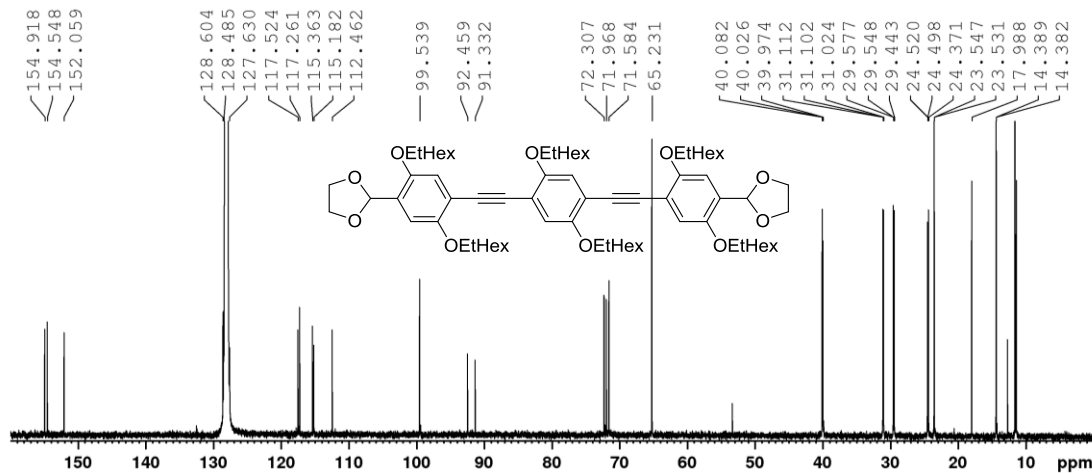
Abbildung 7.45 $^1\text{H-NMR}$ von 120 in C_6D_6 .Abbildung 7.46 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 120 in C_6D_6 .Abbildung 7.47 $^1\text{H-NMR}$ von 99 CDCl_3 .

Abbildung 7.48 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **99** in CDCl_3 .Abbildung 7.49 ^1H -NMR von **117** in CDCl_3 .Abbildung 7.50 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **117** in CDCl_3 .

Abbildung 7.51 $^1\text{H-NMR}$ von 119 in CDCl_3 .Abbildung 7.52 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 119 in CDCl_3 .Abbildung 7.53 $^1\text{H-NMR}$ von 121 in CDCl_3 .

Abbildung 7.54 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 121 in CDCl_3 .Abbildung 7.55 ^1H -NMR von 100 in CDCl_3 .Abbildung 7.56 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 100 in CDCl_3 .

Abbildung 7.60 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **127** in C_6D_6 .Abbildung 7.61 ^1H -NMR von **128** in CDCl_3 .Abbildung 7.62 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **128** in CDCl_3 .

Abbildung 7.63 1H -NMR von **122** in $CDCl_3$.Abbildung 7.64 1H -NMR von **125** in C_6D_6 .Abbildung 7.65 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR von **125** in C_6D_6 .

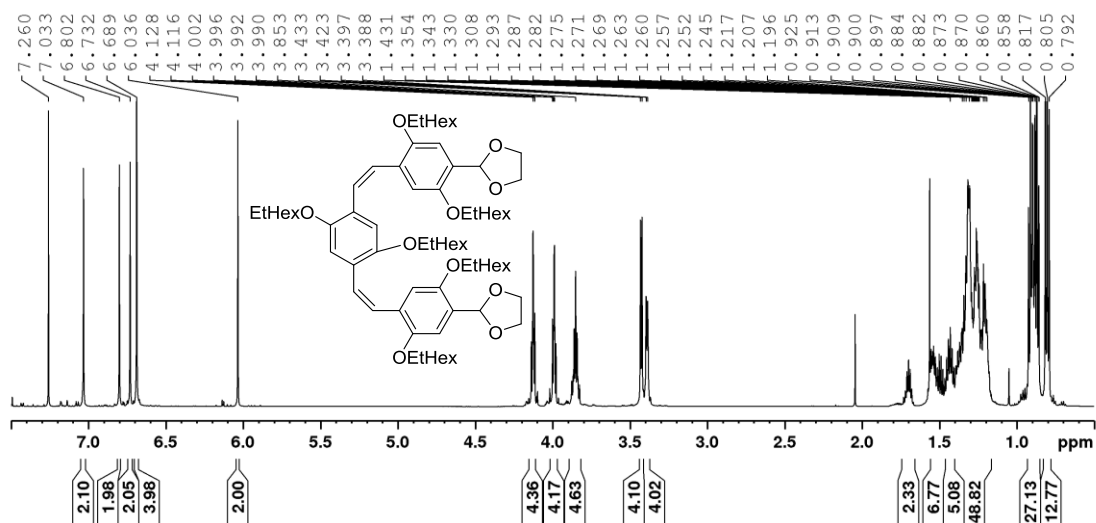


Abbildung 7.66 $^1\text{H-NMR}$ von **126** in CDCl_3 .

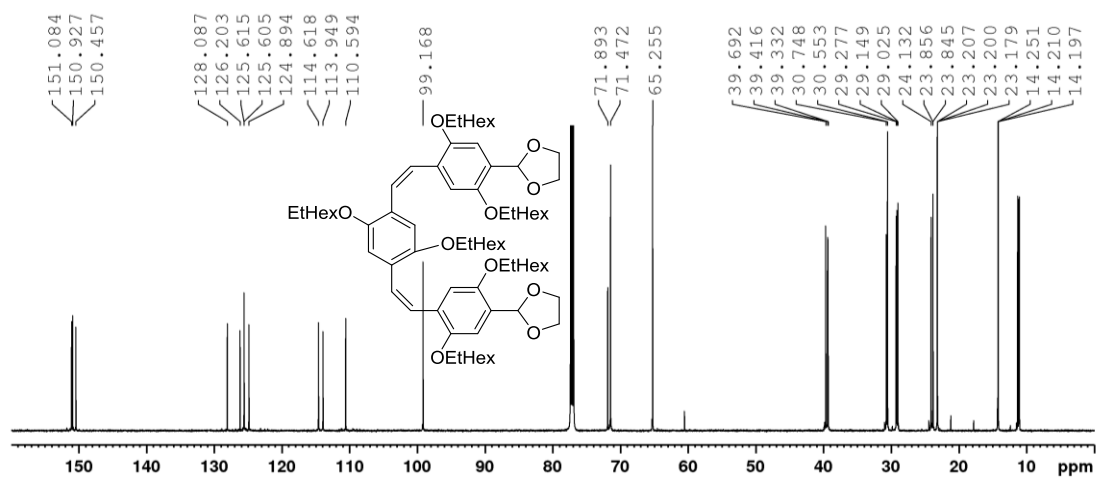


Abbildung 7.67 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **126** in CDCl_3 .

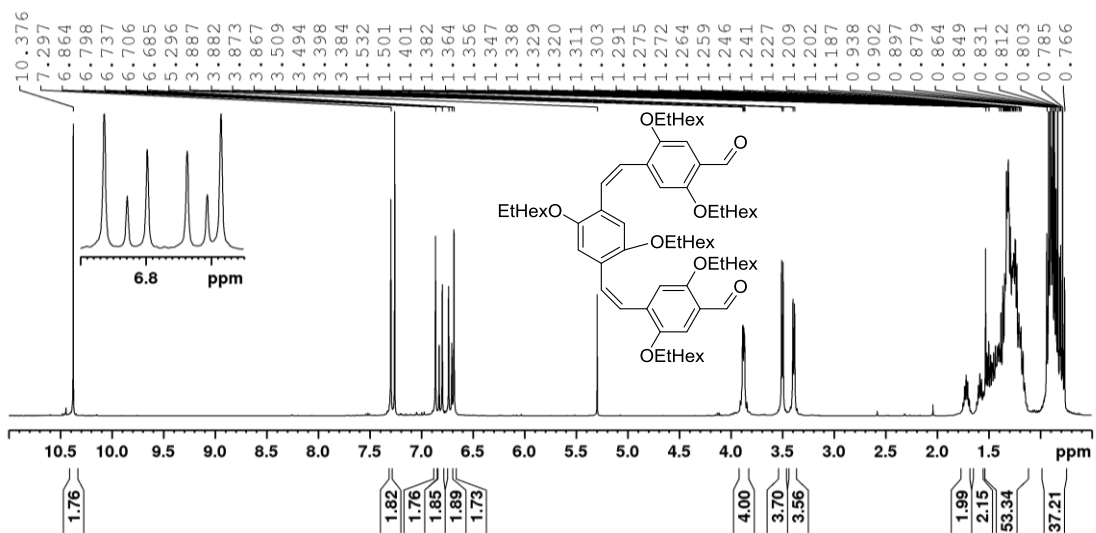
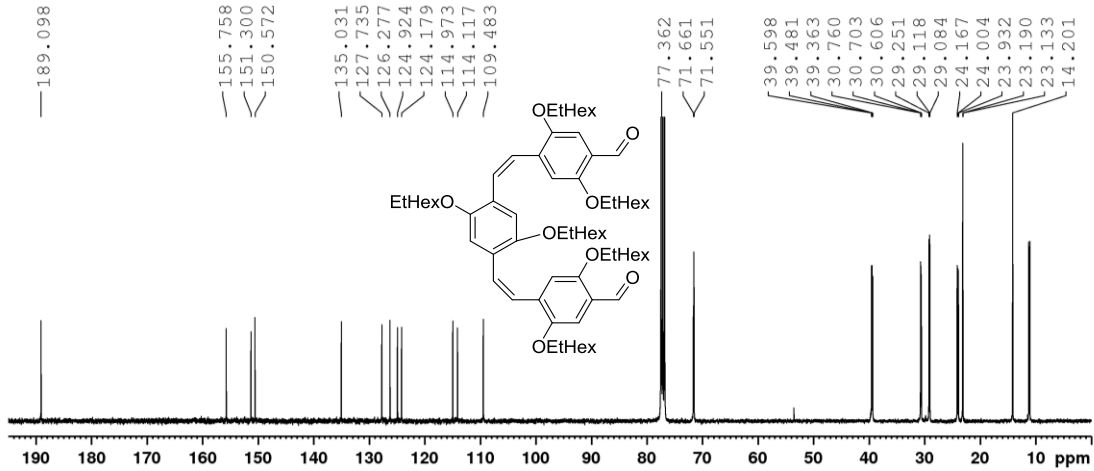
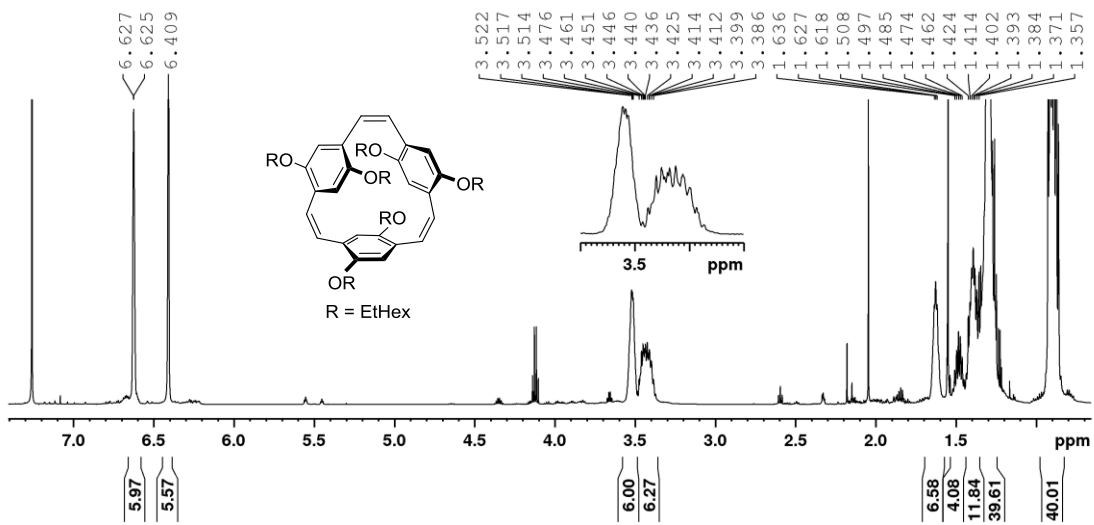
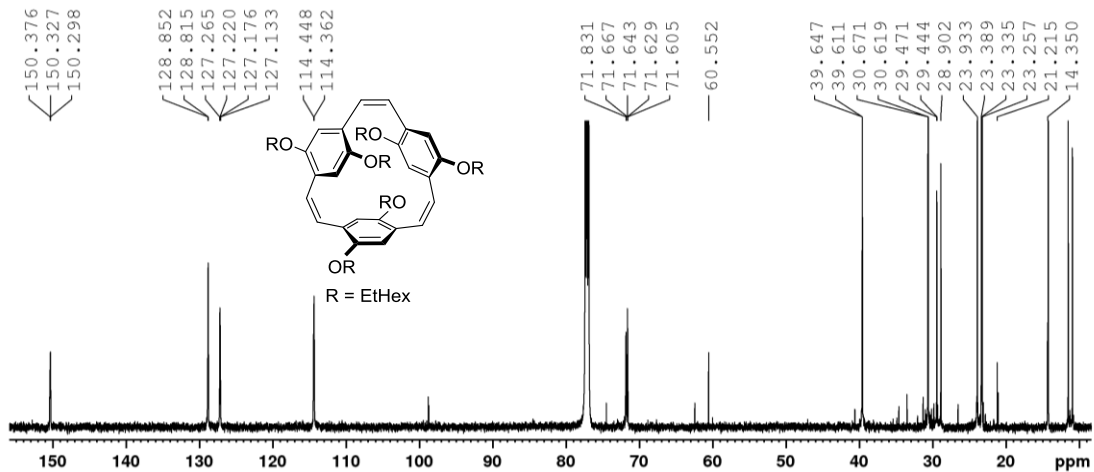
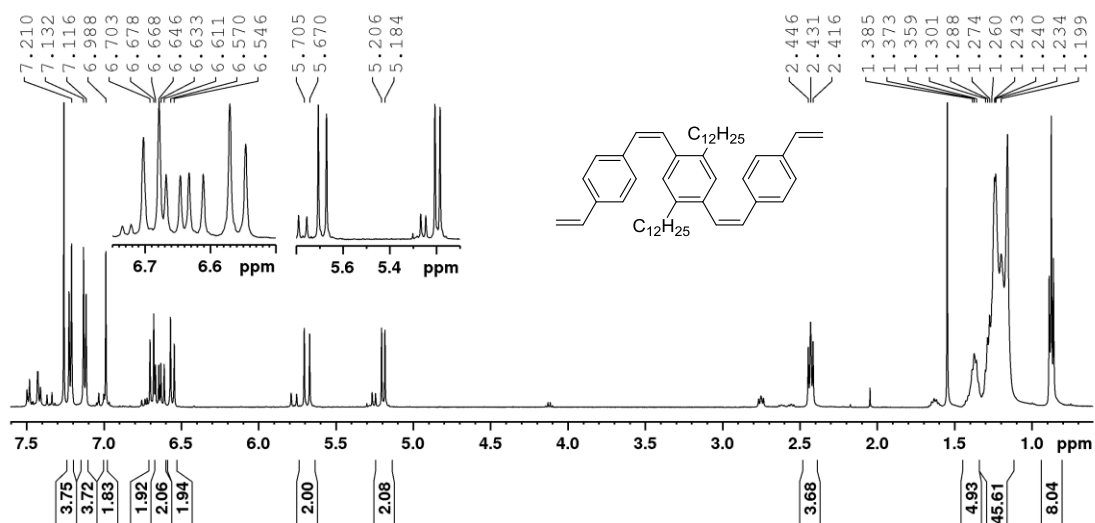
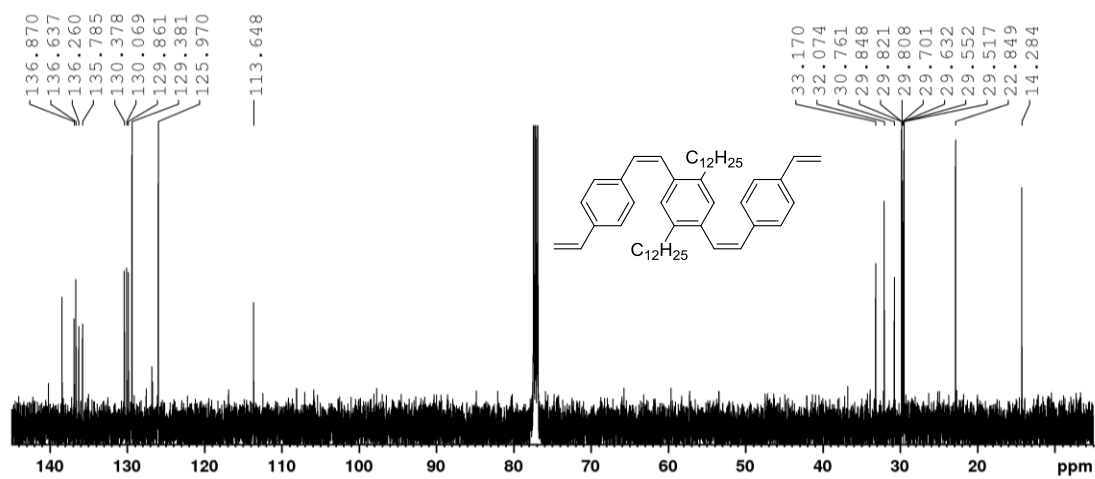
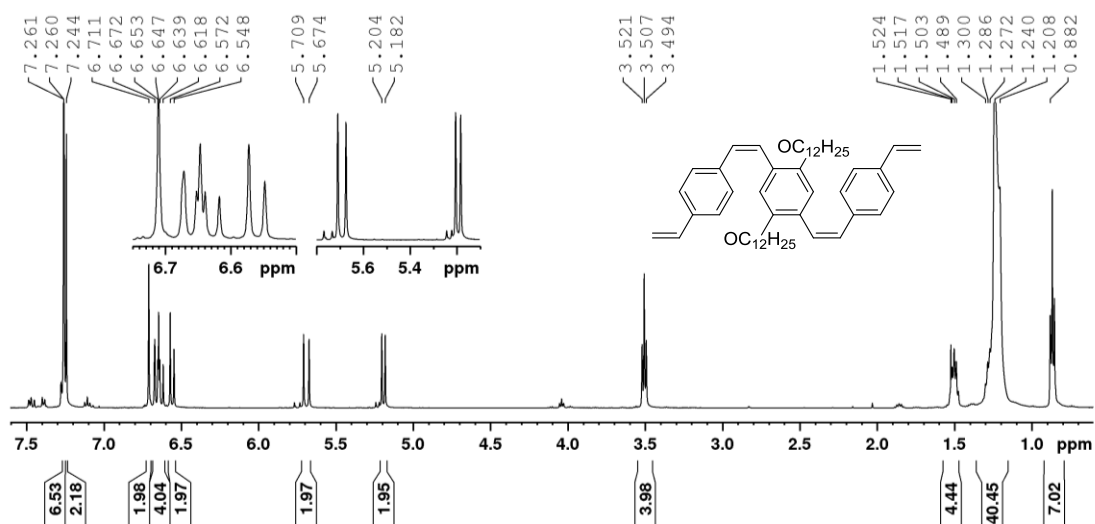
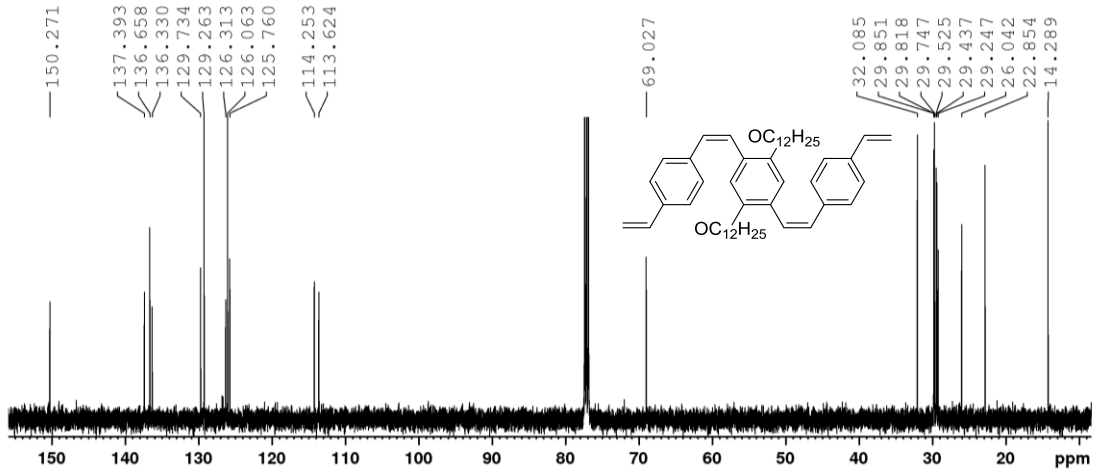
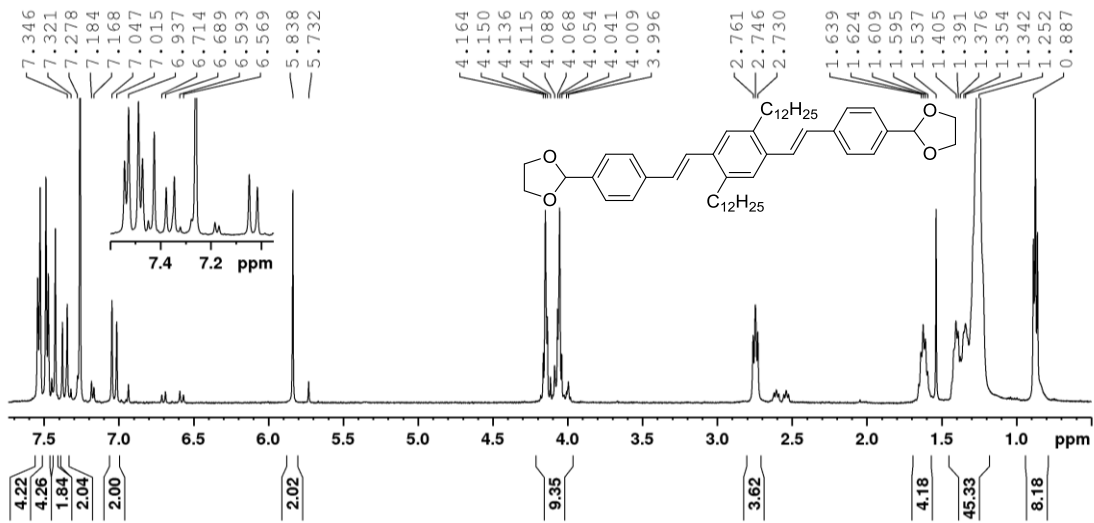
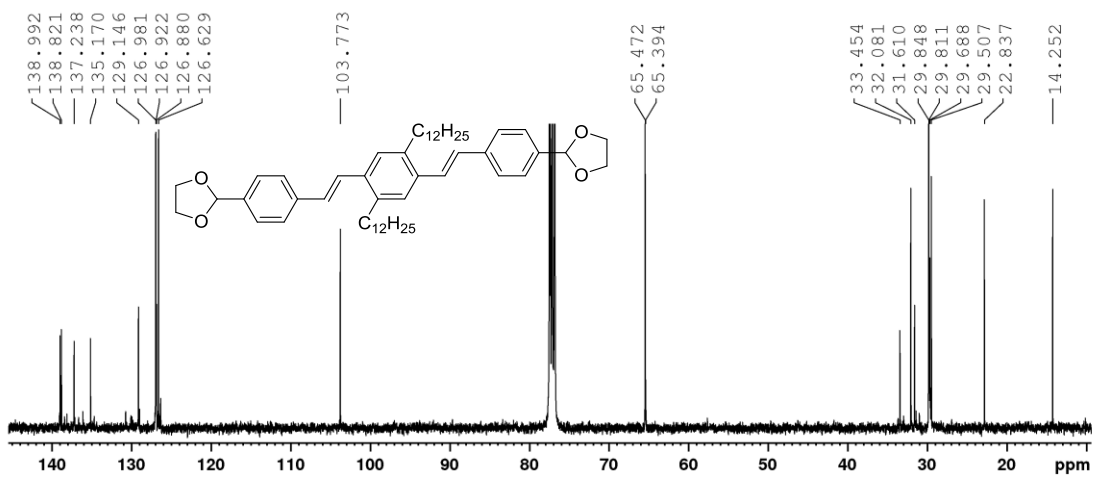
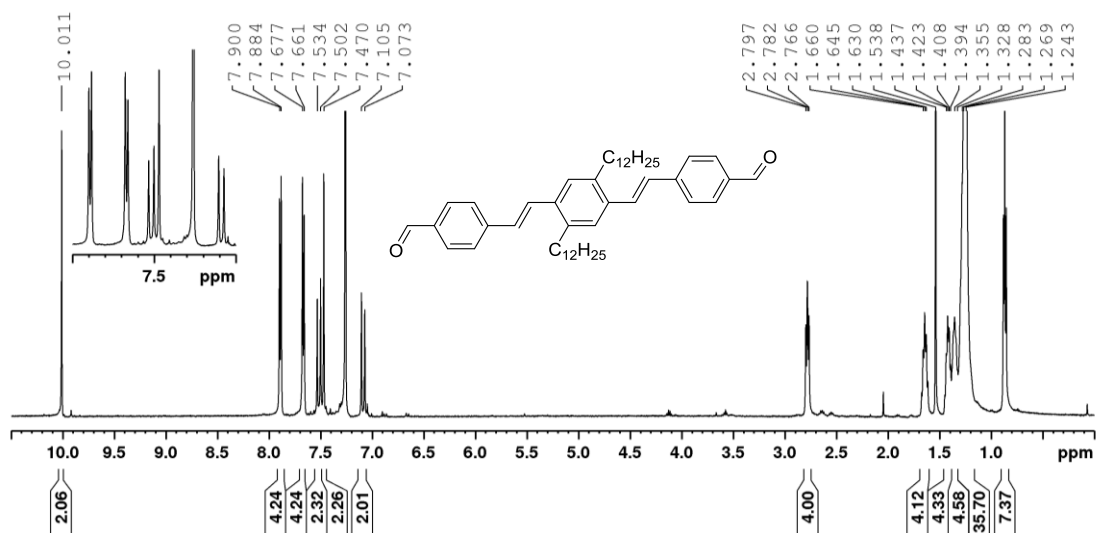
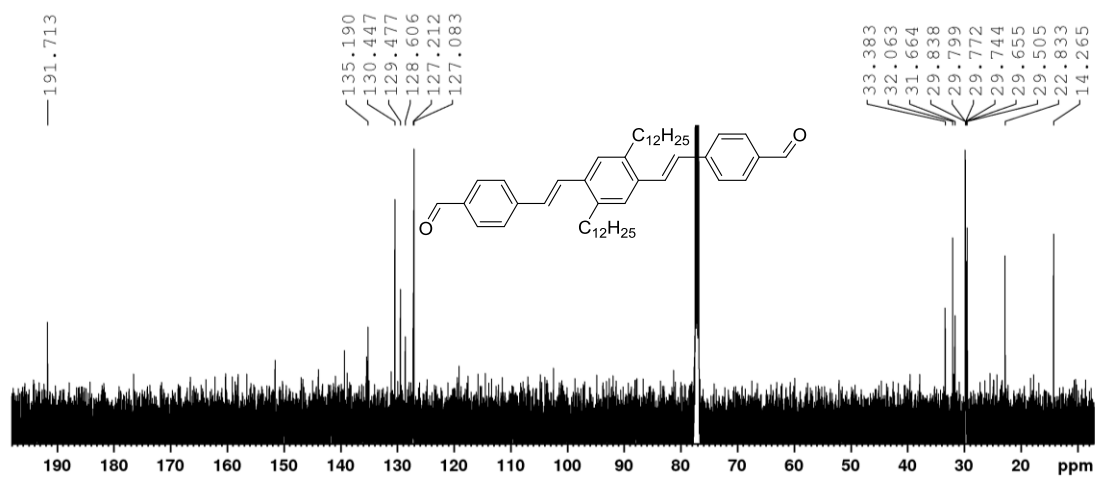
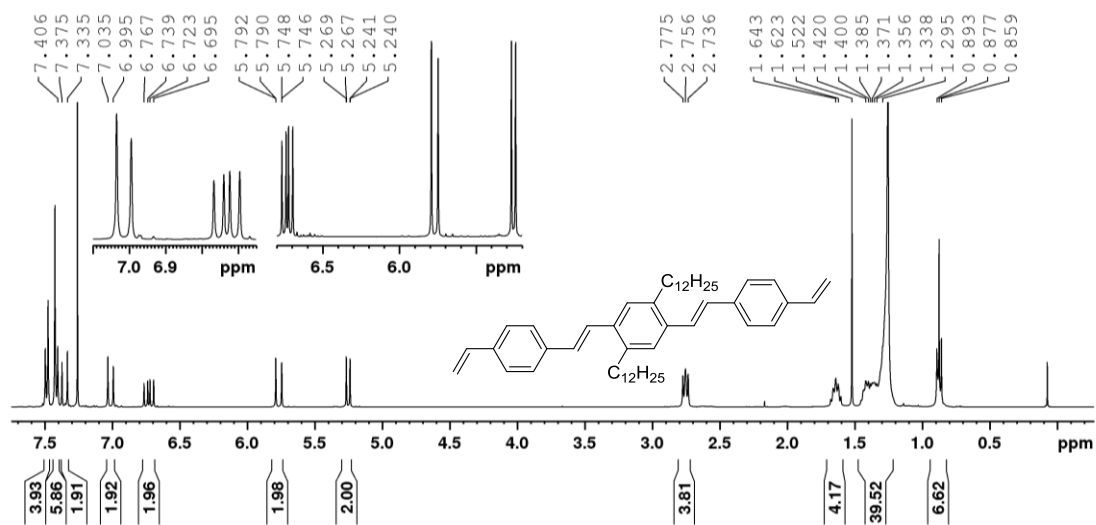


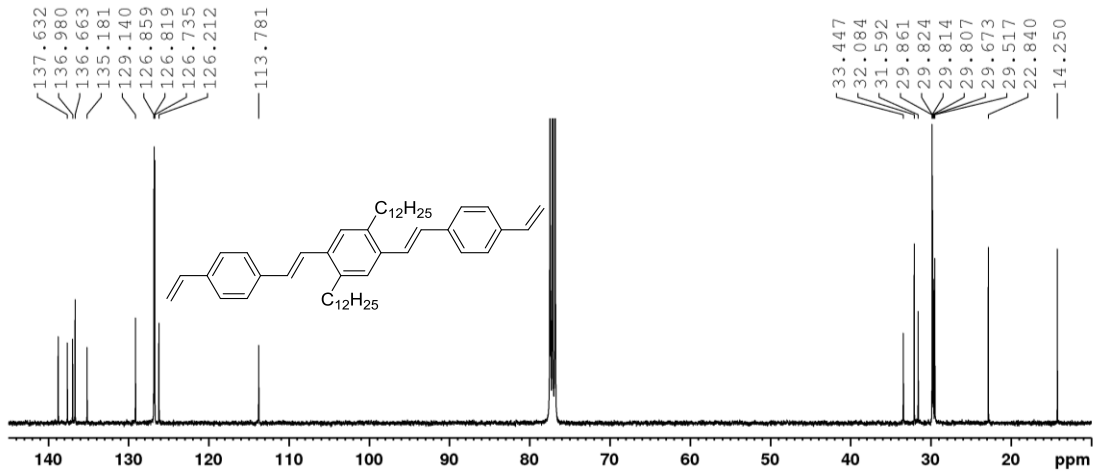
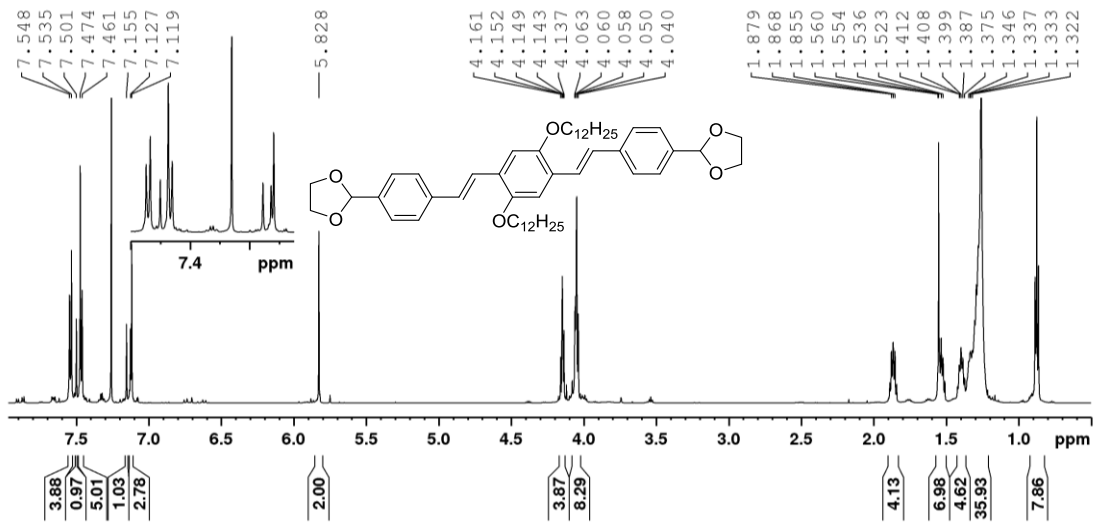
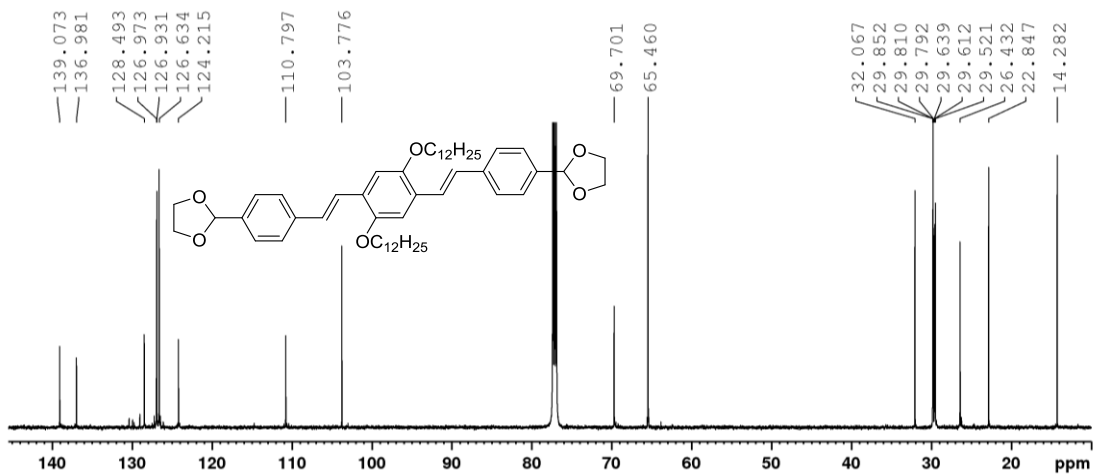
Abbildung 7.68 $^1\text{H-NMR}$ von **129** in CDCl_3 .

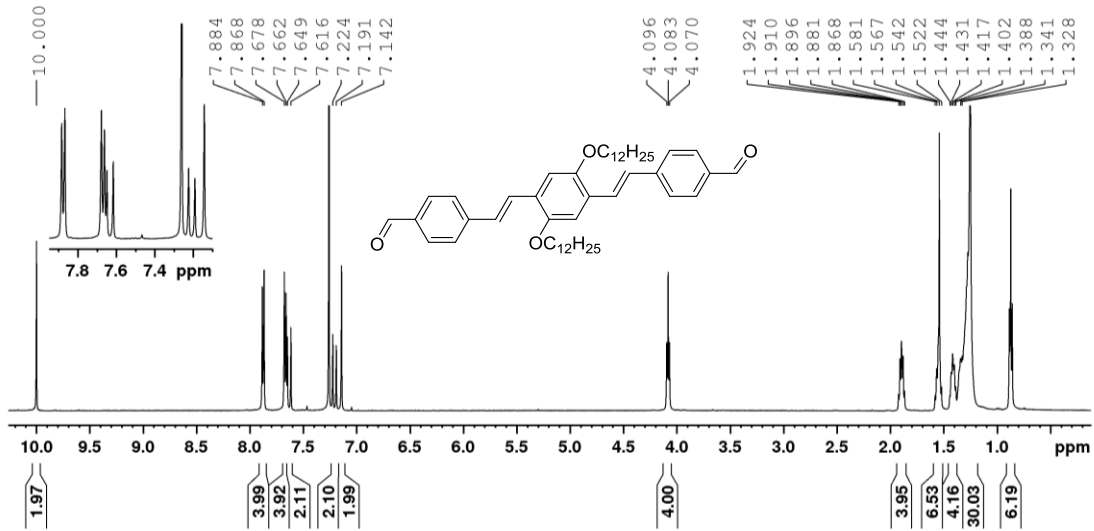
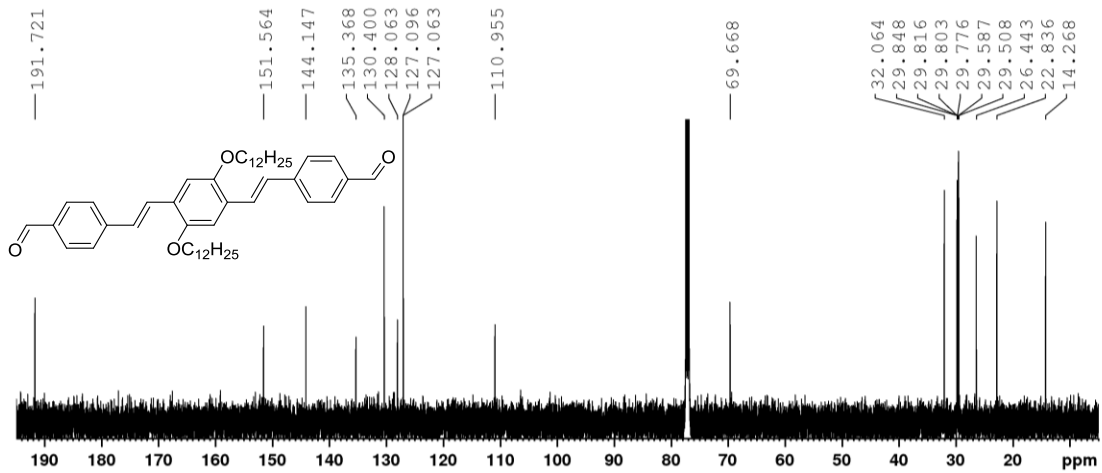
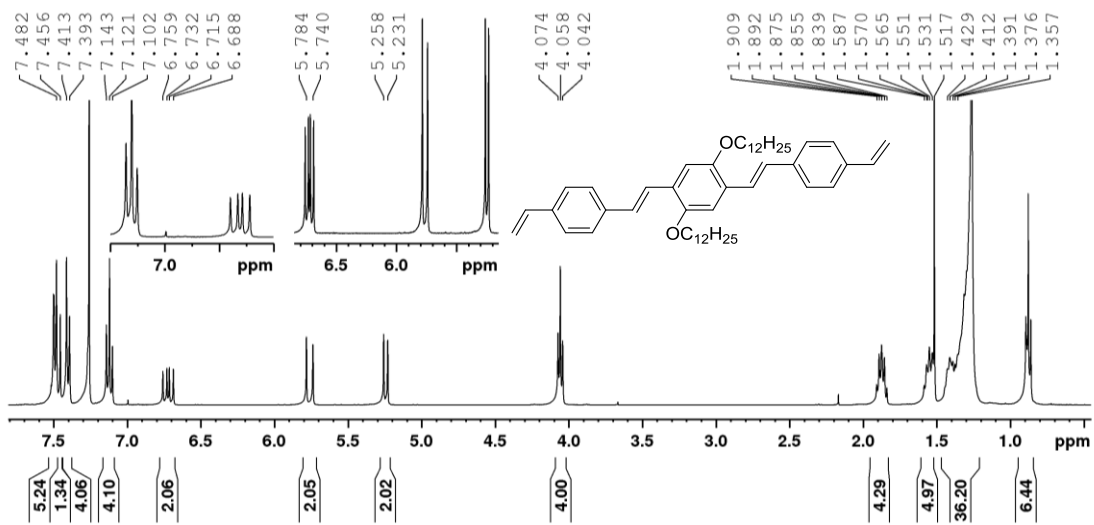
Abbildung 7.69 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 129 in CDCl_3 .Abbildung 7.70 ^1H -NMR von 123 in CDCl_3 .Abbildung 7.71 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 123 in CDCl_3 .

Abbildung 7.72 ¹H-NMR von 134 in CDCl₃.Abbildung 7.73 ¹³C{¹H}-NMR von 134 in CDCl₃.Abbildung 7.74 ¹H-NMR von 135 in CDCl₃.

Abbildung 7.75 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 135 in CDCl_3 .Abbildung 7.76 ^1H -NMR von 143 in CDCl_3 .Abbildung 7.77 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 143 in CDCl_3 .

Abbildung 7.78 $^1\text{H-NMR}$ von **139** in CDCl_3 .Abbildung 7.79 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **139** in CDCl_3 .Abbildung 7.80 $^1\text{H-NMR}$ von **141** in CDCl_3 .

Abbildung 7.81 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **141** in CDCl_3 .Abbildung 7.82 ^1H -NMR von **144** in CDCl_3 .Abbildung 7.83 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **144** in CDCl_3 .

Abbildung 7.84 $^1\text{H-NMR}$ von **140** in CDCl_3 .Abbildung 7.85 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **140** in CDCl_3 .Abbildung 7.86 $^1\text{H-NMR}$ von **142** in CDCl_3 .

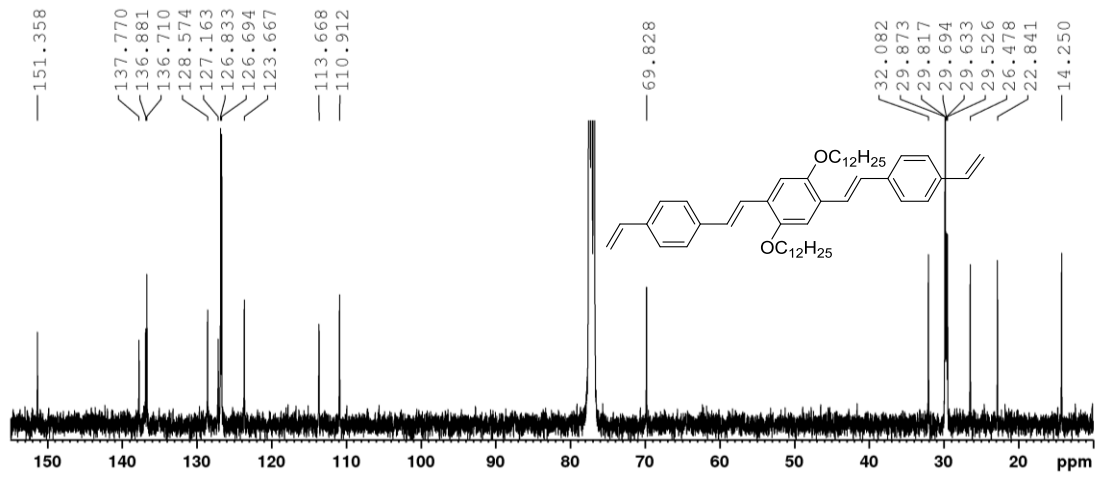


Abbildung 7.87 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von 142 in CDCl_3 .

7.2 Cyclovoltammogramme

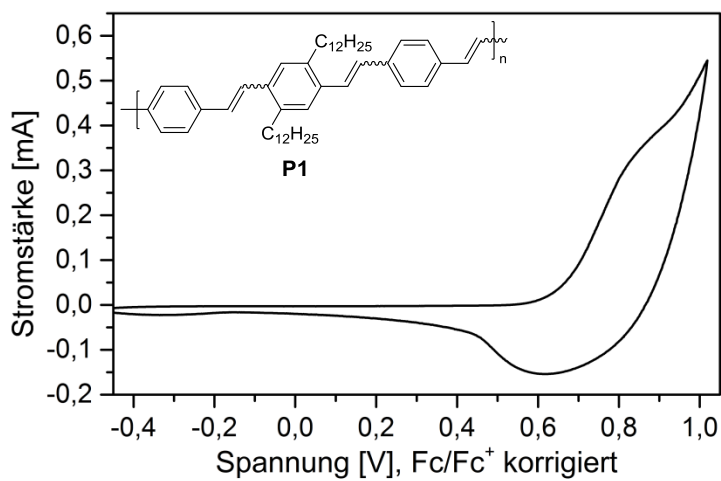


Abbildung 7.88 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P1**; Ferrocen korrigiert.

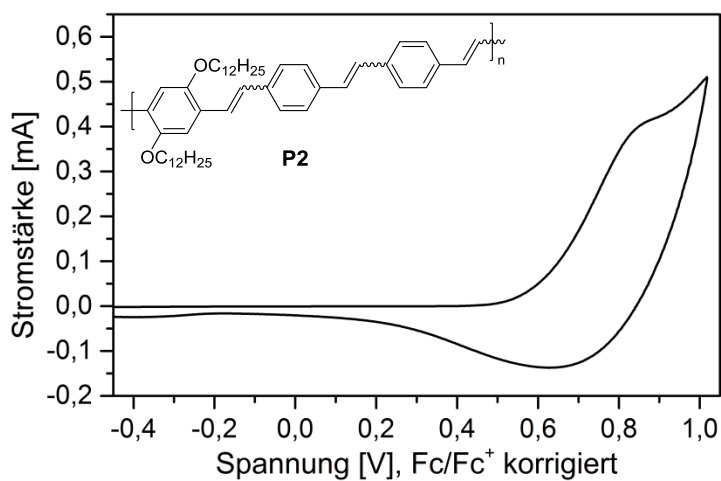


Abbildung 7.89 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P2**; Ferrocen korrigiert.

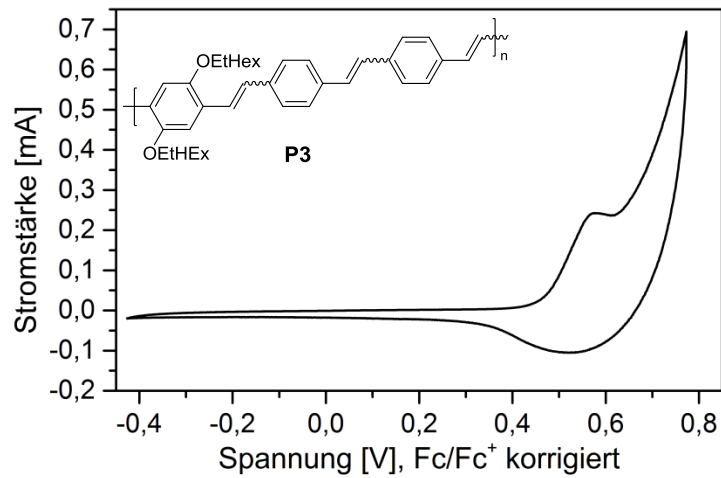


Abbildung 7.90 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P3**; Ferrocen korrigiert.

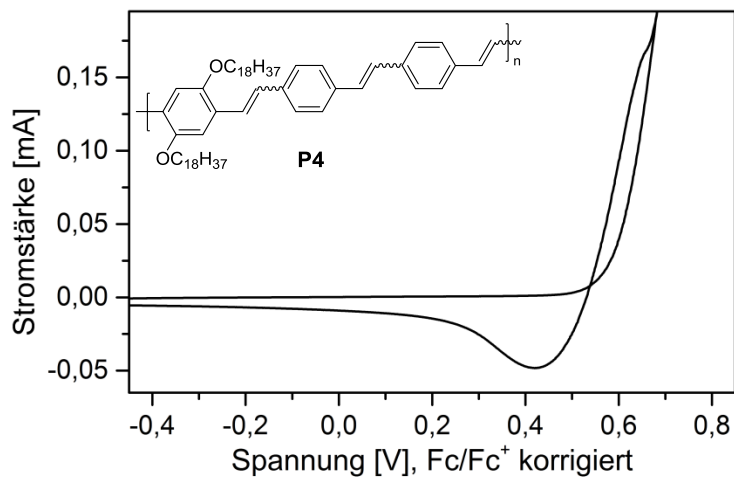


Abbildung 7.91 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P4**; Ferrocen korrigiert.

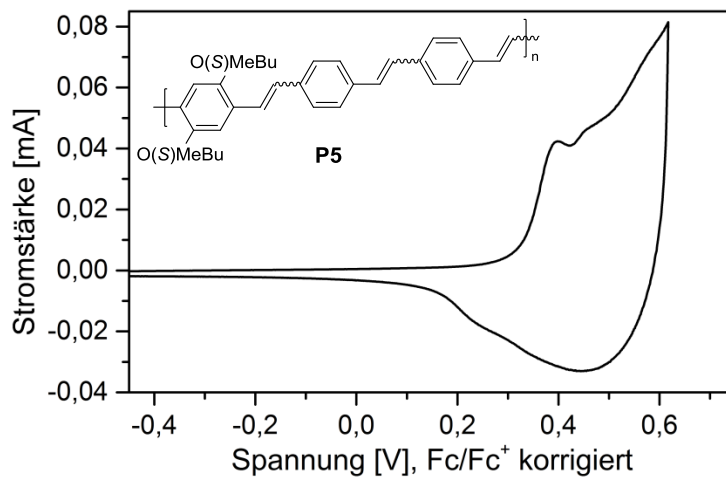


Abbildung 7.92 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P5**; Ferrocen korrigiert.

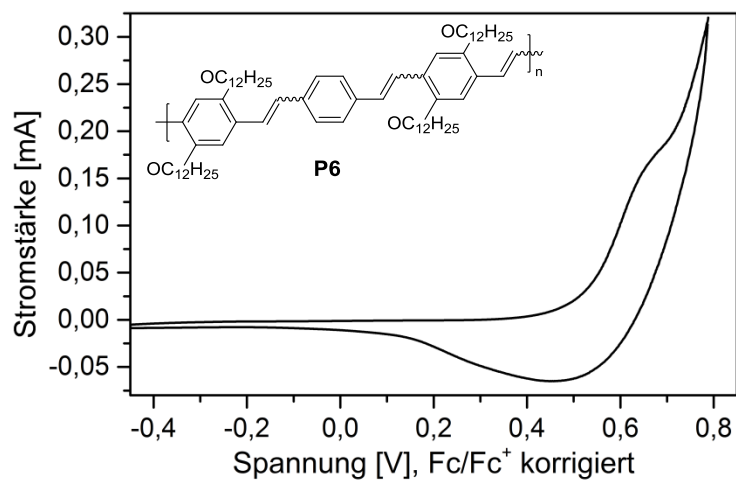


Abbildung 7.93 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P6**; Ferrocen korrigiert.

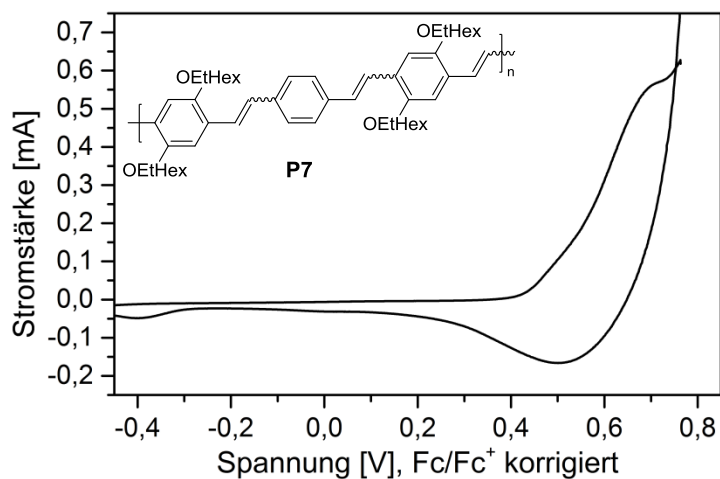


Abbildung 7.94 Cyclovoltammogramm der Polymere von **P7**; Ferrocen korrigiert.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Uwe Bunz, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, die guten Forschungsbedingungen und die Freiheiten, welche er mir während des Forschungsprojektes gewährte. Ebenfalls danke ich ihm für die hilfreichen Anregungen und interessanten Gespräche inner- und außerhalb des Labors.

Prof Dr. A. Stephen K. Hashmi danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ich bedanke mich herzlich bei allen Angestellten der chemischen Institute für die Arbeiten, Messungen o. ä. was zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Da die Namensliste zu lang wäre, seien hier nur die NMR-Abteilung, das mikroanalytische Labor, die massenspektrometrische Abteilung, die Glasbläserei und die Pforte genannt.

Ein großer Dank geht auch an die administrative Seite der Arbeitsgruppe. Kerstin Windisch hierbei für die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten, Holger Lambert für die EDV und Kerstin Brödner für die Organisation der Labore.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre im Alltag, die ergebnisfruchtenden Diskussionen oder auch die Gruppenunternehmungen. Die Zeit mit euch war mir immer ein besonderes Vergnügen seien es Kaffee- und Mittagspausen, Grill- und Filmabende, die Skiurlaube oder sonstigen Unternehmungen. Euch ein großartiges Danke!

Ein Dank geht auch an die, die mich bei meinen Synthesen im Labor aktiv unterstützt haben. Kerstin Brödner für das „Nachziehen“ von Substanzen, Christopher Maier für seine hervorragende Bachelorarbeit und meinem Forschungspraktikanten Markus Frick.

Vielen Dank möchte ich den fleißigen Korrekturlesern sagen. Namentlich genannt seien hier Florian Geyer, Jan Kumpf, Jan Freudenberg, Sebastian Kopf, Eva Rettenmeier, Claudia Teusch und Dr. Carlos Romero Nieto.

Das Heidelberg nicht nur ein Ort des Studiums, sondern auch mein Zuhause geworden ist, verdanke ich meinen jetzigen und auch allen vergangenen Mitbewohnerinnen und Mitbewohnern mit denen ich meine Zeit und mein Leben teilen durfte. Ich möchte keinen von euch missen.

Vergessen möchte ich auch all meine Freunde nicht. Bei meinen Schulfreunden, mit denen noch Kontakt besteht und meinen Freunde aus dem Studium angefangen. Ich bin froh, dass die Freundschaft nicht nur in der Schule oder an der Universität geblieben ist, sondern ihr ein fester Bestandteil meines Lebens seid. Natürlich sind auch die, die nicht mit einem dieser Lebensabschnitte zusammenhängen hier eingeschlossen. Ihr seid stets ein starker Rückhalt, der mich immer wieder antreibt.

(Auf die Gefahr hin, dass ich bei einer Auflistung jemanden vergessen würde, sei hier auf eine solche verzichtet. Ich denke jedoch an jeden Einzelnen von euch!)

Zuletzt möchte ich meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Familie danken. Ihr habt mich immer unterstützt und auch in schwierigen Zeiten mich in meinem Weg bestärkt. Ihr seid der Fixpunkt auf den ich immer bauen kann. Ich liebe euch von Herzen.

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema:

[2.2.2]Paracyclophan-1,9,17-triene

–

Monomere für ROMP

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Ort und Datum

Unterschrift