

[2.2]Paracyclophane

DOI: 10.1002/ange.200800969

[2.2]Paracyclophane in Polymerchemie und Materialwissenschaften

Henning Hopf*

Materialwissenschaften · Oberflächenchemie ·
Parylen · Polymere · Solarzellen

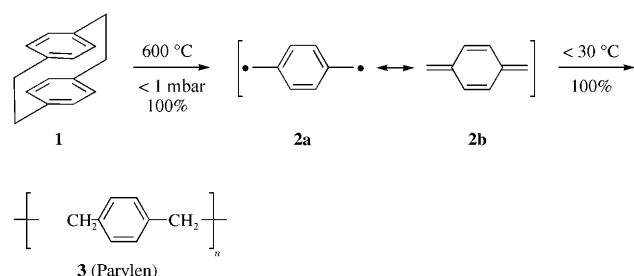
Nach einer langen Zeit als Modellverbindungen in der Grundlagenforschung werden [2.2]Paracyclophane immer wichtiger in der Anwendung. Sie lassen sich auf vielfältige Weise in polymere Systeme einbauen, wobei ihre Lagenstruktur entweder verloren geht (so genannte Parylene) oder beibehalten wird, und sie können zum Aufbau ungesättigter Molekülgerüste eingesetzt werden, die sich nicht nur durch konventionelle laterale π -Elektronenwechselwirkungen auszeichnen, sondern auch durch cofaciale Überlappung zwischen den Ringen. Aus [2.2]Paracyclophanen hergestellte Oberflächen haben interessante biologische, photophysikalische und optoelektronische Eigenschaften.

Obwohl das [2.2]Paracyclophan (**1**, Schema 1) im nächsten Jahr seinen 60. Geburtstag feiern wird,^[1] gibt es keine Anzeichen dafür, dass dieser Kohlenwasserstoff alt wird. Ganz im Gegenteil, das Interesse an diesem prototypischen organischen Molekül mit Lagenstruktur nimmt stetig zu. Standen ursprünglich die Untersuchungen seiner strukturellen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften im Zentrum zahlreicher Forschungsprojekte,^[2–7] so beginnt sich in neuerer Zeit das Interesse mehr und mehr in Richtung Anwendungen zu verschieben. Zu diesen zählen besonders die Nutzug chiraler Cyclophane als Liganden in der stereo-selektiven Synthese^[8] sowie die Verwendung von Phanen in den Materialwissenschaften, besonders in der Polymerforschung. Der hier präsentierte Kurzaufsatz fasst die wichtigsten Entwicklungen auf den letztgenannten Gebieten zusammen.

[2.2]Paracyclophan (**1**) und einige seiner einfachen Derivate werden schon seit geraumer Zeit als Monomere für die Herstellung aromatischer Polymere genutzt. Im Gorham-Prozess, der in den 1960ern entwickelt wurde,^[9,10] wird **1** durch Vakuumpyrolyse bei 600 °C quantitativ gespalten, wobei zwei Moleküle *p*-Xylen (**2**, *p*-Chinodimethan), das All-kohlenstoffanalogon des *p*-Benzochinons, entstehen. In ei-

nem Folgeschritt polymerisiert das hochreaktive **2** spontan auf Oberflächen (aus Metall, Glas, Papier, Plastik, Keramikmaterial etc.), die auf Temperaturen unterhalb 30 °C gehalten werden (Schema 1).

Bei den resultierenden linearen Poly-*p*-xylylenen (**3** (Handelsname: Parylen(e)), die in quantitativer Ausbeute entstehen, handelt es sich um kristalline Polymere (Molmasse bis 500 000 g mol⁻¹) überragender Konformität und Dicken-gleichmäßigkeit. Beschichtungen von nur 0.1 µm Dicke ohne Mikroporen oder kleinste Löcher (Pinholes) sind beschrieben worden. Diese Schichten sind über längere Zeiträume bei Temperaturen um 220 °C thermostabil und haben ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften, die das Material zu einem einzigartigen Isolator machen. Das Polymer widersteht dem Angriff der meisten Säuren, Basen und Lösungsmittel und inhibiert höchst wirkungsvoll Pilz- und Bakterienwachstum. Parylen wird unter anderem umfassend zur Beschichtung gedruckter Schaltungen, als wirkungsvolle Permeationsbarriere, zur Korrosionskontrolle und als trockenes Schmiermittel eingesetzt. Da Parylen aus einem Gas hergestellt wird, kann es in Räume eindringen (hohe Spaltgängigkeit), die konventionellen Beschichtungen nicht zugänglich



Schema 1. Der Gorham-Prozess zur Parylensynthese.

[*] Prof. Dr. H. Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5388
E-Mail: h.hopf@tu-bs.de

sind, z. B. feine Risse und Spalten und Räume im Inneren sehr enger Röhren. Das Polymer passt sich praktisch jeder beliebigen Form an, auch scharfen Kanten und feinen Spitzen. Setzt man in dem Dissoziations-/Polymerisationsprozess Derivate von **1** ein, werden die entsprechenden Derivate von **3** erhalten. In der Praxis kommen – außer dem Stammsystem **3** (Parylen N) – überwiegend Parylen C (hergestellt aus Monochlor[2.2]paracyclophan) und Parylen D (aus Dichlor-[2.2]paracyclophan) zum Zuge.^[11]

Tatsächlich hat die Einführung neuer Substituenten in **1–3** die Gorham-Polymerisation (die außer den schon erwähnten keine weiteren Chemikalien nutzt) bis zum heutigen Tag zu einer aktiv beforschten Technik gemacht. In einer 2006 beschriebenen Anwendung^[12] wurden verschiedene acetylenische [2.2]Paracyclophane, darunter 4-Ethynyl[2.2]paracyclophane (**4**),^[13] in einer Gasphasenpyrolyse bei 680 °C/0.5 mbar umgesetzt. Zum resultierenden Polymer **5** wurde anschließend Biotinazid (**6**) gegeben, das durch eine Klickreaktion das Cycloadditionsprodukt **7** lieferte (Schema 2). Von Biotin ist bekannt, dass es mit Streptavidin nichtkovalente Komplexverbindungen bildet, sodass auf diese Weise Biomoleküle an den reaktiven Polymerfilm gebunden werden können (**8**). Prinzipiell sollten sich bioaktive Oberflächen wie die hier beschriebenen zur Herstellung neuer Biomaterialien nutzen lassen (Biosensoren, Mikroarrays).

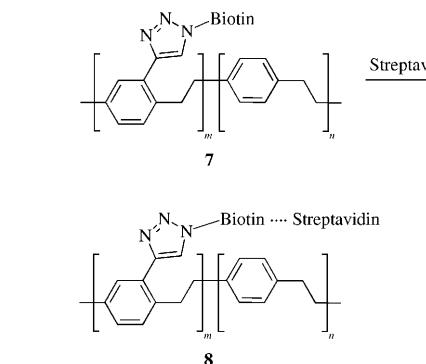
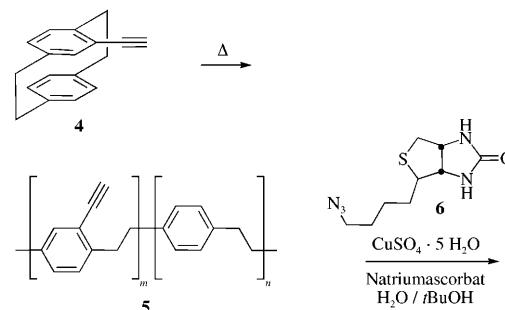
Die Verwendung eines Cyclophanderivats als Transporter für Metallatome soll durch ein anderes Beispiel demonstriert werden.^[14] Beschichtung mit dem Germaniumderivat **9** durch chemische Abscheidung aus der Gasphase unter den üblichen Bedingungen führt zu den Copolymerfilmen **11**, vermutlich über das Bis(*p*-xylylen) **10** (Schema 3). Die Struktur von **11** wurde durch analytische und spektroskopische Methoden gesichert. Wenn man das Polymer bei 300 °C 20 min lang tempert, werden seine Ge-C-Bindungen zerstört und Parylen (**3**) sowie Germaniumkörner gebildet; diese Körner sind in die Poly(*p*-xylylen)-Matrix eingebettet und haben gemäß röntgenographischer Analyse einen Durchmesser von ca. 1 µm. Dieses neue Hybridmaterial hat einen kleineren elektrischen Widerstand als Parylen (**3**) selbst und ist trotz des relativ kleinen Metallgehalts (ca. 4 Vol.-%) empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Traditionell hat man Metall-Polymer-Systeme durch Behandlung von Polymerfilmen mit Metalldampf oder durch Reduktion von Metallsalzen in Lösung in Gegenwart von Polymeren erhalten.

Ein ganz anderer Pfad der Spaltung des Paracyclophan-kerns wurde im Falle der [2.2]Paracyclophandienderivate **12**

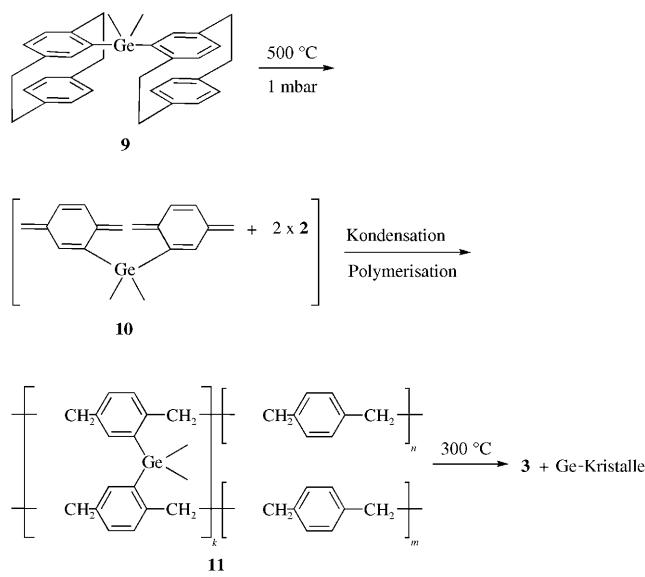


Henning Hopf, geboren 1940, studierte Chemie in Göttingen und Wisconsin (Madison), wo er 1967 promovierte. Nach seiner Rückkehr nach Deutschland forschte er in Marburg, Karlsruhe (Habilitation 1972), Würzburg und Braunschweig, wo er von 1978 bis zu seiner Emeritierung 2006 Direktor des Instituts für Organische Chemie war. Für seine

Arbeiten zu ungesättigten organischen Verbindungen wurde er vielfach ausgezeichnet (z. B. mit dem Max-Planck-Forschungspreis, der Adolf-von-Baeyer-Denkprobe und dem Gay-Lussac/Humboldt-Preis). Er war zweimal Vizepräsident und einmal Präsident (2004–2005) der GDCh.

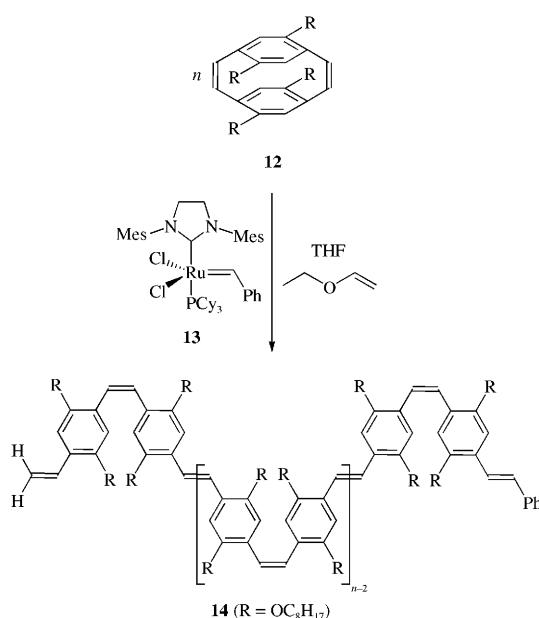


Schema 2. Herstellung biologisch aktiver Oberflächen über die Gorham-Route.



Schema 3. Einbau von Metallkristallen in Parylene.

beschritten (Schema 4):^[15] Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von **12** in Gegenwart des Grubbs-Katalysators der 2. Generation **13** in THF lieferte das lösliche Polymer **14**, dessen Molmasse und Struktur durch Gelpermeationschromatographie und NMR-Spektroskopie ermittelt wurden. Je nach Verhältnis von **12** zu **13** lag das Zahlenmittel der mittleren Molmasse (M_n) zwischen 7000 und 24000; die Polydispersitäten aller Polymerproben **14** lagen nahe bei 1.2. Die alternierende *cis/trans*-Mikrostruktur der gebildeten Poly(*p*-phenylvinylene) (PPVs, siehe unten) ergab sich sowohl

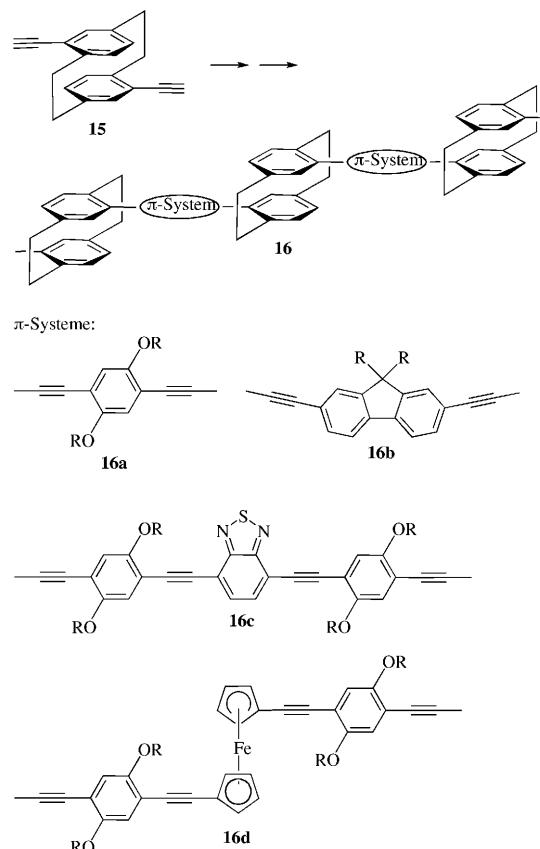


Schema 4. Herstellung von Poly(*p*-phenylvinylenen) durch ROMP von [2.2]Paracyclophandienen. Cy = Cyclohexyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

aus den NMR-Daten wie auch aus den entsprechenden Banden der Schwingungen aus der Ebene in den FTIR-Spektren. Dass es sich bei dem ROMP-Prozess um eine lebende Polymerisation handelt, wurde dadurch nachgewiesen, dass die Zugabe weiteren Monomers zu einer kontrollierten Kettenverlängerung führte.

Bei den obigen Umwandlungen wird der Paracyclophan-kern während des Polymerisationsprozesses gespalten. Bei einer anderen großen Gruppe von Anwendungen der Cyclophane in der Polymerchemie bleibt er hingegen erhalten; in dieser Kategorie wird die transannulare elektronische Wechselwirkung zwischen den aromatischen „Decks“ bewusst in das Polymerprodukt eingeführt. Während linear konjugierte Makromoleküle umfassend studiert worden sind (Polyacetylen, Poly(arylenvinylene) (PAVs) – von denen die Poly(*p*-phenylenvinylene) (PPVs) die prominentesten sind – und Poly(arylenethinylene) (PAEs)^[16,17]), weiß man recht wenig über die elektronischen und chemischen Eigenschaften von ausgedehnten π -Systemen mit ungesättigten Untereinheiten, die durch den Raum wechselwirken. Zur Herstellung dieser Substanzen werden entsprechende Cyclophanbausteine entweder mithilfe elektrochemischer und übergangsmetallkatalysierter Polymerisationsprozesse gekuppelt oder durch Umsetzung mit Butyllithium polykondensiert. Da dieses Gebiet bereits 2006 in der *Angewandten Chemie* zusammengefasst wurde,^[18] soll nur an einigen wenigen Beispielen demonstriert werden, welche Typen von Polymeren bisher synthetisiert worden sind. Die meisten dieser Synthesen gehen von *pseudo-para*-Diethinyl[2.2]paracyclophan (**15**) aus und haben dementsprechend die allgemeine Struktur **16** (Schema 5).

Ein kleiner Eindruck der erzielten Strukturvielfalt kann den Beispielen **16a–d** entnommen werden. Die cyclophan-

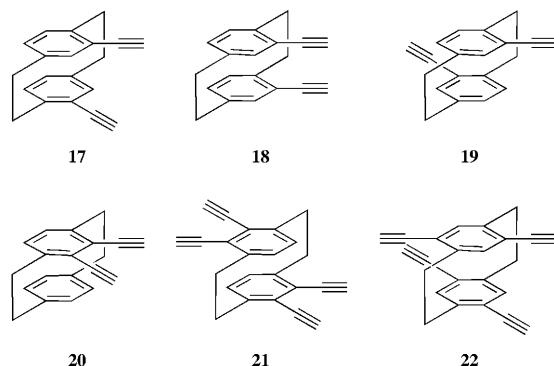


Schema 5. Neuartige Polymere mit [2.2]Paracyclophanuntereinheiten.

haltigen Polymere lassen sich durch Gießen und Schleuderbeschichtung aus Toluol zu dünnen Filmen verarbeiten, die gute thermische Stabilität aufweisen und Photolumineszenz zeigen. Beispielsweise emittiert das Fluorenderivat **16d** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand intensiv blaues Licht,^[19] während das Benzothiodiazol **16c** starke orangefarbene Photolumineszenz aufweist.^[20] Zwar wird vermutlich noch eine weitere Optimierung und Anpassung dieser neuen Polymere erforderlich sein, ihre zukünftige Nutzung in optoelektronischen Materialien und molekularen Bauelementen ist allerdings wahrscheinlich.

Ein möglicher Weg zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften derartiger Verbindungen könnte beispielsweise in der Veränderung des Substitutionsmusters von **15** bestehen. Kürzlich ist nicht nur die Herstellung von Isomeren **17–20** dieses Bausteins beschrieben worden,^[13,21,22] sondern auch die Synthese von höher ethinylierten Cyclophanen wie dem *anti*-konfigurierten Tetraethinyl-Kohlenwasserstoff **21**^[23] und seinem „gekreuzten“ Isomer **22** (Schema 6).^[21] Erste Kupplungsexperimente mit den Kohlenwasserstoffen in Schema 6 sind bereits durchgeführt worden. Aus **18** wurden beispielsweise Derivate hergestellt, in denen zwei ausgedehnte ungesättigte Substituenten direkt übereinander positioniert sind,^[24] was das Studium ihrer intramolekularen Wechselwirkungen ermöglicht.^[25]

Mit den Baustein aus Schema 6 lassen sich jedoch nicht nur Polymere gewinnen – diese Substanzen lassen sich auch

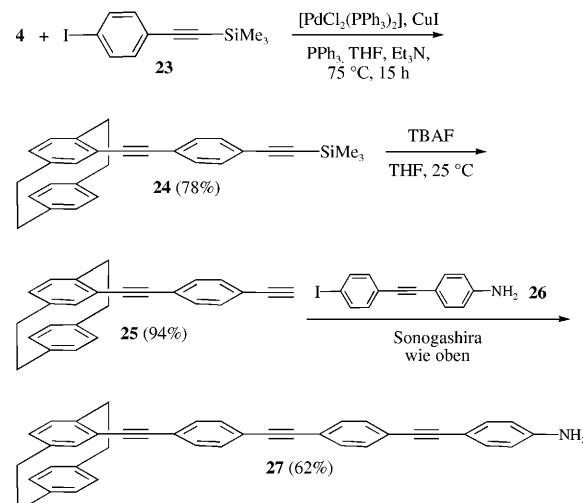


Schema 6. Ethinyl[2.2]paracyclophane als Bausteine für neue Molekülgerüste.

zum gezielten Aufbau neuer dreidimensionaler π -Systeme durch „molekularen Gerüstbau“ (molecular scaffolding) nutzen. Phane eignen sich für diesen Zweck besonders gut, da sie einerseits eine starre Struktur haben, aber andererseits auch als polyvalente „Superatome“ aufgefasst werden können. [2.2]Paracyclophan (**1**) weist beispielsweise 16 Positionen auf, an denen funktionelle Gruppen verankert werden können, die dann in stereochemisch eindeutig definierte Richtungen im dreidimensionalen Raum weisen und überdies auch eine eindeutig fixierte Orientierung zueinander einnehmen. Dazu kommt, dass anders als bei anderen polyvalenten Superatomen – Cuban, Adamantan, selbst C₆₀ – sich an **1** mit seinen aromatischen und aliphatischen Molekülbestandteilen zwei völlig unterschiedliche Arten von Reaktionen durchführen lassen, nämlich aromatische und aliphatische, was in einer außerordentlich reichhaltigen Chemie des Cyclophansystems resultiert.^[2–7]

Neuere Anwendungen von [2.2]Paracyclophanen in den Materialwissenschaften setzen auf diese Möglichkeit der gezielten Konstruktion dreidimensionaler π -Systeme, die nicht nur die konventionelle Überlappung zwischen den p-Orbitalen von Benzolringen, Doppel- und/oder Dreifachbindungen zeigen, sondern auch die cofaciale elektronische Durchdringung der Decks von Cyclophanen.^[26] Ein interessantes Beispiel für diese Wechselwirkungen ist das monosubstituierte [2.2]Paracyclophan **27**, das vor kurzem von Taticchi und Mitarbeitern hergestellt wurde,^[27] ein Cyclophan, das mit einem ausgestreckten „Seitenarm“ versehen ist und alle drei Arten der Konjugation aufweist (Schema 7).

Zur Synthese von **27** wurde zunächst das Monoacetylen **4** unter Sonogashira-Bedingungen mit dem Iodphenylacetylen **23** zum Diin **24** gekuppelt. Dieses wurde anschließend zu **25** desilyliert, um einen zweiten Kettenverlängerungsschritt zu ermöglichen, dieses Mal mit dem Tolanderivat **26**; dabei entstand das Zielmoleköl **27**. Ähnlich wurde bei der Synthese analoger Cyclophanverbindungen vorgegangen, in denen einige der Benzolringe des Seitenarms durch heteroaromatische Ringsysteme^[28] oder Anthraceneinheiten^[29] ersetzt sind. Derivate dieses Typs verändern die elektrochemischen und optischen Eigenschaften von Polymeren auf interessante und unterschiedliche Weise: Baut man beispielsweise **27** als elektroaktive Komponente in ein leitfähiges Polymer wie



Schema 7. Modularer Ansatz zum Aufbau neuartiger ausgedehnter π -Systeme. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

Poly(3-butylthiophen) ein, zeigt die Mischung eine höhere photoelektrische Reaktion als das reine Polymer.^[27] Des Weiteren wurde ein Derivat von **27**, in dem der zentrale Benzolring gegen ein Anthracensystem ausgetauscht ist, als aktive Schicht in Solarzellen eingebaut.^[29] Die Gegenwart von sowohl Anthraceneinheit als auch terminaler Aminogruppe ist bei dieser Anwendung essenziell: Fehlt die Aminogruppe, wird kein photovoltaisches Verhalten beobachtet.

Für die Herstellung von Bauelementen aus molekularen Materialien ist das Erzeugen von Mustern funktionaler Strukturen von überragender Bedeutung. Mit **27** ist eine derartige Musterbildung mithilfe einer speziellen, mehrstufigen Dünnschichttechnik möglich. Hierbei wird zunächst eine fluordotierte Zinnoxidschicht (FTO) durch eine Maske mit einem CF₄-Plasma behandelt, und nach Entfernen der Maske wird **27** durch einen Drop-Casting-Prozess aufgetragen. Auf den plasmabehandelten Flächen sind Bereiche entstanden, die bevorzugt mit **27** benetzt werden, wodurch sich eine nanometergroße stabförmige Morphologie von **27** ergibt. Die Photoreaktion dieser strukturierten Oberfläche ist wesentlich stärker als die von **27** in Substanz.^[30,31]

In einer weiteren Anwendung von **27** wurde dieses Aminocyclophan mit carboxyfunktionalisierten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (C-SWNTs, single-walled carbon nanotubes) zu [2.2]Paracyclophan-modifizierten Nanoröhren umgesetzt. Mithilfe des obigen gitterunterstützten Abscheidungsverfahrens konnten diese anschließend gezielt auf dem FTO/Glas-Substrat positioniert werden, eine Voraussetzung für ihre geplante Integration in optoelektronische Bauelemente.^[32]

Wie diese Auswahl neuerer Anwendungen zeigt, haben [2.2]Paracyclophane schon lange ihre Status als „esoterische“ Verbindungen, für die sich hauptsächlich Kohlenwasserstoffchemiker interessieren, verloren. Diese Anwendungen demonstrieren, dass mit der Nutzung der [2.2]Paracyclophane auf zahlreichen Gebieten in Hochschule und Industrie die Entwicklung des ursprünglichen Phankonzepts, nämlich de-

formierte Benzolringe zu erzeugen, nur noch von sekundärer Bedeutung ist.

Eingegangen am 28. Februar 2008
Online veröffentlicht am 7. Oktober 2008

- [1] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915.
- [2] B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, **1964**.
- [3] *Cyclophanes, Vol. I and II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**.
- [4] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [5] F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [6] *Cyclophane Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: H. Take-mura), Research Signpost, Trivan-drum, **2002**.
- [7] *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [8] Aktuelle Übersicht: V. Rozenberg, E. Sergeeva, H. Hopf in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 17, S. 435–462.
- [9] US-Patent 3 342 754 (19.9.1967) für die Union Carbide Corp.
- [10] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1966**, *4*, 3027–3039.
- [11] a) Sh. Iwatsuki, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *58*, 93–120; b) D. Mijatovic, J. C. T. Eikal, A. van den Berg, *Lab Chip*, **2005**, *5*, 492–500. Es gibt einiges an nützlichen (technischen) Informationen über Parylene und Parylenbeschichtungen im Internet, die sich mit den üblichen Suchmaschinen finden lassen.
- [12] H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3438–3441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3360–3363; vgl. D. Klee, N. Weis, J. Lahann in *Modern Cyclophane Chemistry* (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 18, S. 463–484.
- [13] L. Bondarenko, I. Dix, H. Hinrichs, H. Hopf, *Synthesis* **2004**, 2751–2759.
- [14] H. Hopf, G. N. Gerasimov, L. I. Trakhtenberg, S. N. Chvalun, V. I. Rozenberg, E. L. Popova, E. V. Nikolaeva, S. A. Zavlavov, I. E. Kardash, *Adv. Mater. / Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 197–200; vgl. G. N. Gerasimov, E. L. Popova, E. N. Nikolaeva, S. N. Chvalun, E. I. Grigoriev, L. I. Trakhtenberg, V. Rozenberg, H. Hopf, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2179–2184.
- [15] C.-Y. Yu, M. L. Turner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7961–7964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7797–7800.
- [16] *Handbook of Conducting Polymers*, 3. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skot-heim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, **2007**.
- [17] U. H. F. Bunz, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 1–52.
- [18] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6580–6587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6430–6437. Diese Übersicht enthält alle relevanten Literaturstellen zu den umfangreichen Arbeiten von Chujo und Mitarbeitern auf diesem Gebiet. Die Cyclophaneinheit in diesen Polymeren ist nicht auf den [2.2]Paracyclophankern beschränkt; zum Einbau von [2.2]Metacyclophanen: S. Mizogami, S. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 427–428; Dithia[3.3]metacyclophan: Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Polym. J.* **2003**, *35*, 501–506; vgl. Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1029–1032. Austausch von π -Systemen mit Dreifachbindungen im Polymer **14** gegen Doppelbindungen: Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4099–4103; Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 288–293. Ein σ -konjugiertes Polymer, hergestellt aus einer [2.2]Paracyclophaneinheit und einer Organosiliciumkomponente: Y. Morisaki, F. Fujimura, Y. Chujo, *Organometallics* **2003**, *22*, 3553–3557.
- [19] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2002**, 194–195.
- [20] Y. Morisaki, T. Ishida, H. Tanaka, Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 5891–5899.
- [21] H. Hopf, I. Dix, *Synlett* **2006**, 1416–1418.
- [22] A. Marrocchi, A. Taticchi, S. Landi, *Synlett* **2008**, im Druck.
- [23] M.-K. Leung, M. Balaji Viswanath, P.-T. Chou, S.-C. Pu, H.-C. Lin, B.-Y. Jin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3560–3568.
- [24] J. Kubitschke, H. Hopf, P. G. Jones, I. Dix, L. Ernst, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 548–554; vgl. H. Hinrichs, A. J. Boydston, P. G. Jones, K. Hess, R. Herges, M. M. Haley, H. Hopf, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7103–7115.
- [25] H. Hopf, L. Bondarenko, L. Ernst, P. G. Jones, J. Grunenberg, S. Hentschel, I. Dix, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3950–3963.
- [26] a) Aktuelle Studien zu photophysikalischen und/oder elektro-chemischen Eigenschaften von [2.2]Paracyclophanen: J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, Sh. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956–11962; b) G. P. Bartholomew, G. B. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30–39; c) G. P. Bartholomew, G. B. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5183–5196; d) S. Amthor, C. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1177–1189; e) S. Amthor, C. Lambert, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3495–3504; f) S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmeler, I. Fischer, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5204–5214; g) L. Guyard, M. Nguyen Dinh An, P. Audebert, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 133–136; h) L. Guyard, C. Dumas, F. Miomandre, R. Pansu, R. Renault-Meallet, P. Audebert, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1000–1006; i) F. Salhi, D. M. Collard, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 81–85; j) W. Hu, B. Gompf, J. Pflaum, D. Schweitzer, M. Dressel, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4720–4722; k) Übersicht zur molekularen Elektrochemie von Cyclophanen: B. Speiser in *Modern Cyclophane Chemistry* (< Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 14, S. 359–379.
- [27] L. Valentini, F. Mengoni, A. Taticchi, A. Marrocchi, S. Landi, L. Minuti, J. M. Kenny, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 939–943; vgl. L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, S. Landi, E. Gacs-Baitz, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5735–5737.
- [28] A. Taticchi, A. Marrocchi, L. Minuti, S. Landi, E. Gacs-Baitz, *Heterocycles* **2006**, *68*, 1249–1257.
- [29] L. Valentini, A. Marrocchi, M. Seri, F. Mengoni, F. Meloni, A. Taticchi, J. M. Kenny, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 7193–7198.
- [30] L. Valentini, F. Mengoni, A. Taticchi, A. Marrocchi, J. M. Kenny, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1622–1625.
- [31] L. Valentini, F. Mengoni, J. M. Kenny, A. Marrocchi, A. Taticchi, *Small* **2007**, *3*, 1200–1203.
- [32] L. Valentini, A. Taticchi, A. Marrocchi, J. M. Kenny, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 484–488.