

Untersuchungen zu den nichtlinear optischen Eigenschaften dipolarer, dendritischer Strukturen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Departments Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Holtmann

UH



Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Fröba

Tag der Disputation: 20.11.2009

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2005 bis September 2009 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck, für die Überlassung des überaus interessanten Themas und den zahlreichen Anregungen und Diskussionen.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Katrin Brüggemann, Sladjana Baljak, Dr. Luca Bellotto, Matthias Böge, Marina Büchert, Dr. Markus Dede, Dr. Christian Fowelin, Thimo Göllnitz, Jasmin Jacob-Funk, Peter Kitaev, Anna Matyja, Nils Pagels, Michael Schmidt, Dr. Sonja Schörshusen, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Sabrina Trtica, Sebastian Tschersich, Dr. Christian Wittenburg, Dr. Jörn Wochnowski und Dr. Daniela Zeysing für die hilfreiche Unterstützung und freundliche Zusammenarbeit bedanken. Außerdem bei Herrn Dr. Stefan Steffens für die Einführung in die Methode der hyper-Rayleigh-Streuung.

Bei den von mir betreuten Studenten Laura J. Hoene, Elena Hense, Constanze Schliehe, Beate Ritz, Claudia Hasse und Andreas Sarigeorgiou, die mich im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums engagiert unterstützt haben, danke ich für ihre Mitarbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Clays und dessen Arbeitskreis von der Katholischen Universität Leuven danke ich für die Hilfe bei der Überarbeitung der alten hyper-Rayleigh-Streuungsapparatur und die Möglichkeit zur Durchführung der fluoreszenzfreien HRS-Messungen bei 1300 nm. Ganz besonders möchte ich Dr. Ventsislav Valev und Dr. Inge Asselberghs für die freundliche Unterstützung danken. Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball am Department für Chemie der physikalischen Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern für die elektrooptischen Absorptionsmessungen. Herrn Prof. Dr. S. Schrader und Herrn Dr. B. Grimm an der Technischen Fachhochschule Wildau für die Messung meiner Chromophore in gepolten *Wirt/Gast*-Polymeren.

Außerdem möchte ich allen Serviceabteilungen für ihre Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit danken, insbesondere Dr. Mirko Lindner für die Messung der MALDI-TOF-Spektren.

Dr. Christian Wittenburg und meiner Frau danke ich für die Korrekturlesung dieser Arbeit.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Frau Kirsten und meiner Familie für ihre Unterstützung bei einem nicht immer ganz einfachen Studium.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	GRUNDLAGEN DER NICHTLINEAREN OPTIK (NLO).....	2
1.1.1	<i>Molekulare Sicht der nichtlinearen Optik</i>	3
1.1.2	<i>Frequenzverdopplung</i>	5
1.1.3	<i>Donator-π-Akzeptor-Systeme</i>	7
1.1.4	<i>Zwei-Niveau-Modell</i>	8
1.1.5	<i>Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β</i>	10
1.1.6	<i>Nichtlineare Optik in makroskopischen Materialien</i>	14
1.1.7	<i>Der lineare elektrooptische Effekt</i>	16
1.1.8	<i>Der elektrooptische Modulator (EOM)</i>	18
1.2	METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER ERSTEN HYPERPOLARISIERBARKEIT β	21
1.2.1	<i>Hyper-Rayleigh Streuung (HRS)</i>	21
1.2.2	<i>Elektrooptische Absorption (EOA)</i>	24
1.2.3	<i>Maker-Fringe-Technik</i>	26
1.2.3.1	<i>Wirt/Gast-dotierte Polymere</i>	28
1.2.4	<i>Weitere Experimente</i>	30
1.3	ZIELSETZUNG	31
2	SYNTHETISCHER TEIL	33
2.1	SYNTHESEN DER DENDRITISCHEN TRICHROMOPHORE	33
2.1.1	<i>Überblick</i>	33
2.1.2	<i>Synthesen der dipolaren NLO-Chromophore</i>	36
2.1.3	<i>Synthese der acetylgeschützten Chromophore</i>	41
2.1.4	<i>Synthese des dendritischen Silan-Grundgerüsts</i>	43
2.1.5	<i>Synthese der dendritischen Trichromophore</i>	47
2.2	VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON BEIDSEITIG-FIXIERTEN TRICHROMOPHOREN.....	49
2.2.1	<i>Verkappung über Carbonyl-Komplexe</i>	49
2.2.2	<i>Verkappung mit Hilfe des Triakzeptors 11</i>	54
2.2.3	<i>Verkappung mit Hilfe eines organischen Trichromophors X2</i>	57
2.2.3.1	<i>Versuche zur Synthese des Trichromophors X2 mittels einer Knoevenagel-Kondensation</i>	57

2.2.3.2	Versuche zur Synthese des Trichromophors X2 mittels einer Veresterung	60
2.2.4	Versuche zur Verkappung mit zwei dreiarmligen Silaneinheiten	64
3	ERGEBNISSE	70
3.1	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE.....	70
3.2	ERGEBNISSE DER HRS-MESSUNGEN	78
3.2.1	Genereller Aufbau und apparative Details	78
3.2.2	Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β aus HRS-Daten.....	81
3.2.3	Zwei-Photonen-Fluoreszenz (TPF).....	83
3.2.4	Messergebnisse bei 1500 nm.....	85
3.2.5	Messergebnisse bei 1300 nm im Femtosekundenbereich.....	86
3.2.6	Weitere HRS-Messungen bei 1500 nm.....	91
3.2.6.1	HRS-Messungen bei 1064 nm.....	95
3.3	EOA-MESSUNGEN	96
3.4	WIRT/GAST-POLYMERE UND MESSUNGEN.....	100
4	QUANTENMECHANISCHE RECHNUNGEN	104
5	ZUSAMMENFASSUNG	109
5.1	SUMMARY	111
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	113
6.1	ALLGEMEINE ANGABEN	113
6.2	SYNTHEVORSCHRIFTEN	114
6.3	WEITERE VERSUCHE UND UMSETZUNGEN	144
7	SICHERHEITSDATEN VERWENDETER CHEMIKALIEN.....	150
8	LITERATUR.....	154

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vergleich eines idealen Parabelpotenzials mit einem realen Potenzial	4
Abbildung 1.2: Erzeugung einer frequenzverdoppelten Welle $P^{(2)}(2\omega)$ durch die Wechselwirkung eines starken elektrischen Feldes (b) mit einem Objekt mit nichtlinearer Kennlinie (a)	6
Abbildung 1.3: <i>para</i> -Nitroanilin; Links die Aminogruppe als Donator, rechts die Nitrogruppe als Akzeptor und dazwischen der Benzolring als π -Brücke	7
Abbildung 1.4: Mesomere Grenzformen, die die Bindungssituation mehr im Grundzustand (links) und mehr im CT-Zustand (rechts) charakterisieren.....	7
Abbildung 1.5: Das Zwei-Niveau-Modell	8
Abbildung 1.6: Das virtuelle Niveau $E_{2\omega}$ im Zwei-Niveau-Modell.....	9
Abbildung 1.7: Die 18 Komponenten des piezoelektrischen Tensors d_{im}	14
Abbildung 1.8: Doppelbrechung (\downarrow = vertikal polarisiert, \bullet = horizontal polarisiert)	16
Abbildung 1.9: Phasenmodulation und Ausgangssignal von einem Mach-Zehnder-Modulator	18
Abbildung 1.10: Quadratische Abhängigkeit von $I(2\omega)$ gegen $I(\omega)$ bei drei unterschiedlichen Konzentrationen	23
Abbildung 1.11: Schematischer apparativer Aufbau für elektrooptische Absorptionsmessungen (XE: Xenonhochdrucklampe, MC: Monochromator, PO: Polarisator, MZ: Messzelle, HV: Hochspannungsversorgung, PM: Photomultiplier, PC: Personal-Computer).....	25
Abbildung 1.12: Vereinfachter Aufbau zur Bestimmung von d_{ijk} mittels der Maker-Fringe-Technik	26
Abbildung 1.13: Maker-Fringe-Muster von Quarz.....	27
Abbildung 1.14: Ausrichtung von NLO-Chromophoren in einem Polymer (Pfeil = effektives Dipolmoment eines Moleküls)	29
Abbildung 1.15: Dendritischer Trichromophor (links) und dendritischer Trichromophor mit „Kappe“ (rechts).....	31
Abbildung 2.1: Die verwendeten dipolaren NLO-Chromophore	33
Abbildung 2.2: Das „dreiarmlige“ Trichlorsilan 10 als Basis für die dendritischen Chromophore.....	34
Abbildung 2.3: Metallkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus bzw. dem modifiziertem Chalk-Harrod-Mechanismus	44
Abbildung 2.4: IR-Spektrum des unlöslichen Restes aus dem Versuch zur Verkappung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und dem dendritischen Trichromophor D2 (KBr-Pressling)	50
Abbildung 2.5: η^6 -komplexierter Aromat in einem Tricarbonylchrom(0)-Komplex	51
Abbildung 2.6: Eine mögliche Form eines polymeren Verkappungsproduktes	52
Abbildung 2.7: IR-Spektrum des löslichen Restes aus dem Versuch zur Verkappung mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und dem dendritischen Trichromophor D2 (KBr-Pressling)	53
Abbildung 3.1: Positive und negative Solvatochromie.....	71
Abbildung 3.2: Der Betain-Farbstoff B30 als Standard für die $E_T(30)$ -Werte.....	73
Abbildung 3.3: Auftragung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} gegen den empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für die drei Einzel-Chromophore E1 , E2 , E3 und die drei dendritischen Trichromophore D1 , D2 , D3	74

<i>Abbildung 3.4:</i> Konjugationseffekt mit zunehmender Kettenlänge (links : Ethen, mitte : Butadien, rechts : Hexatrien) ohne den Einfluss von Donator- bzw. Akzeptorgruppen.....	76
<i>Abbildung 3.5:</i> Einfluss der Kettenlänge auf die Absorptionsmaxima von drei verschiedene Typen von dipolaren NLO-Chromophoren (oben : Cyanin Typ, mitte : Polyen mit schwachem CT, unten : Polyen mit starkem CT)	76
<i>Abbildung 3.6:</i> Schematischer Aufbau der hyper-Rayleigh-Streuung (SE: Steuereinheit; P: Glan-Taylor-Polarisator; PD: Photodiode; NF: Neutral-Dichtefilter; ST: Strahlteiler; PXL: Plankonvex-Linse; PM: Photomultiplier; IF: Interferenzfilter; AL: Asphärische Linse; MZ: Messzelle; KS: Konkav-Spiegel; B: Beamstopp)	78
<i>Abbildung 3.7:</i> Schematischer Aufbau eines optisch parametrischen Oszillators (A: Auskoppelspiegel; E: Einkoppelspiegel; K: NLO-Kristall; M1 und M2: IR-durchlässige Spiegel; F: Grünlichtfilter; S: Siliziumfilter)	79
<i>Abbildung 3.8:</i> Die Referenzsubstanz Dispersionsrot 1 (DR1) für die externe Referenzmethode bei 1500 nm	81
<i>Abbildung 3.9:</i> Zwei-Photonen-Fluoreszenz dargestellt in einem Jablonski-Diagramm	83
<i>Abbildung 3.10:</i> Überlagerung des SHG-Signals (schmal) mit dem Signal der Fluoreszenz (breit)	84
<i>Abbildung 3.11:</i> Phasenverschiebung φ des Fluoreszenzsignals durch hochfrequente Amplitudenmodulation (gepunktet : HRS-Signal, gestrichelt : Fluoreszenz-Signal, durchgezogen : Amplitudenmodulation).....	87
<i>Abbildung 3.12:</i> Demodulation der scheinbaren Hyperpolarisierbarkeit β_{app} in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω am Beispiel von DANS (durchgezogene Line : FIT)	88
<i>Abbildung 3.13:</i> Die beiden Dendrimere D5 und D6 auf der Basis von Tris(carboxylmethyl)amin	89
<i>Abbildung 3.14:</i> Untersuchte Substanzen aus der Arbeitsgruppe <i>Abbotto</i>	91
<i>Abbildung 3.15:</i> Untersuchte Substanz LIS1 aus der Arbeitsgruppe <i>Garcia</i>	92
<i>Abbildung 3.16:</i> Untersuchte Substanz YB1 aus der Arbeitsgruppe <i>Bretonnière</i>	92
<i>Abbildung 3.17:</i> Untersuchte Substanz RC1 aus der Arbeitsgruppe <i>Centore</i>	93
<i>Abbildung 3.18:</i> Untersuchte Substanzen WI7 (R = H, Me) aus der Arbeitsgruppe <i>van der Boom</i>	93
<i>Abbildung 3.19:</i> Untersuchte Substanzen aus der Arbeitsgruppe <i>Hofmann</i>	94
<i>Abbildung 3.20:</i> Schematischer Aufbau des umgebauten HRS-Experimentes bei 1064 nm (*: Modifizierter Laser; S: Spiegel; SE: Steuereinheit; P: Glan-Taylor-Polarisator; PD: Photodiode; NF: Neutral-Dichtefilter; ST: Strahlteiler; PXL: Plankonvex-Linse; PM: Photomultiplier; IF: Interferenzfilter; AL: Asphärische Linse; MZ: Messzelle; KS: Konkav-Spiegel; B: Beamstopp)	95
<i>Abbildung 3.21:</i> DFT-Berechnung (Linien) der elektrooptischen Aktivität für zwei Chromophore mit unterschiedlicher Form und experimentellen Daten (●) zum Vergleich	99
<i>Abbildung 3.22:</i> Das für die Einbettung verwendete Polymer PPQ	100
<i>Abbildung 3.23:</i> Schematische Darstellung des Corona-Polings mit einer Drahtelektrode	100
<i>Abbildung 3.24:</i> Intensität $I_{2\omega}$ der frequenzverdoppelten Strahlung in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel θ für die beiden dotierten Polymere PD1 (●) und PD2 (■) mit Quarz (▲) als Referenz	101

<i>Abbildung 4.1:</i> Ursprüngliche DFT-Rechnungen zum kooperativen Effekt bei dendritischen Trichromophoren bezüglich der ersten Hyperpolarisierbarkeit $ \beta $ (links : Monomer , mitte : Trichromophor, rechts : verkappter Trichromophor); ^[a] in $10^{-50} \text{ CV}^{-2} \text{ m}^3$ (Taylor-Konvention)	104
<i>Abbildung 4.2:</i> Geometrisch optimierte Struktur von E1 und D1₁ (Mitte : Seitenansicht, rechts : Draufsicht) mittels der AM1-Methode	106
<i>Abbildung 4.3:</i> Geometrisch optimierte Struktur von D1₂ mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)	107
<i>Abbildung 4.4:</i> Geometrisch optimierte Struktur von D1₃ mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)	107
<i>Abbildung 4.5:</i> Geometrisch optimierte Struktur von D1₄ mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)	108
<i>Abbildung 4.6:</i> Geometrisch optimierte Struktur von E3 und D3 (Mitte : Seitenansicht, rechts : Draufsicht) mittels der AM1-Methode	108
<i>Abbildung 5.1:</i> Dargestellte D- π -A-Chromophore gebunden an ein Silandendrimer (oben) bzw. Amindendrimer (unten)	109

Schemaverzeichnis

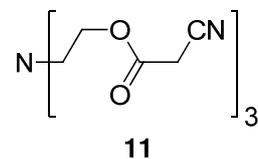
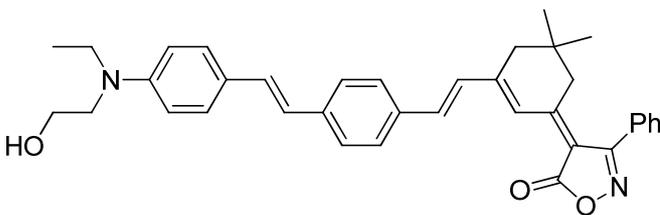
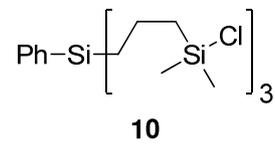
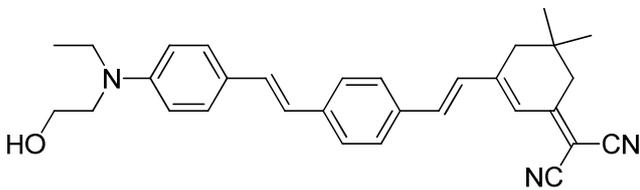
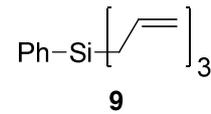
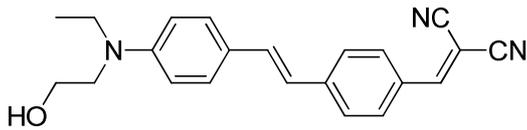
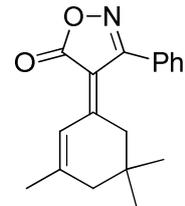
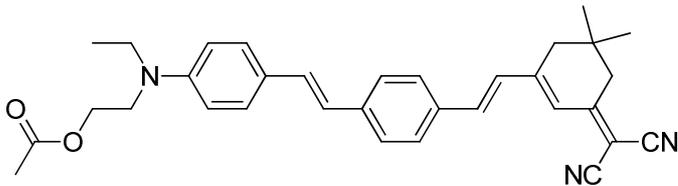
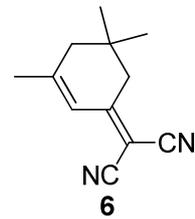
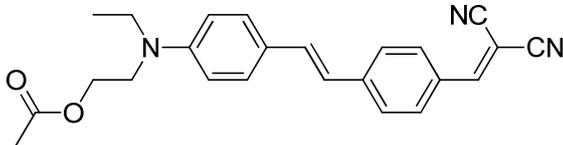
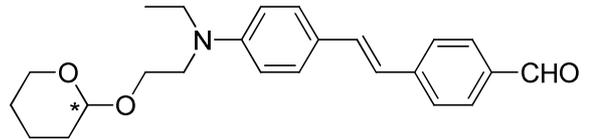
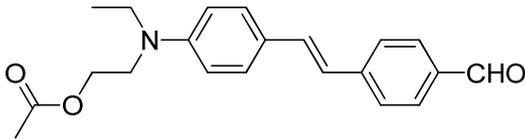
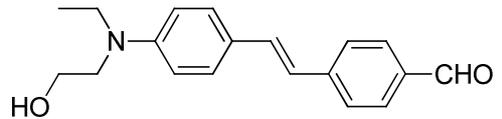
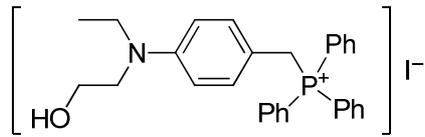
<i>Schema 1:</i> Fixierung von drei D- π -A-Chromophoren an das Silangrundgerüst 10	34
<i>Schema 2:</i> Retrosynthese zur Darstellung der dendritischen Trichromophore D1 , D2 und D3	35
<i>Schema 3:</i> Synthese des Phosphoniumiodids 1	36
<i>Schema 4:</i> Synthese des Aldehyds 2	37
<i>Schema 5:</i> Knoevenagel-Kondensation zum NLO-Chromophor E1	38
<i>Schema 6:</i> Darstellung des Chromophors E2	39
<i>Schema 7:</i> Darstellung des Chromophors E3	40
<i>Schema 8:</i> Basische Acetylierung der Chromophore.....	41
<i>Schema 9:</i> Darstellung des dreiarmligen Grundgerüsts 10	43
<i>Schema 10:</i> Bildung der aktiven Spezies des Speiers Katalysator nach <i>Benkeser</i> und <i>Kang</i>	45
<i>Schema 11:</i> Bildung von kolloidalem Platin $[Pt^0]_x$ ($a = 0, 1$; $b = 0$ bis 4 ($b \in \mathbb{N}$); Hal = Halogen bzw. Pseudohalogen; L = „reduzierbarer“ Olefinligand)	45
<i>Schema 12:</i> Reaktion des Speiers Katalysator mit einem Silan zu kolloidalem Platin	46
<i>Schema 13:</i> Umwandlung des Lösungsmittels (Cyclohexanon) in den Liganden (I) und (II)	46
<i>Schema 14:</i> Reaktion des dreiarmligen Chlorsilans 10 mit den Hydroxylgruppen der NLO-Chromophore mit den Akzeptorgruppen A.....	47
<i>Schema 15:</i> Verkappung eines dendritischen Trichromophor mit terminalen Nitrilgruppen über einen Carbonylkomplex.....	49
<i>Schema 16:</i> Retrosynthese für einen beidseitig fixierten Trichromophor ausgehend von der Bildung eines Triakzeptors 11	54
<i>Schema 17:</i> Reaktion des dreiarmligen Chlorsilans 10 mit dem Aldehyd 2 zum Trialdehyd D4	55
<i>Schema 18:</i> Versuche zur Synthese des Esters 11 durch Aktivierung der Carbonsäure als Säurechlorid.....	56
<i>Schema 19:</i> Darstellung des Triesters 11 mittels DCC	56
<i>Schema 20:</i> Retrosynthese zum beidseitig fixierten Trichromophor ausgehend von dem Trinitril 11	57
<i>Schema 21:</i> Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd 2 und dem Trinitril 11	58
<i>Schema 22:</i> Blockierung der Hydroxylgruppe mit 3,4-Dihydro-2H-pyran (DHP)	59
<i>Schema 23:</i> Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd 2 und Ethylcyanacetat zum Ethylester 12	59
<i>Schema 24:</i> Retrosynthese zum beidseitig fixierten Trichromophor X2 ausgehend von der Knoevenagel-Reaktion mit Cyanessigsäure und dem Aldehyd 2 bzw. 3 zur Carbonsäure 14	60
<i>Schema 25:</i> Reaktion mit Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd 2 und der Cyanessigsäure.....	61
<i>Schema 26:</i> Knoevenagel-Kondensation eines hydroxylgeschützten Aldehyds 3 bzw. 4 mit Cyanessigsäure.....	62
<i>Schema 27:</i> Veresterung der geschützten Carbonsäure 14 mit Triethanolamin.....	63
<i>Schema 28:</i> Retrosynthese zur beidseitigen Verkappung mit zwei dreiarmligen Silaneinheiten.....	64
<i>Schema 29:</i> Zwei Varianten zur Darstellung von 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (13)	65
<i>Schema 30:</i> Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Trialdehyd D4 und dem Cyanester 13	65

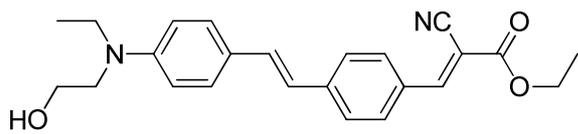
<i>Schema 31:</i> Veresterung des Aldehyds 2 mit Nitrilotriessigsäure mittels DCC/DMAP	66
<i>Schema 32:</i> Veresterung des Aldehyds 2 mit Nitrilotriessigsäure mittels Phosphorpentachlorid	67
<i>Schema 33:</i> Veresterung von Dispersionsrot 1 (DR1) mit Nitrilotriessigsäure mittels DCC/DMAP	68
<i>Schema 34:</i> Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Trialdehyd D5 und dem modifiziertem Akzeptorrest 13	68

Tabellenverzeichnis

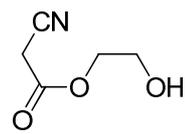
<i>Tabelle 1.1:</i> Elektronen Donator- und Akzeptorgruppen (R = H, Alkyl oder Aryl)	8
<i>Tabelle 1.2:</i> Berechnete elektronische Ladungsverteilung im Grund- und CT-Zustand von <i>para</i> -Nitroanilin (Die Ladungen in den einzelnen Molekülfragmenten beziehen sich auf die Ladung eines Protons).....	9
<i>Tabelle 1.3:</i> Vorfaktoren in der Gleichung 17	12
<i>Tabelle 1.4:</i> Transformation der Indices <i>j</i> und <i>k</i> in den Index <i>m</i>	14
<i>Tabelle 2.1:</i> Ausbeutensteigerung durch Acetylierung der Hydroxylgruppe.....	42
<i>Tabelle 2.2:</i> Säulenchromatographische Reinigung der drei Trichromophore D1 , D2 und D3	48
<i>Tabelle 3.1:</i> Verschiebung der Absorptionsmaxima zwischen dem Einzel-Chromophor und dem entsprechenden Dendrimer in Dichlormethan	71
<i>Tabelle 3.2:</i> Wellenlängen λ_{\max} und molare Extinktionskoeffizienten ϵ der drei Einzelchromophore E1 , E2 , E3 und der drei dendritischen Trichromophore D1 , D2 , D3 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	72
<i>Tabelle 3.3:</i> Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für die verwendeten Lösungsmittel.....	73
<i>Tabelle 3.4:</i> Steigungen der Regressionsgeraden der Mono- und Trichromophore und die Dipoländerung $\Delta\mu$ aus den EOA-Messungen	74
<i>Tabelle 3.5:</i> Quotienten aus den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{dend} und ϵ_{einzel}	75
<i>Tabelle 3.6:</i> Differenz $\Delta\lambda_{\max}$ der Absorptionsmaxima der Chromophore E2 und E1 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel	75
<i>Tabelle 3.7:</i> Korrigierte erste Hyperpolarisierbarkeit β_{kor} für DR1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	82
<i>Tabelle 3.8:</i> Erste Hyperpolarisierbarkeiten β (Taylor-Konvention) bestimmt durch HRS	85
<i>Tabelle 3.9:</i> Vergleich der aus dem HRS-Experiment erhaltenen Daten (E3 ₁₅₀₀) mit den Werten von <i>Qin</i> und Mitarbeitern (E3 ₁₀₆₄)	85
<i>Tabelle 3.10:</i> Fluoreszenzfreie Hyperpolarisierbarkeiten β_{zzz} bei 1300 nm in Chloroform.....	88
<i>Tabelle 3.11:</i> Ergebnisse der HRS-Messung bei 1500 nm für die beiden Dendrimere D5 und D6	90
<i>Tabelle 3.12:</i> HRS-Daten der Substanzen aus der Arbeitsgruppe <i>Abbotto</i>	92
<i>Tabelle 3.13:</i> Erste Hyperpolarisierbarkeiten β für die Substanzen aus der Arbeitsgruppe Hofmann bei 1064 nm	96
<i>Tabelle 3.14:</i> Ergebnisse der EOA-Messungen für die drei Trichromophore D1 , D2 und D3	97
<i>Tabelle 3.15:</i> Die beiden <i>figures-of-merit</i> FOM_M und FOM_{453} berechnet aus den EOA-Daten in 1,4-Dioxan zur Charakterisierung der NLO-Chromophore im Vergleich.....	98
<i>Tabelle 3.16:</i> Messwerte des nichtlinearen Koeffizienten d_{33} für die dotierten Polymerfilme PD1 und PD2	102
<i>Tabelle 4.1:</i> Ergebnisse der DFT-Rechnungen im Vergleich zu den EOA-Messungen	105
<i>Tabelle 4.2:</i> Vergleich des <i>figure-of-merit</i> FOM_{eff} aus den experimentellen Daten (EOA) mit den berechneten Werten (DFT)	106

Verbindungsverzeichnis

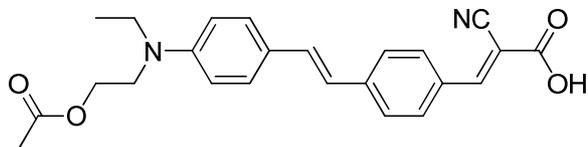




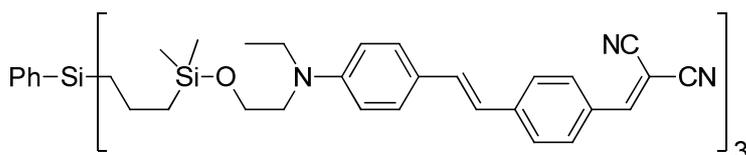
12



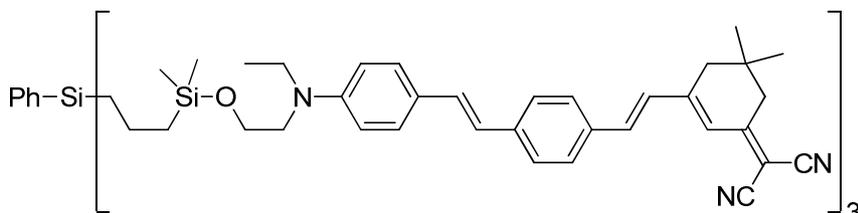
13



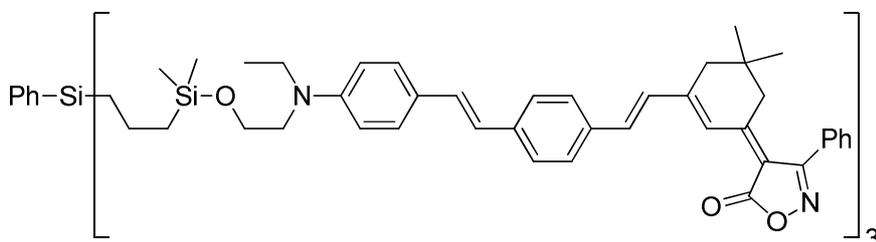
14



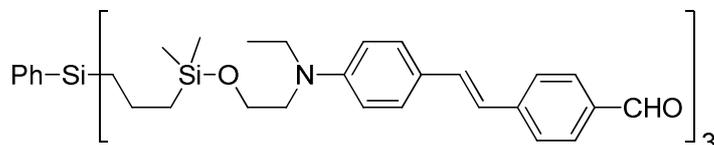
D1



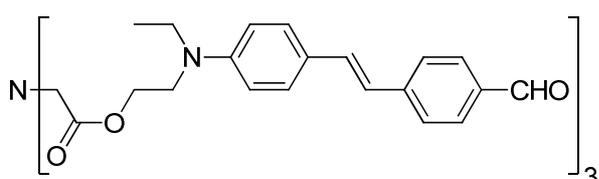
D2



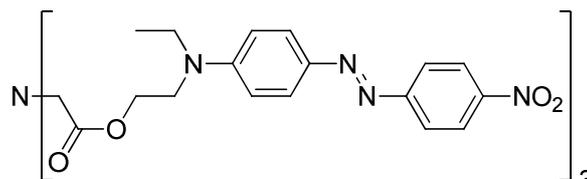
D3



D4



D5



D6

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor bzw. Akzeptorrest
Ac	Acetyl
CT	Ladungstransfer, <i>engl.</i> Charge-transfer
D	Donator bzw. Donor
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
Dioxan bzw. Dio	1,4-Dioxan
EFISHG	Elektrische, Feld induzierte Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung, <i>engl.</i> Electric field induced second harmonic generation
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
FAB	Schnelle Atom-Bombardierung, <i>engl.</i> Fast atom bombardment
FOM	Leistungsfaktor, <i>engl.</i> figure of merit
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, <i>engl.</i> highest occupied molecular orbital
HRS	hyper-Rayleigh-Streuung
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid, <i>engl.</i> Indium tin oxide
LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital, <i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital
LSG	Lösungsmittel
m	Multipllett
MALDI-TOF	matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation – Flugzeit, <i>engl.</i> Matrix assisted laser desorption ionisation – time of flight
MCH bzw. Mch	Methylcyclohexan
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NLO	Nichtlinear optisch
NMR	Kernmagnetische Resonanz, <i>engl.</i> Nuclear magnetic resonance
PE	Petrolether (50-70 °C)
Ph	Phenyl

ppm	Teile pro Million, <i>engl.</i> Parts per million
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SHG	Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung, <i>engl.</i> Second harmonic generation
SI	Internationales Einheitensystem, <i>frz.</i> Système International d'unités
t	Triplett
THP	Tetrahydropyran
TPF	Zwei-Photonen-Fluoreszenz, <i>engl.</i> Two photon fluorescence
Ts	Tosyl
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar, <i>engl.</i> Ultraviolett/visible
TMS	Tetramethylsilan

1 Einleitung

In der heutigen Informationsgesellschaft ist der Bedarf am Austausch großer Datenmengen, die in kurzer Zeit übertragen werden sollen, ständig steigend. Da diese Forderung zunehmend nicht mehr auf einer rein elektronischen Grundlage erfüllt werden kann, hat sich die Nachfrage nach Materialien für optische Schalter und Bauelemente zur Signalverarbeitung in den letzten Jahren drastisch erhöht. Grund hierfür ist nicht zuletzt die Tatsache, dass Photonen in Glasfaserkabeln voneinander ungestört übertragen werden können und im Gegensatz zu Elektronen kaum gedämpft werden. Dies führt in das Wissensgebiet der Photonik, die das Äquivalent zur Elektronik mit Photonen an Stelle von Elektronen für logische Schaltungen darstellt.^[1]

Von fundamentaler Bedeutung beim Übergang von der Elektronik zur Photonik ist die nichtlineare Optik (NLO). Die nichtlinear optischen Effekte versprechen zahlreiche potentielle Anwendungen besonders in der Kommunikationstechnik, unter anderem als optische Schalter oder Frequenzwandler. Informationen werden heutzutage über Glasfaserleitungen übertragen, wobei die weitere Signalverarbeitung über Bauelemente, die auf der Basis von Halbleitern aufgebaut sind, erfolgt. Durch die kostengünstige Produktion und den Ersatz der derzeit verwendeten kristallinen Ferroelektrika durch organische Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften ist ein wesentlich schnelleres Antwortverhalten und der ökonomische massenhafte Einsatz möglich.^[2]

Eine der wichtigsten Entwicklungen in diesem Bereich stellen die polymerbasierten elektrooptischen Apparate mit großer Bandbreitenakzeptanz und kleiner Modulationsspannung dar. Die visionäre Vorstellung einer rein optischen Datenverarbeitung umgeht die Umwandlung der optischen Informationen und stellt mit dem „optischen Computer“ mithin das Fernziel der Photonik dar. So würden in solchen optischen Schaltelementen größere Bandbreiten, Informationsdichten und kürzere Schaltzeiten möglich sein. Hierfür besteht ein Bedarf an geeigneten Materialien, die viele Eigenschaften in sich vereinen müssen, wie die mechanische, thermische und chemische Stabilität und insbesondere hohe optische Nichtlinearitäten, um für eine Anwendung in Betracht zu kommen. Dafür sind insbesondere organische und metallorganische NLO-Chromophore geeignet, da die Struktur und damit auch die NLO-Eigenschaften dieser Substanzen in vielfältigster Weise variiert werden können, um so die gewünschten Eigenschaften für das Material zu erhalten.

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)

Den Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften eines Stoffes und dessen elektrischen Eigenschaften konnte 1864 von *J. C. Maxwell* durch die Maxwell-Relation in eine mathematische Form gebracht werden.^[3]

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Brechungsindex n als optische Eigenschaft korreliert damit mit dem Produkt aus der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r als elektrische Eigenschaft und der relativen Permeabilität μ_r als magnetische Eigenschaft. Dabei gilt für die meisten Stoffe, außer für Ferromagnetika, dass die relative Permeabilität μ_r ungefähr 1 ist. Daraus folgt:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad \text{bzw.} \quad n^2 = \varepsilon_r \quad (\text{Gl. 2})$$

Dies bedeutet, dass die optischen Eigenschaften eines Stoffes vom elektrischen bzw. elektronischen Verhalten geprägt werden, das sich aus der Anordnung der Moleküle im Medium und dem Aufbau der Moleküle selbst ableitet. Mit der klassischen oder auch linearen Optik sind Phänomene wie zum Beispiel die frequenzabhängige Lichtbrechung, im Regenbogen, oder die Lichtstreuung im Nebel erklärbar. Diese Phänomene gehorchen zwei grundlegenden Prinzipien, erstens dem Superpositionsprinzip, das besagt, dass elektromagnetische Wellen sich nicht gegenseitig beeinflussen und ungestört überlagern können, und zweitens der Erhaltung der Frequenz, das heißt, dass bei der Wechselwirkung mit Materie keine elektromagnetischen Wellen mit neuen Frequenzen entstehen.

Wenn aber auf ein Medium ein elektrisches bzw. magnetisches Feld wirkt, so kann es zu Abweichungen von diesen Prinzipien kommen, so dass die optischen Eigenschaften des Materials nun nicht nur von den Materialkonstanten abhängig sind, sondern auch von der Stärke des einwirkenden Feldes. Diese Phänomene fallen dann in das Gebiet der nichtlinearen Optik (NLO). So wurde zum Beispiel im Jahre 1889 von *F. Pockels*, einem deutschen Physiker, der nach ihm benannten Effekt entdeckt, der die Änderung des Brechungsindex eines anisotropen (nicht-zentrosymmetrischen) Kristalls durch ein äußeres elektrostatisches Feld beschreibt.^[4]

Mit der Erfindung des Lasers im Jahre 1960 konnte nun auch Licht mit hoher Intensität und entsprechend starkem elektromagnetisches Feld zur Beeinflussung der optischen Eigenschaften verwendet werden.^[5] Das vom Laser generierte Licht ist ausreichend

intensiv, um messbare nichtlinear optische Effekte, wie z.B. die Frequenzverdopplung,^[6] zu erzeugen, und diese für Anwendungen nutzbar einzusetzen.

1.1.1 Molekulare Sicht der nichtlinearen Optik

Bei der Wechselwirkung von elektrischen bzw. elektromagnetischen Feldern mit Materie, übt die elektrische Feldstärke E eine Kraft auf die elastisch gebundenen Elektronen des Materials aus, wobei durch das einwirkende elektrische Feld ein schwingender Dipol in den Molekülen entsteht. Die Summe aller Dipolmomente in der Volumeneinheit des Mediums wird elektrische Polarisierung P genannt.

Ist die elektrische Feldstärke klein, so gilt zwischen Feldstärke und Polarisierung die Beziehung:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E \quad \text{oder} \quad P = \varepsilon_0 \underline{\chi} \cdot E \quad (\text{Gl. 3})$$

ε_0 = elektrische Feldkonstante, χ = elektrische Suszeptibilität

Diese Beziehung gilt im Bereich von Feldstärken um 1 Vcm^{-1} , wie sie von gängigen Lichtquellen wie dem Sonnenlicht erzeugt werden.^[7] Die Proportionalitätskonstante $\chi^{(1)}$ ist die lineare Suszeptibilität. Für ein einzelnes Molekül ergibt sich für das induzierte Dipolmoment μ_i entsprechend:

$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Größe α aus der Gleichung 4 wird als molekulare Polarisierbarkeit bezeichnet. Diese schwingenden, molekularen Dipole erzeugen ihrerseits ein elektrisches Feld, dessen Frequenz gleich der Anregungsfrequenz ist. Dieses induzierte Feld ist allerdings gegenüber dem anregenden Feld, durch die Trägheit der Elektronen, phasenverschoben.

Durch diese Phasenverschiebung verändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in Abhängigkeit vom Material. Diese Veränderung wird quantitativ durch den Brechungsindex n beschrieben. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 und von der Materie abhängigen Ausbreitungsgeschwindigkeit c :

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (\text{Gl. 5})$$

Bei höheren Feldstärken, wie sie zum Beispiel bei Laserlicht ($E > 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$) auftreten, weicht die Auslenkung der Elektronen vom linearen Verhalten (siehe Gleichung 4) ab, da die Elektronen keine harmonische Schwingung mehr ausführen. Die zuvor angenommene Näherung, dass sich das Potenzial parabolisch verhält, gilt nur für geringe Schwingungsenergien und das reale Potenzial der Elektronen weicht zunehmend von Parabelpotenzial ab (siehe Abbildung 1.1). Mathematisch wird das reale Potenzial oft durch das Morse-Potenzial beschrieben.

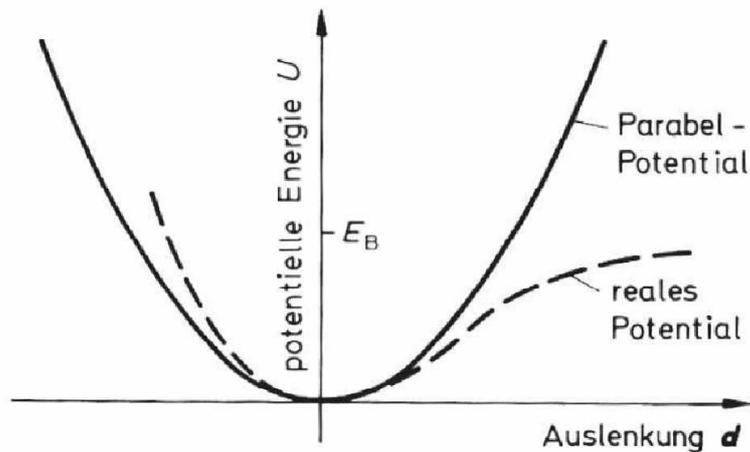


Abbildung 1.1: Vergleich eines idealen Parabelpotenzials mit einem realen Potenzial

Das nun nicht mehr lineare induzierte Dipolmoment wird dann durch eine Taylor-Reihe entsprechend Gleichung 6 beschrieben.

$$\mu_i = \alpha_T \cdot E + \frac{1}{2!} \beta_T \cdot E^2 + \frac{1}{3!} \gamma_T \cdot E^3 + \dots \quad (\text{Gl. 6})$$

Die Koeffizienten β und γ in der dargestellten Taylor-Reihe werden als molekulare Hyperpolarisierbarkeit erster und zweiter Ordnung bezeichnet. Der Index T weist darauf hin, dass diese Koeffizienten entsprechend der Taylor-Konvention verwendet werden (siehe Kapitel 1.1.5). Die Größenordnung der Koeffizienten nimmt mit steigender Ordnung stark ab, verglichen mit der Polarisierbarkeit sind sie um 10 bzw. 17 Größenordnungen kleiner,^[7] daher werden nichtlinear optische Effekte erst bei großen elektrischen Feldern beobachtbar.^[8]

1.1.2 Frequenzverdopplung

Der nichtlineare Effekt der Frequenzverdopplung, bei dem aus zwei Photonen der Wellenlänge λ ein Photon mit der Wellenlänge $\lambda/2$ bzw. der Frequenz 2ω wird, kann erklärt werden, wenn für das elektrische Feld E , das ein Photon erzeugt, eine Wellenfunktion verwendet wird (siehe Gleichung 7).

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{Gl. 7})$$

Da hier ein Effekt zweiter Ordnung betrachtet wird, gilt für das induzierte Dipolmoment μ_i entsprechend der Gleichung 6:

$$\mu_i = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) + \beta \cdot E_0^2 \cdot \cos^2(\omega t) + \dots \quad (\text{Gl. 8})$$

Der Ausdruck $\cos^2(\omega t)$ kann trigonometrisch umgeformt werden zu:

$$\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \quad (\text{Gl. 9})$$

Wird dieses in die Gleichung 8 eingesetzt, so wird erhalten:

$$\mu_i = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) + \beta \cdot E_0^2 \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right) + \dots \quad (\text{Gl. 10})$$

oder

$$\mu_i = \frac{\beta \cdot E_0^2}{2} + \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) + \frac{\beta \cdot E_0^2}{2} \cdot \cos(2\omega t) + \dots \quad (\text{Gl. 11})$$

oder

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^{(0)}(0)}_{\text{statisch}} + \underbrace{\mu_i^{(1)}(\omega)}_{\text{Grundwelle}} + \underbrace{\mu_i^{(2)}(2\omega)}_{\text{Frequenzverdoppelte Schwingung}} + \dots \quad (\text{Gl. 12})$$

Wie die Gleichung 11 bzw. 12 zeigt, enthält das induzierte Dipolmoment μ_i nicht nur ein schwingendes Dipolmoment $\mu_i^{(1)}(\omega)$ mit der Frequenz der Grundwelle, sondern auch ein statisches Dipolmoment $\mu_i^{(0)}(0)$ sowie ein Dipolmoment $\mu_i^{(2)}(2\omega)$, das mit der doppelten Frequenz bezüglich der anregenden Welle oszilliert. Zur Anschaulichkeit ist in Abbildung 1.2 der Effekt der Frequenzverdopplung dargestellt. Die Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes (b) auf ein Elektron mit nichtlinearer Kennlinie (siehe Morse-Potenzial) (a),

das heißt, dass die Auslenkung des Elektrons ist nicht mehr linear abhängig von der einwirkenden Feldstärke, veranlasst das Elektron zu einer nichtharmonischen Schwingung (c). Dieser Sachverhalt gilt entsprechend für dessen induziertes Dipolmoment μ_i .

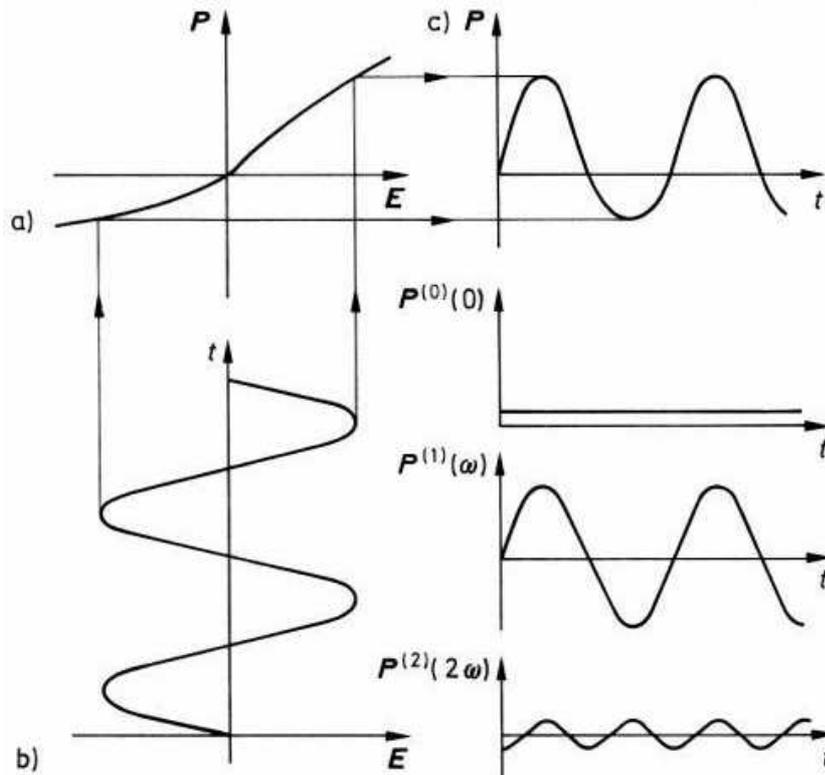


Abbildung 1.2: Erzeugung einer frequenzverdoppelten Welle $P^{(2)}(2\omega)$ durch die Wechselwirkung eines starken elektrischen Feldes (b) mit einem Objekt mit nichtlinearer Kennlinie (a)

Die erzeugte nichtharmonische Schwingung kann durch Fourier-Zerlegung in einen statischen Anteil $P^{(0)}(0)$, eine harmonische Schwingung $P^{(1)}(\omega)$ mit der Frequenz ω und eine harmonische Schwingung $P^{(2)}(2\omega)$ mit der Frequenz 2ω zerlegt werden^[9]. Das bedeutet, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit β eine molekulare Kenngröße ist, die angibt, wie effizient ein Molekül nichtlineare optische Effekte der zweiten Ordnung generieren kann. Im Fall der Frequenzverdopplung charakterisiert die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit das Vermögen, Licht der zweiten Oberwelle (2ω) zu emittieren.

In Molekülen oder Medien mit Symmetriezentrum ist die Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung, kurz SHG (*engl.* second harmonic generation) genannt, nicht möglich, da bei einer symmetrischen Kennlinie das induzierte Dipolmoment μ_i bzw. die Polarisation $P(E)$ durch ein Feld positiven Vorzeichens im Betrag genauso groß ist, wie durch ein Feld negativen Vorzeichens, und dies zur Folge hat, dass β Null sein muss. Das

heißt, dass in solchen zentrosymmetrischen Objekten die Polarisierbarkeiten aller geraden Ordnungen Null sind, woraus folgt, dass nur Moleküle oder Materialien ohne Symmetriezentrum Effekte zweiter Ordnung aufweisen können.

1.1.3 Donator- π -Akzeptor-Systeme

Oudar und *Chemla* entdeckten in den 70ern, dass *para*-substituierte Nitroaniline deutlich höhere Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung haben, als die *ortho*- oder *meta*-substituierten Nitroaniline.^[10] Daraus folgerten sie, dass in der effizienten intramolekularen Ladungsverschiebung zwischen den Donator- und Akzeptorgruppen die erhöhte Hyperpolarisierbarkeit begründet liegt (siehe Abbildung 1.3).

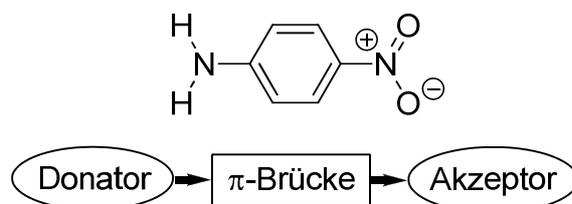


Abbildung 1.3: *para*-Nitroanilin; Links die Aminogruppe als Donator, rechts die Nitrogruppe als Akzeptor und dazwischen der Benzolring als π -Brücke

In diesen Donator- π -Akzeptor-Molekülen findet bei einem einwirkenden elektrischen Feld eine Polarisation der Elektronendichte vom Elektronenüberschuß-Substituenten (Donator) zum Elektronenmangel-Substituenten (Akzeptor) statt.

Beim *para*-Nitroanilin wirkt die Aminogruppe als Donator und die Nitrogruppe als Akzeptor. Diese Ladungsverschiebung zwischen den beiden Gruppen, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, wird durch die π -Brücke, in diesem Beispiel ein Benzolring, ermöglicht.

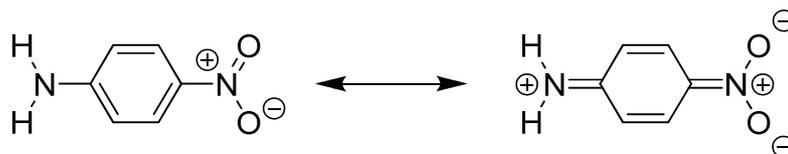


Abbildung 1.4: Mesomere Grenzformen, die die Bindungssituation mehr im Grundzustand (links) und mehr im CT-Zustand (rechts) charakterisieren

Diese Art des Aufbaus ist ein Grundkonzept für die Synthese leistungsfähiger nichtlinear optisch aktiver Chromophore. In der Tabelle 1.1 ist ein Auszug der gängigsten Donator- und Akzeptorgruppen dargestellt:

Tabelle 1.1: Elektronen Donator- und Akzeptorgruppen (R = H, Alkyl oder Aryl)

Donator	Akzeptor
-O ⁻	-NO ₂
-NR ₂	-CN
-OR	-COOR
	-SO ₂ CF ₃
	-CHO

1.1.4 Zwei-Niveau-Modell

Der Zusammenhang zwischen den elektronischen und nichtlinear optischen Eigenschaften von Verbindungen wurde von *Oudar* und *Chemla* im sogenannten Zwei-Niveau-Modell vorgestellt.^[10] Der wichtigste Beitrag zur Polarisierbarkeit in linearen, dipolaren Molekülen ist demnach an einen Charge-Transfer-Übergang (CT) zwischen Donator- und Akzeptorgruppe gekoppelt. Dieser Übergang vom Grundzustand *g* in den angeregten Zustand *a* durch die Energie *E* wird über das Übergangsdipolmoment μ_{ag} und die Änderung des Dipolmomentes $\Delta\mu$ zwischen den Zuständen *g* und *a* charakterisiert (siehe Abbildung 1.5). Beim Zwei-Niveau-Modell wird nur ein Charge-Transfer-Übergang berücksichtigt, und zwar in der Regel der mit der geringsten Anregungsenergie E_{ag} .

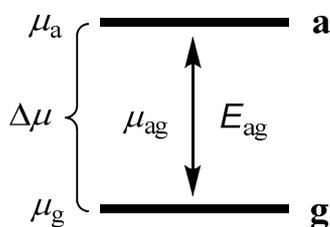


Abbildung 1.5: Das Zwei-Niveau-Modell

Andere angeregte, energetisch höherliegende CT-Zustände werden nicht berücksichtigt, daher wird es Zwei-Niveau-Modell genannt. Allerdings findet ein wirklicher

Ladungstransfer für die Erzeugung der zweiten Polarisierbarkeit nicht statt,^[11] sondern es erfolgt nur eine Polarisierung der Elektronenhülle aufgrund der Verschiebung von Elektronendichte im Molekül (siehe Tabelle 1.2).^[12]

Tabelle 1.2: Berechnete elektronische Ladungsverteilung im Grund- und CT-Zustand von *para*-Nitroanilin (Die Ladungen in den einzelnen Molekülfragmenten beziehen sich auf die Ladung eines Protons)

	Grundzustand	CT-Zustand
<i>-NH₂</i>	0.036	0.267
<i>Benzolring</i>	0.165	0.223
<i>-NO₂</i>	-0.201	-0.490
μ ^[a]	7.95	15.55

^[a] Einheit des Dipolmomentes μ in Debye

Aus dieser Verschiebung der elektronischen Ladungsverteilung resultiert für *para*-Nitroanilin ein fast doppelt so großes Dipolmoment μ_{ag} im angeregten CT-Zustand im Vergleich zum Grundzustand. Des Weiteren ist zu beachten, dass je näher das virtuelle Niveau $E_{2\omega}$ an dem CT-Niveau liegt, desto größer sollte der frequenzverdoppelnde Effekt durch die entstehende Resonanzverstärkung sein. Das heißt, dass zur Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung (2ω) ein virtuelles Niveau ($E_{2\omega}$) verwendet wird, das nahe an dem realen Charge-Transfer-Niveau (E_{CT}) liegt (siehe Abbildung 1.6).

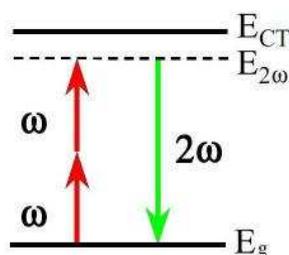


Abbildung 1.6: Das virtuelle Niveau $E_{2\omega}$ im Zwei-Niveau-Modell

Allerdings steigt mit zunehmender Nähe der beiden Niveaus auch die Absorption von der frequenzverdoppelten Strahlung durch das Material, die wiederum den Effekt reduziert.

Außerdem ist anzumerken, dass das Zwei-Niveau-Modell strenggenommen nur im resonanzfreien Fall gilt. Die Missachtung dieser Tatsache hat schon zur Bestimmung

vermeintlich übermäßig großen Hyperpolarisierbarkeiten geführt, die heutigen Betrachtungen nicht mehr standhalten.^[13]

1.1.5 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Nach *Oudar* und *Chemla* setzt sich die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (erste Hyperpolarisierbarkeit β) aus zwei Beträgen zusammen:

$$\beta = \beta_{\text{add}} + \beta_{\text{ct}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Dabei stellt β_{add} einen additiven Beitrag dar, der die durch die Asymmetrie der Substituenten des π -Systems erzeugt wird. β_{ct} gibt den Beitrag durch Charge-Transfer Wechselwirkungen, zwischen Donator- und Akzeptorgruppen wieder.^[14] Da für D- π -A-Systeme, wie das *para*-Nitroanilin, die Anregung des CT-Zustandes deutlich geringere Energie, als die für Übergänge in andere Zustände, benötigt, wird β hauptsächlich von β_{ct} bestimmt. Zwischen β und den beteiligten Größen im Zwei-Niveau-Modell, das nur den Grundzustand g und einen angeregten Zustand a berücksichtigt, besteht folgender Zusammenhang:^[15]

$$\beta_{\text{ct}} = \frac{3e^2 \hbar^2 f \Delta\mu_{\text{ag}}}{2m_e} \cdot \frac{E_{\text{ag}}}{(E_{\text{ag}}^2 - (2\hbar\omega)^2)(E_{\text{ag}}^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (\text{Gl. 14})$$

Dabei ist f die Oszillatorstärke des Überganges ag (von g nach a)

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu_{\text{ag}} |\mu_{\text{ag}}|^2}{3he^2} = \frac{2m_e \omega_{\text{ag}} |\mu_{\text{ag}}|^2}{3\hbar e^2} \quad (\text{Gl. 15})$$

Durch Einsetzen in Gleichung 14 wird erhalten:

$$\beta_{\text{ct}} = \frac{\hbar^2 \omega_{\text{ag}}^2 \Delta\mu_{\text{ag}} |\mu_{\text{ag}}|^2}{(\hbar^2 \omega_{\text{ag}}^2 - 4\hbar^2 \omega^2)(\hbar^2 \omega_{\text{ag}}^2 - \hbar^2 \omega^2)} \quad (\text{Gl. 16})$$

Es ergibt sich unter Verwendung der Taylor-Serie:

$$\beta^{zzz} = \frac{6\mu_{ag}^2 \Delta\mu_{ag} \omega_{ag}^2}{\hbar^2 (\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} = 6 \cdot \frac{\mu_{ag}^2 \Delta\mu_{ag}}{\hbar^2 \omega_{ag}^2} \cdot \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (\text{Gl. 17})$$

ω = Frequenz des anregenden Lichts, ω_{ag} = Frequenz des CT-Übergangs,
 μ_{ag} = Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu_{ag} = \mu_a - \mu_g$ = Dipoländerung zwischen
 Grundzustand g und angeregtem Zustand a

Dies gilt für ein Zwei-Niveau-System, in dem β^z durch die Komponente entlang der Dipolachse β^{zzz} dominiert wird. Die Gleichung 17 mit einem Vorfaktor von 6 ergibt sich aus der Taylor-Serie, auch Taylor-Konvention genannt, die mit T oder seltener auch mit AB abgekürzt wird.^[8] Eingesetzt wird die Taylor-Konvention hauptsächlich in der elektrooptischen Absorptionsmessung (siehe Kapitel 1.2.2). Diese Konvention wurde auch für diese Arbeit verwendet, sofern nicht anders erwähnt.

Des Weiteren existieren noch vier weitere Konventionen. Häufig wird auch die B- bzw. B*-Konvention verwendet.^[16,17] Diese beiden unterscheiden sich um den Faktor 3, da für den Feld-Produkt-Faktor B (in eckigen Klammern), daher auch B-Konvention, ein Wert von 3/2 vor $\beta_z \mu_g$ für die B*-Konvention benutzt wird, im Gegensatz zur ursprünglichen B-Konvention, die einen Wert von 1/2 vor $\beta_z \mu_g$ für B gebraucht (siehe Gleichung 18).^[18]

$$\mu_a = \underbrace{\left\{ \frac{1}{2!} \right\}}_A \underbrace{\left[\frac{1}{2} \right]}_B \frac{\beta_{z,T} \mu_g}{5kT} E + \underbrace{\left\{ \frac{1}{3!} \right\}}_A \underbrace{\left[\frac{3}{2} \right]}_B \gamma_T E \quad , \text{ mit } E = E_0 E_\omega \cos(2\omega t) \quad (\text{Gl. 18})$$

μ_a = Dipolmoment im angeregten Zustand, μ_g = Dipolmoment im Grundzustand, $\beta_{z,T}$ = z-Komponente der ersten Hyperpolarisierbarkeit (Taylor-Konvention), k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, γ_T = Skalare Komponente der zweiten Hyperpolarisierbarkeit (Taylor-Konvention), E_0 = Feldstärke des statischen Feldes, E_ω = Feldstärke des elektrischen Wechselfeldes, ω = Frequenz des Wechselfeldes, t = Zeit

Eine weitere ebenfalls oft genutzte Form ist die X-Konvention, bei der beide Vorfaktoren A und B wegfallen und somit in der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_X enthalten sind.^[10] Die B*-Konvention, wie auch die X-Konvention, wird oft für EFISHG-Messungen und HRS-Messungen (siehe Kapitel 1.2.4) verwendet. Schließlich existiert noch die A-Konvention, die aber nicht verwendet wird. Hier wird der Feld-Produkt-Faktor B vernachlässigt, daher

auch A-Konvention genannt. In der Tabelle 1.3 sind alle Konventionen mit deren Vorfaktoren nochmals zusammengefasst.

Tabelle 1.3: Vorfaktoren in der Gleichung 17

Konvention	AB \equiv T	B	B*	X	A
Faktor in Gl. 17	6	3	1	3/2	3

Die Beziehung zwischen den jeweiligen Konventionen für die 1. Hyperpolarisierbarkeit β ist nochmals dargestellt in der folgenden Gleichung:

$$\beta^T = 2\beta^B = 6\beta^{B*} = 2\beta^A = 4\beta^X \quad (\text{Gl. 19})$$

Ferner ist zu beachten, dass auch bei der Nutzung der Einheit von β Uneinigkeit besteht. Sehr oft wird als Einheit 10^{-30} esu verwendet, während die von *Wortmann* und Mitarbeitern empfohlene Verwendung der SI-Einheiten (10^{-50} Cm³V⁻²) eher selten vorkommt. Die Umrechnung erfolgt nach Gleichung 20 bzw. 21:

$$10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2} \hat{=} 2.694 \times 10^{-30} \text{ esu} \quad (\text{Gl. 20})$$

bzw.

$$10^{-30} \text{ esu} \hat{=} 0.3712 \times 10^{-50} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2} \quad (\text{Gl. 21})$$

Wird für die frequenzunabhängigen Anteile in Gleichung 17 die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 , die unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Lichts ist, eingesetzt, so ergibt sich aus Gleichung 17:^[18]

$$\beta = \beta_0 \cdot \frac{\omega_{\text{ag}}^4}{(\omega_{\text{ag}}^2 - \omega^2)(\omega_{\text{ag}}^2 - 4\omega^2)}, \text{ mit } \beta_0 = \frac{6\mu_{\text{ag}}^2 \Delta\mu_{\text{ag}}}{\hbar^2 \omega_{\text{ag}}^2} \quad (\text{Gl. 22})$$

Nach der Gleichung 22 sollten Moleküle mit großer Dipoländerung $\Delta\mu_{\text{ag}}$, mit starkem Übergangsdipolmoment μ_{ag} und geringer Anregungsenergie ΔE , das heißt mit einer kleinen Frequenz ω_{ag} , für die Anregung des CT-Übergangs große Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung (β bzw. β_0 -Werte) aufweisen.^[19] Diese Variablen, die, wie in Gleichung 22 gezeigt, β_0 bzw. den CT-Übergang charakterisieren, können aus UV/VIS-Spektren (Elektronenanregungsspektren) abgeschätzt bzw. berechnet werden:

➤ Die Dipoländerung $\Delta\mu_{ag}$

Dieser Wert kann aus der Solvatochromie, Veränderung der Energieniveaus (HOMO/LUMO) des Chromophors durch die Wechselwirkung mit unterschiedlich polaren Lösungsmitteln, abgeschätzt werden, oder z.B. mit Hilfe der elektrooptischen Absorptionsmessung (EOAM) berechnet werden.

➤ Das Übergangsdipolmoment μ_{ag}

Die Bestimmung des Übergangsdipolmomentes μ_{ag} kann über die Oszillatorstärke mit dem Absorptionsmaximum λ_{max} , dem Extinktionskoeffizienten ε und der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ der Bande des entsprechenden Überganges erfolgen.^[20]

➤ Die Energiedifferenz $\hbar^2\omega_{ag}^2$

Mit Hilfe des Absorptionsmaximums λ_{max} kann diese Größe einfach bestimmt werden, da der folgende Zusammenhang gilt:

$$\omega_{ag} = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda_{max}} \quad (\text{Gl. 23})$$

Die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 lässt sich aber auch bei Kenntnis von β , ω und ω_{ag} bzw. λ und λ_{ag} bestimmen. Dazu wird die Gleichung 22 ein wenig umgeformt:

$$\beta = \frac{\beta_0}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ag}^2}\right)\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ag}^2}\right)} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$\Leftrightarrow \beta_0 = \beta \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ag}^2}\right)\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ag}^2}\right) = \beta \left(1 - \frac{\lambda_{ag}^2}{\lambda^2}\right)\left(1 - \frac{4\lambda_{ag}^2}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Gl. 25})$$

λ = Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts, λ_{ag} = Wellenlänge des CT-Übergangs

1.1.6 Nichtlineare Optik in makroskopischen Materialien

In makroskopischen Materialien wandelt sich die Gleichung 6 in die folgende Form:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (\text{Gl. 26})$$

Dabei wird das induzierte Dipolmoment durch die Polarisation P ersetzt und Anstelle der molekularen Koeffizienten α , β bzw. γ werden die Suszeptibilitäten der n -ten Ordnung $\chi^{(n)}$ verwendet. Zu beachten ist, dass die Suszeptibilität ein Tensor ($n+1$)-ter Stufe ist, das heißt, dass die Suszeptibilität der zweiten Ordnung $\chi^{(2)}$ bzw. χ_{ijk} wie auch die erste Hyperpolarisierbarkeit β eine $3 \times 3 \times 3$ -Matrix ist und daher aus 27 Komponenten besteht. Sind die auf das Material wirkenden Felder nicht unterscheidbar, wie zum Beispiel bei der Frequenzverdopplung (SHG), bei der zwei Photonen derselben Frequenz mit einander wechselwirken, so ist die Reihenfolge der Feldstärkekomponenten j und k ohne Bedeutung. Daraus folgt:

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} \quad (\text{Gl. 27})$$

In diesem Fall werden die Indices j und k entsprechend Tabelle 1.4 durch den Index m ersetzt.

Tabelle 1.4: Transformation der Indices j und k in den Index m

jk	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
m	1	2	3	4	5	6

Dies hat zur Konsequenz, dass der Suszeptibilitätstensor χ_{im} nun nur noch 18 Komponenten (3×6) hat. Üblicherweise wird statt dem Suszeptibilitätstensor χ_{im} der piezoelektrische Tensor d_{im} verwendet, dessen Komponenten (siehe Abbildung 1.7) als nichtlineare Koeffizienten oder SHG-Koeffizienten bezeichnet werden.^[21]

$$d_{im} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Abbildung 1.7: Die 18 Komponenten des piezoelektrischen Tensors d_{im}

Eine weitere Vereinfachung ist möglich, wenn die betreffenden Strahlungsfelder verlustfrei sind, das heißt, dass die Frequenz des angelegten Feldes viel kleiner ist, als die Resonanzfrequenz des Materials. Diese Vereinfachung wird als Kleinmans Symmetrieregeln bezeichnet und reduziert die Anzahl der Komponenten des Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$ auf 10.^[22]

Unter der Voraussetzung, dass Kleinmans Symmetrieregeln gelten, kann der Suszeptibilitätstensor $\chi^{(2)}$ in den piezoelektrischen Tensor d_{ijk} bzw. d_{im} überführt werden.^[23]

$$d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2} \quad (\text{Gl. 28})$$

Oft wird in der Literatur zur Kennzeichnung eines nichtlinear optischen Materials der nichtlineare Koeffizient d_{33} verwendet, der sich auf die zzz -Achse bezieht. Dies ist insbesondere bei linearen, zylindrischen Molekülen die Achse, die entlang des Moleküls verläuft, und damit bei solchen Molekülen fast ausschließlich bestimmend für die nichtlinear optische Aktivität. Da zur Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung oder anderer Effekte zweiter Ordnung keine Zentrosymmetrie vorliegen darf, müssen sowohl der molekulare Chromophor, als auch das makroskopische Material asymmetrisch aufgebaut sein. Um also von einem NLO-Chromophor zu einem makroskopischen Material mit Potenzial für photonische Anwendungen zu kommen, sollte die Ausbildung einer Zentrosymmetrie vermieden werden. Dies ist z.B. bei Kristallen dann gegeben, wenn die zugehörige Raumgruppe des Kristalls keine Zentrosymmetrie aufweist, oder wenn durch Polung eines Chromophor enthaltenden Polymers eine antiparallele Anordnung unterbunden wird.

1.1.7 Der lineare elektrooptische Effekt

Neben der Frequenzverdopplung ist ein weiterer nichtlinear optischer Effekt zweiter Ordnung erwähnenswert, und zwar der lineare elektrooptische Effekt, auch Pockels-Effekt genannt. Dieser beschreibt die Änderung der Brechzahl eines optischen Mediums bzw. Kristalls unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Nur anisotrope Medien, die keine Zentrosymmetrie besitzen, können den Pockels-Effekt erzeugen.^[24]

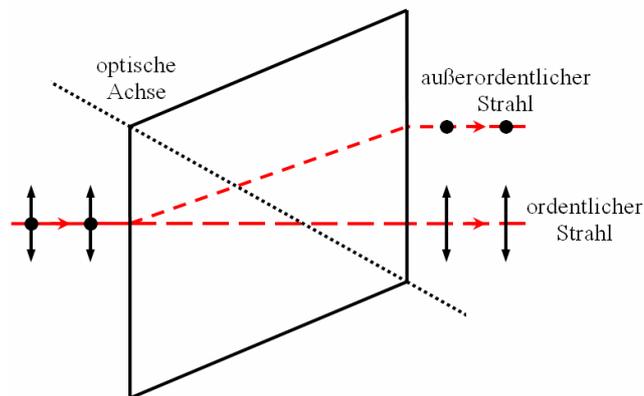


Abbildung 1.8: Doppelbrechung (↑ = vertikal polarisiert, • = horizontal polarisiert)

Kristalle, die diesen Effekt zeigen, sind doppelbrechend. Ein Lichtstrahl der, wie in Abbildung 1.8 gezeigt ist, in einen anisotropen Kristall eindringt, teilt sich in einen ordentlichen Strahl, der bei einem senkrechten Einstrahlwinkel zur Kristalloberfläche, unabgelenkt den Kristall wieder verlässt und einen außerordentlichen Strahl, der durch die Asymmetrie im Kristall abgelenkt wird und räumlich versetzt zum ordentlichen Strahl austritt, sofern der Eintrittswinkel nicht parallel zur optischen Achse verläuft. Dieser Effekt tritt auf, da durch die Asymmetrie im optisch einachsigen Kristall zwei unterschiedliche Brechzahlen n_o und n_e existieren.

Ein weiteres Phänomen ist, dass beide Strahlen senkrecht zueinander polarisiert den Kristall verlassen. Das beim Pockels-Effekt wirkende äußere elektrische Feld induziert eine weitere optische Achse, wodurch sich unter Anderem die Brechzahl des Medium ändert. Die Brechzahländerung Δn ist proportional zum einwirkenden statischen Feld E , daher auch die Benennung als linearer elektrooptischer Effekt.^[24]

$$\Delta n = \frac{d_{im}^{EO}}{2n} E \quad (\text{Gl. 29})$$

Auch hier wird üblicherweise nicht der piezoelektrische Tensor d_{im} (siehe Gleichung 29), sondern der elektrooptische Tensor r_{mi} verwendet (ohne quadratischen Kerr-Term):^[25]

$$\Delta\left(\frac{1}{n_m^2}\right) = \sum_i r_{mi} E_i \quad (\text{Gl. 30})$$

Der elektrooptische Tensor r_{mi} ist ebenfalls eine $3 \times 3 \times 3$ -Matrix (Tensor zweiter Stufe), der in der reduzierten Darstellung auch nur noch 18 Komponenten (6×3) besitzt. Die elektrooptischen Koeffizienten des Tensors r_{mi} sind ein Maß für die Änderung der Brechzahl n durch ein äußeres elektrisches Feld E .

Wenn gilt $rE \ll 1/n^2$, dann lässt sich die Gleichung 30 umformen zu:^[26]

$$\Delta n_m = -\frac{n^3 r_{mi} E_i}{2} \quad (\text{Gl. 31})$$

Eine Umrechnung von elektrooptischen Koeffizienten r_{mi} in nichtlineare Koeffizienten d_{im} und umgekehrt, gestaltet sich als schwierig, da die elektrooptischen Koeffizienten $r_{mi}(-\omega; \omega, 0)$ bei statischen Feldern erhalten wurden, während die nichtlineare Koeffizienten $d_{im}(-2\omega; \omega, \omega)$ unter Einwirkung eines elektrischen Feldes einer bestimmten Frequenz ω gegeben sind. Zur Korrelation beider Tensoren müssten die entsprechenden lokalen Feldfaktoren und die Frequenzabhängigkeit beachtet werden.^[26] Eine wichtige Anwendung auf Grund des Pockels-Effektes ist die Phasenmodulation. Tritt ein Laserstrahl (linear polarisiert) parallel zur optischen Achse durch ein nichtlinear optisches Medium, das unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes steht, so wird senkrecht zur optischen Achse eine zweite optische Achse in dem Medium induziert. Daher resultiert zwischen dem ordentlichen Strahl und dem außerordentlichen Strahl, die sich beide in Richtung der natürlichen optischen Achse ausbreiten, eine Phasenverschiebung.

Je nachdem wie groß die Phasenverschiebung ist, wird horizontal, vertikal, zirkular oder elliptisch polarisiertes Licht das Medium verlassen. Für optisch einachsige Medien ergibt sich nach Gleichung 32, dass die Verzögerung Γ bzw. die Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ zwischen beiden Strahlen sich proportional zu der angelegten Spannung U ändert.^[25]

$$\Gamma = 2\Delta\Phi = \frac{2\pi n^3 r_{ji} L}{\lambda d} U \quad (\text{Gl. 32})$$

d = Abstand zwischen den Elektroden, n = Brechzahl, r_{ji} = elektrooptischer Koeffizient,
 λ = Wellenlänge des Laserlichts, L = Länge des Kristalls

Grundsätzlich existieren zwei Arten von solchen Pockels-Zellen: longitudinale und transversale Zellen. Für die longitudinalen Zellen gilt außerdem: $L = d$.

1.1.8 Der elektrooptische Modulator (EOM)

Eine weitere wichtige technische Anwendung des Pockels-Effektes, insbesondere für die Informations- und Kommunikationstechnologie, ist die Kombination einer Pockels-Zelle mit einem Mach-Zehnder-Interferometer. Durch diese Verknüpfung wird ein elektrooptischer Modulator (EOM) erhalten, der schnell im Bereich von Nanosekunden, elektrische Signale in optische Signale umwandeln kann.^[27] Bei dieser Art von Modulator wird das kontinuierliche Signal eines Lasers in zwei Teile aufgespaltet. Beide Strahlen werden durch einen Lichtwellenleiter (waveguide) aus einem nichtlinear optisch aktiven Material (z.B. Kristall oder Polymer) geführt. Wie in der Abbildung 1.9 gezeigt, ist einer der beiden Strahlengänge mit Elektroden versehen, die bei angelegter Spannung ein elektrisches Feld erzeugen, das eine Phasenverschiebung zum anderen Referenzstrahl (ohne Elektroden) bewirkt.

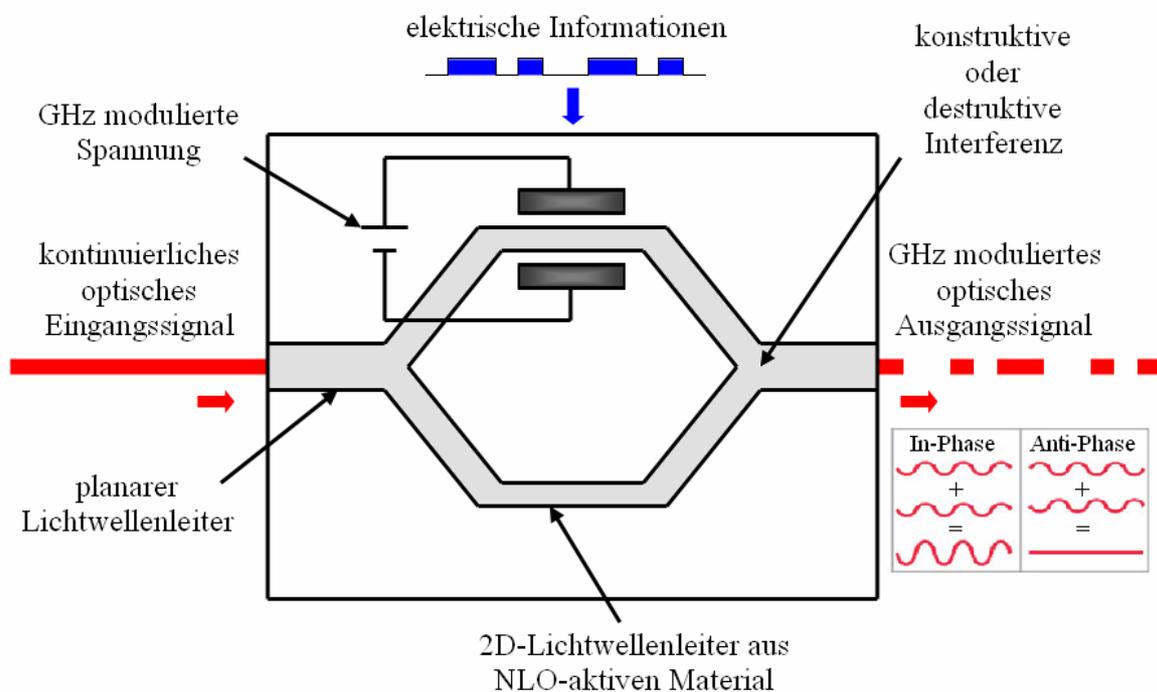


Abbildung 1.9: Phasenmodulation und Ausgangssignal von einem Mach-Zehnder-Modulator

Wird die Spannung auf das sogenannte Halbwellenpotenzial U_π eingestellt, so wird der Strahl um π verzögert, sodass dann beim Auftreffen auf den Referenzstrahl eine destruktive Interferenz entsteht, da beide Strahlen gegenphasig sind. Entsprechend dazu tritt konstruktive Interferenz auf, wenn kein elektrisches Feld wirkt, da beide Strahlen in Phase sind. In diesem Fall verlässt der Strahl den Modulator unbeeinflusst. Das heißt, dass bei angelegter Spannung eine optische „0“ und ohne elektrisches Feld eine optische „1“ erhalten wird, sodass die elektrischen Informationen in optische umgewandelt werden können.

Unter den für elektrooptische Zellen verwendeten Materialien mit NLO-Eigenschaften finden sich sehr oft anorganische Kristalle, die sehr langlebig sind, und auch bei hohen Bestrahlungsstärken stabil bleiben. Des Weiteren zeigen einige davon, wie zum Beispiel Bariumtitanat ($r_{51} \approx 1300 \text{ pmV}^{-1}$),^[26] extrem hohe elektrooptische Koeffizienten. Doch deren großer Nachteil ist die große Dielektrizitätskonstante ϵ , die einen hohen Energieverbrauch zur Folge hat.

Zum Vergleich der NLO Materialien bezüglich der benötigten minimalen Leistung P_{\min} für einen EOM wird der *figure-of-merit* $FOM_{\text{P,EOM}}$ verwendet:^[26]

$$FOM_{\text{P,EOM}} \equiv \frac{n^7 r_\omega^2}{\epsilon_\omega} \quad (\text{Gl. 33})$$

Allerdings ist darauf zu achten, dass für photorefraktive Anwendungen, ein eigener *figure-of-merit* FOM_{PR} benutzt wird:

$$FOM_{\text{PR}} \equiv \left| \frac{n^3 r_\omega}{\epsilon_\omega} \right| \quad (\text{Gl. 34})$$

Des Weiteren ist die Halbwellen-Spannung V_π eines elektrooptischen Modulators eine wichtige Größe bezüglich dessen Effizienz.^[28] Diese verhält sich umgekehrt proportional zum Produkt $n^3 r$ (siehe Gleichung 34).

$$V_\pi \sim \frac{1}{n^3 r} \quad (\text{Gl. 35})$$

Das heißt, dass je größer das Produkt aus dem kubischen Brechungsindex n^3 und dem elektrooptischen Koeffizienten r ist, desto kleiner ist die benötigte Halbwellen-Spannung V_π und desto leistungsfähiger ist der EO-Modulator.

In der Vergangenheit dominierten die anorganischen Materialien die organischen Polymere bzw. Kristalle bezüglich der Verwendung in elektrooptischen Modulatoren. Allerdings existiert bei anorganischen Kristallen das Problem, dass bei Frequenzen über etwa 1 MHz die akustischen Phononen (IR-inaktive Gitterschwingungen) in einem NLO-Material dem elektrischen Wechselfeld nicht mehr folgen können, so dass der elektrooptische Koeffizient r herabgesenkt wird. Dieses Phänomen ist bei anorganischen Materialien besonders stark ausgeprägt und im Falle eines kristallinen Bariumtitanats wird dessen elektrooptischer Koeffizient r_{51} auf 730 pmV^{-1} verringert.^[26] Allerdings verändert sich ebenfalls die Dielektrizitätskonstante ϵ_ω und wird dadurch auf die Hälfte reduziert. Dagegen bleibt der elektrooptische Koeffizient r für organische Materialien nahezu unabhängig von der Modulationsfrequenz ω , da dort der elektrooptische Effekt rein elektronischen Ursprungs ist. Außerdem wird die Modulationsgeschwindigkeit bzw. die maximal nutzbare Bandbreite Δf eines Modulators ebenfalls durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_ω beeinflusst:^[29]

$$\Delta f L = \frac{c}{|n - \sqrt{\epsilon_\omega}|} \quad (\text{Gl. 36})$$

L = Wellenleiterlänge, c = Lichtgeschwindigkeit, n = Brechzahl, ω = Modulationsfrequenz

Dies bedeutet, dass für große Bandbreiten das Quadrat der Brechzahl möglichst ähnlich der Dielektrizitätskonstante bei der Frequenz ω sein sollte, und je größer die Bandbreite, desto mehr Informationen können theoretisch in einer Zeiteinheit übertragen werden:

$$n^2 \approx \epsilon_\omega \text{ bzw. } n \approx \sqrt{\epsilon_\omega} \quad (\text{Gl. 37})$$

Da die Dielektrizitätskonstanten von anorganischen Materialien überwiegend deutlich größer sind als das Quadrat der Brechzahl, limitiert dies die maximal nutzbare Bandbreite. Dagegen gilt für organische Materialien die zu Beginn erwähnte Gleichung 2 (siehe Kapitel 1.1). Dadurch sollten sehr große Bandbreiten für Medien auf der Basis von organischen Substanzen möglich sein.

1.2 Methoden zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Für die Messung der NLO-Aktivität bezüglich der ersten Hyperpolarisierbarkeit β gibt es eine Vielzahl experimenteller Techniken. Von großer Bedeutung für die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β ist die *hyper-Rayleigh-Streuung* (HRS),^[30] bei der sich aus der frequenzverdoppelten Streustrahlung direkt die NLO-Aktivität bestimmen lässt. Ebenfalls weit verbreitet sind auch die *Electric Field Induced Second Harmonic Generation* (EFISHG oder auch EFISH)^[31] und die *Elektrooptische Absorptions-Messung* (EOAM oder auch EOA). Eine einfacher Test zur relativen NLO-Aktivität von Feststoffen ist die *Kurtz-Pulver-Methode*.^[32]

Da in der vorliegenden Arbeit nur Ergebnisse aus Messungen mittels der HRS und EOA präsentiert werden, werden die anderen Techniken nur kurz unter dem Abschnitt „Weitere Experimente“ erläutert. Des Weiteren wurde einige Chromophore in Polymere eingebettet, und deren nicht-linearer Koeffizient d_{33} mit Hilfe der Maker-Fringe-Technik bestimmt.

1.2.1 Hyper-Rayleigh Streuung (HRS)

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Objekt, so regt sie dieses zur Emission an, sofern keine Absorption auftritt. In einem ideal homogenen Medium tritt dann nur konstruktive Interferenz in Richtung des ursprünglichen Strahls auf. In einem inhomogenen Medium wird die Strahlung allerdings auch in andere Richtungen gestreut. Wenn Streuung von Licht an Teilchen erfolgt, deren Durchmesser klein gegen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist, so wird dies als Rayleigh-Streuung bezeichnet. So ist die Streuung des Sonnenlichtes, und zwar insbesondere der kurzwelligen Anteile, an den Gasteilchen der Atmosphäre für die blaue Farbe des Himmels verantwortlich.

Für die Messung der hyper-Rayleigh-Streuung wird die gelöste Probe einer Substanz mit einem Laser bestrahlt und die frequenzverdoppelte Streustrahlung detektiert. Zur Auswertung wird die gemessene Intensität der Streustrahlung $I(2\omega)$ ins Verhältnis zur quadratischen Intensität $I(\omega)^2$ des eingestrahlten Laserlichts gesetzt. Vorteil dieser Methode ist, dass geladene Moleküle und auch Moleküle ohne ein resultierendes Dipolmoment im Grundzustand (z.B. oktopolare Verbindungen) vermessen werden können, da im Gegensatz zur EFISH-Methode, kein statisches elektrisches Feld angelegt werden muss, dass die Moleküle ausrichten soll.

Da bei dieser von *Clays* und *Persoons* entwickelten Methode zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β kein statisches Feld zur Polung des Mediums verwendet wird, sollte die Lösung isotrop bleiben.^[33] Doch wie schon in der Einleitung erwähnt findet in isotropen Systemen keine Frequenzverdopplung statt. Trotzdem wird dieser Effekt bei der hyper-Rayleigh-Streuung beobachtet. Der Grund dafür scheint in lokalen Fluktuationen der Orientierungsverteilung der Chromophore in der isotropen Lösung zu liegen und bricht daher lokal die Symmetrie des Mediums.^[34]

Die Effizienz des Prozesses ist jedoch nur sehr gering. So haben *Denning* und Mitarbeiter festgestellt, dass in deren HRS-Messung nur 10 Photonen mit doppelter Frequenz pro Laserpuls erzeugt wurden, wobei ein Puls 2×10^{15} Photonen der Anregungsfrequenz beinhaltet.^[35]

Die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung $I_{2\omega}$ ist gegeben durch:^[36]

$$I_{2\omega} = GB^2 e^{-N_c(2\sigma_\omega l + \sigma_{2\omega} r)} (I_\omega)^2 \quad (\text{Gl. 38})$$

I_ω = Intensität der Laserstrahls mit der Anregungsfrequenz ω , B^2 = Streufaktor, σ_ω und $\sigma_{2\omega}$ = Absorptionsquerschnitte bei der Frequenz ω und 2ω , l = Effektive Absorptionslänge, r = Radius der zylindrischen Messzelle; G = Gerätefaktor.

Unter der Annahme, dass durch den Chromophor keine Absorption statt findet, vereinfacht sich die Gleichung 38 zu:

$$I_{2\omega} = GB^2 (I_\omega)^2 \quad (\text{Gl. 39})$$

Der Gerätefaktor G enthält unter anderem apparative Parameter, die sich nach jeder Neujustage ändern. Der Streufaktor B^2 ergibt sich aus den Teilchendichten N und den Rotationsmittelwerten des Quadrats der ersten Hyperpolarisierbarkeit, dem Orientierungsmittelwert $\langle \beta^2 \rangle$.

$$B^2 = N_s \langle \beta_s^2 \rangle + N_c \langle \beta_c^2 \rangle \quad (\text{Gl. 40})$$

Dabei meint der Index s das Lösungsmittel und der Index c den Chromophor. Je nach Symmetrie des Chromophors setzt sich der Orientierungsmittelwert $\langle \beta^2 \rangle$ aus verschiedenen Komponenten β_{ijk} zusammen.

So ergibt sich z.B. für C_{2v} -symmetrische Moleküle^[37] ein Orientierungsmittelwert mit

Polarisation in z -Richtung, wobei sich der gestreute Strahl in y -Richtung ausbreitet:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{zzz} = \frac{1}{210} (24\bar{\beta}_{yzy}^2 + 24\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zyy} + 6\bar{\beta}_{zyy}^2 + 24\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zzz} + 12\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 30\bar{\beta}_{zzz}^2) \quad (\text{Gl. 41})$$

Für die dazu senkrechte Polarisation in x -Richtung gilt:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{xzz} = \frac{1}{210} (16\bar{\beta}_{yzy}^2 - 12\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zyy} + 18\bar{\beta}_{zyy}^2 - 12\bar{\beta}_{yzy}\bar{\beta}_{zzz} + 8\bar{\beta}_{zyy}\bar{\beta}_{zzz} + 6\bar{\beta}_{zzz}^2) \quad (\text{Gl. 42})$$

Weisen die untersuchten Moleküle nur eine signifikante Tensorkomponente β_{zzz} auf, so vereinfachen sich die Gleichungen 41 bzw. 42 beträchtlich, da alle Summanden, die auch andere Tensorkomponenten beinhalten, Null werden:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{zzz} = \frac{30}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2 = \frac{1}{7} \bar{\beta}_{zzz}^2 \quad (\text{Gl. 43})$$

Und für den in z -Richtung polarisierten Orientierungsmittelwert $\langle \beta^2 \rangle_{xzz}$ gilt:

$$\langle \bar{\beta}^2 \rangle_{xzz} = \frac{6}{210} \bar{\beta}_{zzz}^2 = \frac{1}{35} \bar{\beta}_{zzz}^2 \quad (\text{Gl. 44})$$

Diese Gleichungen 43 und 44 gelten auch für Moleküle mit C_s -Symmetrie.

Wird die im Experiment gemessene Intensität des frequenzverdoppelten Streulichts $I(2\omega)$ gegen die Intensität des anregenden Laserstrahls $I(\omega)$ aufgetragen, so zeigt sich entsprechend Gleichung 39 eine quadratische Abhängigkeit (siehe Abbildung 1.10).

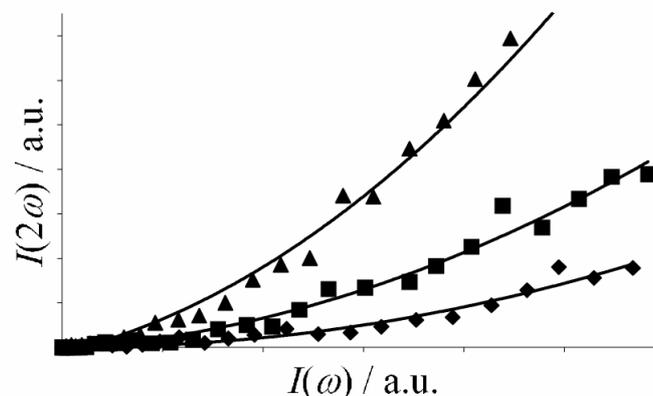


Abbildung 1.10: Quadratische Abhängigkeit von $I(2\omega)$ gegen $I(\omega)$ bei drei unterschiedlichen Konzentrationen

Für nicht zu konzentrierte Lösungen ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Intensitäten $I(2\omega)/I(\omega)$ und der Teilchendichte des Chromophors N_c zu erkennen. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der umgeformten Gleichung 39 und 40 zu:

$$\frac{I_{2\omega}}{(I_\omega)^2} = G(N_s \langle \beta_s^2 \rangle + N_c \langle \beta_c^2 \rangle) \quad (\text{Gl. 45})$$

Da der Summand $N_s \langle \beta_s^2 \rangle$ unabhängig von der Teilchendichte des Chromophors N_c ist, ergibt sich daraus eine Geradengleichung:

$$\underbrace{\frac{I_{2\omega}}{(I_\omega)^2}}_y = \underbrace{G \langle \beta_c^2 \rangle}_{\text{Steigung}} \underbrace{N_c}_x + \underbrace{GN_s \langle \beta_s^2 \rangle}_{\text{Achsenabschnitt}} \quad (\text{Gl. 46})$$

In dieser Gleichung 46 ist $G \langle \beta_c^2 \rangle$ die Steigung und $GN_s \langle \beta_s^2 \rangle$ der Achsenabschnitt. Unter Kenntnis des Gerätefaktors G lässt sich dann aus der Steigung der Orientierungsmittelwert $\langle \beta_c^2 \rangle$ des Chromophors in Lösung berechnen.

1.2.2 Elektrooptische Absorption (EOA)

Bei der elektrooptischen Absorptionmessung wird das Absorptionsspektrum eines gelösten Stoffes durch ein äußeres elektrisches Hochfeld verändert. Die EOA ist wie auch der Kerr-Effekt, der die Brechungsindexänderung von isotropen Medien unter dem Einfluss eines starken elektrischen Feldes beschreibt, ein Prozess dritter Ordnung.

Da Prozesse dritter Ordnung wie schon erwähnt einen nur sehr geringen Anteil zur Polarisation beitragen, ist die Änderung in der Absorption ebenfalls nur sehr klein. Unter Verwendung von hinreichend empfindlichen Messgeräten kann diese Änderung dennoch detektiert werden. Aus Änderung des Absorptionsspektrums kann die von *Liptay* und *Czekalla*^[38] eingeführte Messgröße $L(\varphi, \tilde{\nu})$ erhalten werden.

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_E(\varphi, \tilde{\nu}) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{E^2} \quad (\text{Gl. 47})$$

Dabei ist ε_E der Extinktionskoeffizient unter dem Einfluss des elektrischen Feldes E und ε der Extinktionskoeffizient ohne elektrisches Feld. Die Variable φ beschreibt den Winkel

zwischen der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts und dem wirkenden elektrischen Feld. Die EOA-Messung wird unter paralleler ($\varphi = 0^\circ$) und senkrechter ($\varphi = 90^\circ$) Einwirkung des elektrischen Hochfeldes durchgeführt. Mit Hilfe einer multilinearen Regression lassen sich aus den erhaltenen Koeffizienten die Dipoländerung $\Delta\mu$ und das Dipolmoment im Grundzustand μ_g bestimmen. Aus dem Absorptionsspektrum lässt sich über den Extinktionskoeffizienten ε das Übergangsdipol μ_{ag} berechnen (siehe Kapitel 1.1.5). Schließlich kann über die Gleichung 48 durch Verwendung der Frequenz des CT-Übergangs ω_{ag} , des Übergangsdipols μ_{ag} und der Dipoländerung $\Delta\mu$ die statische erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 errechnet werden.

$$\beta_0 = \frac{6\mu_{ag}^2 \Delta\mu_{ag}}{\hbar^2 \omega_{ag}^2} \quad (\text{Gl. 48})$$

(Taylor-Konvention)

Das für die elektrooptische Absorptionsmessung benötigte Licht wird durch eine Xenonlampe erzeugt. Deren Licht wird durch einen Monochromator geleitet, wodurch nur Licht eines schmalen Wellenlängenbereichs von circa 1 nm den Monochromator wieder verlässt. Ein Polarisator wandelt zusätzlich dieses monochromatische Licht in linear polarisiertes Licht um. Je nach Position des Polarisators kann zwischen horizontal oder vertikal polarisiertem Licht gewechselt werden.

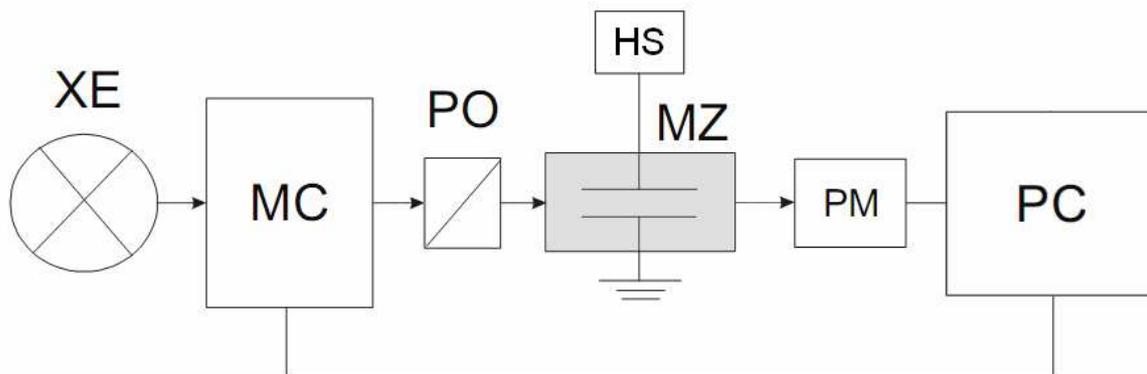


Abbildung 1.11: Schematischer apparativer Aufbau für elektrooptische Absorptionsmessungen (XE: Xenonhochdrucklampe, MC: Monochromator, PO: Polarisator, MZ: Messzelle, HV: Hochspannungsversorgung, PM: Photomultiplier, PC: Personal-Computer)

Die Messzelle ist, wie in Abbildung 1.11 gezeigt, mit einem Plattenkondensator bestückt, wobei dessen Elektroden nur 3 mm voneinander entfernt sind. Für die elektrooptische Absorptionsmessung wird normalerweise eine Hochspannung von ca. 11 kV an die Messzelle angelegt. Ferner ist die Messzelle mit einem Thermostaten ausgestattet, damit trotz der Hochspannung die Temperatur der Lösung gleich bleibt. Ein Photomultiplier detektiert das transmittierte Licht der Lösung. Ein PC erfasst die Daten des Photomultipliers und steuert den Monochromator.

1.2.3 Maker-Fringe-Technik

Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung des nichtlinear optischen Koeffizienten d_{ijk} ist die Maker-Fringe-Technik. Bei dieser Methode wird ein ebenes, glattes Analysenmaterial (z.B. Kristall oder Polymer) auf einen motorisierten Probenhalter aufgebracht, der sich um eine Achse senkrecht zum Laserstrahl gedreht wird (siehe Abbildung 1.12).^[39]

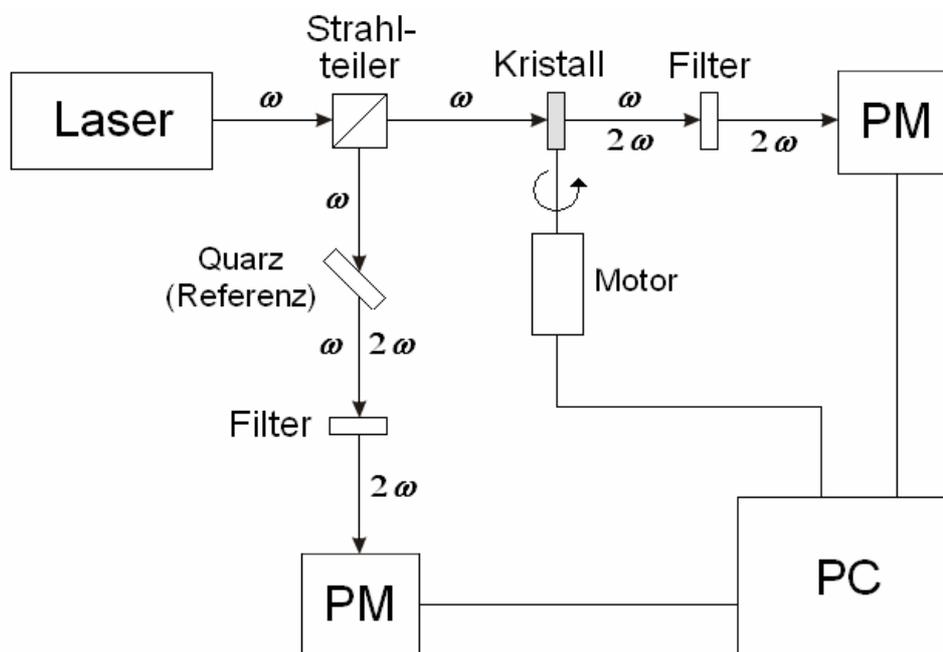


Abbildung 1.12: Vereinfachter Aufbau zur Bestimmung von d_{ijk} mittels der Maker-Fringe-Technik

Bei der Rotation eines Kristalls wird so das typische Maker-Fringe-Muster erhalten (siehe Abbildung 1.13).^[40]

Hierbei ist $I_{2\omega}$ die gemessene Intensität an Frequenzverdoppelter Strahlung und θ ist der Winkel zwischen dem Laserstrahl und der Normalen der Fläche vom Probenmaterial.

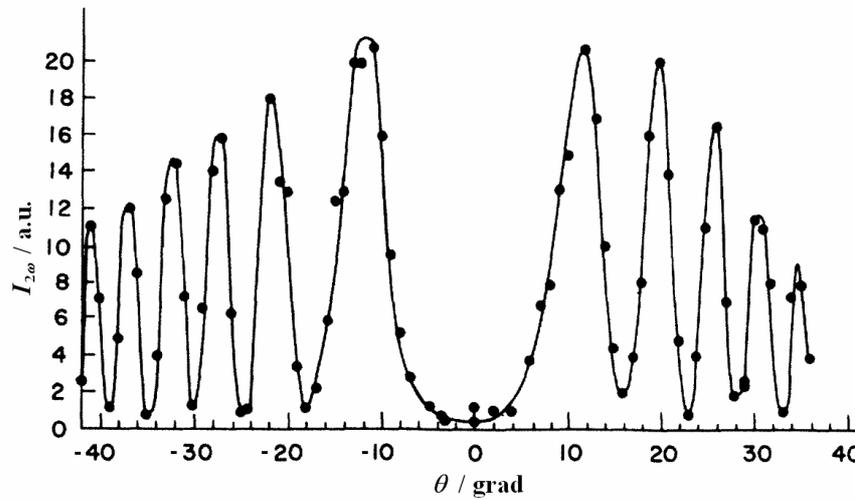


Abbildung 1.13: Maker-Fringe-Muster von Quarz

Dieses Muster entsteht durch die Interferenz zwischen der eingestrahnten Fundamentalwelle und der frequenzverdoppelten Welle. Durch die unterschiedlichen Wellenlängen der beiden Strahlen ändert sich geringfügig die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in dem Kristall, sofern dieser Dispersion (Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz) aufweist. Daher besitzen beide Lichtstrahlen unterschiedliche Brechungsindizes n_ω und $n_{2\omega}$. Für den Phasenversatz Δk zwischen den Wellenvektoren k_ω und $k_{2\omega}$ ergibt sich nach der Gleichung 49:^[26]

$$\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega} = \frac{4\pi}{\lambda_\omega (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})} \quad (\text{Gl. 49})$$

θ_ω und $\theta_{2\omega}$ = Brechungswinkel für ω und 2ω ; λ_ω = Wellenlänge

Die Periodizität der Signalmaxima bzw. -minima wird durch die Kohärenzlänge l_c bestimmt.

$$l_c = \frac{L(\sin^2 \theta_{m+1} - \sin^2 \theta_m)}{4n_{2\omega}n_\omega} \quad (\text{Gl. 50})$$

Dabei ist L die Dicke des Kristalls und θ_m der Einfallswinkel des m -ten Minimums.

Die Kohärenzlänge l_c kann auch über die Brechungswinkel θ_ω und $\theta_{2\omega}$ berechnet werden:

$$l_c = \frac{\lambda_\omega}{4(n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})} \quad (\text{Gl. 51})$$

Die Größenordnung der Kohärenzlänge l_c befindet sich normalerweise im Bereich von Mikrometern. So hat z.B. Quarz eine Kohärenzlänge l_c von 20.6 μm . Um den nichtlinearen Koeffizienten d_{33} eines Materials bestimmen zu können, wird zeitgleich auch die frequenzverdoppelte Intensität einer Referenzsubstanz $I_{2\omega,\text{ref}}$ gemessen. Dafür wird oft Quarz oder Kalium-dihydrogenphosphat (KDP) verwendet. So kann dann z.B. unter Kenntnis des nichtlinearen Koeffizienten $d_{11,q}$ von Quarz, der Kohärenzlänge $l_{c,\text{ref}}$ von Quarz und der Dicke L des Analysenmaterials mit Hilfe der Gleichung 52 der nichtlineare Koeffizient $d_{33,s}$ berechnet werden.^[41]

$$d_{33,s} = \sqrt{\frac{I_{2\omega,s}}{I_{2\omega,\text{ref}}}} \frac{l_{c,\text{ref}}}{L} F d_{11,q} \quad (\text{Gl. 52})$$

Der Korrekturfaktor F kann durch folgende Gleichung, für den parallel-polarisierten Fall, angenähert werden:^[42]

$$F \approx \frac{l_c}{L} \sqrt{0.28 \left(1 - \cos \frac{\pi L}{l_c} \right)} \quad (\text{Gl. 53})$$

Ist die Dicke L der Probe wesentlich kleiner als dessen Kohärenzlänge l_c so kann ein Wert von 1.2 für den Korrekturfaktor F angenommen werden.

1.2.3.1 Wirt/Gast-dotierte Polymere

Organische Polymere können als Träger (*Wirt*-Material) mit NLO-aktiven Chromophoren als *Gast* dotiert werden und so zu optisch aktiven Materialien werden. Diese Vereinigung eines Polymers mit einem NLO-Chromophor erfolgt durch Lösen beider Substanzen in einem Lösungsmittel. Meist wird hier Chloroform oder Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch schwaches Erwärmen erstarrt das Polymer wieder in seiner ursprünglichen festen Form, allerdings nun mit dem NLO-Chromophor dotiert. Diese einfache Art der Modifikation eines Polymers wird als

Wirt/Gast-Dotierung bezeichnet. Da aber in einem solchem *Wirt/Gast*-System die NLO-Chromophore gleichmäßig statistisch verteilt vorliegen, wäre kein oder nur ein sehr geringer NLO-Effekt zu sehen. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes mit einer Spannung im Bereich von einigen Kilovolt versuchen sich die Moleküle dem äußeren Feld anzupassen, so dass die effektiven Dipolmomente der Moleküle parallel zu dem elektrischen Feld ausgerichtet sind. Dazu muss das Polymer allerdings erst wieder „verflüssigt“ werden, also bis zur Glas temperatur T_g erwärmt werden. In diesem Zustand können sich die Moleküle wieder frei bewegen (siehe Abbildung 1.14, rechts oben).

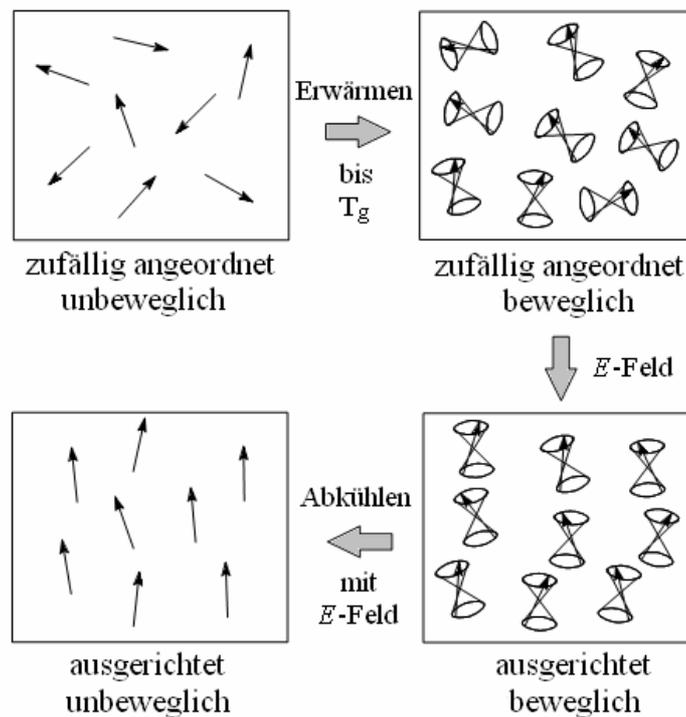


Abbildung 1.14: Ausrichtung von NLO-Chromophoren in einem Polymer (Pfeil = effektives Dipolmoment eines Moleküls)

Erst dann können sich die Moleküle dem äußeren statischen Feld anpassen. Nach einigen Minuten in diesem Zustand wird das dotierte Polymer abgekühlt und schließlich nach Erreichen der Raumtemperatur auch das elektrische Feld entfernt. Allerdings zeigen die NLO-Chromophore trotz des bei Raumtemperatur starren Polymergerüsts mit der Zeit eine Relaxation zur ursprünglichen, zufälligen Orientierung.^[43]

1.2.4 Weitere Experimente

Electric Field Induced Second Harmonic Generation (EFISH):

Für diese Methode^[44] wird ein nichtionischer Chromophor, dessen resultierendes Dipolmoment nicht Null sein darf, in Lösung gebracht und einem statischen elektrischen Feld ausgesetzt. Die dadurch ausgerichteten Moleküle werden mit einem Laser bestrahlt, das zu einer Wechselwirkung zwischen den Molekülen und den auf die Moleküle einwirkenden elektromagnetischen Feldern führt. Durch diese Wechselwirkung kann nun die NLO-Aktivität bezüglich der dritten Ordnung gemessen, und damit die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bestimmt werden. Ist das Dipolmoment μ des Moleküls bekannt, so kann aus der zweiten Hyperpolarisierbarkeit γ die erste Hyperpolarisierbarkeit β berechnet werden. Auf Grund dessen ist in der Literatur häufig das Skalarprodukt $\mu\beta$ angegeben.

Kurtz-Pulvertest:

Bei diesem Messverfahren^[45] wird die Probe in Form eines Pulvers mit einem Laser bestrahlt. Die Intensität der emittierten ersten Oberwelle wird dabei gemessen und mit der Intensität einer Referenzsubstanz (meist Harnstoff oder Quarz) in Relation gesetzt. Da bei dieser Technik zusätzliche Effekte, wie Kristallgröße und Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe eine Rolle spielen, ist es schwierig, den molekularen NLO-Effekt davon zu trennen. Daher wird diese Methode meist nur als Test, wie der Name schon verrät, auf die NLO-Aktivität eines Stoffes angewendet.

1.3 Zielsetzung

Ausgehend von Berechnungen bezüglich der ersten Hyperpolarisierbarkeit, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhen, hat sich gezeigt, dass ein kooperativer Effekt zwischen drei parallel ausgerichteten dipolaren NLO-Chromophoren existieren sollte, wenn diese jeweils auf einer Seite über ein dreiarmiges Dendrimer verknüpft sind.^[46] Es kann so sichergestellt werden, dass es zu keiner antiparallelen Anordnung der drei Chromophore kommen kann.

Dieser kooperative Effekt führt zu einer Verstärkung, die im konkreten Fall der Rechnung 28% betrug. Des Weiteren wurde eine noch viel größere Verstärkung für den Fall vorher gesagt, dass auch zusätzlich die andere Seite der Chromophore über eine „Kappe“ verknüpft sind (siehe Abbildung 1.15). Hier wäre nach den Berechnungen von *Wang* und *Liu* eine Zunahme der Hyperpolarisierbarkeit um 190% zu erwarten.

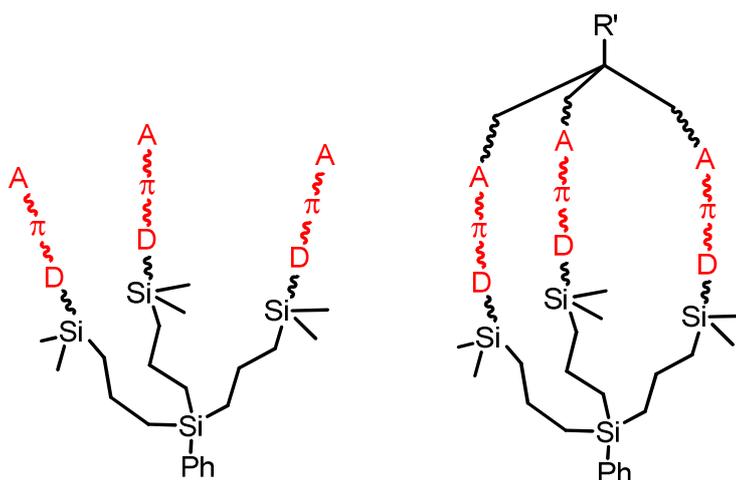


Abbildung 1.15: Dendritischer Trichromophor (links) und dendritischer Trichromophor mit „Kappe“ (rechts)

Ziel dieser Arbeit war es dendritische Trichromophore zu synthetisieren und diese auf deren NLO-Aktivität zu untersuchen, um die oben erwähnten Rechnungen zu bestätigen oder zu widerlegen. Dies bezüglich mussten zunächst entsprechende Synthesestrategien entwickelt und umgesetzt werden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die dendritischen Trichromophore durch geeignete Syntheseplanung mit einer molekularen „Kappe“ versehen werden können, so dass die drei Chromophore noch weiter

zusammengehalten werden können, um so eine zunehmend parallele Anordnung zu erreichen.

Die synthetisierten NLO-Verbindungen sollten mittels der hyper-Rayleigh-Streuungsmethode auf ihre erste Hyperpolarisierbarkeit β untersucht werden. Dafür musste die komplexe und sensible Anlage zur Messung der hyper-Rayleigh-Streuung entsprechend modifiziert, justiert und betreut werden.

Die technische Tauglichkeit der synthetisierten NLO-Substanzen sollte anhand von Einbettungen in Form von *Wirt/Gast*-Polymeren untersucht werden.

2 Synthetischer Teil

2.1 Synthesen der dendritischen Trichromophore

2.1.1 Überblick

Für die Synthese von dendritischen Trichromophoren wurden drei dipolare NLO-Chromophore ausgewählt, die laut Literatur^[47] große erste Hyperpolarisierbarkeiten (vermutlich X-Konvention) haben sollen, damit ein kooperativer Effekt entsprechend gut beobachtbar sein sollte. Die drei ausgesuchten Verbindungen verfügen als verbindendes π -System jeweils über zwei Ethylenbrücken verknüpfte Phenylgruppen (siehe Abbildung 2.1).

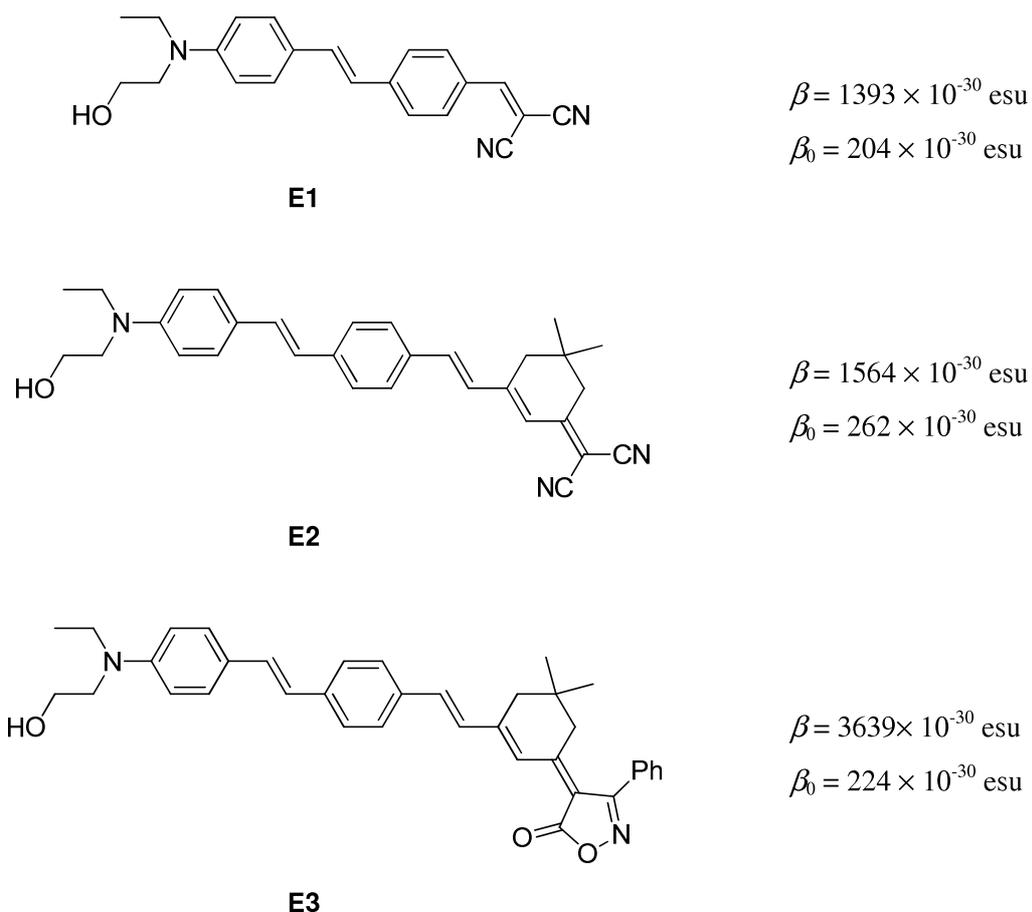


Abbildung 2.1: Die verwendeten dipolaren NLO-Chromophore

Die Chromophore sind entsprechend dem D- π -A-Prinzip aufgebaut, variieren jedoch in den Akzeptorgruppen und der Länge der π -Brücke.

Des Weiteren besitzen alle drei Verbindungen an einem Ende eine Hydroxylgruppe, die für die später erfolgende Verknüpfung an das Dendrimergerüst notwendig ist.

Die Basis des Dendrimers besteht aus einem Siliziumkern mit drei Propyleneinheiten als Verzweigung (Arme) und je einer Chlorsilanylgruppe am Ende, um die NLO-Chromophore zu binden (siehe Abbildung 2.2).

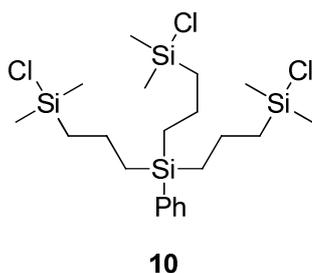
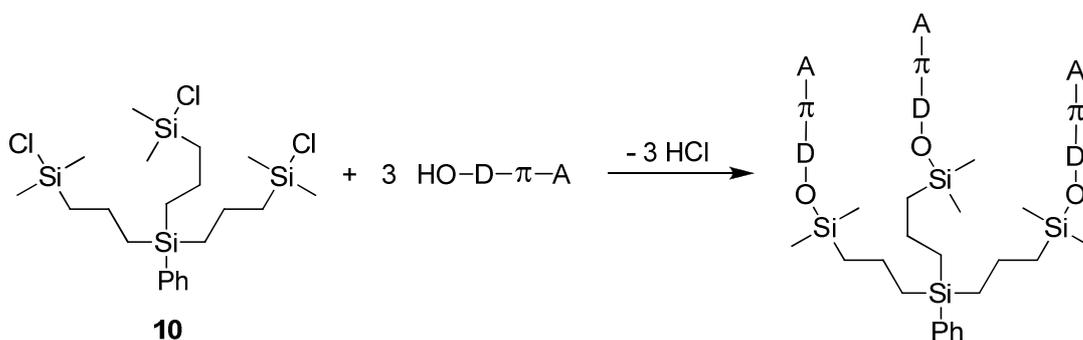


Abbildung 2.2: Das „dreiarmige“ Trichlorsilan **10** als Basis für die dendritischen Chromophore

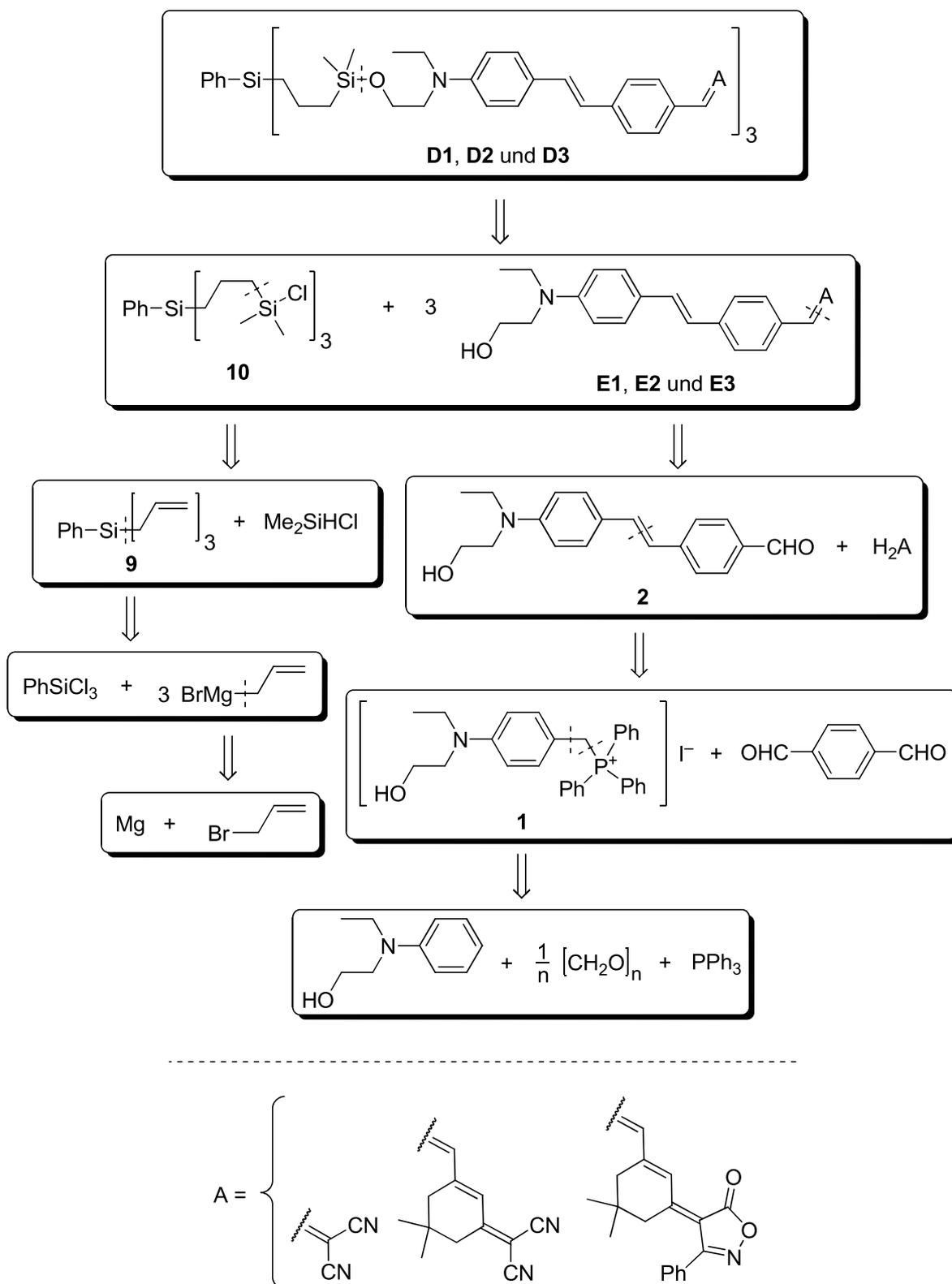
Durch eine einfache nukleophile Substitution sollen die Hydroxylgruppen von drei Chromophoren mit dem Trichlorsilan **10** reagieren, so dass sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff der gewünschte Trichromophor bilden sollte (siehe Schema 1).



Schema 1: Fixierung von drei D- π -A-Chromophoren an das Silangrundgerüst **10**

Zur besseren Anschaulichkeit ist die Retrosynthese für die dendritischen Chromophore in Schema 2 dargestellt.

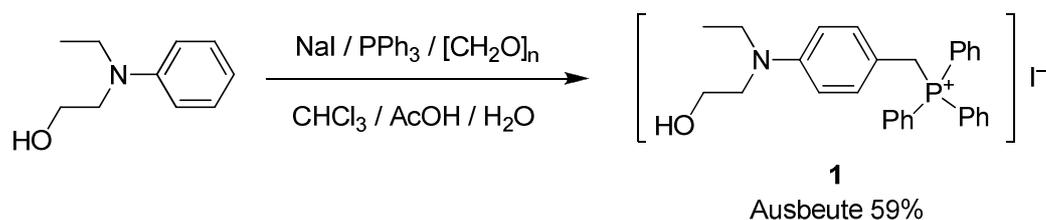
Die genauen Synthesen der dipolaren NLO-Chromophore **E1**, **E2**, **E3** und auch die Darstellung der Akzeptormoleküle A (**6** und **8**) sind im folgenden Kapitel erläutert.



Schema 2: Retrosynthese zur Darstellung der dendritischen Trichromophore **D1**, **D2** und **D3**

2.1.2 Synthesen der dipolaren NLO-Chromophore

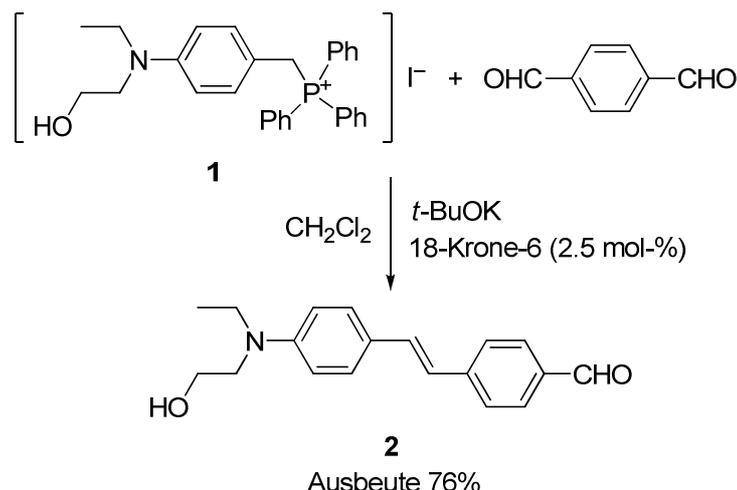
Um die dendritischen Trichromophoren zu erhalten, müssen zuerst die NLO-Chromophore dargestellt werden. Dazu wurde die Synthesevorschrift von *Qin* und Mitarbeitern^[47] verwendet, die allerdings etwas modifiziert werden musste, um die gewünschten Produkte in zufriedenstellender Ausbeute und in der benötigten Reinheit zu erhalten. Ausgegangen wurde vom Phosphoniumiodid **1**, das entsprechend dem Schema 3 dargestellt wurde. Diese Synthese wird von *Blanchard-Desce* und Mitarbeitern^[48] beschrieben.



Schema 3: Synthese des Phosphoniumiodids **1**

Auch diese Vorschrift wurde modifiziert, da es sich sowohl zeitlich als auch von der Produktausbeute her als ineffizient erwiesen hat, im letzten Schritt umzukristallisieren, um aus dem viskosen Rückstand ein sauberes Pulver zu erhalten. Daher wurde stattdessen durch Eingießen in Toluol die reine Substanz erhalten. Das hatte aber zu Folge, dass das Produkt dafür nun ein Äquivalent Toluol enthielt, das mit Hilfe der NMR-Spektroskopie offenbar wurde, trotz tagelanger Lagerung unter Hochvakuum.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache bezüglich der zu verwendenden Menge an Phosphoniumiodid **1** für die darauf folgende Reaktion (siehe Schema 4) zum Aldehyd **2**, stellt dies kein weiteres Problem dar. Der Aldehyd **2** wurde entsprechend der oben erwähnten Literatur durch eine Wittig-Reaktion synthetisiert, aber aufgrund des NMR-Spektrums konnte nachgewiesen, dass es sich bei dem orangefarbene Produkt um ein *E/Z*-Gemisch in dem ungefähren Mengenverhältnis 3:2 handelte. Es konnte mit Hilfe mehrfacher Umkristallisationen in Ethanol das reine *E*-Produkt erhalten werden. Dieses ging mit einer starken Einbuße in der Ausbeute einher, so dass die dann von den in der Literatur beschriebenen 64% auf etwa 10% schrumpfte. Daher wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, dieses Produkt darzustellen. Die wurde in der oben genannten Veröffentlichung von *Blanchard-Desce* und Mitarbeitern gefunden.



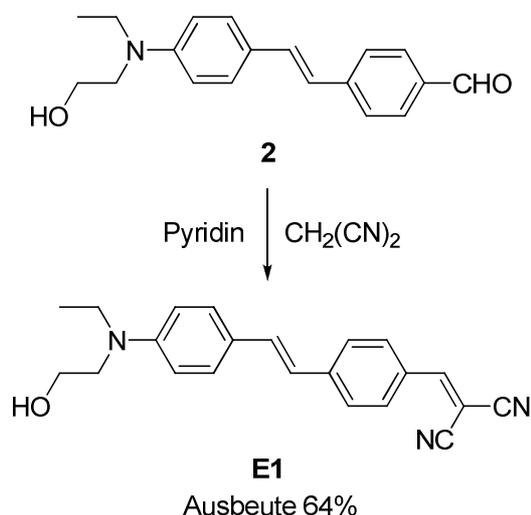
Schema 4: Synthese des Aldehyds **2**

Dort beschrieben ist eine *E/Z*-Isomerisierung von Stilbenderivaten durch sichtbares Licht, das von einer Wolfram-Glühlampe ausgesandt wird, und einer katalytischen Menge an Iod ausgelöst wird.^[49] Entsprechend konnte in THF oder Dichlormethan nach wenigen Stunden unter Bestrahlung das *Z*-Produkt vollständig in das *E*-Isomer umgewandelt werden. So konnte die in der Literatur angegebene Ausbeute erreicht werden. Ein weiteres Problem stellte die säulenchromatographische Reinigung des Aldehyds **2** dar. Mit zunehmender Polarität werden Verbindungen verstärkt von der stationären Phase adsorbiert und bei ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen steigt die Adsorptionsstärke, wie auch die Polarisierbarkeit, mit der Größe des konjugierten π -Systems.^[50] Dies trifft für alle D- π -A-Chromophore zu.

Da der von *Qin* und Mitarbeitern^[40] verwendete Eluent (Ethylacetat/Petrolether = 1:1) nur schlecht die Desorption des Produktes und anderer Nebenprodukte ermöglicht, folgt eine breite Verteilung und die irreversible Adsorption der Substanzen auf dem Säulenmaterial. Dies verringert den Anteil an reinen Fraktionen des gewünschten Produktes durch Substanzüberlappung und Verlust auf der Säule. Diese beiden Faktoren verringern stark die effektive Ausbeute an der Zielverbindung, so dass nur Ausbeuten von 20% bis 30% erreicht werden konnten. Als bessere Alternative wurde als Eluent ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan/Petrolether = 3:1 + 2% Methanol gefunden. So konnten Ausbeuten mit bis zu 76% erreicht werden.

Chromophor E1:

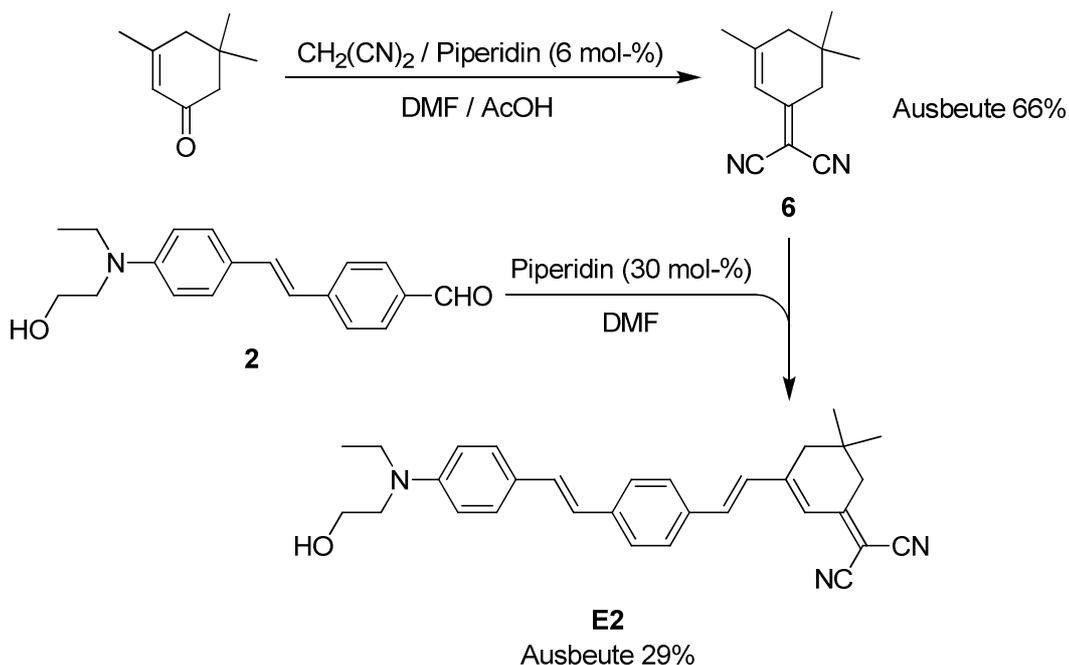
Der Chromophor **E1** wurde entsprechend der Vorschrift durch eine Knoevenagel-Kondensation dargestellt (siehe Schema 5) mit Pyridin als Katalysator und Lösungsmittel, aber nur mit einer Ausbeute von 30%, statt der Literatursausbeute von 82%.

**Schema 5:** Knoevenagel-Kondensation zum NLO-Chromophor **E1**

Da in der Vorschrift nicht die verwendete Menge an Diethylether angegeben ist, wäre hier eine mögliche Erklärung für die geringe Ausbeute zu suchen. Ebenfalls problematisch erwies sich das Waschen mit Ethanol, da sich das Produkt in diesem Lösungsmittel löst. Durch Verwendung von definierten Volumina an Diethylether (3.9-fach) und Petrolether (3.5-fach) relativ zum Volumen des Pyridins, konnte das Produkt sauber ausgefällt und mit einer Ausbeute von 64% erhalten werden.

Chromophor E2:

Für die Synthese dieses Chromophors musste zuerst das Akzeptormolekül **6** dargestellt werden. Dazu musste Isophoron, ein cyclisches Hexenon, mit Malonsäuredinitril in einer Knoevenagel-Reaktion kondensiert werden (siehe Schema 6). Dabei wirkt Piperidin als basischer Katalysator. In der Praxis geschah dies in Anlehnung an die Vorschrift von Lemke.^[51] Allerdings wurde Molsieb 4A anstatt eines Wasserabscheiders als wasserziehendes Agens verwendet. Dies scheint aber keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute zu haben.



Schema 6: Darstellung des Chromophors **E2**

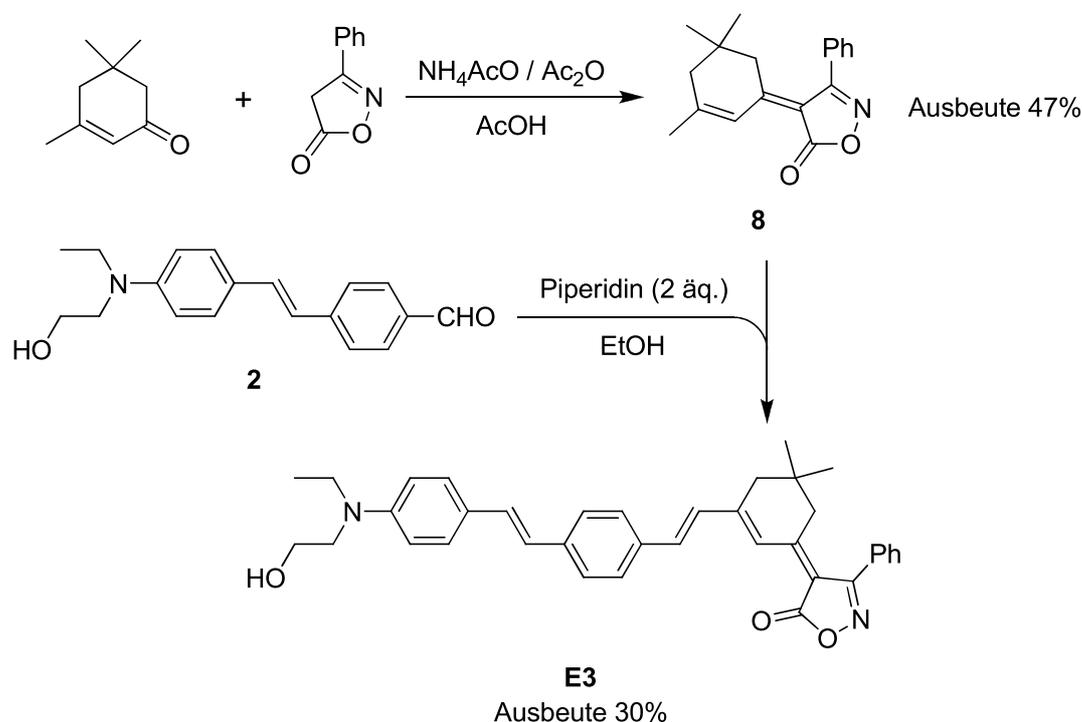
Da die in der Literatur beschriebene Aufarbeitung durch Verreiben des Rohproduktes des Dinitrils **6** mit einem 2-Propanol/Wasser-Gemisch und anschließendem Filtrieren nicht gelingen wollte, wurde die Reinigung insofern modifiziert, dass stattdessen das Produkt über eine kurze Säule (Aluminiumoxid, Ethylacetat) chromatographisch vorgereinigt wurde. Schließlich wurde das saubere Produkt durch Sublimation erhalten.

Die Synthese des Chromophors **E2** musste ebenfalls verändert werden, da beim Eingießen der Reaktionslösung in Wasser, wie von *Qin* und Mitarbeitern^[40] beschrieben, das gewünschte Produkt nicht ausfiel. Daher wurde das Wasser durch eine wässrige gesättigte Natriumchlorid-Lösung ersetzt. Auch die säulenchromatographische Reinigung wurde, aufgrund der ungenügenden Reinigungs-Effizienz, modifiziert. Es wurde eine Gradientensäule mit Aluminiumoxid (mit 5% Wasser deaktiviert) als stationäre Phase und Dichlormethan und Ethylacetat als Eluentengemisch verwendet. Trotz dieser vielen Modifikationen konnte mit einer maximalen Ausbeute von 29% die in der Literatur angegebene Ausbeute von 53% nicht erreicht werden.

Chromophor E3:

Auch für diesen Chromophor musste zuerst der Akzeptor **8** hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde nach einer von *Brooker* und *Heseltine* veröffentlichten Synthese Isophoron

mit Isoxazolon in einer Knoevenagel-Kondensation entsprechend dem Schema 7 verknüpft.^[52]



Schema 7: Darstellung des Chromophors **E3**

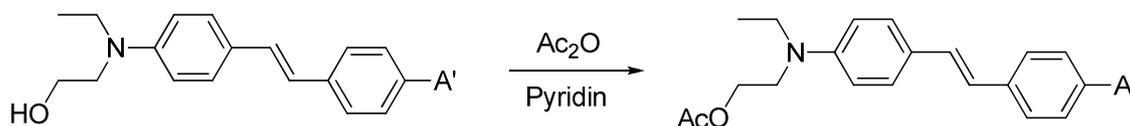
Da aber ein kleinerer Ansatz als in der Literatur angegeben verwendet wurde, hatte dies zur Folge, dass die Synthese zum Kondensationsprodukt **8** nicht gelang. Daher wurde versucht, entsprechend der Vorschrift von *Abdel-Rahman* und Mitarbeitern^[53] unter Substitution des dort verwendeten Ketons Isatin, ein Diketonderivat des Indolmoleküls, durch das Enon Isophoron, den Akzeptor zu synthetisieren. In dieser wird nur absoluter Ethanol als Lösungsmittel und Piperidin als Katalysator verwendet, um Isatin und Isoxazolon zu verknüpfen. Doch auch bei diesem Versuch wurde das Edukt Isoxazolon unumgesetzt wieder erhalten. Eine grundlegende Modifizierung der Vorschrift nach *Brooker* und *Heseltine* ergab schließlich das gewünschte Produkt. Dafür wurde Chloroform durch Eisessig ersetzt und Essigsäureanhydrid als wasserziehendes Mittel eingesetzt. Dadurch gelang es nicht nur das gewünschte Produkt darzustellen, sondern auch die Ausbeute von 35%^[52a] auf 47% zu erhöhen.

Die Synthese des Chromophors **E3** erfolgte nach der oben erwähnten Vorschrift von *Qin* und Mitarbeitern. Auch dieses Produkt bildet sich durch eine Knoevenagel-Kondensation. Jedoch musste abweichend von der Literatur die Reaktionsdauer auf 30 Minuten erhöht

werden, da sonst nur Ausbeuten um 10% erhalten werden konnten. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 42% konnten auch durch 30-minütiges Sieden unter Rückfluss nicht erreicht werden. So konnte nur eine Ausbeute von 30% erhalten werden. Längeres Rühren unter Rückfluss ließ vermehrt Nebenprodukte unter Zersetzung des gesuchten Produktes entstehen. Aus den Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist zu erkennen, dass der gebildete Chromophor **E3** ausschließlich als *E*-Isomer vorliegt.

2.1.3 Synthese der acetylgeschützten Chromophore

Da anfänglich die säulenchromatographische Reinigung der NLO-Verbindungen **2**, **E1** und **E2** wenig zufriedenstellend war, wurde versucht, durch Acetylierung der Hydroxylgruppe das schon oben erwähnte ungünstige Adsorptionsverhalten der Chromophore zu verbessern. Denn Wasserstoffbrücken-Donatoren, wie z.B. Alkohole, adsorbieren besonders gut an oxidischen Adsorbentien (Kieselgel, Aluminiumoxid).^[50] Für die Acetylierungen wurden diese Verbindungen in einem Pyridin/Essigsäureanhydrid-Gemisch ($v/v = 3:1$) gelöst und für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt bis die Umsetzung vollständig war (siehe Schema 8).^[54]

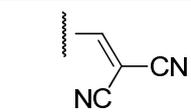
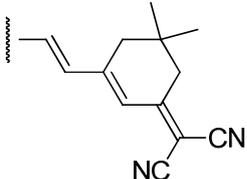


Schema 8: Basische Acetylierung der Chromophore

Durch Acetylierung der Hydroxylgruppe wurde zwar das grundsätzliche Problem der zu starken Adsorption nicht behoben, doch die acetylierten Substanzen sind unpolarer, als deren nicht-acetylierte Derivate, so dass durch das schnellere Laufverhalten während der Chromatographie geringere Überlappungen mit Chromatographiezonen von Verunreinigungen bzw. Nebenprodukten auftraten. Dies zeigt ebenfalls der Vergleich der Ausbeuten (siehe Tabelle 2.1) an nicht-acetyliertem Chromophor (-OH) und den gleich im Anschluss acetylierten Chromophor (-OAc). Daher zeigt sich, dass sich diese Art von Verbindungen in acetylierter Form etwas leichter bzw. in größeren Ausbeuten durch die Säulenchromatographie reinigen lässt, als die Chromophore mit nicht geschützter

Hydroxylgruppe. Dazu ist zu bemerken, dass die geringen Steigerungen in den Ausbeuten wahrscheinlich nicht den größeren präparativen Aufwand rechtfertigen.

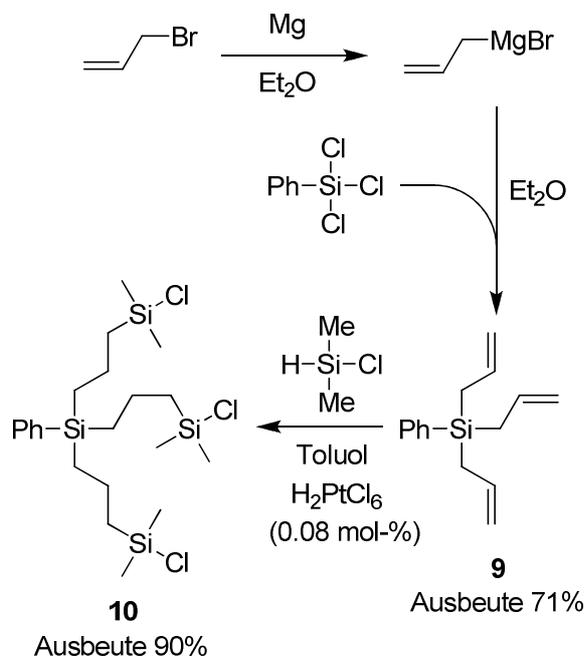
Tabelle 2.1: Ausbeutensteigerung durch Acetylierung der Hydroxylgruppe

Rest A'	Verbindung	Ausbeute für -OH / %	Ausbeute für -OAc / %
	2	76	81
	E1	64	87
	E2	29	35

Einzig für die Verbindung **E1** ist dies von Vorteil, da hier die Zunahme der Ausbeute 23% beträgt, und außerdem die Knoevenagel-Kondensation in diesem Fall in Pyridin durchgeführt wird, so dass die Acetylierung einfach durch Zugabe der entsprechenden Menge an Essigsäureanhydrid eingeleitet werden kann. Allerdings bleibt noch offen, inwiefern die Deacetylierung die effektive Ausbeute verringert wird.

2.1.4 Synthese des dendritischen Silan-Grundgerüsts

Die Darstellung des dreiarmigen Chlorsilans **10** erfolgt über das Triallylsilan **9**, das wiederum aus Trichlorphenylsilan und drei Äquivalenten Allylbromid gebildet wird (siehe Schema 9).



Schema 9: Darstellung des dreiarmigen Grundgerüsts **10**

Die Verknüpfung der beiden Letztgenannten erfolgt mit Hilfe einer Grignard-Reaktion. Zu diesem Zweck wurde die Grignardverbindung entsprechend der gängigen Literatur^[55] in situ hergestellt und die eigentliche Grignard-Reaktion in ersten Versuchen nach der Vorschrift von *Cai* und Mitarbeitern durchgeführt.^[56] Da bei Anwendung dieser Synthesevorschrift, vermutlich durch die Verwendung von Schwefelsäure, überwiegend polymere Nebenprodukte und nahezu kein Produkt entstand, wurde die Darstellungsmethode von *Hiyama* und Mitarbeitern^[57] angewandt. Auf Grund dessen, das hier immer ein gelbes, nicht ganz sauberes Öl erhalten wurde, musste das Produkt zum Abschluss durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) gereinigt werden. Zwar wurde die von *Hiyama* und Mitarbeitern beschriebene Ausbeute von 91% nicht erreicht, jedoch konnte die Verbindung immerhin mit einer Ausbeute von 73% erhalten werden.

Abschließend wird das dreiarmige Chlorsilan **10** mittels einer Hydrosilylierung dargestellt. Die Alken-Hydrosilylierung folgt dabei dem von *Chalk* und *Harrod* angenommenen

Mechanismus^[58] bzw. dem modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus^[59] (siehe Abbildung 2.3):

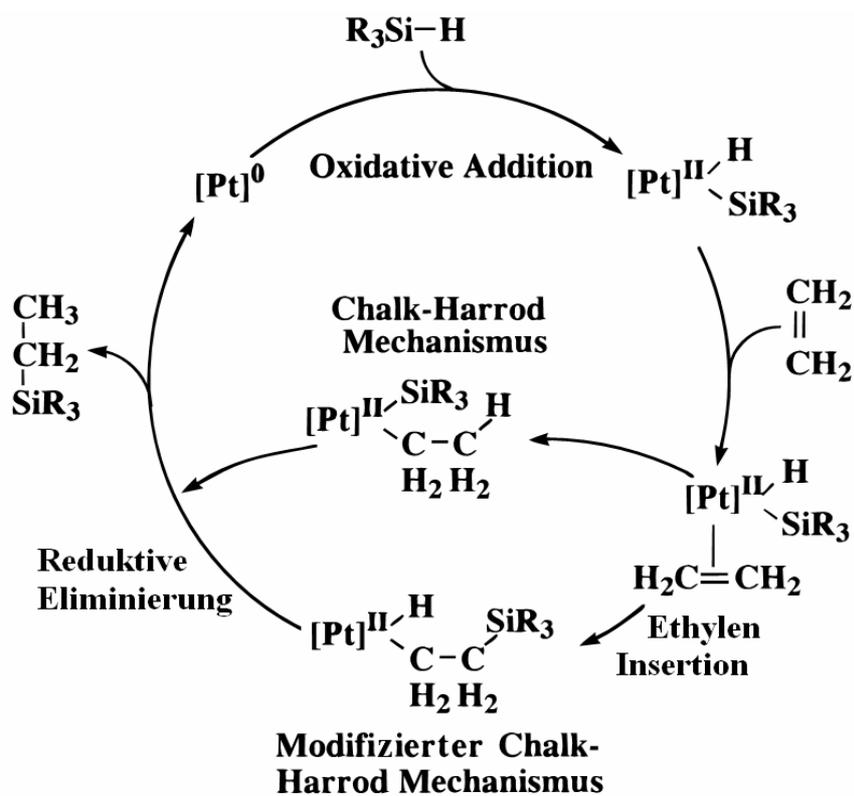
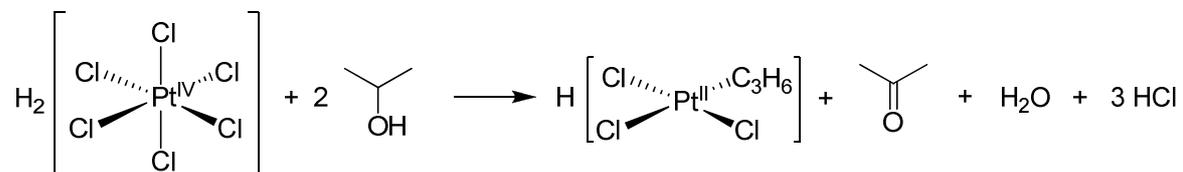


Abbildung 2.3: Metallkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus bzw. dem modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus

Der einzige Unterschied zwischen dem unmodifizierten und dem modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus ist der Schritt der 1,2-Insertion des Alkens. Dabei gehen *Chalk* und *Harrod* davon aus, dass die Insertion des *side-on* gebundenen Alkens in die Metall-Hydrid-Bindung (M-H) stattfindet, während in dem modifizierten Mechanismus die Insertion in die Metall-Silizium-Bindung (M-Si) erfolgt. Da aber die von *Sakaki* und Mitarbeitern^[59b] durchgeführten *ab initio*-Rechnungen deutlich größere Aktivierungsenergien für den modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus zeigten, wird angenommen, dass solche Alken-Hydrosilylierungen nach dem ursprünglichen Chalk-Harrod-Mechanismus, mit Insertion in die Metall-Hydrid-Bindung, verlaufen. Weitere Arbeiten bestätigen diesen Befund.^[58b,60]

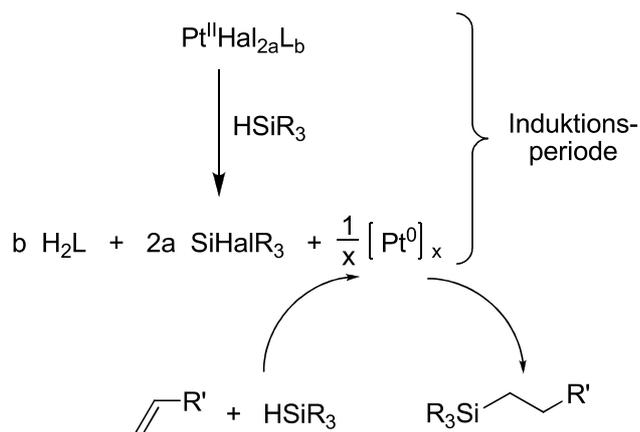
Für die praktische Durchführung wurde der Speiers Katalysator verwendet.^[61] Der Speiers Katalysator ist eine Lösung aus der Hexachloridoplatin(IV)-säure in 2-Propanol. Für die Synthese wurde nach der Vorschrift von *de Jesús* und Mitarbeitern^[62] in ähnlicher Weise vorgegangen. Schon Jahrzehnte zuvor wurde von *Benkeser* und *Kang*^[63] festgestellt, dass

sich in 2-Propanol der Komplex $\text{H}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3$ nach folgender Reaktion bildet (siehe Schema 10):



Schema 10: Bildung der aktiven Spezies des Speiers Katalysator nach *Benkeser* und *Kang*

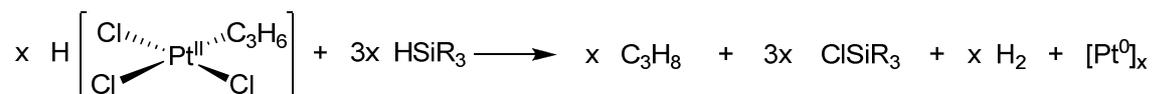
Doch die tatsächlich aktive Spezies des Speiers Katalysators war noch immer nicht genau bekannt. Einige Jahre später wurde von *Lewis* und *Lewis* erkannt,^[64] dass nicht der Platin(II)-Komplex die endgültige, reaktive Spezies ist, sondern kolloidales Platin $[\text{Pt}^0]_x$. Diese Spezies bildet sich erst unter Zugabe eines Silans HSiR_3 , wie in Schema 11 gezeigt:



Schema 11: Bildung von kolloidalem Platin $[\text{Pt}^0]_x$ ($a = 0, 1$; $b = 0$ bis 4 ($b \in \mathbb{N}$); Hal = Halogen bzw. Pseudohalogen; L = „reduzierbarer“ Olefinligand)

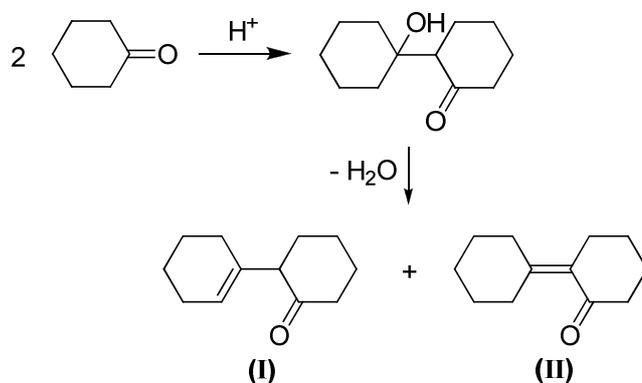
Dies bedeutete, dass es sich um einen heterogenen Katalysator handelt. Von *Lewis* und *Lewis* wurde diese Vermutung durch die Desaktivierung („Vergiftung“) des Katalysators mit Quecksilber untermauert, da bekannt war, dass Quecksilber nur heterogene Katalysatoren, aber nicht homogene Katalysatoren vergiftet.^[65] Infolgedessen wird vermutet, dass die Größe und die Morphologie der Kolloidteilchen die katalytische Aktivität beeinflussen. Im Falle des Speiers Katalysator würden wahrscheinlich drei Silane der Zusammensetzung HSiR_3 chloriert und das nach *Benkeser* und *Kang* entstandene

Propen zu Propan reduziert werden (siehe Schema 12).



Schema 12: Reaktion des Speiers Katalysator mit einem Silan zu kolloidalem Platin

Einzigster Nachteil an dieser Reaktion ist die Verwendung von 2-Propanol, denn das Produkt, das dreiarmige Chlorsilan, reagiert schnell mit Alkoholen zum entsprechenden Siloxan. Als Alternative zum Einsatz von 2-Propanol bietet sich zum Beispiel Cyclohexanon an.^[66] Zur Vorbereitung des Katalysators muss nur die Hexachloridoplatin(IV)-säure für mehrere Tage mit Cyclohexanon bei 50 °C gerührt werden. Wie im Schema 13 zu sehen ist, bildet sich dabei auf Grund der Keto-Enol-Tautomerie des Cyclohexanons zuerst 2-(1-Hydroxycyclohexanyl)cyclohexanon, so dass dann unter Kondensation die beiden Liganden **(I)** und **(II)** in Verhältnis von 9 zu 1 entstehen.



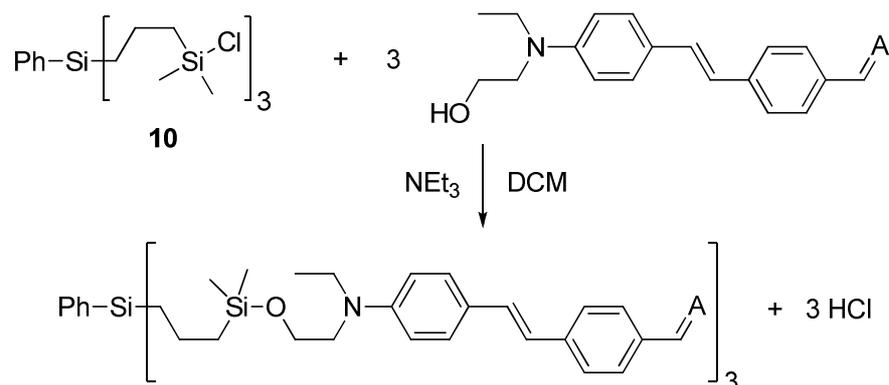
Schema 13: Umwandlung des Lösungsmittels (Cyclohexanon) in den Liganden **(I)** und **(II)**

Des Weiteren wird dabei ähnlich wie beim Speiers Katalysator auch das Platin-Atom in die Oxidationsstufe +II überführt. Erst bei der Zugabe eines Silans (HSiR_3) bildet sich auch hier kolloidales Platin $[\text{Pt}^0]_x$. In der Praxis bewehrte sich sowohl der Speiers als auch der Cyclohexanon Katalysator gut, wobei die Hydrosilylierung mit Cyclohexanon eine 4-fach geringere Katalysatorkonzentration benötigte, um in derselben Zeit wie der Speiers Katalysator eine vollständige Umsetzung zu erreichen (durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen). Die erhaltenen Ausbeuten beim Einsatz von Cyclohexanon waren nur geringfügig größer.

2.1.5 Synthese der dendritischen Trichromophore

Um die dendritischen Trichromophore darzustellen, wurde das dreiarmlige Chlorsilan **10** in Dichlormethan gelöst und eine ausreichende Menge an Triethylamin hinzugegeben. Die Base wurde zugegeben, um den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff als Hydrochlorid an das Amin zu binden und eine Zersetzung des Zielmoleküls zu vermeiden. Das verwendete dreiarmlige Chlorsilan **10** hat eine große Ähnlichkeit mit den in der Schutzgruppenchemie verwendeten Alkylchlorsilanen, die verwendet werden, um Alkohole (Hydroxylgruppen) in Form eines Silylethers zu schützen. Strukturell gesehen ähnelt das dreiarmlige Chlorsilan **10** am meisten dem Chlortrimethylsilan (TMSCl) und dem Chlortriethylsilan (TESCl). Beides sind gängige Reagenzien in der Schutzgruppenchemie^[67] und können, aufgrund ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit schon unter schwach sauren Bedingungen wieder von der zu schützenden Hydroxylgruppe entfernt werden.^[68]

Anschließend wird eine Dichlormethan-Lösung aus drei Äquivalenten des jeweiligen Chromophors mit 5% Überschuss zur Chlorsilan haltigen Lösung getropft. Damit soll sichergestellt werden, dass alle Arme in Form von Silylethern (-Si-O-D- π -A) substituiert werden (siehe Schema 14). Da die sterisch wenig gehinderten Chlorsilane noch empfindlicher auf Wasser als auf Alkohole reagieren muss unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet werden.

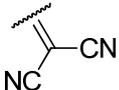
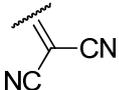
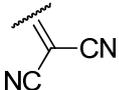


Schema 14: Reaktion des dreiarmligen Chlorsilans **10** mit den Hydroxylgruppen der NLO-Chromophore mit den Akzeptorgruppen A

Andernfalls käme es unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Bildung von Hydroxysilanen, die dann unter Kondensation zu Disiloxanen reagieren würden.^[69] Die

Reaktion zum Trichromophor geht sehr schnell von statten und läuft bei Raumtemperatur in weniger als einer Stunde vollständig ab. Um den Trichromophor zu reinigen und den überschüssigen Chromophor (Edukt) abzutrennen, wurde das erhaltene Rohprodukt mit Hilfe der Säulenchromatographie gereinigt. In Tabelle 2.2 sind die Parameter der jeweiligen Säulenchromatographie aufgeführt:

Tabelle 2.2: Säulenchromatographische Reinigung der drei Trichromophore **D1**, **D2** und **D3**

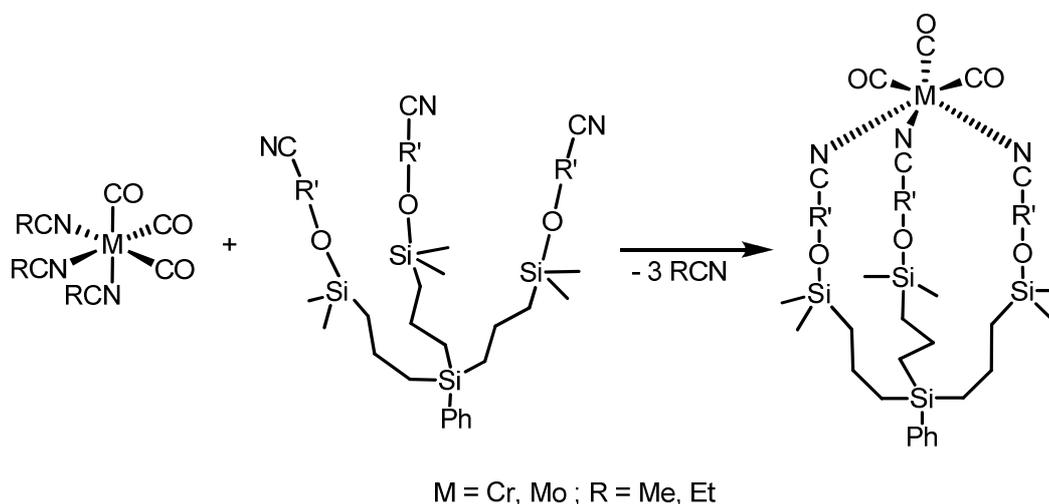
Akzeptorgruppe A	Verbindung	stationäre Phase	Eluent	Ausbeute / %
	D1	Alox (10% H ₂ O)	DCM/PE (4:1)	63
	D2	Alox (10% H ₂ O)	DCM/EE (9:1)	76
	D3	Kieselgel	EE	72

Es fällt auf, dass sich der zuerst synthetisierte Trichromophor **D3** mit Kieselgel als stationäre Phase reinigen lässt, während die anderen beiden Trichromophore **D1** und **D2** unter dem Einfluss von Kieselgel sich langsam zersetzen. Dies konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Zersetzung der dendritischen Trichromophore **D1** und **D2** ist wahrscheinlich auf das schwach saure Milieu des Kieselgels zurück zu führen, das bereits ausreicht, um den gebildeten Silylether wieder zu spalten.

2.2 Versuche zur Synthese von beidseitig-fixierten Trichromophoren

2.2.1 Verkappung über Carbonyl-Komplexe

Die ersten Versuche zur beidseitigen Fixierung wurden über eine Verkappung der dendritischen Trichromophoren mit Carbonylkomplexen, wie zum Beispiel Tris(acetonitril)tricarbonylchrom, durchgeführt. Dazu konnten nur die Trichromophore **D1** und **D2** verwendet werden, da nur diese beiden am Ende ihrer „Arme“ Nitrilgruppen tragen, die für die folgende Komplexbildung notwendig sind. Bei der Reaktion sollten die drei zuvor gebundenen Nitrile RCN, mit einem kurzen Alkylrest R, durch die drei „Arme“ des Trichromophors substituiert werden (siehe Schema 15).



Schema 15: Verkappung eines dendritischen Trichromophors mit terminalen Nitrilgruppen über einen Carbonylkomplex

Die schon lange bekannten Acetonitril-Komplexe $[M(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$)^[70] wurden unter geringer Modifikation des Verfahrens von *Behrens* und Mitarbeitern^[71] hergestellt, da einfaches Downscaling dieser Vorschrift nicht erfolgreich war. Infolgedessen wurde einzig die Einwaage bzw. Konzentration an dem Hexacarbonyl-Komplex $[M(\text{CO})_6]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) halbiert, damit es möglich war, auch in einem Maßstab von 1 bis 2 g den Ligandenaustausch vollständig durchzuführen. Die Propionitril-Komplexe $[M(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$) wurden nach den Verfahren von *Kubas* und *van der Sluis*^[72] synthetisiert. Da die verwendeten Carbonylkomplexe sehr luftempfindlich

sind und in Gegenwart von Sauerstoff zum entsprechenden Oxid reagieren, musste mit sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

Um die gewünschte Verkappung zu erreichen, wurde zu dem in Dichlormethan gelösten gelben Carbonylkomplex $[M(\text{RCN})_3(\text{CO})_3]$ bei Raumtemperatur der Trichromophor, der ebenfalls in Dichlormethan gelöst vorlag, hinzugegeben. Dabei wechselte die Farbe der Lösung schnell von Rot nach Violett. Im Falle einer höheren Konzentration (5 bis 14 mmol/L) vom Komplex und dem Trichromophor bildete sich auch ein schwarzer fester Rückstand. Dieser war in gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Im Infrarot-Spektrum des schwarzen Feststoffes zeigen sich im Falle der Reaktion mit dem Komplex Tricarbonyltris(propionitril)molybdän $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ (siehe Abbildung 2.4) hauptsächlich drei intensive, sich überlappende Banden mit absteigender Intensität bei 1942, 1913 und 1839 cm^{-1} , und unter Verwendung des Chrom-Derivats $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ die Banden 1947, 1918 und 1871 cm^{-1} . Zusätzlich ist auch bei 2072 cm^{-1} eine Bande zu sehen.

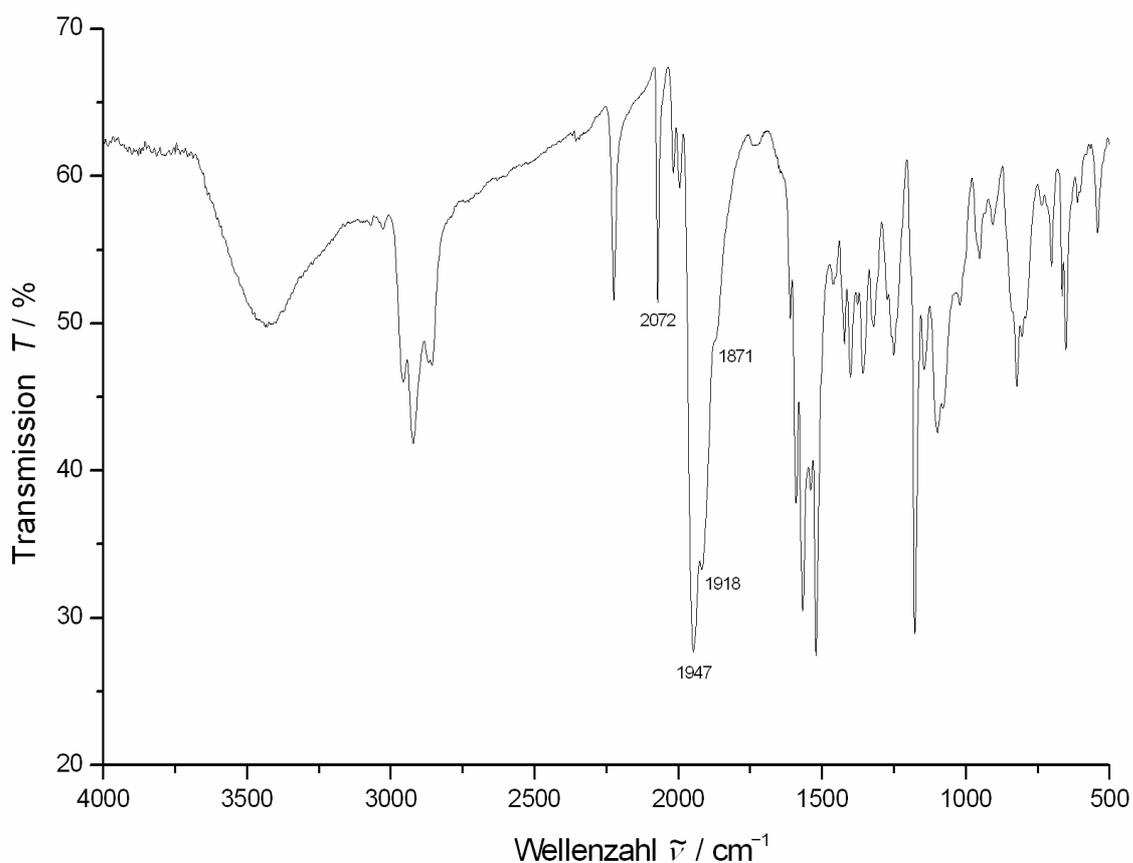


Abbildung 2.4: IR-Spektrum des unlöslichen Restes aus dem Versuch zur Verkappung mit $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und dem dendritischen Trichromophor **D2** (KBr-Pressling)

Die ursprünglichen Carbonylverbindungen $[M(CO)_3(EtCN)_3]$ haben auf Grund der C_{3v} -Symmetrie zwei charakteristische, IR-aktive Banden (Symmetriotyp: A_1 und E) bei 1919 und 1800 cm^{-1} in Propionitril ($M = Mo$) und bei 1914 und 1784 cm^{-1} in Nujol ($M = Cr$).^[65] Da keine deutlich erkennbare Bande bei 1800 bis 1784 cm^{-1} zu sehen ist, muss die eingesetzte Carbonylverbindung reagiert haben. Wenn die beiden Verbindungen so mit einander reagieren, wie es geplant war, müssten die beiden Carbonylbanden wahrscheinlich verschoben, aber in ähnlicher Form wieder zu sehen zu sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so müssen die Carbonylliganden in einer anderen Koordinationsgeometrie oder als Gemisch aus verschiedenen Koordinationen vorliegen. Wären alle drei Banden in ihrer Intensität gleich groß, könnten die Carbonylliganden eine meridionale Anordnung angenommen haben, ähnlich dem Tris(acrylnitril)tricarboxylmolybdän $[Mo(CH_2CHCN)_3(CO)_3]$,^[73] sodass in diesem Fall die Acrylnitrilliganden nicht über das Stickstoffatom gebunden sind, sondern als π -Komplex über die Doppelbindung.^[74] Eher wahrscheinlich ist allerdings wie in Abbildung 2.5 gezeigt die Komplexbildung mit einem Aromaten, wobei auch hier zwei bzw. drei Banden der Carbonylliganden in ähnlicher Intensität zu erwarten wären.^[75]

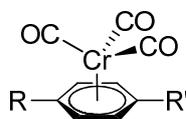


Abbildung 2.5: η^6 -komplexierter Aromat in einem Tricarboxylchrom(0)-Komplex

Da sich aber im dendritischen Trichromophor mit dem Phenylrest am Silankern und den beiden Benzolringe in den Monochromophoren, drei chemisch unterschiedliche Aromaten befinden, bildet sich vermutlich ein Gemisch aus verschiedenen Komplexen.

Des Weiteren ist die IR-Bande der Nitrilgruppen bei 2222 cm^{-1} besonders im Falle des Molybdänkomplexes deutlich in ihrer Intensität verringert, so dass angenommen werden kann, dass trotz der großen Affinität der Tricarboxyl-Komplexe zu η^6 -Bindungen mit Aromaten, auch eine Substitution des Propionitrils durch die Nitrilgruppen des dendritischen Chromophors stattgefunden hat. Auf Grund der Unlöslichkeit des schwarzen Rückstandes ist davon auszugehen, dass es sich dabei vermutlich um ein Polymer handelt (siehe Abbildung 2.6). Der Fingerprint-Bereich (500 bis 1600 cm^{-1}) hat sich im Vergleich zum Dendrimer kaum verändert. Das violette Filtrat wurde bei den ersten Versuchen bis zur Trockne eingengt. Dies erwies sich als ungünstig, da der schwarze Rückstand dann

kaum mehr löslich war und wahrscheinlich durch das Einengen und die damit verbundene Erhöhung der Konzentration eine nachträgliche Polymerisation begünstigt wurde.

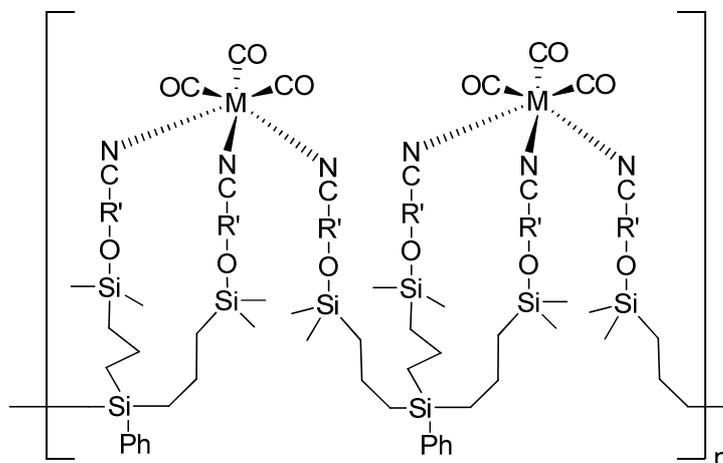


Abbildung 2.6: Eine mögliche Form eines polymeren Verkappungsproduktes

Des Weiteren war eine Veränderung in der Farbe der Lösung, von violett nach rot, zu erkennen, wenn diese für einige Tage unter Lichtausschluss und Inertgas gelagert wurde. An der Luft reagiert das Gemisch innerhalb weniger Tage zu einer hellgelben Lösung. Durch Eingießen von *n*-Hexan (v/v = 4:10) zu dem Filtrat wurde ein schwarzes Pulver erhalten. Dieses Pulver lies sich auch wieder vollständig lösen, allerdings war diese Lösung dann nicht mehr violett gefärbt, sondern rot. Das Infrarot-Spektrum (siehe Abbildung 2.7) des schwarzen Niederschlages weist noch mehr IR-Banden im Carbonylbereich (1800 bis 2100 cm^{-1}) auf. Diese sind bei 2073, 2019, 1944, 1913, 1854 und 1827 cm^{-1} zu finden. Auch das Intensitätenverhältnis hat sich insofern verändert, dass die Intensitäten der Banden bei 1944 cm^{-1} und 1854 cm^{-1} nahezu gleich groß sind, während die Bande bei 1913 cm^{-1} die intensivste im Carbonylbereich ist. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt leicht verbreiterte Signale, die aber kein Kopplungsmuster mehr aufweisen. Dies könnte durch eine fortschreitende Bildung von Oligomeren bzw. Polymeren erklärt werden, da diese durch ihre Unlöslichkeit Inhomogenität in die Probenlösung bringen. Ebenfalls fällt auf, dass kein Signal eine deutlich erkennbare Verschiebung erfährt, was darauf hin deutet, dass keine Koordination des Tricarbonylchrom bzw. Tricarbonylmolybdän-Fragmentes mit einem der drei unterschiedlichen Benzolringe im Molekül stattfindet. Ob auch eine Koordination an eine Doppelbindung vorliegt, kann auf Grund der ungünstigen Signalüberlappung nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch eher unwahrscheinlich.

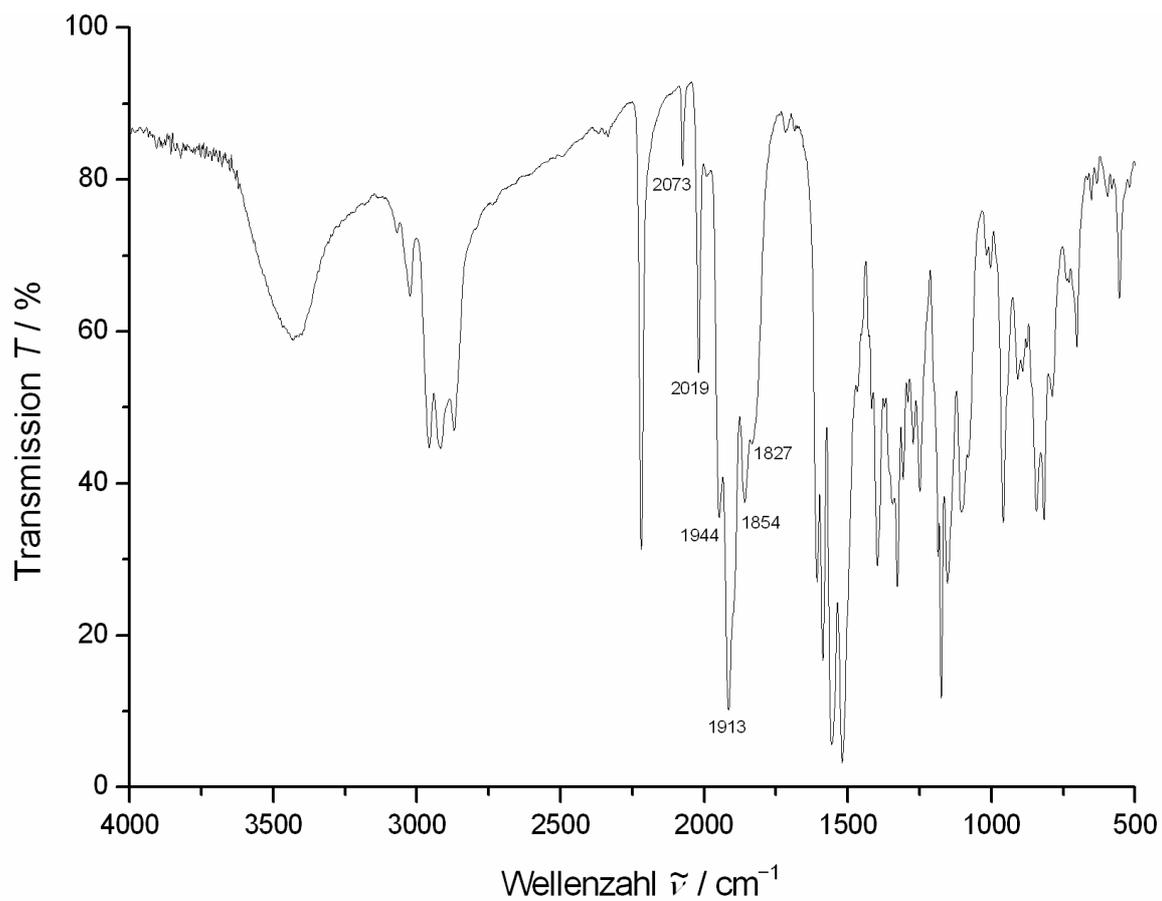
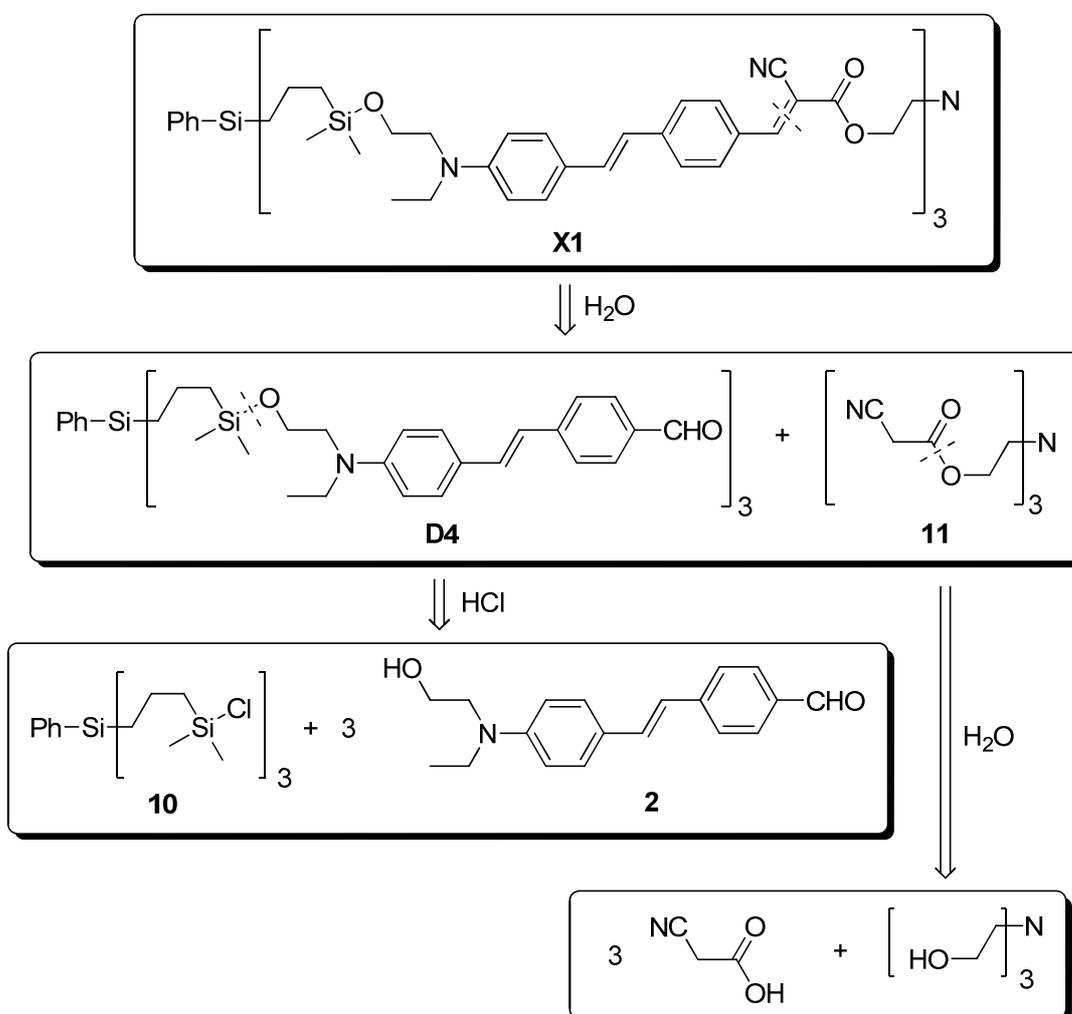


Abbildung 2.7: IR-Spektrum des löslichen Restes aus dem Versuch zur Verkappung mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und dem dendritischen Trichromophor **D2** (KBr-Pressling)

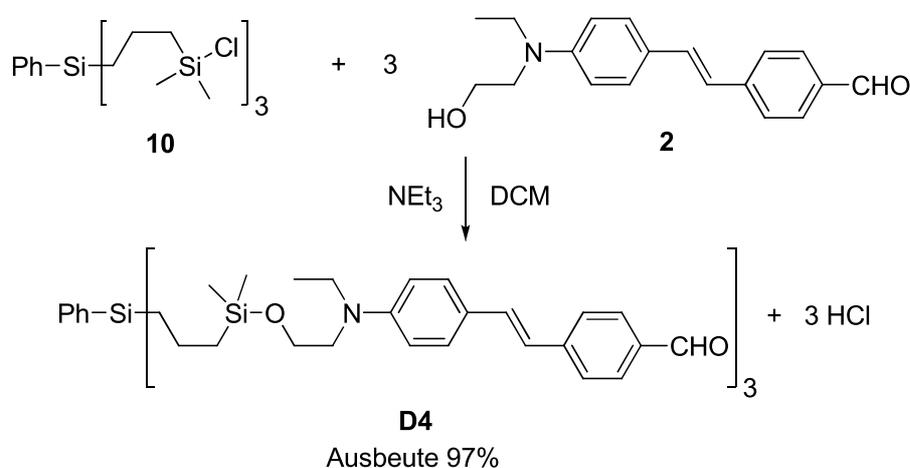
2.2.2 Verkappung mit Hilfe des Triakzeptors **11**

Eine weitere Möglichkeit zur Verkappung ist es, die Knoevenagel-Kondensation als letzten Schritt durchzuführen. Diese Variante zur Synthese von parallel angeordneten Trichromophoren wurde von *Dalton* und Mitarbeitern^[76] kürzlich beschrieben und ist damit auch die erste, und bis jetzt einzige Synthesevorschrift für beidseitig fixierte parallele Dreifach-Chromophor-Systeme. Dabei wird der Akzeptor, Ethylcyanacetat, zuvor an ein dreiarmiges Amin, Tris(2-aminoethyl)amin, gebunden, das dann die „Kappe“ ergibt. Die Basis bildet das Trialdehyd **D4**, deren einzelne Aldehyd-Äste ebenfalls über ein dreiarmiges Amin **11** verestert sind (siehe Schema 16).



Schema 16: Retrosynthese für einen beidseitig fixierten Trichromophor ausgehend von der Bildung eines Triakzeptors **11**

Abschließend wird die Knoevenagel-Kondensation unter großer Verdünnung durchgeführt. Daher wurde versucht, entsprechend dieser Vorschrift unter Verwendung des Silangrundgerüsts einen beidseitig fixierten Trichromophor **X1** darzustellen. Dafür musste der Trialdehyd **D4** und das den dreiarmligen Akzeptor tragende Amin **11** synthetisiert werden. Der Trialdehyd **D4** wurde ähnlich wie die dendritischen Trichromophore, ausgehend vom Chlorsilan **10** und dem Aldehyd **2** unter Verwendung von Triethylamin als Chlorwasserstoff-Fänger, entsprechend dem Schema 17 dargestellt. Es wurde unter sehr guter Ausbeute (97%) das Produkt erhalten, dessen Konsistenz ähnlich der von Zuckerwatte ist, allerdings mit orangegelber Farbe.

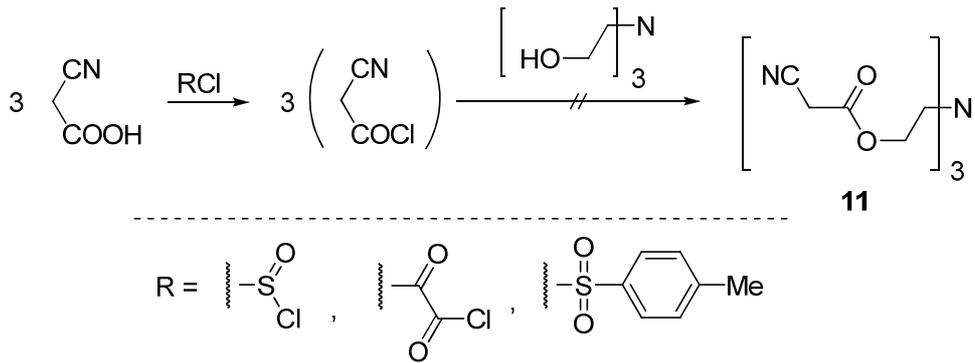


Schema 17: Reaktion des dreiarmligen Chlorsilans **10** mit dem Aldehyd **2** zum Trialdehyd **D4**

Erwähnenswert ist auch, dass die Verbindung **D4** im Gegensatz zu den anderen Trichromophoren bei längerem Kontakt mit Luft sich zersetzt. Dabei bildet der Trialdehyd eine in Dichlormethan unlösliche Schicht, die vermutlich auf die schon oben erwähnte Bildung von Disiloxanen zurückzuführen ist.

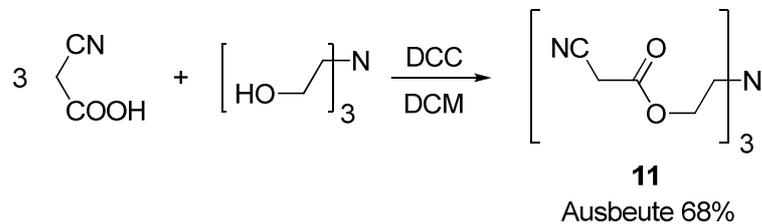
Wesentlich komplizierter war die Synthese des Triesters **11**. Denn die ersten Versuche, die Verbindung mit Hilfe anorganischer und organischer Säurechloride, wie Thionylchlorid, Oxalylchlorid und Tosylchlorid, ins Acylchlorid zu überführen, um so den Ester **11** zu bilden (siehe Schema 18), waren nicht erfolgreich.

Aber unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelang die Darstellung des Esters **11** in moderater Ausbeute (68%), der als viskoses, braunes Öl vorliegt (siehe Schema 19). Allerdings war es sehr schwierig den bei der Reaktion entstandenen *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff abzutrennen, da dieser sich zwar nur schlecht in allen gängigen Lösungsmitteln löst, aber dafür in jedem Lösungsmittel ein wenig.



Schema 18: Versuche zur Synthese des Esters **11** durch Aktivierung der Carbonsäure als Säurechlorid

Eine säulenchromatographische Reinigung war weder über Kieselgel noch über Aluminiumoxid möglich, da sich der Ester während der Säuberung zersetzte und so im Eluat kein Produkt mehr gefunden werden konnte. Einzig mehrfaches Filtrieren, Einengen des Filtrats und Wiederaufnehmen in Dichlormethan konnte das Harnstoff-Derivat zur Genüge entfernen.



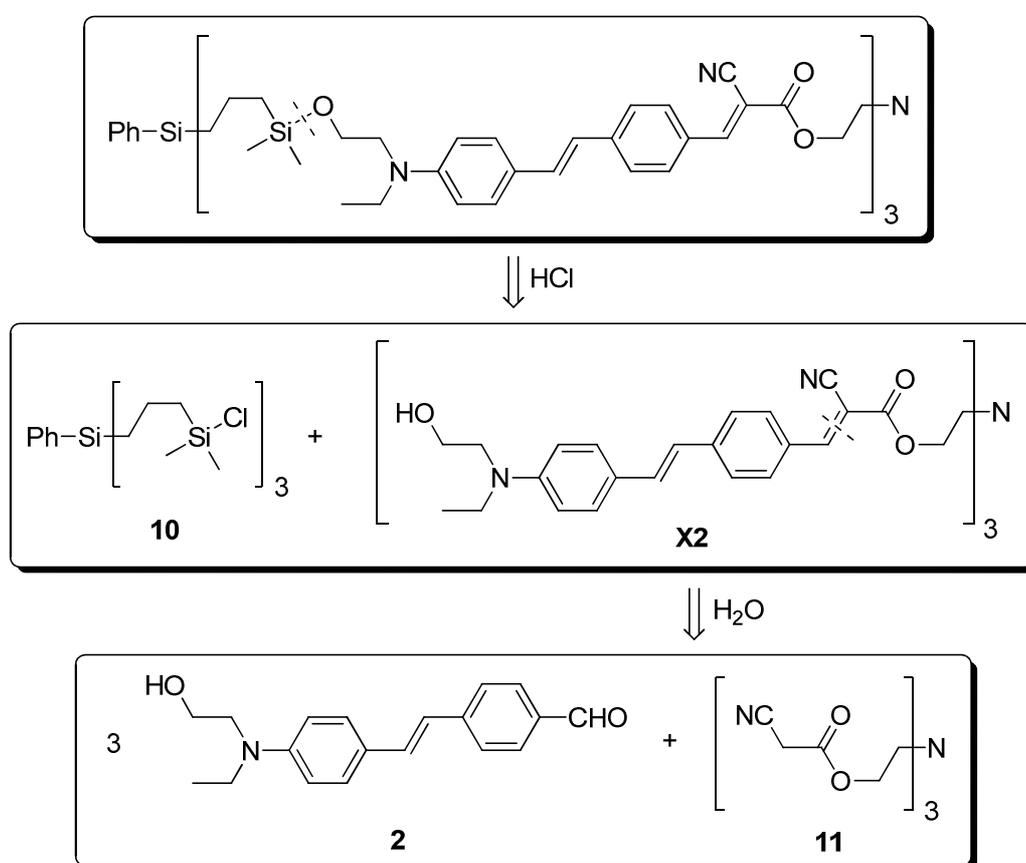
Schema 19: Darstellung des Triesters **11** mittels DCC

Die anschließend vorgesehene Knoevenagel-Kondensation zwischen den Trialdehyd **D4** und dem Triester **11** wurde, abgesehen von den Edukten, unter denselben Bedingungen, in THF bei 65 °C unter Verwendung von Piperidin als Katalysator, durchgeführt, wie von *Dalton* und Mitarbeitern beschrieben, allerdings war auch nach den acht Tagen Reaktionsdauer kein Niederschlag zu sehen. Es scheint nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine zweifache Verknüpfung stattgefunden zu haben. Das Signal des Protons an der Doppelbindung zur Nitrilgruppe ($-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-$) ist am Integralverhältnis von 2 zu 6 bezüglich der CH_2 -Signale des Chromophors und ein Aldehyd-Signal mit 1 zu 6 zu erkennen. Außerdem sind keine Signale von den Ethyleneinheiten des Trinitrils **11** mehr zu sehen, was auf eine Zersetzung der organischen Kappe hindeutet.

2.2.3 Verkappung mit Hilfe eines organischen Trichromophors X2

2.2.3.1 Versuche zur Synthese des Trichromophors X2 mittels einer Knoevenagel-Kondensation

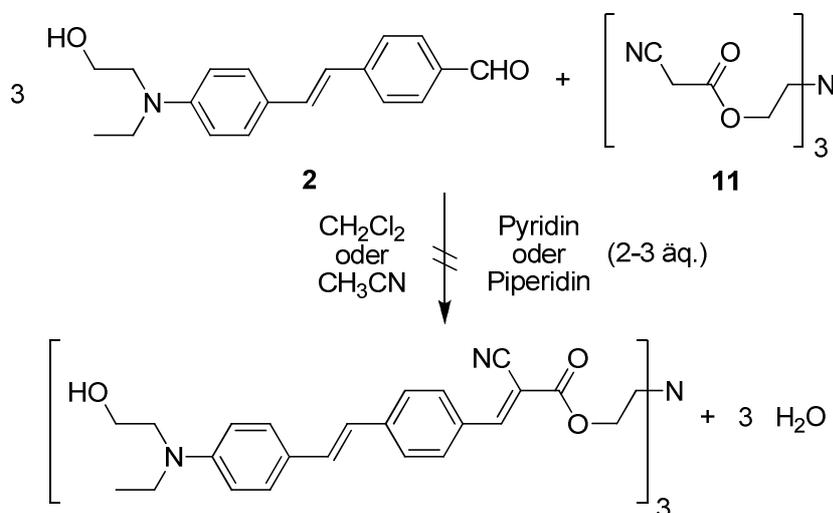
Eine weitere Möglichkeit zur Verkappung entsprechend dem Schema 20 geht vom Trinitril **11** und dem Aldehyd **2** aus, die dann zuerst über eine Knoevenagel-Kondensation verknüpft werden. Der dadurch gebildete Trichromophor **X2** wird dann durch das Chlorsilan **10** verkapt.



Schema 20: Retrosynthese zum beidseitig fixierten Trichromophor ausgehend von dem Trinitril **11**

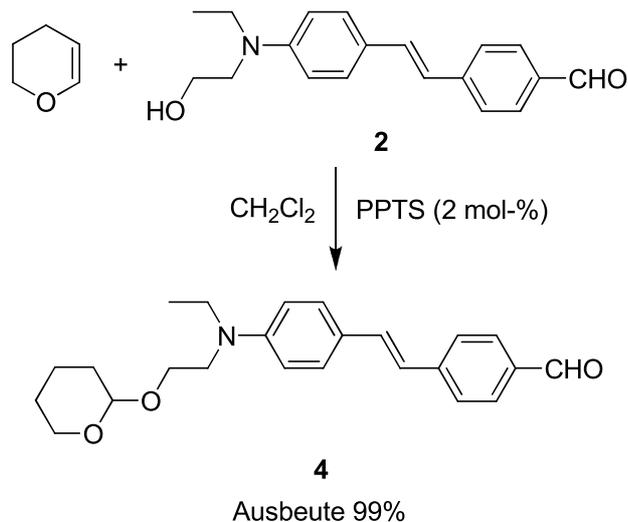
Um den Trichromophor **X2** aus dem Trinitril **11** und dem Aldehyd **2** zu synthetisieren wurden beide Substanzen in Dichlormethan bzw. Acetonitril gelöst und mit einer katalytischen Menge an Piperidin bzw. Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (siehe Schema 21). Es wurde unter allen Reaktionsbedingungen ein Gemisch vieler

Produkte erhalten, dies konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden.



Schema 21: Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd **2** und dem Trinitril **11**

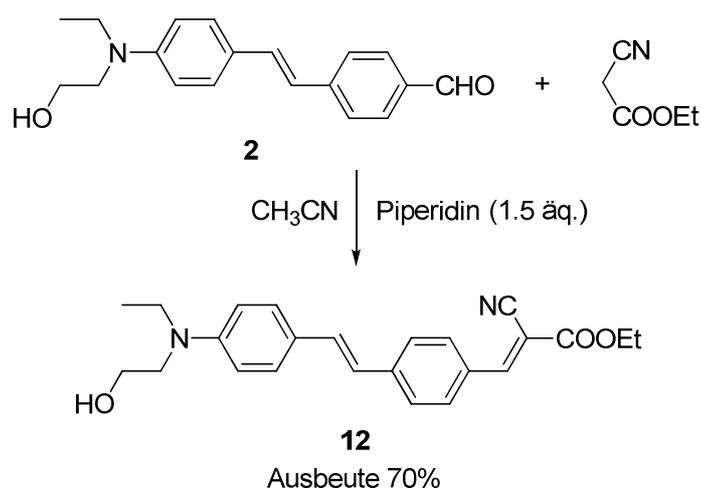
Die Identifizierung eines oder mehrerer Produkte gelang nicht, doch scheint es so, dass das Trinitril **11** im basischen Milieu nicht stabil ist, da die untersuchten Reaktionsprodukte im $^1\text{H-NMR}$ kein Aldehyd-Signal bei 9.9 ppm mehr zeigten und dafür ein Signal bei 7.8 ppm (Proton an der Doppelbindung zu den Nitrilgruppen). Ebenfalls stimmten die erwarteten 2×2 Protonen der Ethyleneinheiten an der Esterfunktion vom Trinitril **11** nicht mit ihren Integralen überein bzw. waren überhaupt nicht vorhanden. Weiterhin fiel auf, dass bei allen Variationen der Reaktionsbedingungen der Aldehyd **2** nie vollständig umgesetzt wurde, selbst wenn vom Trinitril **11** ein großer Überschuss (bis zu ca. 50%) verwendet wurde. Alle Versuche den Trichromophor **X2** auf direktem Wege zu synthetisieren gelangen weder bei Raumtemperatur noch unter Erwärmen bis zum Siedepunkt der Lösung. Interessanterweise findet in Piperidin als Lösungsmittel und Katalysator gar keine Reaktion statt. Um die Möglichkeiten zu Nebenreaktionen zu reduzieren, wurde die Hydroxylgruppe des Aldehyds **2** als Acetal mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP) geschützt (siehe Schema 22). Dabei wurde entsprechend der Literaturvorschrift^[77] verfahren, so dass nach 4 Tagen bei Raumtemperatur und anschließender säulenchromatischer Reinigung das Produkt in 79% Ausbeute erhalten werden konnte. Ebenfalls erfolgreich war die Einführung einer Schutzgruppe nach Kim und Mitarbeitern^[78], wobei die Umsetzung nach drei Tagen bei Raumtemperatur und einer 0.01 M Acetylchlorid-Lösung in Dichlormethan gelang.



Schema 22: Blockierung der Hydroxylgruppe mit 3,4-Dihydro-2H-pyran (DHP)

Der THP-geschützte Aldehyd **4** wurde unter denselben Bedingung wie zuvor der Aldehyd **2** mit dem Trinitril **11** in Acetonitril gelöst und unter Zugabe von Piperidin als Katalysator bei Raumtemperatur gerührt. Überraschenderweise war überhaupt keine Reaktion fest zustellen. Weder aus der Farbe der Lösung, die orangegelb blieb, noch aus der Dünnschichtchromatographie war irgendeine Reaktion ersichtlich. Auch ein Erwärmen der Lösung bis zum Rückfluss für mehrere Tage änderte nichts daran.

Zum Vergleich wurde der Aldehyd **2** mit Ethylcyanacetat umgesetzt (siehe Schema 23), da das Produkt **12** einer „einarmigen“ Version des Trinitrils **11** sehr ähnlich ist.

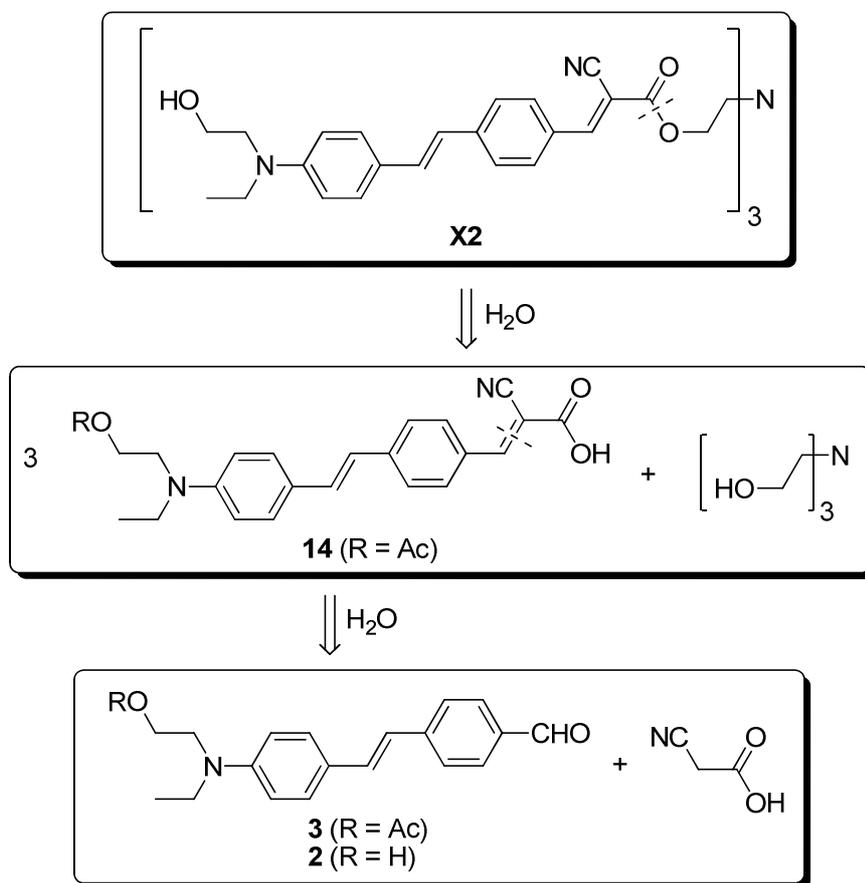


Schema 23: Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd **2** und Ethylcyanacetat zum Ethylester **12**

Innerhalb einer Stunde reagierte der Aldehyd **2** unter der katalytischen Wirkung des Piperidins in Acetonitril bei Raumtemperatur zum Kondensationsprodukt **12**. Nach der Reinigung des Reaktionsproduktes durch Ausfällen mit Wasser konnte der Ethylester **12** mit einer Ausbeute von 70% dargestellt werden.

2.2.3.2 Versuche zur Synthese des Trichromophors X2 mittels einer Veresterung

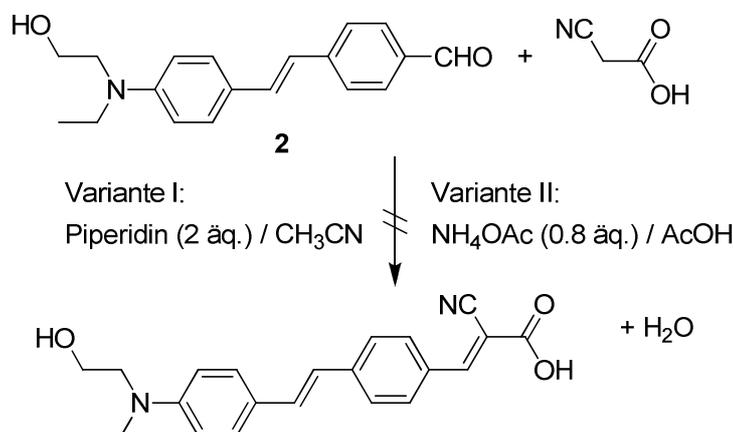
Eine weitere Idee zur Synthese von beidseitig fixierten Trichromophoren war es zuerst einen Chromophor darzustellen, der eine Carbonsäure am Akzeptorrest trägt, so dass dieser Chromophor dann mit dem Triethanolamin verestert werden könnte (siehe Schema 24).



Schema 24: Retrosynthese zum beidseitig fixierten Trichromophor **X2** ausgehend von der Knoevenagel-Reaktion mit Cyanessigsäure und dem Aldehyd **2** bzw. **3** zur Carbonsäure **14**

Abgeschlossen wird die Synthese durch die Reaktion des Chlorsilans **10** mit dem durch Veresterung zwischen der Carbonsäure **14** und Triethanolamin gewonnenen

Trichromophor. Zum Anfang des Synthesepfades musste zuerst der Chromophor **14** durch die Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd **2** bzw. **3** und der Cyanessigsäure dargestellt werden (siehe Schema 25). Dafür wurden beide Komponenten in Acetonitril gelöst und mit einer katalytischen Menge an Piperidin versetzt.

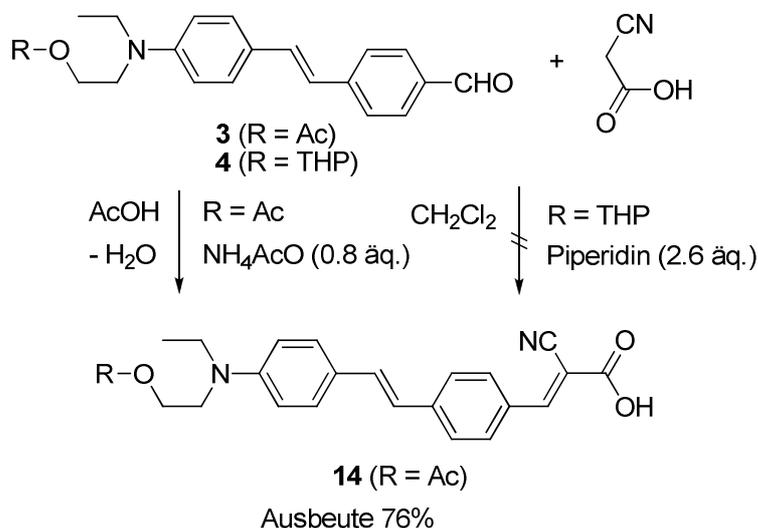


Schema 25: Reaktion mit Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Aldehyd **2** und der Cyanessigsäure

Allerdings war keine Reaktion zwischen den beiden Edukten zu erkennen. Da möglicherweise im alkalischen Milieu die Cyanessigsäure deprotoniert wird, ist die Verbindung dann nicht mehr CH-acid genug um die Knoevenagel-Reaktion eingehen zu können. Daher wurde versucht, die Reaktion im Sauren verlaufen zulassen durch die Verwendung von Ammoniumacetat als Katalysator in Eisessig gelöst. Hierbei war eine schnelle Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Die Dünnschichtchromatographie zeigte einen in Ethylacetat auf Kieselgel nicht laufenden Spot, das auf ein oder mehrere sehr polare Substanzen hindeutete. Erst durch die Verwendung eines Dichlormethan/Methanol-Gemisches (v/v = 4:1) mit 0.5 vol-% Essigsäure als Eluent auf Kieselgel gelang es mindestens 4 verschiedene Spots sichtbar zu machen, und mittels Säulenchromatographie voneinander zu trennen. Einer dieser Spots konnte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie als das acetylierte Derivat der Carbonsäure **14** identifiziert werden. Der etwas polarere Haupt-Spot zeigt im ¹H-NMR-Spektrum sehr breite Signale, das bedeuten könnte, dass sich Oligomere gebildet haben.

Ein Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum der gezielt dargestellten, acetylierten Carbonsäure **14** zeigt aber keine signifikante Verschiebung der Signale. Nur das Signal des Doppelbindungsprotons in der Nähe der Nitrilgruppen erscheint minimal verschoben mit

0.04 ppm. Gegen die Bildung von Oligomeren spricht das Signal bei 2.09 ppm, das vermutlich von einer acetylierten Hydroxylgruppe ($\text{CH}_3\text{-CO-O-}$) herrührt. Dieses Signal weist eine ähnliche Intensität auf, wie das Signal der CH_3 -Gruppe von der Ethylgruppe. Durch die Verwendung von Säulenchromatographie und Umkristallisation gelang die Reinigung der zähen, schwarzen Masse zu einem roten Pulver, das als die Verbindung **14** charakterisiert werden konnte. Da es nicht gelang ein ungeschütztes Derivat der Carbonsäure **14** auf diese Weise zu synthetisieren, wurde der Aldehyd **2** zuerst an der Hydroxylgruppe geschützt und dann mit Cyanessigsäure umgesetzt. Als stabile Schutzgruppe im sauren Milieu wurde ein Acetylrest ($\text{R} = \text{Ac}$) und im basischen Milieu der Tetrahydropyranrest ($\text{R} = \text{THP}$) ausgewählt (siehe Schema 26).



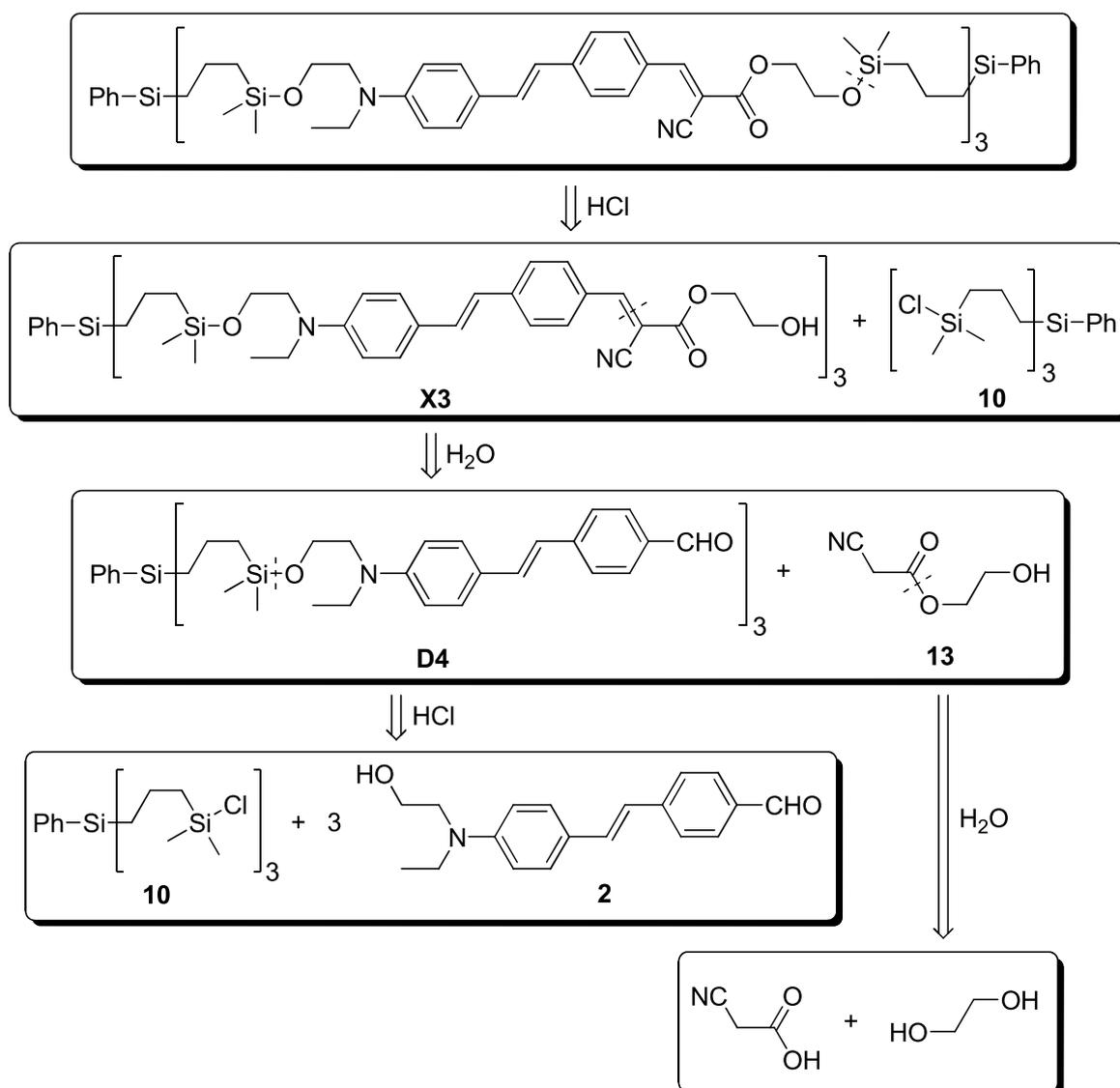
Schema 26: Knoevenagel-Kondensation eines hydroxylgeschützten Aldehyds **3** bzw. **4** mit Cyanessigsäure

Während die Knoevenagel-Kondensation im Sauren mit dem acetylierten Derivat **3** vollständigen Umsatz der Edukte zeigte und das Produkt mit guten Ausbeuten erhalten werden konnte, war bei der Reaktion im basischen Milieu mit dem THP-geschützten Aldehyd **4** nahezu keine Produktbildung zu erkennen, trotz stundenlangem Erwärmen unter Rückfluss.

Der zweite Schritt des Synthesepplans war die Veresterung von drei Äquivalenten der geschützten Carbonsäure **14** mit einem Äquivalent des Triethanolamins (siehe Schema 27). Es wurde versucht, den veresterten Trichromophor mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) mit 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Katalysator darzustellen. Diese

2.2.4 Versuche zur Verkappung mit zwei dreiarmligen Silaneinheiten

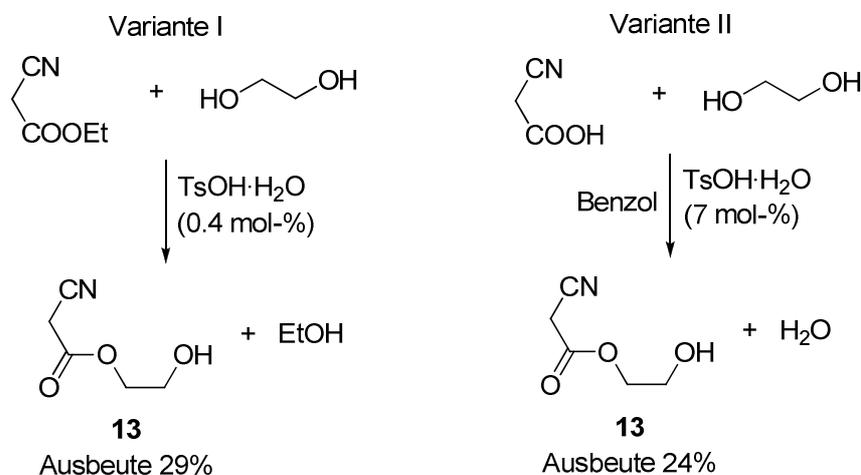
Eine weitere mögliche Synthese für beidseitig fixierte Trichromophore beginnt mit der Silylether-Bildung aus dem Aldehyd **2** und dem Chlorsilan **10** unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (siehe Schema 28).



Schema 28: Retrosynthese zur beidseitigen Verkappung mit zwei dreiarmligen Silaneinheiten

Der Trialdehyd **D4** wurde, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, entsprechend den dendritischen Trichromophoren dargestellt und konnte mit sehr guten Ausbeuten von 97% erhalten werden. Die andere Komponente, der Ester **13**, wurde ausgehend von dem Cyanessigsäureethylester (siehe Schema 29) nach der Literaturvorschrift^[80] synthetisiert

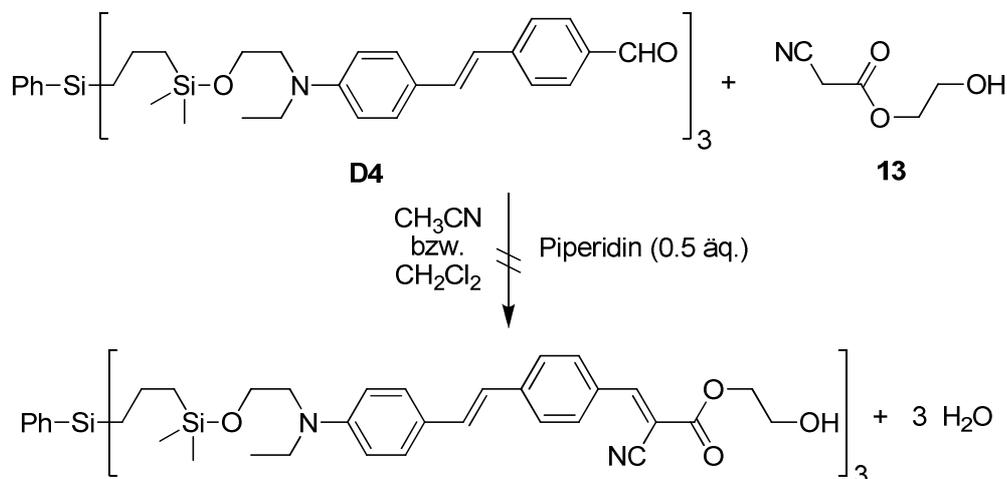
(Variante I). Zusätzlich wurde auch eine andere Vorschrift^[81] ausprobiert, in der Cyanessigsäure als Edukt eingesetzt wird (Variante II).



Schema 29: Zwei Varianten zur Darstellung von 2-Hydroxyethyl-2-cyanoacetat (**13**)

Allerdings wurde das Lösungsmittel Benzol, aufgrund der krebserzeugenden Wirkung, durch Toluol ersetzt. Die erhaltene Ausbeute war bei beiden Reaktionen, mit 29% für die Variante I und 24% für die Variante II, ungefähr gleich.

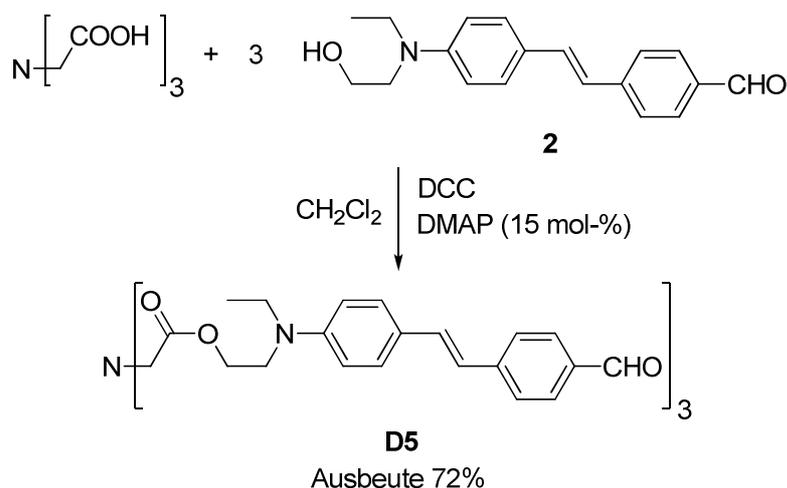
Der zweite Schritt des Synthesepfades sieht die Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Trialdehyd **D4** und dem modifizierten Akzeptorrest **13** vor. Dafür werden beide Substanzen in einem wasserfreiem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan (v/v = 5:1) gelöst und mit wenigen Tropfen an Piperidin versetzt (siehe Schema 30).



Schema 30: Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Trialdehyd **D4** und dem Cyanester **13**

Innerhalb einer Stunde ist der Trialdehyd **D4** vollständig verbraucht und die Lösung hat sich von orangegelb nach dunkelrot verfärbt. Da sich das vermutete Produkt mit Dichlormethan oder Ethylacetat als Eluent auf Kieselgel bzw. Aluminiumoxid nicht eluieren ließ, wurde dem Eluenten eine geringe Menge an Methanol (1% bis 10%) hinzugegeben, um die stark adsorbierende Substanz trotzdem vom Säulenmaterial zu eluieren. Dies hatte zwar den gewünschten Erfolg, jedoch zersetzte sich unter dem Einfluss des Methanols während der Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Dichlormethan/Methanol v/v = 39:1) das Produkt, so dass zum größten Teil der nicht silylierte Chromophor erhalten wurde. Das gewünschte Produkt, der Trichromophor **X3**, konnte in keiner Fraktion nachgewiesen werden.

Um das Problem der Hydrolyseempfindlichkeit des Silylethers, und damit die Reinigungsprobleme, zu umgehen, wurde statt des Chlorsilans **10** die Nitrilotriessigsäure eingesetzt. Diese wurde schon in der oben genannten Vorschrift von *Dalton* und Mitarbeitern^[76] verwendet, um drei Äquivalente eines Hydroxylgruppen tragenden Aldehyds mit dieser Tricarbonsäure mittels DCC/DMAP zu verestern. Da der bei *Dalton* eingesetzte Aldehyd sehr ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten Aldehyd **2** ist, war zu vermuten, dass die Reaktion auch mit dem Aldehyd **2** erfolgreich verlaufen würde. Und tatsächlich konnte unter den gleichen Bedingungen der Trialdehyd **D5** synthetisiert werden (siehe Schema 31).

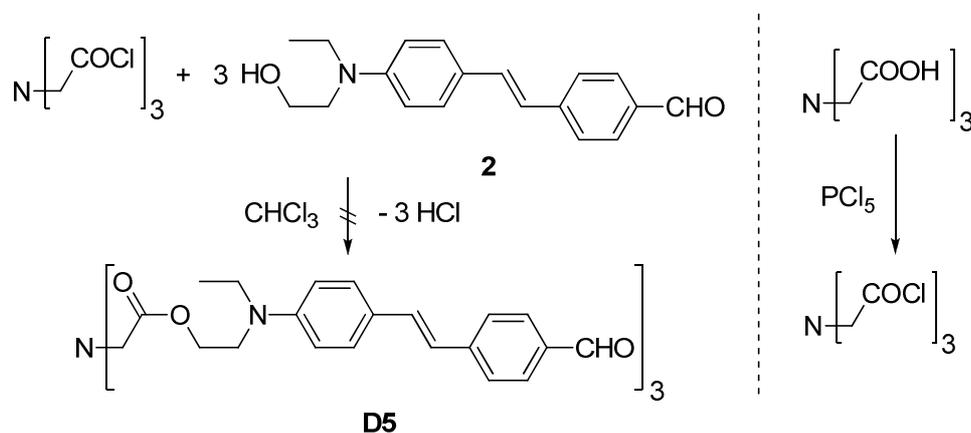


Schema 31: Veresterung des Aldehyds **2** mit Nitrilotriessigsäure mittels DCC/DMAP

Unvorteilhaft an der Verwendung von DCC ist jedoch, dass sich der bei der Reaktion zwangsläufig entstehende Dicyclohexylharnstoff (DCH), wie schon weiter oben erwähnt,

nur sehr schlecht vom Produkt abtrennen lässt. Nur durch aufwendige bzw. wiederholte Säulenchromatographie und/oder durch eine mehrfache Reinigungsreihenfolge von Einengen, Aufnehmen in Chloroform und Filtration konnte das Harnstoffderivat DCH zur Genüge entfernt werden. Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass sich das Imid DCC komplett zum Harnstoffderivat umsetzt, da sonst dieses Reagenz die Reinigung des Produktes enorm erschwert. Dies sollte durch das Waschen der organischen Lösung mit Wasser unterbunden werden.

Um die aufwendige Veresterung mit DCC/DMAP zu umgehen, wurde entsprechend der Literaturvorschrift^[82] versucht, mit Phosphorpentachlorid die Nitrilotriessigsäure ins Säurechlorid zu überführen, um auf diesem Weg die Veresterung ohne störendes DCC durchzuführen (siehe Schema 32).

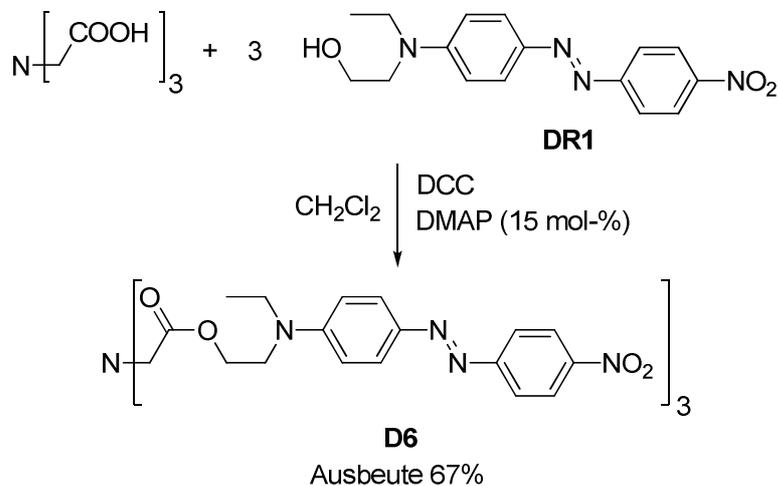


Schema 32: Veresterung des Aldehyds **2** mit Nitrilotriessigsäure mittels Phosphorpentachlorid

Dazu wurde Phosphorpentachlorid und Nitrilotriessigsäure in Chloroform gelöst und 8 bis 15 h bei 60 °C gerührt, bis die Färbung der Lösung dunkelgelb war. Anschließend wurde bei RT der Aldehyd **2** hinzugegeben und für 15 h gerührt. Leider wurde dabei der Aldehyd **2** vollständig zerstört, sodass nur ein schwarzer klumpiger Rückstand übrig blieb, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war.

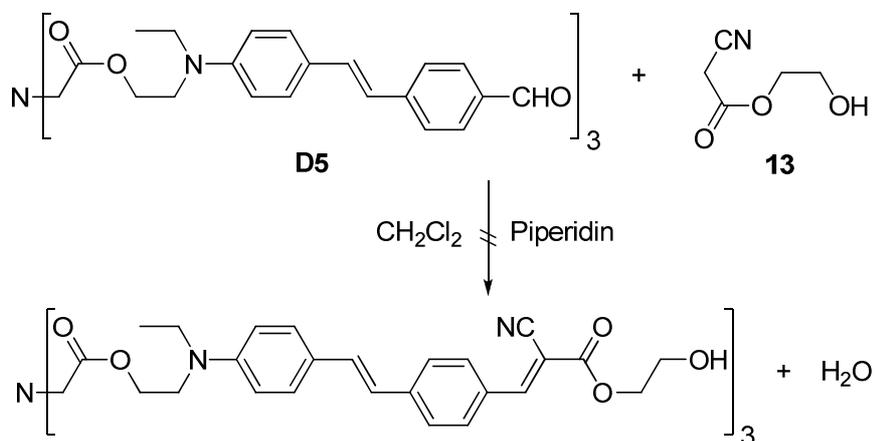
Zuvor wurde versucht als Vergleich Dispersionsrot 1 (DR1) in derselben Weise umzusetzen. Dabei konnte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ein unpolares Produkt detektiert werden. Allerdings zeigte das ¹H-NMR-Spektrum nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol v/v = 99:1), dass sich das DR1 bei der Reaktion zum Teil in eine andere Substanz umgewandelt und keine Veresterung statt gefunden hatte. Gelingen konnte aber eine Veresterung von

Dispersionsrot 1 mit der Nitrilotriessigsäure mittels DCC/DMAP, sodass der Trichromophor **D6** mit einer Ausbeute von 67% erhalten werden konnte (siehe Schema 33).



Schema 33: Veresterung von Dispersionsrot 1 (DR1) mit Nitrilotriessigsäure mittels DCC/DMAP

Der nächste Schritt in dem modifizierten Syntheseplan war die Knoevenagel-Kondensation mit dem Akzeptormolekül **13** (siehe Schema 34).



Schema 34: Knoevenagel-Kondensation zwischen dem Trialdehyd **D5** und dem modifiziertem Akzeptorrest **13**

Bei der Reaktion bildete sich sehr schnell eine dunkelrote Lösung. Aus der Dünnschichtchromatographie konnte zum Einen der vollständige Umsatz des Trialdehyds **D5** erkannt werden. Zum Anderen zeigten sich mehrere (mindestens drei) rote Produkte,

wobei der intensivste Spot sich gar nicht mit Ethylacetat auf Kieselgel eluieren ließ. Weder die Variation der stationären Phase (Aluminiumoxid), noch des Eluenten konnte dieses Produkt wieder eluieren. Selbst bei Methanolanteilen von 10% und größer im Eluat war keine Veränderung zu sehen, obwohl ein so großer Methanolanteil die Säule nahezu komplett deaktivieren sollte, da keine Adsorption von anderen Substanzen mehr stattfinden kann. Auch eine Umkristallisation war nicht möglich, da sich das Produktgemisch selbst in der Siedehitze kaum löste. Einzig in siedendem Dimethylsulfoxid (DMSO) war das Gemisch löslich, auch nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur blieb die gesamte Substanz gelöst.

Allerdings war nach dieser harschen Behandlung nicht zu erwarten, dass das Produkt noch unverändert in DMSO gelöst vorliegt. Dieser Verdacht wurde nach Durchführung einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat = 9:1 bzw. Aluminiumoxid [10% H₂O], Dichlormethan/ Dimethylsulfoxid = 99:1) bestätigt, da nur Produkte erhalten werden konnten, deren ¹H-NMR-Spektren keine Identifizierung zuließen.

3 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden für die dendritischen Trichromophore besprochen und mit den Daten der dazugehörigen Einzel-Chromophoren verglichen. Zu den verwendeten Messmethoden zählt die UV/VIS-Spektroskopie, die HRS-Messung und die EOA-Messung. Zur Bestimmung des nichtlinearen Koeffizienten d_{33} , auch SHG-Koeffizient genannt, der dendritischen Trichromophore in gepolten *Wirt/Gast*-Polymer-Systemen wurde die Maker-Fringe-Technik^[83] angewandt. Des Weiteren werden die Ergebnisse der HRS-Messungen einiger Substanzen präsentiert, die im Rahmen nationaler bzw. internationaler Kooperationen für andere Arbeitsgruppen gemessen wurden.

3.1 UV/VIS-Spektroskopie

Wie schon im Kapitel 1.1.5 erwähnt ist es möglich, aus den Daten der Absorptionsspektroskopie im Bereich vom ultravioletten (UV) bis zum sichtbaren (VIS) Licht (190 bis 800 nm) erste Abschätzungen zum nichtlinear optischen Verhalten einer Substanz zu erhalten. So kann aus dem UV/VIS-Spektrum die Energiedifferenz ΔE und das Übergangsdipolmoment μ_{ag} eines Chromophors im verwendeten Lösungsmittel direkt berechnet werden, wobei die Änderung des Dipolmomentes $\Delta\mu$ aus der Solvatochromie nur vermutet werden kann. Hat ein Molekül im Grund- und angeregtem Zustand zwei voneinander unterschiedliche Dipolmomente μ_g und μ_a , so werden die Energieniveaus der beiden Zustände g und a durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst (siehe Abbildung 3.1).^[84] Dabei wird das Energieniveau des polarerer Zustand durch ein polares Medium stärker als der unpolare Zustand herabgesenkt. Ist der Grundzustand polarer als der angeregte Zustand (siehe Abbildung 3.1, links), so kommt es in einem polaren Medium zur einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max} zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung), da der Zustand g energetisch stärker erniedrigt wird, als der Zustand a und damit die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Niveaus steigt. Dieser Effekt wird als negative Solvatochromie bezeichnet. Im umgekehrten Fall (siehe Abbildung 3.1, rechts) ist der angeregte Zustand polarer, so dass

es wegen der Energieabsenkung des angeregten Zustandes zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung) kommt.

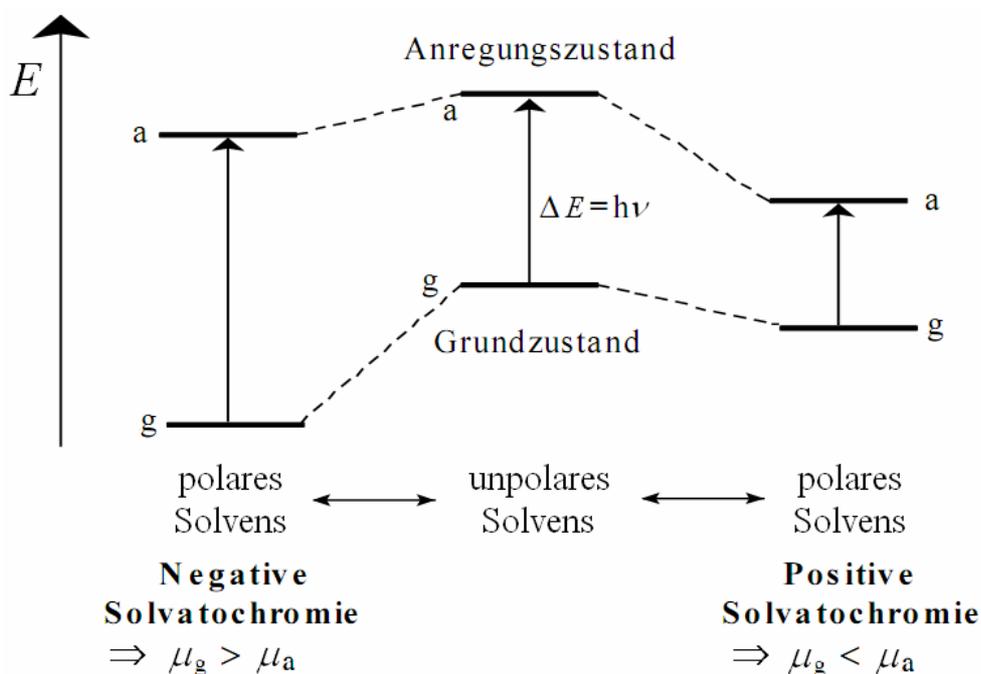


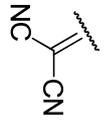
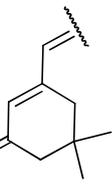
Abbildung 3.1: Positive und negative Solvatochromie

Die dendritischen Trichromophore zeigen auf den ersten Blick kaum eine Veränderung im UV/VIS-Spektrum im Vergleich zu den Einzel-Chromophoren (siehe Tabelle 3.2). Es ist eine geringe bathochrome Verschiebung der Banden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittel zu sehen. Auffallend sind die Abweichungen der Absorptionsmaxima zwischen dem Einzel-Chromophor und den entsprechenden Dendrimer in Dichlormethan (siehe Tabelle 3.1). Möglicherweise ist diese Beobachtung auf eine elektronische Interaktion zwischen den drei Ästen vermittelt durch ein oder mehrere Dichlormethanmoleküle zurück zu führen.

Tabelle 3.1: Verschiebung der Absorptionsmaxima zwischen dem Einzel-Chromophor und dem entsprechenden Dendrimer in Dichlormethan

	D1-E1	D2-E2	D3-E3
$\Delta\lambda / \text{nm}$	+8	+9	+5
$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	-324	-371	-187

Tabelle 3.2: Wellenlängen λ_{\max} und molare Extinktionskoeffizienten ϵ der drei Einzelchromophore **E1**, **E2**, **E3** und der drei dendritischen Trichromophore **D1**, **D2**, **D3** in verschiedenen Lösungsmitteln

Akzeptorrest A	Bez.	λ_{\max} / nm ($\epsilon / 10^3 \times \text{Lmol}^{-2} \text{cm}^{-1}$)				
		MCH ^[a]	Dioxan ^[a]	CHCl ₃ ^[b]	CH ₂ Cl ₂	DMSO
	E1	473 (-)	481 (35)	496 (34)	493 (39)	-
	D1	474 (-)	479 (93)	498 (92)	501 (101)	-
	E2	478 (42)	488 (44)	495 (34)	488 (-)	508 (-)
	D2	482 (-)	486 (130)	498 (121)	497 (-)	505 (-)
	E3	491 (-)	507 (26)	-	514 (28)	551 (-)
	D3	494 (-)	508 (87)	-	519 (85)	-

^[a] Die UV/VIS-Spektren in Methylcyclohexan (MCH) und 1,4-Dioxan (Dioxan) wurden an der Technischen Universität in Kaiserslautern gemessen;

^[b] Die UV/VIS-Spektren in Chloroform wurden an der Katholischen Universität in Leuven (Belgien) gemessen.

Die aus der Solvatochromie resultierende Veränderung in der Energiedifferenz ΔE bzw. der Wellenlänge λ_{\max} kann in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels miteinander verglichen werden, um so etwas über die beiden Zustände g und a aussagen zu können. Aus den UV/VIS-Daten ist zu erkennen, dass bei allen Chromophoren mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels sich auch die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums λ_{\max} zu größeren Wellenlängen verschiebt. Um die Polarität der verwendeten Lösungsmittel besser quantifizieren zu können, wurde der empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ verwendet (siehe Tabelle 3.3).^[85]

Tabelle 3.3: Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für die verwendeten Lösungsmittel

MCH	Dioxan	CHCl_3	DCM	DMSO
30.9 ^[a]	36.0	39.1	40.7	45.1

^[a] für MCH wurde der Wert von Cyclohexan verwendet, da kein $E_T(30)$ -Wert für MCH in der Literatur zu finden ist

Es gilt für den Standard:

$$E_T(30) = h c N_A \nu_{\max} = 2.8591 \cdot 10^{-3} \nu_{\max} [\text{cm}^{-1}] = \frac{28591}{\lambda_{\max} [\text{nm}]} \quad (\text{Gl. 54})$$

Als Standard wurde von *Reichardt* und Mitarbeitern der Betain-Farbstoff B30 verwendet (siehe Abbildung 3.2).

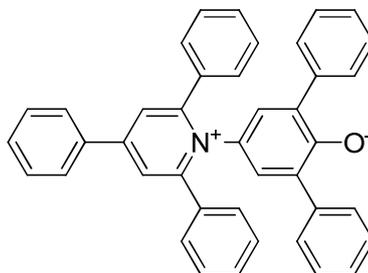


Abbildung 3.2: Der Betain-Farbstoff B30 als Standard für die $E_T(30)$ -Werte

Eine Auftragung der Wellenlänge λ_{\max} gegen den Parameter $E_T(30)$ verdeutlicht die zu erwartende positive Solvatochromie der Chromophore (siehe Abbildung 3.3).

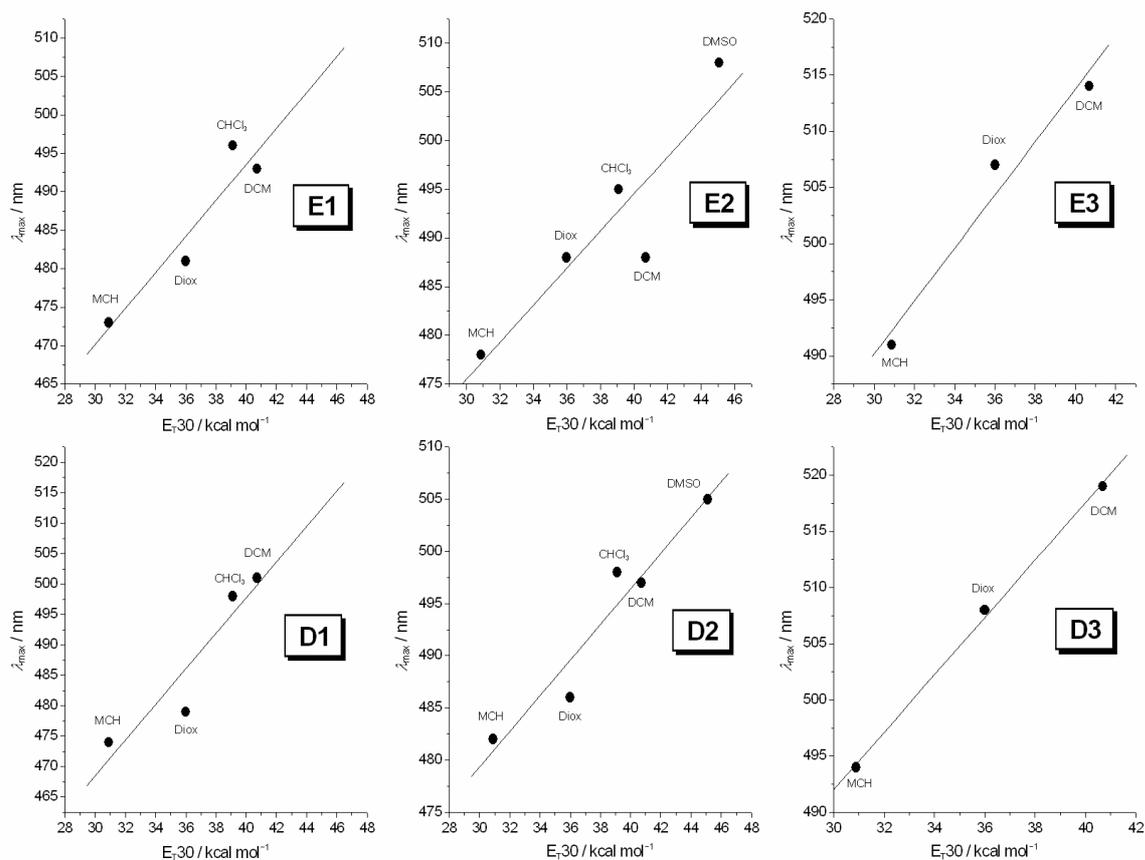


Abbildung 3.3: Auftragung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{\max} gegen den empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für die drei Einzel-Chromophore **E1**, **E2**, **E3** und die drei dendritischen Trichromophore **D1**, **D2**, **D3**

Aus dem Vergleich der Steigungen der Regressionsgeraden der Auftragungen der Wellenlänge λ_{\max} gegen den Parameter $E_T(30)$ kann die Dipoländerung $\Delta\mu$ relativ zueinander abgeschätzt werden.

Leider korrelieren diese Werte (siehe Tabelle 3.4) nicht mit den Daten, die aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) gewonnen wurden (siehe Kapitel 3.3).

Tabelle 3.4: Steigungen der Regressionsgeraden der Mono- und Trichromophore und die Dipoländerung $\Delta\mu$ aus den EOA-Messungen

	E1	D1	E2	D2	E3	D3
Steigung	2.3	2.9	1.9	1.7	2.4	2.6
EOAM	80	70	97	85	103	90

Die deutlichste Veränderung aus den UV/VIS-Messungen zeigt der molare Extinktionskoeffizient ϵ , der, wie in Tabelle 3.5 gezeigt, bis zum 3.6-fachen Wert ansteigen konnte:

Tabelle 3.5: Quotienten aus den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{dend} und ϵ_{einzel}

Verbindungs- -paar	$\epsilon_{\text{dend}} / \epsilon_{\text{einzel}}$			Mittelwert
	Dioxan	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	
$\frac{\text{D1}}{\text{E1}}$	2.7	2.7	2.6	2.7
$\frac{\text{D2}}{\text{E2}}$	3.0	3.6	-	3.3
$\frac{\text{D3}}{\text{E3}}$	3.3	-	3.0	3.2

Des Weiteren wurde beobachtet, dass der Chromophor **E2**, der im Prinzip eine um 4π -Elektronen verlängerte Variante des Chromophors **E1** darstellt, im Vergleich zu diesem in unpolaren Medien ein zu größeren Wellenlängen verschobenes Absorptionsmaximum besitzt. In mäßig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan ist aber der gegenteilige Effekt zu beobachten (siehe Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Differenz $\Delta\lambda_{\text{max}}$ der Absorptionsmaxima der Chromophore **E2** und **E1** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	MCH	Dioxan	CHCl ₃	DCM
$E_T(30)$	30.9	36.0	39.1	40.7
$\Delta\lambda_{\text{max}}(\text{E2-E1})$	+5	+7	-1	-5

Nach den Untersuchungen von *Meier* und Mitarbeitern^[86] sollte das Absorptionsmaximum eines D- π -A-Polyens mit einer schwachen Donator- bzw. Akzeptorgruppe mit zunehmender Konjugationslänge im gleichen Lösungsmittel im Allgemeinen zunehmen, da hier der Konjugations-Effekt überwiegt. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass bei zunehmender Kettenlänge die Konjugation im Molekül besser ist, da sich HOMO und LUMO energetisch näher kommen (siehe Abbildung 3.4).^[87]

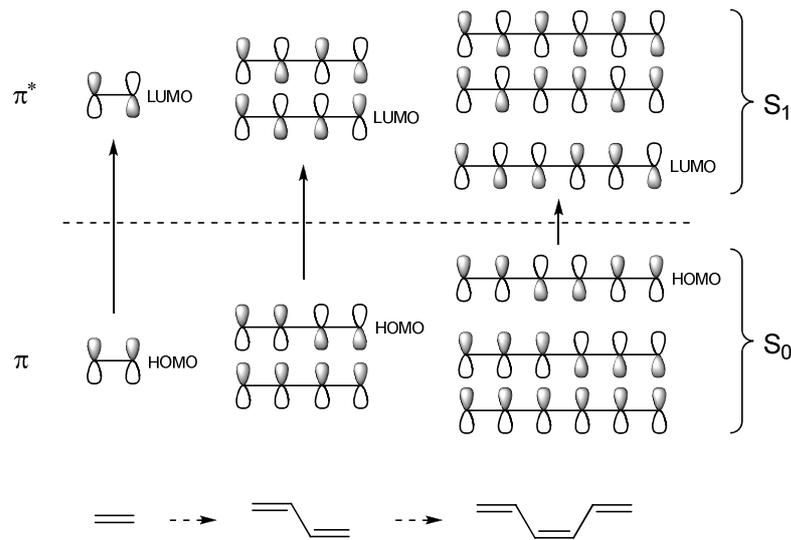


Abbildung 3.4: Konjugationseffekt mit zunehmender Kettenlänge (links : Ethen, mitte : Butadien, rechts : Hexatrien) ohne den Einfluss von Donator- bzw. Akzeptorgruppen

Im Gegensatz dazu zeigen D- π -A-Polyene mit starker Akzeptor- und Donatorgruppe, wie auch bei den Chromophoren **E1** bzw. **E2**, mit zunehmender Konjugationslänge im gleichen Lösungsmittel eine generelle Abnahme (siehe Abbildung 3.5).

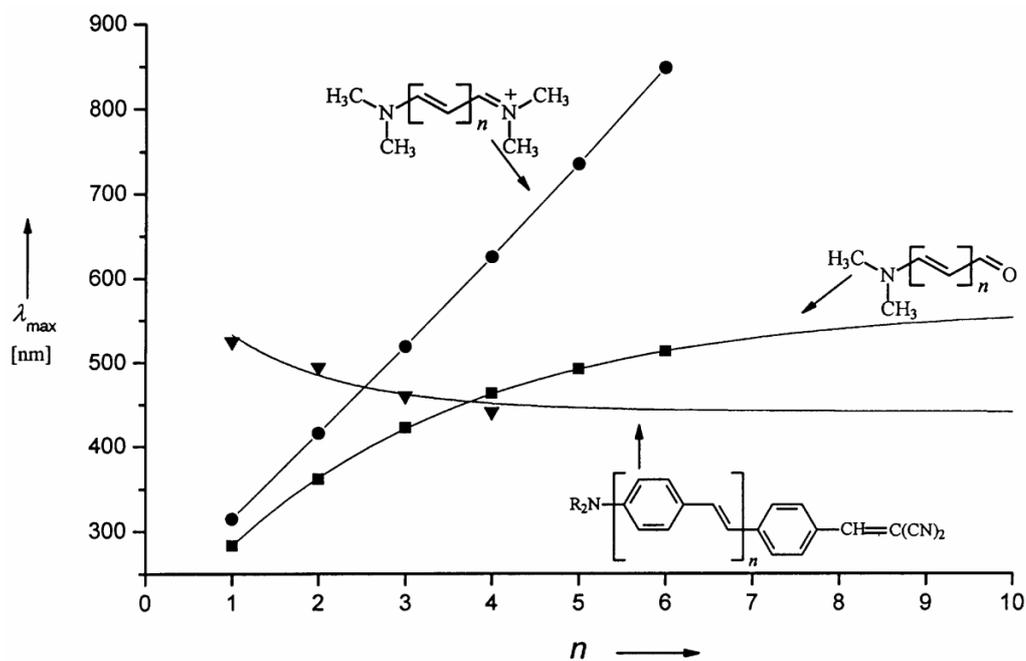


Abbildung 3.5: Einfluss der Kettenlänge auf die Absorptionsmaxima von drei verschiedene Typen von dipolaren NLO-Chromophoren (oben : Cyanin Typ, mitte : Polyen mit schwachem CT, unten : Polyen mit starkem CT)

Denn die Interaktion zwischen Donator und Akzeptor wird geringer, so dass der Anteil des CT-Überganges (HOMO-LUMO) am Übergang aus einem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 mit zunehmender Kettenlänge des π -Systems geringer wird. Dies reduziert den dominierenden Effekt des starken intramolekularen Charge-Transfer.^[86]

Ausgehend von diesen Erkenntnissen müsste dies bedeuten, sofern der Isophoronring im Chromophor **E2** keinen signifikanten Einfluss auf dessen elektronische Struktur hat, dass in unpolaren Solventien der Konjugations-Effekt vorherrscht ($\lambda_{\max}(\mathbf{E2}) > \lambda_{\max}(\mathbf{E1})$) und damit sich die Donator-Akzeptor-Kombination, Amino- und Dinitrilgruppe, wie ein Polyen mit schwachem Charge-Transfer verhält.

Dagegen reichen schon mäßig polare Solventien wie Dichlormethan aus, um diese Beobachtung umzukehren, so dass dann der Effekt eines starken Charge-Transfer vorherrscht ($\lambda_{\max}(\mathbf{E2}) < \lambda_{\max}(\mathbf{E1})$). In Chloroform gleichen sich beide Effekte aus, so dass trotz der Verlängerung des π -Systems kaum eine Veränderung des Absorptionsmaximums λ_{\max} zu beobachten ist.

3.2 Ergebnisse der HRS-Messungen

3.2.1 Genereller Aufbau und apparative Details

Der verwendete Aufbau (siehe Abbildung 3.6) zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bzw. β_0 mittels der hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) beruht auf der von *Clays* und *Persoons* vorgestellten Messanordnung.^[88] Da der während der Erstellung dieser Arbeit benutzte Nd:YAG-Laser der Firma Coherent des Typs Infinity 40-100 einen irreparablen Defekt an einem elementaren Bauteil aufwies, musste dieser durch einen neuen Laser ersetzt werden. Durch den Einsatz des neuen Lasers war es notwendig geworden den gesamten Aufbau neu zu justieren. Der Nd:YAG-Laser des Typs Quanta-Ray Lab-Series LAB 150-20 der Firma Newport/Spectra-Physics mit Injektionsseeder wurde als Strahlungsquelle verwendet. Da der verwendete Nd:YAG-Laser hauptsächlich Strahlung der Wellenlänge 1064 nm generiert, ist zur Erzeugung eines Laserstrahls mit der Wellenlänge von 532 nm ein KD*P-Kristall (Kaliumdideuteriumphosphat) im Gerät integriert. Dieser hygroscopische Kristall wandelt durch Frequenzverdopplung die Wellenlänge des Laserstrahls von 1064 nm in 532 nm um.

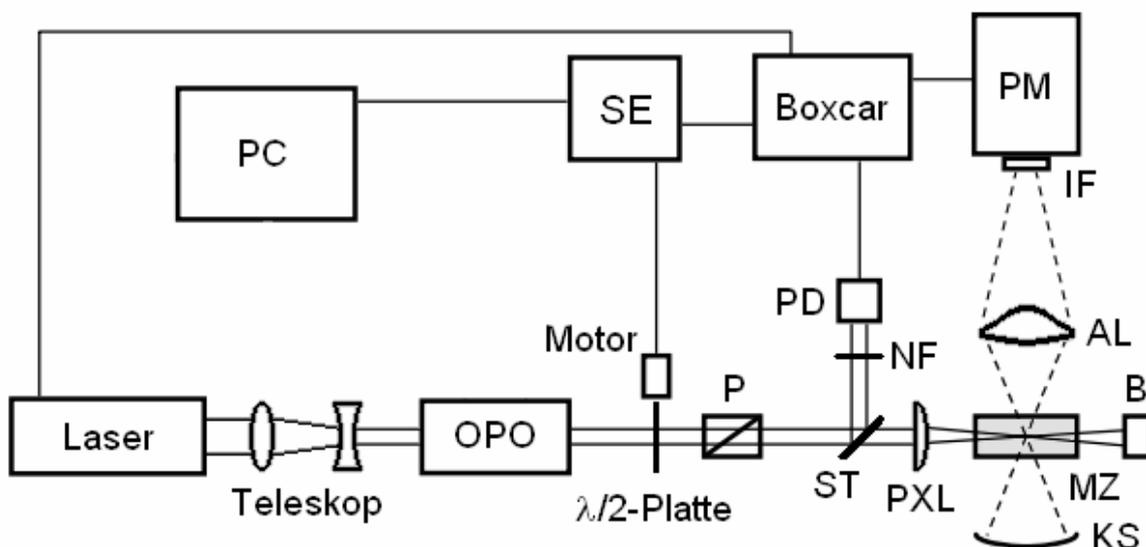


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der hyper-Rayleigh-Streuung (**SE**: Steuereinheit; **P**: Glan-Taylor-Polarisator; **PD**: Photodiode; **NF**: Neutral-Dichtefilter; **ST**: Strahlteiler; **PXL**: Plankonvex-Linse; **PM**: Photomultiplier; **IF**: Interferenzfilter; **AL**: Asphärische Linse; **MZ**: Messzelle; **KS**: Konkav-Spiegel; **B**: Beamstop)

Der benutzte Laser besitzt eine Pulsdauer von 8 bis 10 ns und ist auf eine Wiederholungsrate von 20 Hz fixiert. Das aus dem Laser austretende Licht verfügt über eine Pulsenergie von 225 mJ. Da der den Laser verlassende Strahl einen noch sehr großen Strahlquerschnitt hatte, wurde ein Teleskop, bestehend aus jeweils einer bikonvexen und bikonkaven Linse, zwischen dem Laser und dem optisch parametrischen Oszillator (OPO) aufgebaut. Dieses Teleskop bündelt den Strahl auf einen Durchmesser von ca. 4 mm. Der OPO der Firma LAS wird entsprechend *Bräuchle* und Mitarbeitern^[89] zur Erzeugung der benötigten Strahlung der Wellenlänge 1500 nm verwendet (siehe Abbildung 3.7).

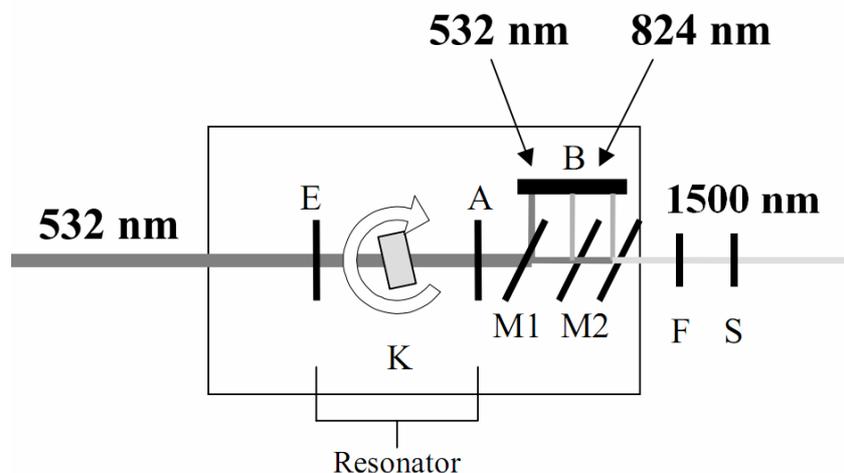


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau eines optisch parametrischen Oszillators (A: Auskoppelspiegel; E: Einkoppelspiegel; K: NLO-Kristall; M1 und M2: IR-durchlässige Spiegel; F: Grünlichtfilter; S: Siliziumfilter)

Als NLO-Kristall wird hier β -Bariumborat (BBO, BaB_2O_4) eingesetzt. Dieser Kristall befindet sich zwischen zwei dichroitischen Spiegeln [E] und [A]. Die drei optischen Elemente bilden den Resonator. Hinter diesem befinden sich drei Spiegel [M1] und [M2], die für infrarotes Licht durchlässig sind und sichtbares Licht reflektieren. Am Ausgang des optisch parametrischen Oszillators befindet sich ein Grünlichtfilter [F], der restliche Strahlung der Fundamentalwelle (532 nm) von dem infraroten Laserstrahl abtrennen soll. Als letztes Objekt im OPO trifft der Laserstrahl auf einen Siliziumfilter [S], der nur Strahlung der Wellenlänge 1000 nm und größer durchlässt. Als nächstes gelangt der Strahl zur Halbwellen-Platte, die mit Hilfe eines Motors gedreht werden kann. Durch die Bewegung der $\lambda/2$ -Platte wird auch die zuvor vertikale Polarisationssebene des Laserstrahls gedreht, wobei eine Rotation um 45° eine Änderung der Polarisationssebene des Strahls um 90° verursacht. Mittels eines sich hinter der Halbwellen-Platte befindlichen Glan-Taylor-

Polarisators [P], der nur vertikal polarisiertes Licht durchlässt, kann so nahezu stufenlos die Intensität des vertikal polarisierten Lichtes hinter dem Polarisator variiert werden. Der Strahlteiler [ST] reflektiert nur einen kleinen Teil des Laserstrahls zu einer Photodiode [PD]. Vor der Diode befindet sich ein Neutralsichtfilter [NF], der die Intensität des reflektierten Strahls weiter abschwächt, damit die Diode nicht überlastet wird. Der nicht-reflektierte Strahl wird kurz vor der Messzelle [MZ] mit Hilfe einer plankonvexen Linse [PXL] auf die Mitte der Zelle fokussiert. Der aus der Zelle austretende Laserstrahl wird durch einen Beamstopp [B] geblockt. Die in der Zelle erzeugte frequenzverdoppelte Strahlung (750 nm) wird auf der einen Seite durch einen Konkavspiegel [KS] reflektiert und auf der anderen Seite mittels einer asphärischen Linse [AL] in das Innere eines Photomultipliers [PM] der Firma Electron Tubes Ltd. des Modells 9863B/350 fokussiert. Der Photomultiplier kann durch ein Peltier-Kühlgehäuse auf bis zu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt werden und wurde bei einer Spannung von -1.95 kV betrieben. Zwischen Linse und dem Photomultiplier befindet sich ein auswechselbarer Interferenzfilter [IF], der nur Licht eines sehr schmalen Wellenlängenbereichs durchlässt.

Da die frequenzverdoppelte Strahlung eine Wellenlänge von 750 nm besitzt, wurde ein Filter mit entsprechender Transmission ausgewählt. Dieser Filter besitzt eine Halbwertsbandbreite von 4 nm. Zum Test auf Fluoreszenz wurde der Filter mit einer Durchgangswellenlänge von 750 nm gegen einen Filter mit einer Transmission bei 700 nm bzw. 600 nm ausgetauscht. Ein Boxcar Averager/Gated Integrator misst in Abhängigkeit von der Zeit in einem vom Trigger des Lasers vorgegebenen Messfensters (*engl.* Gate) die eingehenden Signale von der Photodiode und dem Photomultiplier. Diese Daten werden dann über eine Steuereinheit [ST] der Firma Keithley Instruments Inc., Modell KUSB-3100, an den Rechner (PC) weitergeleitet. Die Steuereinheit regelt auch die Bewegung des Motors. Über die in LabView programmierte Software kann der Motor bewegt werden und es können die Daten gesammelt, ausgewertet und visualisiert werden.

3.2.2 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β aus HRS-Daten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die externe Referenzmethode zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β verwendet. Dazu wird eine Konzentrationsreihe einer Referenzsubstanz mit bekannter erster Hyperpolarisierbarkeit β gemessen. Anschließend wird unter denselben Bedingungen eine Konzentrationsreihe der zu analysierenden Substanz mit unbekanntem β -Wert gemessen. Die durch Regression erhaltenen Steigungen m_{ref} und m_c der beiden Konzentrationsreihen ermöglichen die Berechnung der Orientierungsverteilung $\langle \beta_c^2 \rangle$ bzw. der ersten Hyperpolarisierbarkeit β des Chromophors.

$$\frac{m_c}{m_{ref}} = \frac{G \langle \beta_c^2 \rangle}{G \langle \beta_{ref}^2 \rangle} \text{ bzw. } \langle \beta_c^2 \rangle = \frac{m_c}{m_{ref}} \langle \beta_{ref}^2 \rangle \quad (\text{Gl. 55})$$

Besitzen Chromophor und die Referenzsubstanz dieselbe Symmetrie bzw. haben beide nur eine signifikante Tensorkomponente β_{zzz} , so ergibt sich:

$$(\beta_c^{zzz})^2 = \frac{m_c}{m_{ref}} (\beta_{ref}^{zzz})^2 \text{ bzw. } \beta_c^{zzz} = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ref}}} \beta_{ref}^{zzz} \quad (\text{Gl. 56})$$

Diese Methode wurde zuerst von Wang und Mitarbeitern^[90] eingesetzt, wobei *p*-Nitroanilin (*p*NA) als Referenzsubstanz für die HRS-Messung bei 1064 nm benutzt wurde. Als Referenzsubstanz für HRS-Messungen bei 1500 nm hat sich Dispersionsrot 1 (DR1) etabliert (siehe Abbildung 3.8).

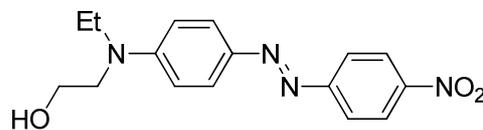


Abbildung 3.8: Die Referenzsubstanz Dispersionsrot 1 (DR1) für die externe Referenzmethode bei 1500 nm

Aus der Literatur sind mehrere unterschiedliche Referenzwerte für die erste Hyperpolarisierbarkeit β von DR1 in Chloroform bekannt.^[89a,91] Verwendet wurde der Referenzwert von Lambert und Mitarbeitern, mit 80×10^{-30} esu (B*-Konvention). Da sich nicht jede zu untersuchende Substanz in ausreichender Menge in Chloroform lösen lässt,

muss auch die erste Hyperpolarisierbarkeit β von DR1 in anderen Lösungsmitteln bekannt sein. Dazu wird entsprechend dem oben erwähnten Verfahren (externe Referenzmethode) die erste Hyperpolarisierbarkeit β für DR1 in dem zu bestimmenden Lösungsmittel berechnet. Da aber nun zwei unterschiedliche Lösungsmittel mit einander verglichen werden, kürzen sich die lokalen Feldfaktoren nicht mehr heraus und es muss eine Korrektur an dem gemessenen β -Wert für das neue Lösungsmittel durchgeführt werden. Hierfür wurde das Lorentz-Modell,^[92] ein einfaches Korrekturmodell, verwendet:

$$f^\omega = \frac{(n_\omega^2 + 2)}{3} \quad (\text{Gl. 57})$$

Die Korrektur nach dem Lorentz-Modell erfolgt über die unterschiedlichen Brechungsindices n der beiden Lösungsmittel bei der Frequenz ω . Da die Brechungsindices n der verwendeten Lösungsmittel nur eine geringe Dispersion aufweisen, wird der Brechungsindex n_D zur Berechnung benutzt. Die korrigierte erste Hyperpolarisierbarkeit β_{korr} ergibt sich aus der Gleichung 58:

$$\beta_{\text{korr}} = \frac{f_{\text{CHCl}_3}^\omega}{f_{\text{korr}}^\omega} \beta_{\text{CHCl}_3} \quad (\text{Gl. 58})$$

In der folgenden Tabelle 3.7 sind die direkt gemessenen ersten Hyperpolarisierbarkeiten β_{HRS} in der ursprünglichen B^* -Konvention, die Werte der Lorentz-Korrektur und die korrigierten ersten Hyperpolarisierbarkeiten β_{korr} angegeben. Die Variable $\beta_{\text{korr,T}}$ gibt die korrigierte erste Hyperpolarisierbarkeit in der Taylor-Konvention und in Standard-Einheiten (SI) an.

Tabelle 3.7: Korrigierte erste Hyperpolarisierbarkeit β_{korr} für DR1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln

	$\beta_{\text{HRS},B^*}^{[a]}$	$n_D^{20} [93]$	f^ω	$\beta_{\text{korr},B^*}^{[a]}$	$\beta_{\text{korr,T}}^{[b]}$
CHCl₃	-	1,4459	1,3635	80	178
CH₂Cl₂	69	1,4242	1,3428	70	156
CH₃CN	104	1,3442	1,2690	110	245
CH₃NO₂	108	1,3817	1,3030	111	247
DMSO	263	1,4793	1,3961	253	563
DMF ^[c]	128	1,4305	1,3488	129	288

^[a] in 10^{-30} esu; ^[b] in 10^{-50} Cm³V⁻²; ^[c] gegen CH₂Cl₂ referenziert

3.2.3 Zwei-Photonen-Fluoreszenz (TPF)

Ein großes Problem bei HRS-Messungen ist, dass zusätzlich zum frequenzverdoppelten Signal (SHG) manche NLO-Chromophor auch Fluoreszenzstrahlung emittieren. Dieses überlagert sich mit dem SHG-Signal, so dass keine sichere Aussage mehr zur Intensität des SHG-Signals gemacht werden kann, da nur die Summe aus Fluoreszenz und SHG-Signal gemessen werden kann. Im Gegensatz zur Frequenzverdopplung wird bei der Zwei-Photonen-Fluoreszenz ein realer angeregter Zustand S_1 besetzt. Dabei wird ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_1 energetisch angehoben (siehe Abbildung 3.9).

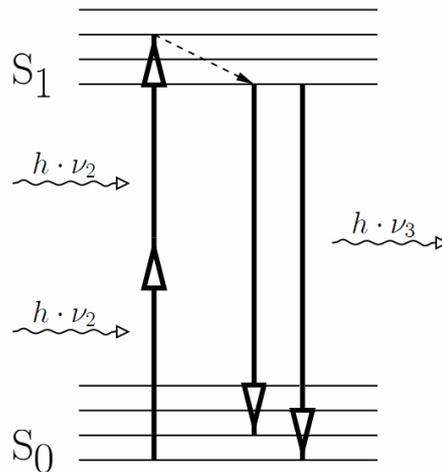


Abbildung 3.9: Zwei-Photonen-Fluoreszenz dargestellt in einem Jablonski-Diagramm

Zwar findet die Anregung in diesen Zustand innerhalb von Femtosekunden (10^{-15} s), mithin sehr schnell statt, die Verweilzeit des Elektrons in dem Zustand liegt jedoch im Bereich von Nanosekunden (10^{-9} s). Durch strahlungslose Übergänge, auch innere Umwandlung genannt, von höheren nach niedrigeren Schwingungszuständen innerhalb desselben elektronischen Zustandes S_1 sind kleine Abweichung in der Energie ΔE_{01} bzw. Wellenlänge λ_{01} Fluoreszenz-Strahlung zu vorhanden.^[94] Es resultiert ein breites Fluoreszenzsignal, das das scharfe SHG-Signal überlagern kann (siehe Abbildung 3.10).^[95] Die Breite der Fluoreszenzbande kann ausgenutzt werden, um qualitativ die Fluoreszenz einer Substanz zu detektieren. Durch Verwendung von Interferenzfiltern vor dem Photomultiplier mit einer Transmission in der Nähe der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Streustrahlung ist nur die Fluoreszenz messbar, da diese auch bei

Wellenlängen geringfügig über oder unter der halben Anregungswellenlänge ein messbares Signal zeigt.

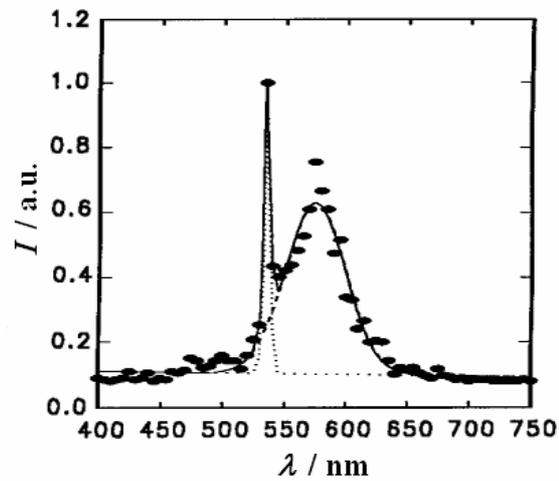


Abbildung 3.10: Überlagerung des SHG-Signals (schmal) mit dem Signal der Fluoreszenz (breit)

Zur Überprüfung auf das Vorhandensein von Fluoreszenz wurde ein Interferenzfilter mit einer Transmission bei 700 nm genutzt und die Signalstärke mit der bei eingebautem 750nm-Filter verglichen.

3.2.4 Messergebnisse bei 1500 nm

Aus den Messungen ergab sich, dass die Einzel-Chromophore **E1** und **E2** eine starke Fluoreszenz zeigen. Einzig von der Verbindung **E3** konnte die erste Hyperpolarisierbarkeit β bestimmt werden. Des Weiteren zeigen alle dendritischen Trichromophore **D1**, **D2** und **D3** moderate bis starke Fluoreszenz (siehe Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β (Taylor-Konvention) bestimmt durch HRS

Verbindung	Lösungsmittel	Fluoreszenz ^[a]	β ^[b]	β_0 ^[b]
E1	CH ₂ Cl ₂	stark	-	-
D1	CH ₂ Cl ₂	stark	-	-
E2	CH ₂ Cl ₂	stark	-	-
D2	CH ₂ Cl ₂	stark	-	-
E3	DMSO	sehr gering	390	156
D3	CH ₂ Cl ₂ , DMSO	moderat	-	-

^[a] gemessen mit einem Interferenzfilter für 700 nm; ^[b] in $10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ (T-Konvention).

Die von *Qin* und Mitarbeitern gefundene erste Hyperpolarisierbarkeit β für die Verbindung **E3** bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm betrug 3639×10^{-30} esu gemessen in Methanol (siehe Tabelle 3.9).^[47]

Tabelle 3.9: Vergleich der aus dem HRS-Experiment erhaltenen Daten (**E3**₁₅₀₀) mit den Werten von *Qin* und Mitarbeitern (**E3**₁₀₆₄)

	Lösungsmittel	β ^[a]	β ^[d]	β_0 ^[d]
E3 ₁₀₆₄	MeOH	3639 ^[b]	5403	333
E3 ₁₅₀₀	DMSO	175 ^[c]	390	156

^[a] in 10^{-30} esu; ^[b] vermutlich X-Konvention; ^[c] B*-Konvention; ^[d] in $10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ (T-Konvention)

In dieser Veröffentlichung ist nicht angegeben, in welcher Konvention deren Hyperpolarisierbarkeiten sind und auch die Zitate geben keine Auskunft darüber. Vermutlich verwendeten *Qin* und Mitarbeiter den ursprünglichen Wert von *Chemla* und *Oudar*, der in der X-Konvention angegeben wurde. Aus diesem Wert erhielten diese nach dem Zwei-Niveau-Modell eine statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 von 224×10^{-30} esu.

Zusätzlich berechneten sie mit Hilfe des Programmes MOPAC eine statische Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{0,\text{calc}}$ von 55×10^{-30} esu. Die dafür verwendete Konvention wird nicht genannt.

Der enorme Unterschied zwischen den Werten, insbesondere für die Hyperpolarisierbarkeit β , ist wahrscheinlich auf eine Unterschätzung der Resonanzverstärkung bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm zurückzuführen, da die frequenzverdoppelte Streustrahlung mit einer Wellenlänge 532 nm nahe dem Absorptionsmaximum der Verbindung in Methanol liegt ($\lambda_{\text{max}} = 514$ nm in Dichlormethan). Wie in der Einleitung erwähnt erzeugt dies eine starke Resonanzverstärkung und in diesem Fall ist das Zwei-Niveau-Modell rein formal nicht mehr gültig. Der Verlust der Gültigkeit des Zwei-Niveau-Modells scheint bei den Messwerten von *Qin* und Mitarbeitern für die große Diskrepanz verantwortlich zu sein. Dagegen liefert die berechnete statische Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{0,\text{calc}}$ eine vernünftige Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Wert für die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 .

3.2.5 Messergebnisse bei 1300 nm im Femtosekundenbereich

Da fast alle Einzel-Chromophore und dendritischen Trichromophore Fluoreszenz zeigten, wurde nach Methoden gesucht, die trotz fluoreszierender Verbindungen die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β zulassen. Daher wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Katholischen Universität Leuven (Belgien) ein am dortigen Institut im Einsatz befindlicher Femtosekunden-Laser genutzt, um die dargestellten Chromophore trotz der nachgewiesenen Fluoreszenz auf ihre ersten Hyperpolarisierbarkeit zu untersuchen.

Die Verwendung von Lasern mit Pulslängen im Bereich Femtosekunden ermöglicht die Diskriminierung zwischen der Fluoreszenzstrahlung und der frequenzverdoppelten Streustrahlung, da die Fluoreszenz, wie schon im Kapitel 3.2.3 erwähnt, eine erheblich größere Lebensdauer aufweist. So konnten *Noordman* und *van Hulst* erstmals mit Hilfe eines mode-locked Titan-Saphir-Lasers mit Pulslängen von 80 fs das Fluoreszenz-Signal eliminieren.^[96] Dafür wird ein schneller Microchannel-Plate-Photomultiplier (MCP) benötigt, der allerdings nur ein Zeitfenster bis zu 200 ps aufzulösen vermag. Dieses Problem wurde von *Persoons* und Mitarbeitern dadurch behoben, dass nicht eine zeitaufgelöste Messung durch geführt wurde, sondern eine frequenz aufgelöste Messung.^[97]

Die Diskriminierung erfolgt hier durch Demodulierung des Fluoreszenz-Signals, d.h. dass mittels eines hochfrequenten Wechselfeldes die Amplitude der Fluoreszenz eine Phasenverschiebung φ erfährt, da aufgrund der Lebensdauer τ der Fluoreszenz dessen Signal, im Gegensatz zur Frequenzverdopplung, nicht schnell genug dem Wechselfeld folgen kann (siehe Abbildung 3.11).

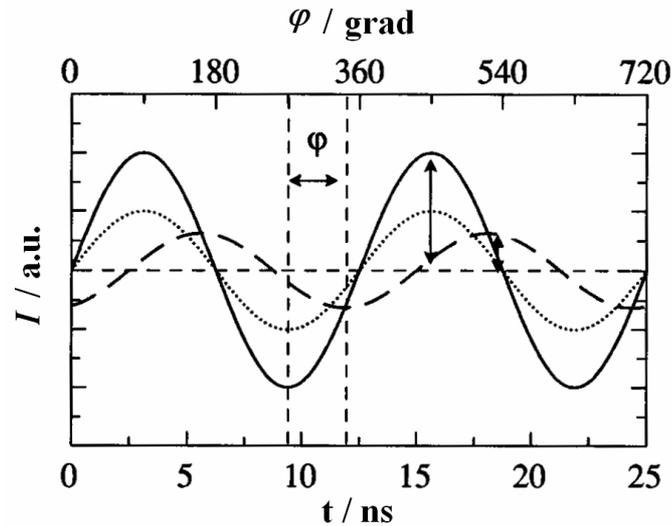


Abbildung 3.11: Phasenverschiebung φ des Fluoreszenzsignals durch hochfrequente Amplitudenmodulation (gepunktet : HRS-Signal, gestrichelt : Fluoreszenz-Signal, durchgezogen : Amplitudenmodulation)

Der Grad der Demodulation M ergibt sich aus der Phasenverschiebung φ bzw. aus dem Produkt der Frequenz ω der modulierten Amplitude und der Lebensdauer τ der Fluoreszenz.

$$M = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}} \quad \text{mit } \tan \varphi = \omega\tau \quad (\text{Gl. 59})$$

Aus der Gleichung 59 ist zuerkennen, dass bei einer typischen Fluoreszenz-Lebensdauer τ von 6 ns, die Modulationsfrequenz sich im Bereich von Gigahertz (GHz) befinden muss, um eine nahezu vollständige Demodulation zu ermöglichen. Durch Anpassen der aus der Messung erhaltenen Hyperpolarisierbarkeiten β_{app} , die in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω gemessen wurden, mittels einer Regression entsprechend der oben genannten Gleichung 59 kann die fluoreszenzfreie Hyperpolarisierbarkeit β erhalten

werden (siehe Abbildung 3.12).^[98]

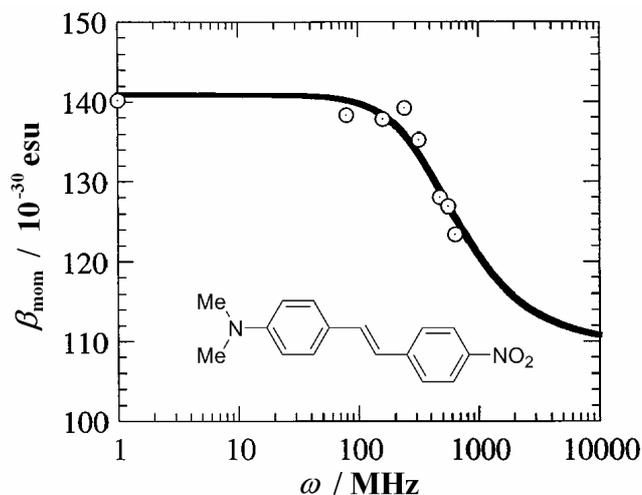


Abbildung 3.12: Demodulation der scheinbaren Hyperpolarisierbarkeit β_{app} in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω am Beispiel von DANS (durchgezogene Line : FIT)

Aus den demodulierten Werten konnten die fluoreszenzfreien Hyperpolarisierbarkeiten β_{zzz} für die Einzel-Chromophore und dendritischen Chromophore bestimmt werden (siehe Tabelle 3.10).

Tabelle 3.10: Fluoreszenzfreie Hyperpolarisierbarkeiten β_{zzz} bei 1300 nm in Chloroform

Bez.	τ / ns	λ_{max} / nm	β_{zzz} ^[a]	β_0 ^[a]	$\beta_{zzz,T}$ ^[b]	$\beta_{0,T}$ ^[b]	FOM_M ^[c]	F / % ^[d]
E1	2.8 ± 0.2	496	329 ± 97	117	733	261	0.76	+36
D1	0.8 ± 0.1	498	1358 ± 106	479	3024	1067	0.74	
E2	2.8 ± 0.3	495	464 ± 88	167	1033	372	0.80	+16
D2	3.0 ± 0.2	498	1646 ± 227	580	3666	1292	0.72	

^[a] in 10^{-30} esu (B*-Konvention); ^[b] in 10^{-50} Cm^3V^{-2} ; ^[c] in 10^{-50} $\text{Cm}^3\text{mol}^{-1}\text{V}^{-2}$; ^[d] kooperative Verstärkung

Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 1300 nm mit einem Tsunami Ultrafast Ti:Sapphire Laser der Firma Spectra-Physics mit DR1 als externe Referenz ($\beta_{zzz} = 54 \times 10^{-30}$ esu, B*-Konvention)^[98] in wasserfreiem Chloroform durchgeführt. Zur

Erzeugung eines Laserstahls mit einer Wellenlänge von 1300 nm wurde ein Opal Femtosecond OPO der Firma Spectra-Physics verwendet. Aus den demodulierten Werten für β_{zzz} zeigt sich bei beiden Einzel-Chromophor–Trichromophor-Paaren eine kooperative Verstärkung F der ersten Hyperpolarisierbarkeit.

$$F = \frac{\beta_{Tri}}{3\beta_{Mono}} - 1 \quad (\text{Gl. 60})$$

Dabei ist zu erkennen, dass der Trichromophor **D1** einen 4.1-fach höheren β -Wert ergibt, als der entsprechender Einzel-Chromophor **E1**, und damit eine Verstärkung F von +36% zeigt. Bei dem Paar **E2–D2** ist eine Verstärkung F von +16% zu beobachten. Diese Verstärkung ist nicht so ausgeprägt, wie bei Paar **E1–D1**, allerdings ist schon das Erreichen der postulierten dreifachen Verstärkung des Effektes als sehr erfreulich anzusehen. Weiterhin muss der nicht unerheblich Fehler von bis zu 30% bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Im ungünstigsten Falle würde das Verhältnis aus Trichromophor und Einzel-Chromophor bei beiden Paaren mit 2.9 bzw. 2.6 unter 3 liegen, und damit den gegenteiligen Effekt zeigen. Der zusätzlich in der Tabelle angegebene *figure-of-merit* FOM_M ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 und der molaren Masse M der Verbindung. Diese Kenngröße hat sich als Materialkenngröße für photonische Anwendungen bewehrt,^[99] und wird auch als molekulare Nichtlinearität bezeichnet.^[100]

$$FOM_M \equiv \frac{\beta_0}{M} \quad (\text{Gl. 61})$$

Dieser Wert FOM_M zeigt, dass trotz der gemessenen Verstärkung die molare Effizienz der dendritischen Trichromophore ein wenig geringer ist, als die der Einzel-Chromophore. Zusätzlich wurden auch die Dendrimere **D5** und **D6** vermessen, die beide auf dem Tris(carboxylmethyl)amin basieren (siehe Abbildung 3.13).

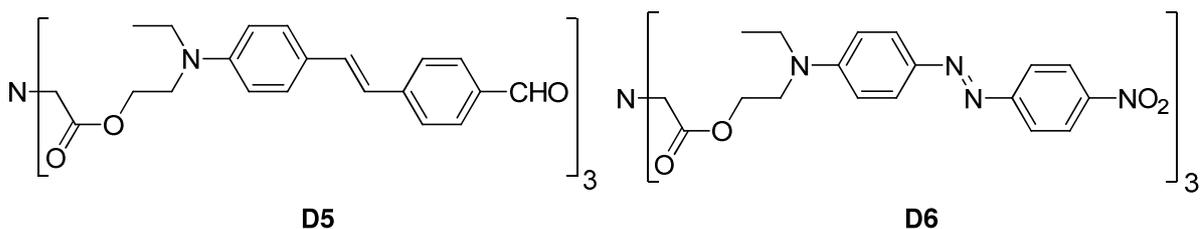


Abbildung 3.13: Die beiden Dendrimere **D5** und **D6** auf der Basis von Tris(carboxylmethyl)amin

Die HRS-Messungen bei 1500 nm ergaben, wie aus der Tabelle 3.11 zu entnehmen ist, dass bis auf Dispersionsrot 1 (DR1) alle anderen Substanzen zur leichten bis moderaten Fluoreszenz neigen. Unter Vernachlässigung dieser Fluoreszenz wurde für die drei Verbindungen jeweils eine erste Hyperpolarisierbarkeit β berechnet.

Tabelle 3.11: Ergebnisse der HRS-Messung bei 1500 nm für die beiden Dendrimere **D5** und **D6**

Verbindung	Fluoreszenz ^[a]	β ^[b]	β_T ^[c]	$F / \%$ ^[d]
2	moderat	57	127	-64
D5	gering	62	138	
DR1	keine	70	156	-50
D6	gering	106	236	

^[a] gemessen mit einem Interferenzfilter für 700 nm; ^[b] in 10^{-30} esu (B*-Konvention); ^[c] in 10^{-50} Cm³V⁻² (T-Konvention); ^[d] kooperative Verstärkung

Es zeigt sich, dass beide kooperative Verstärkungen F mit -50% und -64% stark negativ sind. Diese starke Abschwächung ist vermutlich auf die geringe Inversionsbarriere von Aminen zurück zu führen, die klein genug ist, so dass eine Inversion schon bei Raumtemperatur eintreten kann.^[101] Aufgrund dieser Inversion liegen diese Verbindungen in Lösung im Mittel wahrscheinlich nahezu planar vor. Dies hat zur Folge, dass die Trichromophore **D5** und **D6** nur geringfügig größere erste Hyperpolarisierbarkeiten haben, als die Einzel-Chromophore DR1 und **2**.

3.2.6 Weitere HRS-Messungen bei 1500 nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Substanzen, die von unterschiedlichen Arbeitsgruppen synthetisiert wurden, auf die Fähigkeit zur Frequenzverdopplung hin untersucht. Für *Prof. Dr. A. Abbotto* am Department of Materials Science and INSTM der Universität von Milano-Bicocca wurden fünf Substanzen vermessen (siehe Abbildung 3.14):

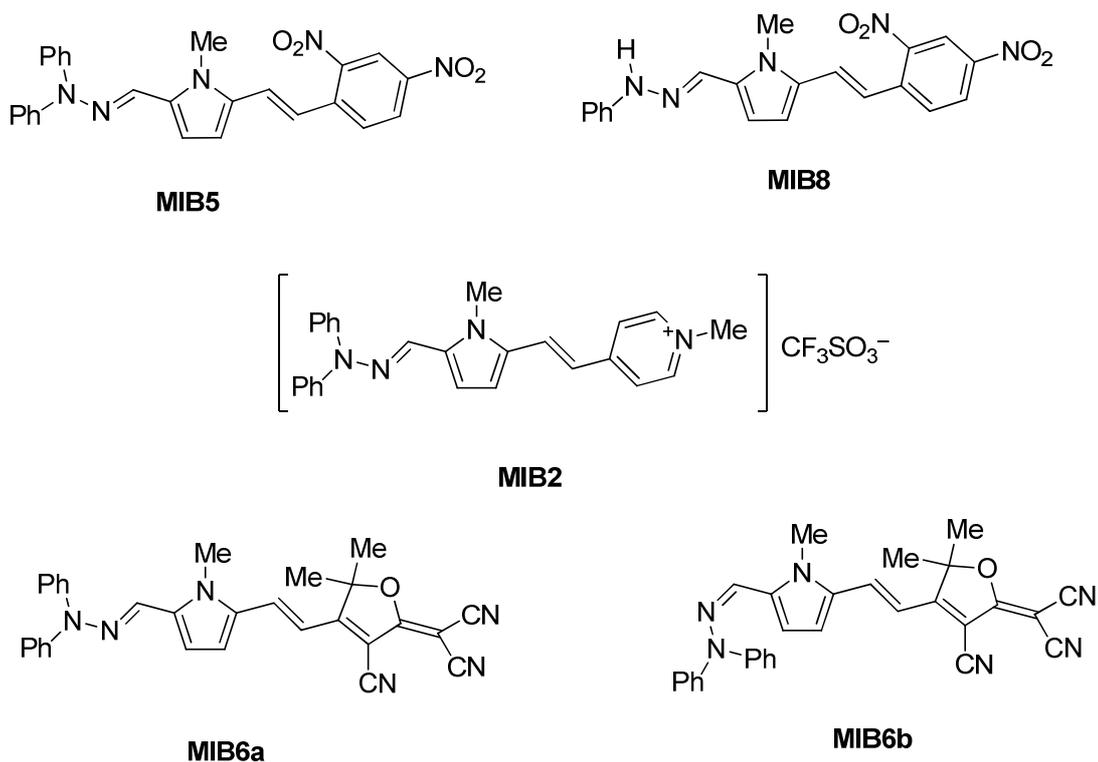


Abbildung 3.14: Untersuchte Substanzen aus der Arbeitsgruppe *Abbotto*

Die Ergebnisse dieser NLO-Chromophore waren sehr unterschiedlich. So war für **MIB8** kein HRS-Signal detektierbar, während das HRS-Signal von **MIB2** von Fluoreszenz überlagert war. Dagegen konnten von den Substanzen **MIB5** und dem Isomerenpaar **MIB6a** und **MIB6b** fluoreszenzfreie Signale erhalten werden.

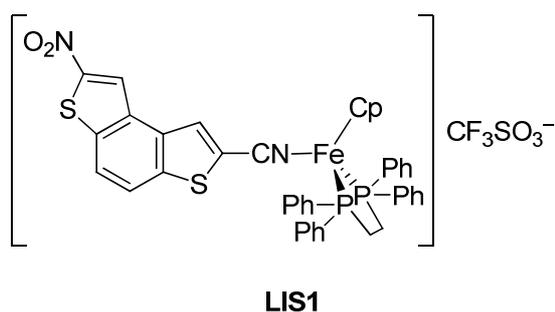
Besonders die beiden Isomere **MIB6** zeigen eine enorme NLO-Aktivität, wobei das *E*-Isomer mit einer statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 von über $1000 \times 10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ (Taylor-Konvention) ein sehr vielversprechender NLO-Chromophor für die Zukunft sein könnte (siehe Tabelle 3.12).^[102]

Tabelle 3.12: HRS-Daten der Substanzen aus der Arbeitsgruppe *Abbotto*

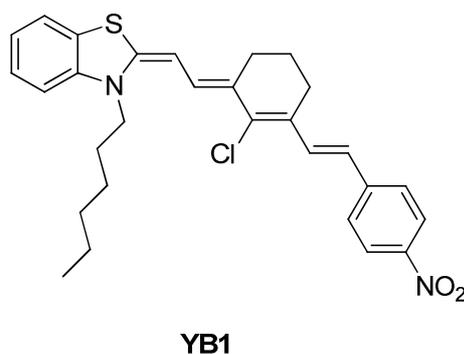
Verbindung	Lösungsmittel	$\beta / 10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{V}^{-2}$	$\beta_0 / 10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{V}^{-2}$
MIB2	DCM	– ^{a)}	– ^{a)}
MIB5	DMSO	300	131
MIB6a	DMSO	5900	1100
MIB6b	DCM	2200	670
	DMSO	1070	332
MIB8	DMSO	– ^{b)}	– ^{b)}

^{a)} signifikante Fluoreszenzüberlagerung; ^{b)} unterhalb der Nachweisgrenze, kein Signal detektierbar.

Für *Prof. Dr. M. H. Garcia* am Department of Chemistry der Universidade de Lisboa, Portugal, wurde eine Substanz vermessen (siehe Abbildung 3.15). Für diese Substanz konnte in Dichlormethan bei 1500 nm keine NLO-Aktivität festgestellt werden.^[103] Eine Messung bei 1064 nm könnte vielleicht dieses Problem beheben.

**Abbildung 3.15:** Untersuchte Substanz **LIS1** aus der Arbeitsgruppe *Garcia*

Für *Dr. Y. Bretonnière* aus Laboratoire de Chimie - Ecole Normale Supérieure de Lyon wurde die Substanz **YB1** gemessen (siehe Abbildung 3.16):

**Abbildung 3.16:** Untersuchte Substanz **YB1** aus der Arbeitsgruppe *Bretonnière*

Die Verbindung **YB1** wies starke Fluoreszenz auf, so dass eine Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β nicht möglich war.

Für *Dr. R. Centore* am Department of Chemistry der Universität von Neapel „Federico II“ wurde eine Substanz vermessen (siehe Abbildung 3.17):

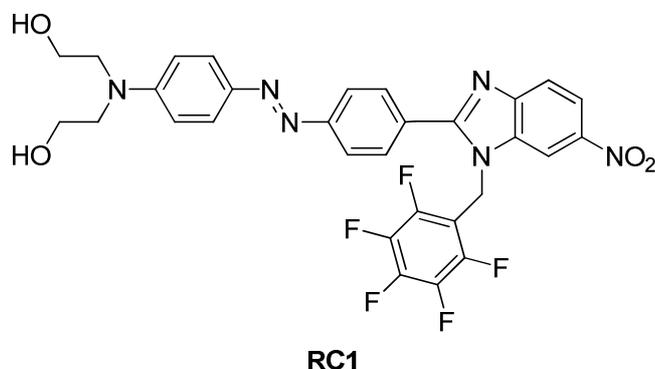


Abbildung 3.17: Untersuchte Substanz **RC1** aus der Arbeitsgruppe *Centore*

Für diese Substanz konnte weder in Dichlormethan noch in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) eine NLO-Aktivität festgestellt werden. Da auch eine Messung in DMF durchgeführt werden sollte, musste dazu die erste Hyperpolarisierbarkeit von Dispersionsrot 1 in DMF bestimmt werden. Als Ergebnis wurde ein Wert von 129×10^{-30} esu (B*-Konvention) bzw. 285×10^{-50} Cm³V⁻² (T-Konvention) für Dispersionsrot 1 (DR1) aus der Messung berechnet (mit Lorentz-Korrektur).

Für die Arbeitsgruppe von *Dr. M. van der Boom*, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, wurden zwei Substanzen vermessen (siehe Abbildung 3.18). Für die nicht-alkylierte Variante von **WI7** (R = H) konnte in Dichlormethan eine erste Hyperpolarisierbarkeit β von 288×10^{-50} Cm³V⁻² bestimmt werden.

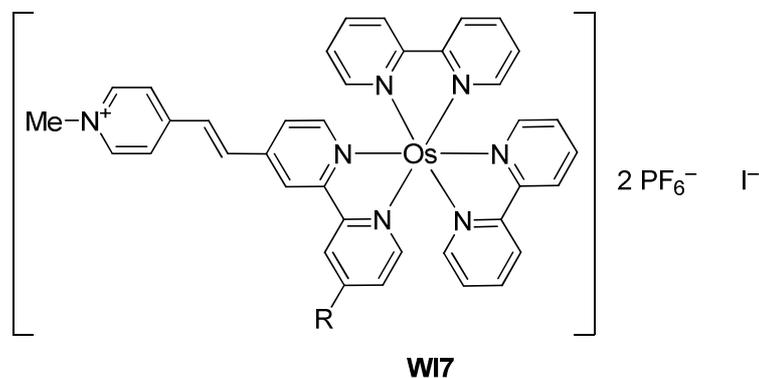


Abbildung 3.18: Untersuchte Substanzen **WI7** (R = H, Me) aus der Arbeitsgruppe *van der Boom*

Erstaunlicherweise zeigte das methylierte Derivat von **WI7** (R = Me) in DMSO keine Aktivität.

Für *Dr. K. Hofmann*, Institut für Chemie der technischen Universität Chemnitz wurde eine Vielzahl von *p*-Nitroanilin-Derivaten auf deren NLO-Aktivität untersucht (siehe Abbildung 3.19).

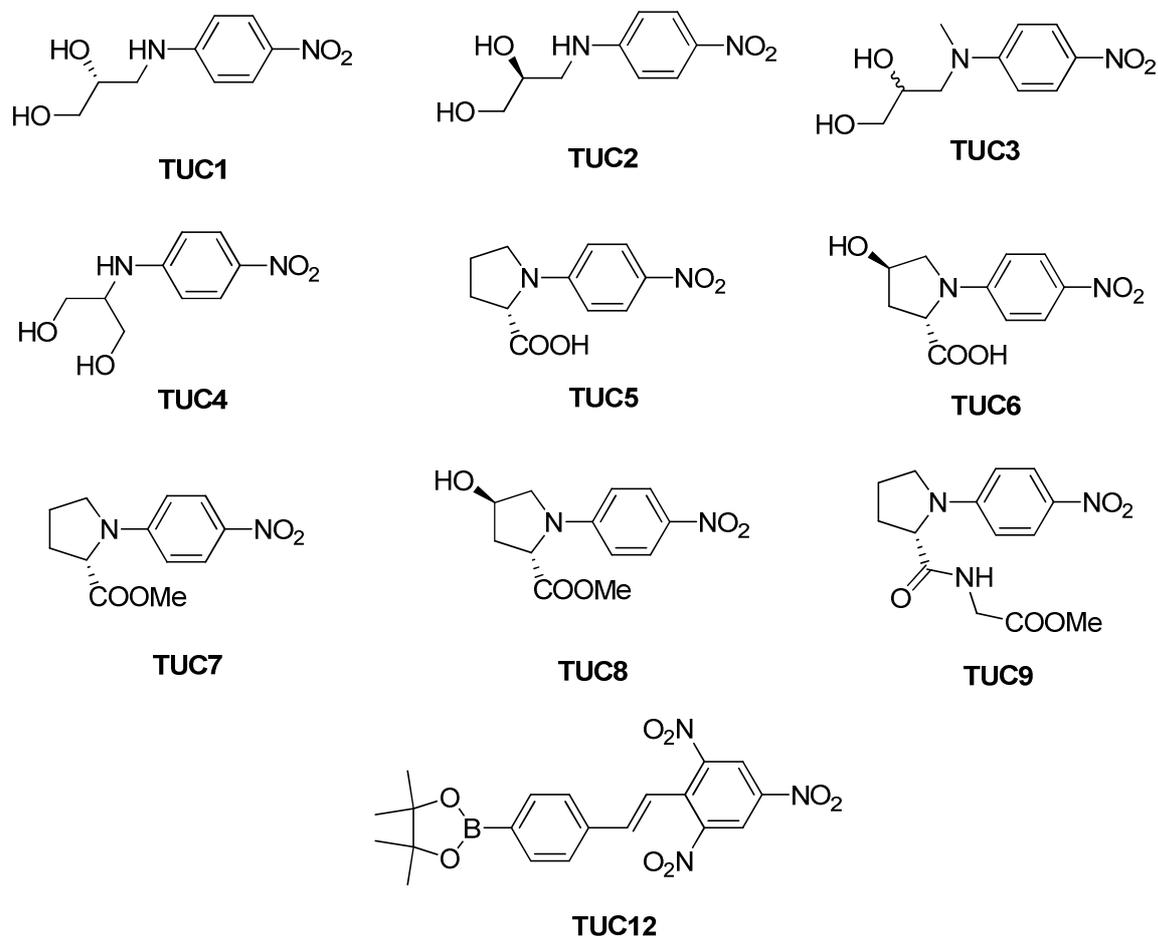


Abbildung 3.19: Untersuchte Substanzen aus der Arbeitsgruppe *Hofmann*

Leider war bei allen Substanzen die Aktivität zu gering, um auswertbare HRS-Signale zu bekommen. Ein Vergleich mit *p*-Nitroanilin zeigte ebenfalls keine messbare Aktivität, obwohl für diese Referenzsubstanz eine erste Hyperpolarisierbarkeit bekannt ist. Daher ist anzunehmen, dass die *p*-Nitroanilin-Derivate aus Arbeitsgruppe *Hofmann* wahrscheinlich eine ähnliche Aktivität besitzen wie *p*-Nitroanilin, wobei der Aufbau bei 1500 nm eine Messung der ersten Hyperpolarisierbarkeit in diesem Wertebereich nicht mehr zulässt. HRS-Messungen bei 1064 nm sollten dieses Problem beheben.

3.2.6.1 HRS-Messungen bei 1064 nm

Durch Umbau des Nd:YAG-Laser des Typs Quanta-Ray (Entfernung des Beamdumps und des NLO-Kristalls) und Modifikation des Geräteaufbaus war es möglich die Substanzen aus der Arbeitsgruppe *Hofmann* auch bei einer Wellenlänge von 1064 nm zu messen (siehe Abbildung 3.20).

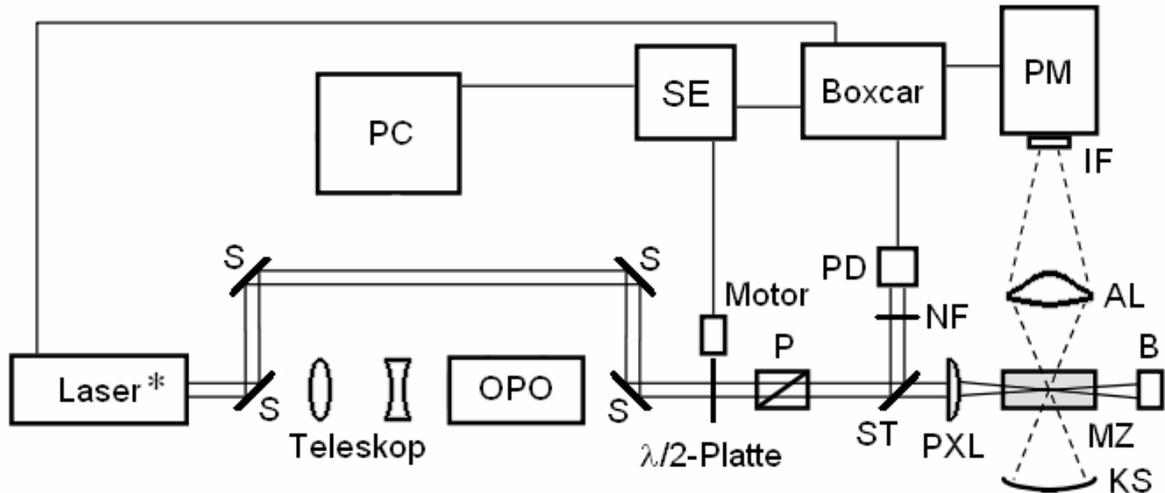


Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau des umgebauten HRS-Experimentes bei 1064 nm (*: Modifizierter Laser; **S**: Spiegel; **SE**: Steuereinheit; **P**: Glan-Taylor-Polarisator; **PD**: Photodiode; **NF**: Neutral-Dichtefilter; **ST**: Strahlteiler; **PXL**: Plankonvex-Linse; **PM**: Photomultiplier; **IF**: Interferenzfilter; **AL**: Asphärische Linse; **MZ**: Messzelle; **KS**: Konkav-Spiegel; **B**: Beamstopp)

Bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm wurde statt Dispersionsrot 1 *p*-Nitroanilin als Referenzsubstanz benutzt. Als Referenzdaten für die erste Hyperpolarisierbarkeit β von *p*-Nitroanilin in Aceton bzw. Acetonitril wurden die Werte 25.9 bzw. 29.2×10^{-30} esu verwendet.^[92] Da diese Werte allerdings in der X-Konvention und zusätzlich nicht in SI-Einheiten angegeben wurden, mussten diese umgerechnet werden (siehe Tabelle 3.13).

Aufgrund der großen Menge an Substanz, mindestens 20 mg, die für die Messung nötig ist, war es nicht möglich alle oben aufgezeigten Verbindungen zu vermessen. Es zeigt sich, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit β fast aller Verbindungen sich im Bereich von 62 bis $71 \times 10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ befindet. Dies ist der 1.4- bis 1.7-fache Wert den *p*-Nitroanilin in dem jeweiligen Lösungsmittel besitzt. Abweichend davon ist die Verbindung **TUC4**, für die ein Wert von $88 \times 10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2}$ (2.3-fache von *p*-Nitroanilin) gefunden wurde.

Tabelle 3.13: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β für die Substanzen aus der Arbeitsgruppe Hofmann bei 1064 nm

Verbindung	Lösungs- mittel	$\beta_x /$ 10^{-30} esu	$\beta_r /$ 10^{-50} Cm ³ V ⁻²
TUC1	Acetonitril	42	62
TUC2	Aceton	48	71
TUC4	Aceton	59	88
TUC7	Aceton	43	64
TUC8	Aceton	42	62
TUC9	Aceton	45	67
TUC12	Aceton	45	67

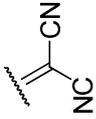
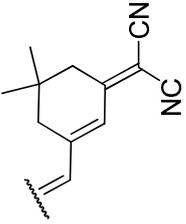
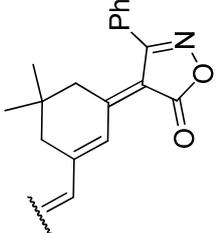
3.3 EOA-Messungen

Die die EOA-Messungen wurden unter der Leitung von *Prof. Dr. H.-G. Kuball* am Department für Chemie der physikalischen Chemie der technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Alle elektrooptischen Absorptionsspektren wurden in wasserfreiem 1,4-Dioxan (Dioxan) bzw. Methylcyclohexan (MCH) aufgenommen. Zum Kalibrieren des Aufbaus wurde 4-(4-Nitrophenyl)anilin als Referenz benutzt. Mit Hilfe multilinearer Regressionen von $L\varepsilon\tilde{\nu}$ als eine Funktion der Wellenlänge kann das Dipolmoment μ_g und die Änderung des Dipolmomentes $\Delta\mu$ bestimmt werden. Der Parameter c^2 beschreibt, in welcher Form ein Chromophor im Grundzustand vorliegt. Dabei beschreibt ein kleiner Wert ($c^2 \approx 0$) eine polyenartige Form, während ein großer Wert ($c^2 \approx 1$) auf eine polymethinartige Form hinweist. Dieser Parameter kann entsprechend der Gleichung 62 berechnet werden.^[104]

$$c^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta\mu}{\sqrt{4\mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2}} \right) \quad (\text{Gl. 62})$$

Aus den Daten aus der zeigt sich, dass der Grundzustand aller Einzel-Chromophore stark polyenartig ist, da der c^2 -Parameter bei allen nahezu Null ist. Da diese Gleichung nur für dipolare und lineare Moleküle gilt, ist kein von c^2 -Wert für die Trichromophore angegeben. Die β_0 -Werte wurden nach dem Zwei-Niveau-Modell berechnet.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der EOA-Messungen für die drei Trichromophore D1, D2 und D3

Akzeptorrest A	Verbindung	Lösungsmittel	$\mu_{\text{eg}}^{[a]}$	$\mu_{\text{g}}^{[a]}$	$\Delta\mu^{[a]}$	c^2	$\beta_0^{[b]}$	F / %	$FOM_{\text{eff}}^{[c]}$	$FOM_M^{[d]}$
 E1	MCH		28.6	26.3	77	-	212.9	-	5600	0.62
	Dioxan			25.1	80	0.093	229.8	-	5760	0.67
 D1	MCH		45.9	27.4	73	-	524.3	-18	14400	0.37
	Dioxan			24.7	70	-	515.8	-25	12800	0.36
 E2	MCH		31.3	23.8	105	0.070	358.1	-	8530	0.77
	Dioxan		32.8	23.2	97	0.086	376.2	-	8720	0.81
 D2	MCH		56.4	40.9	77	-	865.2	-19	35400	0.48
	Dioxan			24.2	85	-	974.9	-14	23600	0.54
 E3	MCH		26.0	16.6	106	-	263.3	-	4370	0.47
	Dioxan			16.9	103	0.053	273.4	-	4630	0.49
 D3	MCH		47.0	29.0	84	-	686.7	-13	19900	0.33
	Dioxan			21.1	90	-	780.3	-5	16400	0.38

^[a] in 10^{-30} Cm; ^[b] in 10^{-50} Cm³V⁻² (Taylor-Konvention); ^[c] in 10^{-80} C²m⁴V⁻²; ^[d] 10^{-50} Cm³molg⁻¹V⁻²

Diese berechneten Werte zeigen im Gegensatz zu den HRS-Messungen keine kooperative Verstärkung, sondern eine Abschwächung (negative F -Werte) der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 um teilweise bis zu 25%.

Zusätzlich ist auch der *figure-of-merit* FOM_{eff} ($\equiv \mu\beta$) aufgeführt, der schon seit einigen Jahren dazu verwendet wird, um die Effizienz eines in einem Polymer eingebetteten NLO-Chromophors wiederzugeben.¹⁰⁵ Die Werte der *figures-of-merit* FOM_{eff} und FOM_M der dendritischen Trichromophore liegen entsprechend der im Mittelfeld der zur Zeit bekannten NLO-Chromophore.^[106]

Rutkis und Mitarbeiter verglichen einige NLO-Chromophore bezüglich ihrer nichtlinearen Koeffizienten in PMMA-Polymerfilmen, und fanden, dass der d_{33} -Wert eher proportional zu dem Kehrwert des Grunddipolmomentes μ_g ist ($d_{33} \sim \mu_g^{-1}$), als zum Grunddipolmoment selber.^[107] Daher wurde zusätzlich zu dem üblichen *figure-of-merit* FOM_{eff} nach der Gleichung 63 der Wert für den jeweiligen *figure-of-merit* FOM_{d33} berechnet.

$$FOM_{d33} \equiv \frac{\beta_0}{\mu_g M} \quad (\text{Gl. 63})$$

Die FOM_{d33} -Werte, dargestellt in Tabelle 3.15, dienen als Abschätzung, wie leistungsfähig ein Chromophor für die Anwendung in einem *Wirt/Gast*-dotierten PMMA-Polymer ist. Beide *figures-of-merit* FOM_M und FOM_{d33} zeigen, dass alle Einzel-Chromophore in Polymerfilmen bezüglich elektrooptischer Anwendungen effizienter sein sollten, als die entsprechenden Trichromophore.

Tabelle 3.15: Die beiden *figures-of-merit* FOM_M und FOM_{d33} berechnet aus den EOA-Daten in 1,4-Dioxan zur Charakterisierung der NLO-Chromophore im Vergleich

	E1	D1	E2	D2	E3	D3
FOM_M ^[a]	0.67	0.36	0.81	0.54	0.49	0.38
FOM_{d33} ^[b]	2.7	1.5	3.5	2.2	2.9	1.8

^[a] in $10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{ molg}^{-1} \text{ V}^{-2}$; ^[b] in $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ molg}^{-1} \text{ V}^{-2}$

Allerdings beeinflussen noch andere Effekte die Effizienz von NLO-Chromophoren in *Wirt/Gast*-Polymeren, wie z.B. die maximal mögliche Beladung eines Polymers mit einem Chromophor.^[28] Die maximale Beladung wird durch zunehmende antiparallele Dipol-

Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren und/oder einsetzender Phasenseparation zwischen Polymer und Chromophor begrenzt.

Des Weiteren ist seit kurzem bekannt, dass die räumliche Form des Chromophors eine wichtige Rolle in NLO-Polymeren zu spielen scheint.^[108] Dafür wurden von *Sullivan* und Mitarbeitern Berechnungen durchgeführt, die zeigten, dass sphärische Moleküle einen deutlich größeren elektrooptischen Koeffizienten r aufweisen, als Moleküle, die eine gestreckte ellipsoide Form haben (siehe Abbildung 3.21).

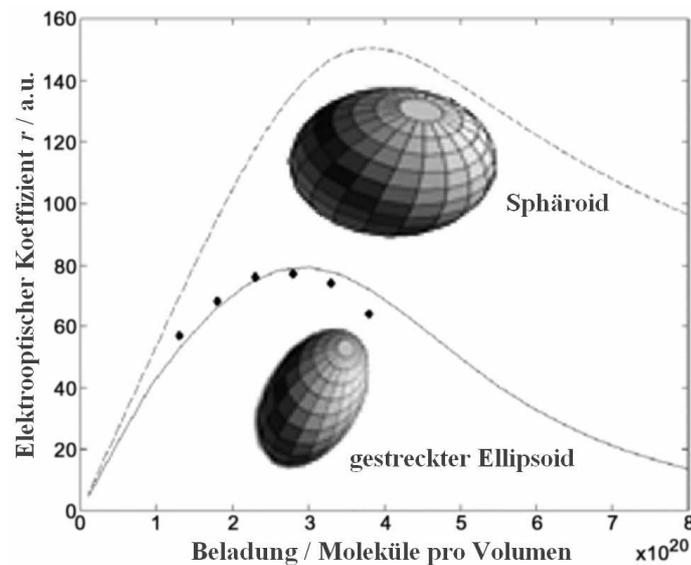


Abbildung 3.21: DFT-Berechnung (Linien) der elektrooptischen Aktivität für zwei Chromophore mit unterschiedlicher Form und experimentellen Daten (•) zum Vergleich

Daher wäre ein Nutzen dieser dendritischen Trichromophore trotz der schlechteren *figures-of-merit* im Vergleich zu den Einzel-Chromophoren aufgrund deren Form durchaus möglich.

3.4 Wirt/Gast-Polymere und Messungen

Zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften der dendritischen Trichromophore in Hinsicht auf die Anwendbarkeit als NLO-Material in elektrooptischen Modulatoren wurden beispielhaft die beiden Trichromophore **D1** und **D2** in das Polymer **PPQ** (Poly(3-{4-[4-(7-hydroxy-3-phenylquinoxalin-2-yl)phenoxy]phenyl}-2-phenylquinoxalin-6-ol), siehe Abbildung 3.22) eingebettet und mittels der Maker-Fringe-Technik die nichtlinearen Koeffizient d_{33} dieser Wirt/Gast-Polymere bestimmt.^[109]

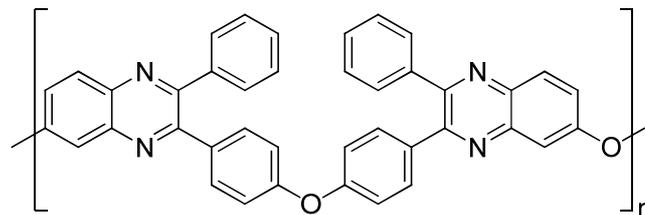


Abbildung 3.22: Das für die Einbettung verwendete Polymer **PPQ**

Die Einbettungen und die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. S. Schrader* unter der Anleitung von *Dr. B. Grimm* an der Technischen Fachhochschule Wildau (TFH) durchgeführt. Zur Erzeugung der Wirt/Gast-dotierten Polymer-Filme wurde das Polymer **PPQ** in Chloroform gelöst und mit fünf Gewichtsprozent an dem jeweiligen Trichromophor dotiert. Durch das Spin-Coating (siehe Abbildung 3.23) wurde eine gleichmäßige, dünne Schicht im Bereich von einem Mikrometer erhalten.^[110]

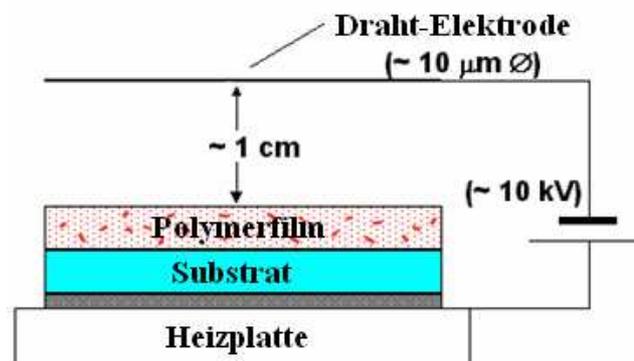


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung des Corona-Polings mit einer Drahtelektrode

Als Beschichtung wurde ein ITO-Substrat (Indium(III)-zinn(IV)-oxid) gewählt. Unter sanftem Erwärmen wurde das dotierte Polymer vom Lösungsmittel befreit. Die Ausrichtung der Chromophore im Polymer erfolgte durch Corona-Poling, wie in Abbildung 3.23 dargestellt.^[111] Dafür wurde im Abstand von 1 cm bei einer Glasktemperatur T_g von 160 bis 180 °C für 5 Minuten eine Spannung von 6 kV angelegt. Die so erhaltenen dotierten Polymere, mit einer Dicke von 1.135 μm und einem Brechungsindex von ca. 1.77 (bei 632 nm), wurden mit Hilfe der Maker-Fringe-Technik auf deren Fähigkeit zur Frequenzverdopplung untersucht. Die so gewonnenen Daten sind in der Abbildung 3.24 zu sehen.

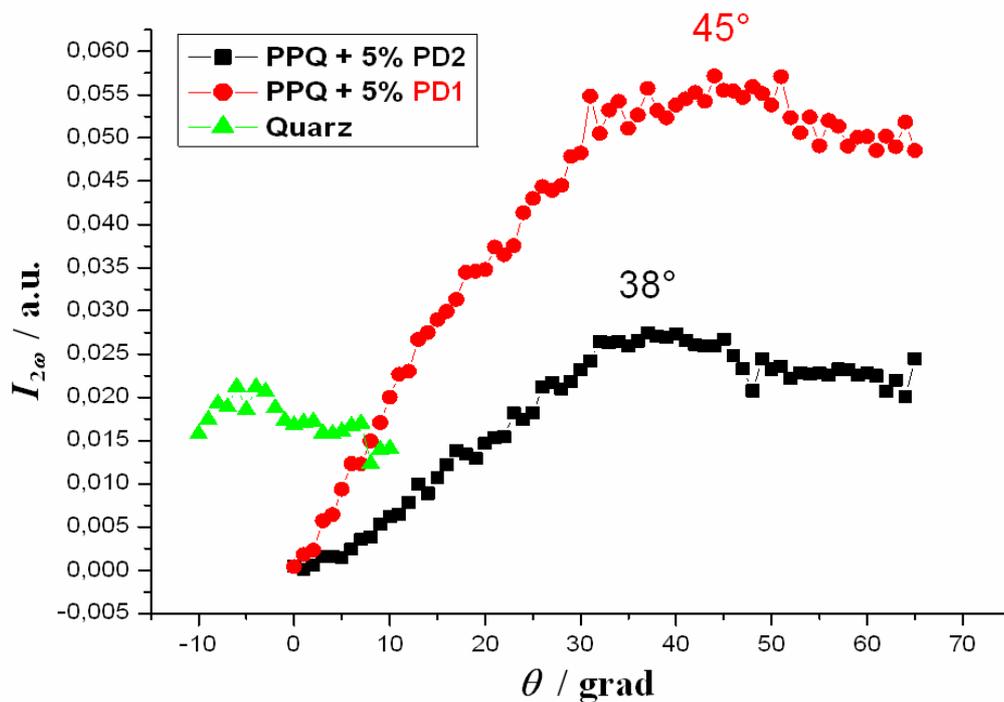


Abbildung 3.24: Intensität $I_{2\omega}$ der frequenzverdoppelten Strahlung in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel θ für die beiden dotierten Polymere **PD1** (\bullet) und **PD2** (\blacksquare) mit Quarz (\blacktriangle) als Referenz

In beiden Messungen ist kein Maker-Fringe-Muster in Form von periodisch erscheinenden Maxima bzw. Minima zu erkennen. Dies ist aber aufgrund der geringen Dicke L der Polymerschichten auch nicht zu erwarten, da die Schichten viel dünner sind als deren Kohärenzlänge l_c . Des Weiteren fällt auf, dass sich die Maxima der beiden Polymere **PD1** und **PD2** voneinander unterscheiden. Zu erwarten wäre gewesen, dass beide Maxima bei einem ähnlichen Einfallswinkel θ zu beobachten sind. Dieser Winkel sollte mit dem

nichtlinearen *Brewster*-Winkel θ_{NB} übereinstimmen.^[43] Dieser Winkel ergibt sich nach der folgenden Gleichung 64:^[112]

$$\theta_{NB} = \arcsin\left(\frac{n_{nlo,2\omega}(\theta_{nlo,2\omega})}{n_{med,\omega}} \sin \theta_{nlo,2\omega}\right) \quad (\text{Gl. 64})$$

$n_{nlo,2\omega}$ = Brechungsindex des nichtlinear optischen Materials bei der Frequenz 2ω und dem Brechungswinkel $\theta_{nlo,\omega}$; $n_{med,\omega}$ = Brechungsindex des umgebenden Mediums (meist Luft) bei der Frequenz ω ; $\theta_{nlo,2\omega}$ = Brechungswinkel des Strahls mit der Frequenz 2ω

Da der Brechungsindex $n_{nlo,2\omega}$ und der Brechungswinkel $\theta_{nlo,\omega}$ hauptsächlich nur von dem Polymer bestimmt werden, sollte eine Dotierung mit unterschiedlichen Chromophoren in dem gleichen Polymertyp ein Maximum bei demselben Einfallswinkel aufweisen. So wurde z.B. in der Literatur trotz unterschiedlicher Dotierung derselbe nichtlineare *Brewster*-Winkel θ_{NB} bei circa 57° für das Polymer PMMA (Poly(methylmethacrylat)) gefunden.^[43a,113] Auch andere Polymere zeigen einen nichtlinearen *Brewster*-Winkel θ_{NB} in diesem Bereich.^[114] Da für die durchgeführten Einbettungen nur das Polymer **PPQ** verwendet wurde, sollten beide *Wirt/Gast*-dotierten Polymer-Filme bei dem selben Einfallswinkel θ ein Maximum zeigen. Dies ist wie schon oben erwähnt nicht der Fall, da wahrscheinlich aufgrund der kurzen Polungszeit die sperrigen Trichromophore nicht schnell genug dem äußerem elektrischen Feld folgen können, um sich vollständig entlang des Feldes auszurichten. Als Ergebnis der SHG-Messung mittels der Maker-Fringe-Technik wurden die nichtlinearen Koeffizienten d_{33} erhalten (siehe Tabelle 3.16).

Tabelle 3.16: Messwerte des nichtlinearen Koeffizienten d_{33} für die dotierten Polymerfilme **PD1** und **PD2**

Bezeichnung	PD1	PD2
d_{33} / pmV^{-1}	36	25

Interessanterweise weist der dotierte Polymerfilm **PD1** einen höheren d_{33} -Wert auf als **PD2**, obwohl der zum Dotieren verwendete Trichromophor **D1** eine kleinere erste Hyperpolarisierbarkeit β besitzt als **D2**. Womöglich liegt dies an der etwas weniger sperrigen bzw. eher sphärischen Molekülstruktur von **D1** im Vergleich zu **D2**, so dass der

kleinere Trichromophor **D1** im erwärmten Polymer leichter dem elektrischen Feld folgen kann und so vermehrt eine einheitliche Ausrichtung zeigt.

Im Vergleich zu den leistungsfähigsten NLO-Polymeren^[28], die d_{33} -Werte um 170 pmV^{-1} erreichen, sind die gemessenen nichtlinearen Koeffizienten von **PD1** und **PD2** relativ klein. Jedoch sollte nicht übersehen werden, dass dies nur fünfprozentig dotierte *Wirt/Gast*-Polymere sind und deren d_{33} -Werte durch höhere Dotierungskonzentrationen noch vergrößert werden könnten, so dass dann die Polymere **PD1** und **PD2** bezüglich des nichtlinearen Koeffizienten d_{33} den Hochleistungs-Polymeren durchaus ebenbürtig sein sollten.

4 Quantenmechanische Rechnungen

Schon Anfang der 90er Jahre wurde von *Di Bella* und Mitarbeitern am Beispiel des *p*-Nitroanilins berechnet, dass Dimere bzw. Trimere von dipolaren Molekülen in cofacialer Anordnung eine Verstärkung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β zeigen können, sofern die Moleküle parallel zu einander ausgerichtet sind und der Abstand zwischen diesen kleiner als 0.3 nm ist.^[115] Denn im Bereich von 0.35 nm und kleiner werden die Molekülorbitale der Monomere durch intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stark energetisch aufgespalten. Ab einem Abstand von 1 nm wirken diese Wechselwirkungen praktisch nicht mehr und die erste Hyperpolarisierbarkeit β setzt sich nur noch additiv aus den Einzelkomponenten zusammen. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde vermutet, dass auch dendritische Trichromophore kooperative Effekte durch intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophor tragenden Ästen zeigen könnten, sofern die drei Verzweigungen der Dendrimere nicht zu weit voneinander abstehen. Daher wurden zu Beginn dieser Arbeit von *Prof. Dr. Y. Luo* und Mitarbeitern am Royal Institute of Technology – Theoretical Chemistry in Stockholm (Schweden) DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese quantenmechanische Berechnungen zeigten, dass eine Verstärkung möglich sein könnte (siehe Abbildung 4.1).

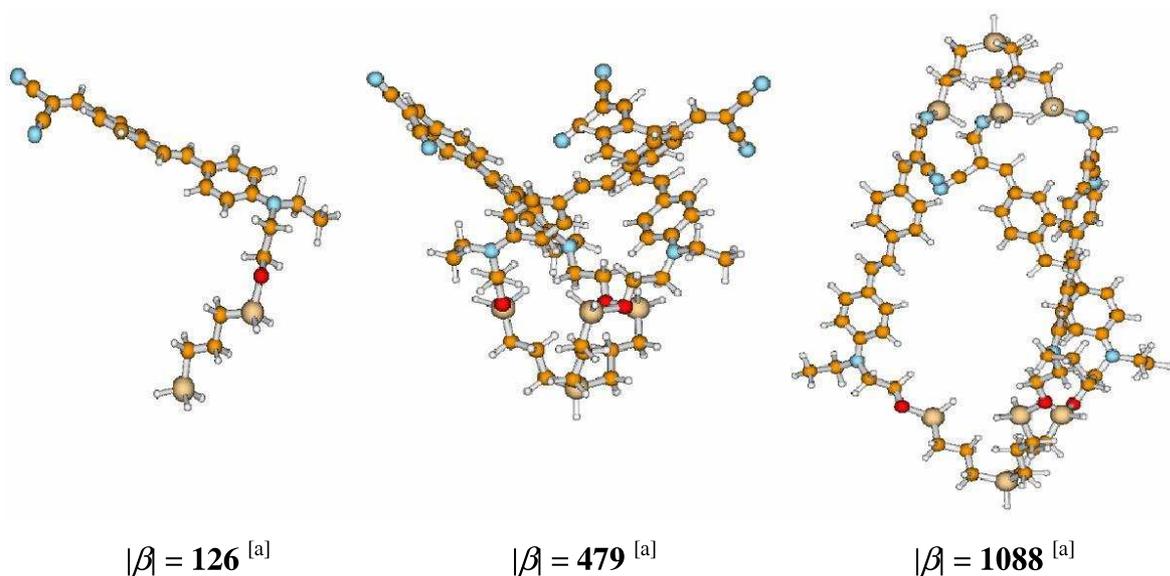


Abbildung 4.1: Ursprüngliche DFT-Rechnungen zum kooperativen Effekt bei dendritischen Trichromophoren bezüglich der ersten Hyperpolarisierbarkeit $|\beta|$ (links : Monomer , mitte : Trichromophor, rechts : verkappter Trichromophor); ^[a] in $10^{-50} \text{ CV}^{-2}\text{m}^3$ (Taylor-Konvention)

Nach Entwicklung der Trichromophore wurden abermals von *Luo* und Mitarbeitern quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, die sich speziell an den synthetisierten Einzel-Chromophoren **E1**, **E2**, **E3** und zwei dendritischen Trichromophoren **D1**, **D2** orientierten, um das Grunddipolmoment μ_g und die statische erste Hyperpolarisierbarkeit β_μ in Richtung des Dipolmomentes zu bestimmen.^[116] Dieser Wert ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\beta_\mu = \frac{\mu_g \beta_0}{|\mu_g|} \quad (\text{Gl. 65})$$

Die geometrische Struktur wurde zuvor mit dem Austin-Model-1 (AM1) optimiert.^[117] Dabei wurden für den Trichromophor **D1** sogar vier unterschiedliche lokale Minima (Konformere) gefunden (**D1₁**, **D1₂**, **D1₃**, **D1₄**).

Diese optimierten Geometrien wurden μ_g und β_μ mit Hilfe der B3LYP-Methode, die ein Hybrid-Dichtefunktionaltheorie-Verfahren (DFT) ist, berechnet.^[118] Für das Siliziumatom wurde ein LanL2DZ-Basissatz gewählt.^[119] Für die anderen Atome wurde ein 3-21G-Basissatz angewendet.^[120] Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt.^[121]

Tabelle 4.1: Ergebnisse der DFT-Rechnungen im Vergleich zu den EOA-Messungen

	DFT-Rechnung				EOA-Messung			
	μ_g ^[a]	$\Delta\mu$ ^[a]	β_μ ^[b]	β_μ - Verhältnis	μ_g ^[a]	$\Delta\mu$ ^[a]	β_0 ^[b]	β_0 - Verhältnis
E1	36.9	75.4	65.3	1	25.1	80	229.8	1
D1₁ ^[c]	38.1	133.9	117.9	1.8	24.7	70	515.8	2.2
D1₂ ^[c]	42.4	113.4	127.4	2.0				
D1₃ ^[c]	54.7	140.5	144.3	2.2				
D1₄ ^[c]	69.8	-	152.1	2.3				
E2	39.1	107.1	129.0	1	23.2	97	376.2	1
E3	30.6	80.7	129.2	1	16.9	103	273.4	1
D3 ^[c]	38.6	-	340.4	2.6	21.1	90	780.3	2.9

^[a] in 10^{-30} Cm ; ^[b] in 10^{-50} Cm³V⁻²

Aus den in der Tabelle 4.1 aufgelisteten Daten ist erkennbar, dass aus den Berechnungen generell zu große Grunddipolmomente μ_g und zu kleine statische erste Hyperpolarisierbarkeiten β_μ erhalten werden. Dafür stimmt das berechnete Verhältnis aus den Hyperpolarisierbarkeiten β_μ bzw. β_0 der Trichromophore zu den Einzel-Chromophoren relativ gut überein, mit einer maximalen Abweichung von 12%. Der üblicherweise zur Einstufung der Effizienz eines NLO-Chromophors verwendete *figure-of-merit* FOM_{eff} ($\equiv \mu\beta$) wird trotz der durchweg zu großen μ_g -Werte durch die viel zu kleinen β_μ -Werte als zu klein berechnet (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Vergleich des *figure-of-merit* FOM_{eff} aus den experimentellen Daten (EOA) mit den berechneten Werten (DFT)

Verb.	E1		D1		E2		D2		E3		D3	
	Mch	Dio	Mch	Dio	Mch	Dio	Mch	Dio	Mch	Dio	Mch	Dio
$\mu_g\beta_0$ ^[a] (EOA)	56.0	57.6	144	128	85.3	87.2	354	236	43.7	46.3	199	164
$\mu_g\beta_0$ ^[a] (DFT)	24.0		44.9 bis 106		50.4		-		39.5		131	

Mch = Methylcyclohexan, Dio = 1,4-Dioxan, ^[a] in $10^{-78} \text{ C}^2\text{m}^4\text{V}^{-2}$

Dabei variieren die Abweichungen der berechneten $\mu\beta$ -Werte von den gemessenen Werten von nur 11% bis hin zu enormen 230%, wie dies bei der Substanz **E1** der Fall ist.

In den Abbildungen 4.2 bis 4.6 sind die, mit Hilfe der AM1-Methode berechneten, geometrisch optimierten Strukturen der Einzel- und Trichromophore gezeigt.

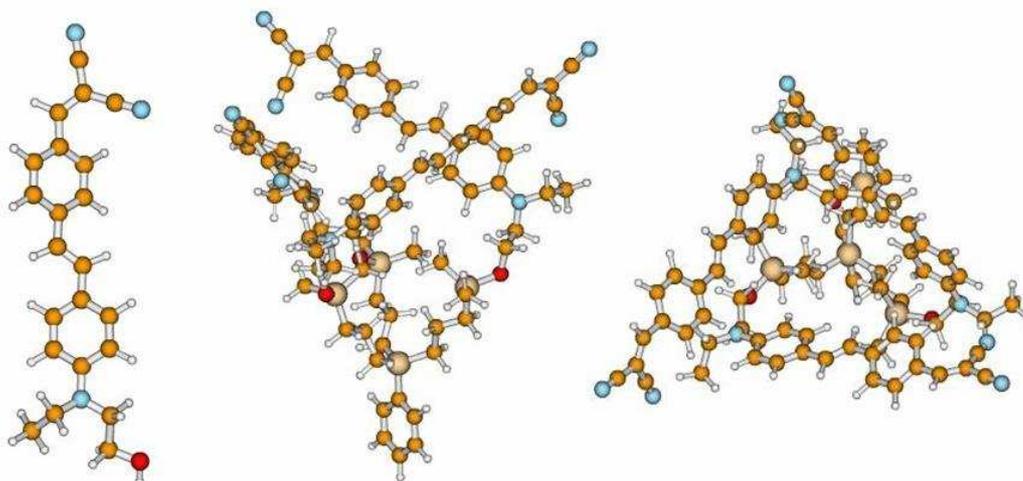


Abbildung 4.2: Geometrisch optimierte Struktur von **E1** und **D1**₁ (Mitte : Seitenansicht, rechts : Draufsicht) mittels der AM1-Methode

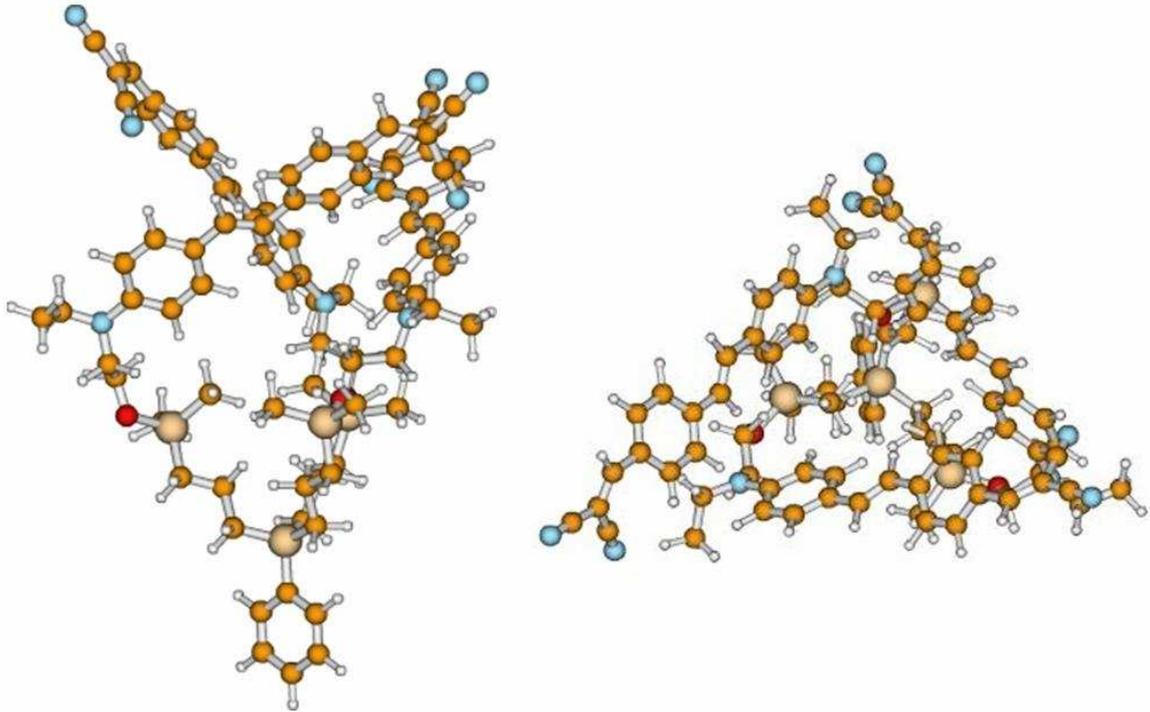


Abbildung 4.3: Geometrisch optimierte Struktur von D_{12} mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)

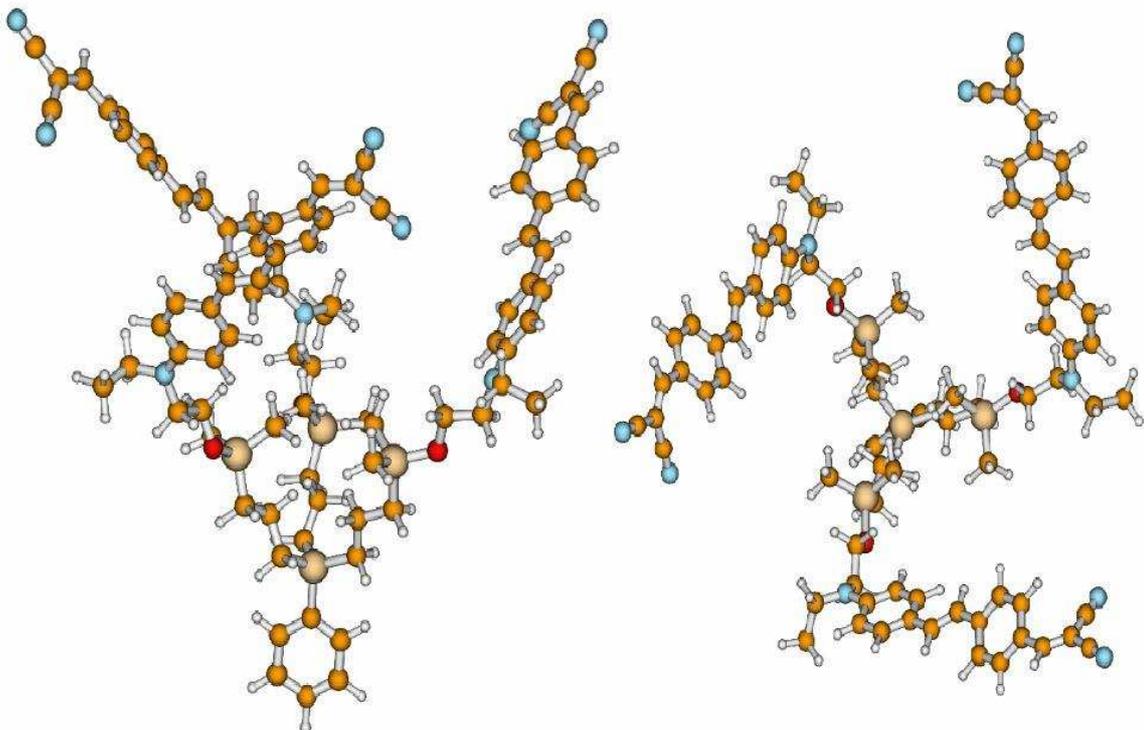


Abbildung 4.4: Geometrisch optimierte Struktur von D_{13} mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)

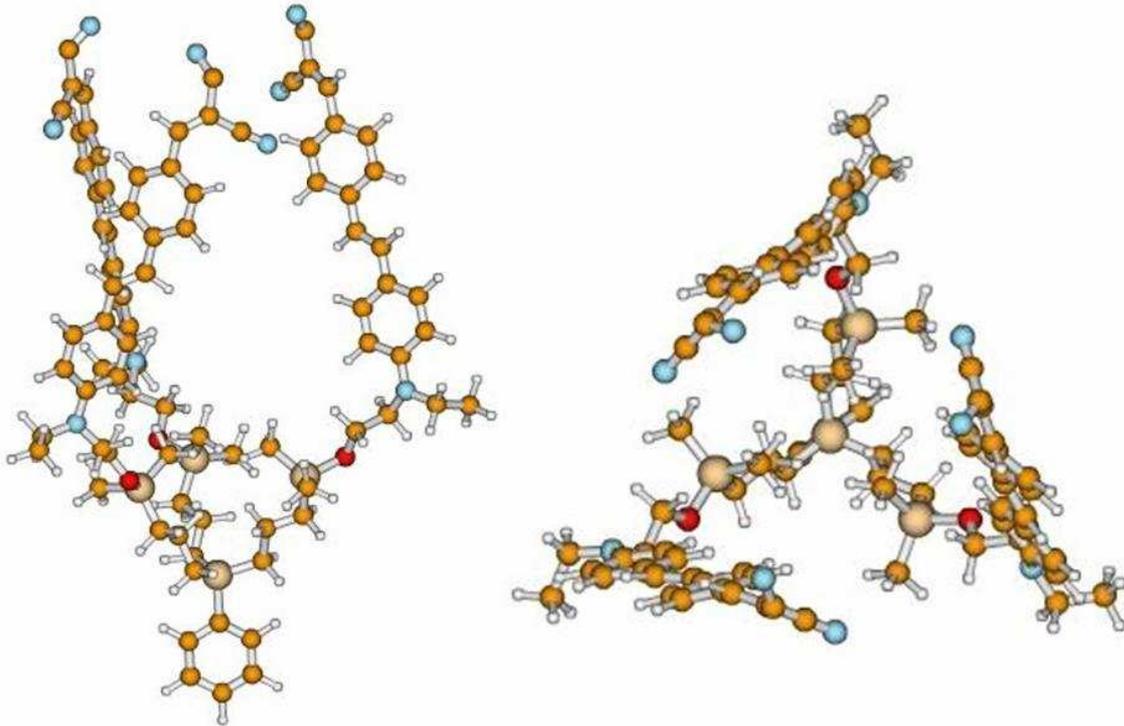


Abbildung 4.5: Geometrisch optimierte Struktur von **D1₄** mittels der AM1-Methode (Links : Seitenansicht, rechts : Draufsicht)

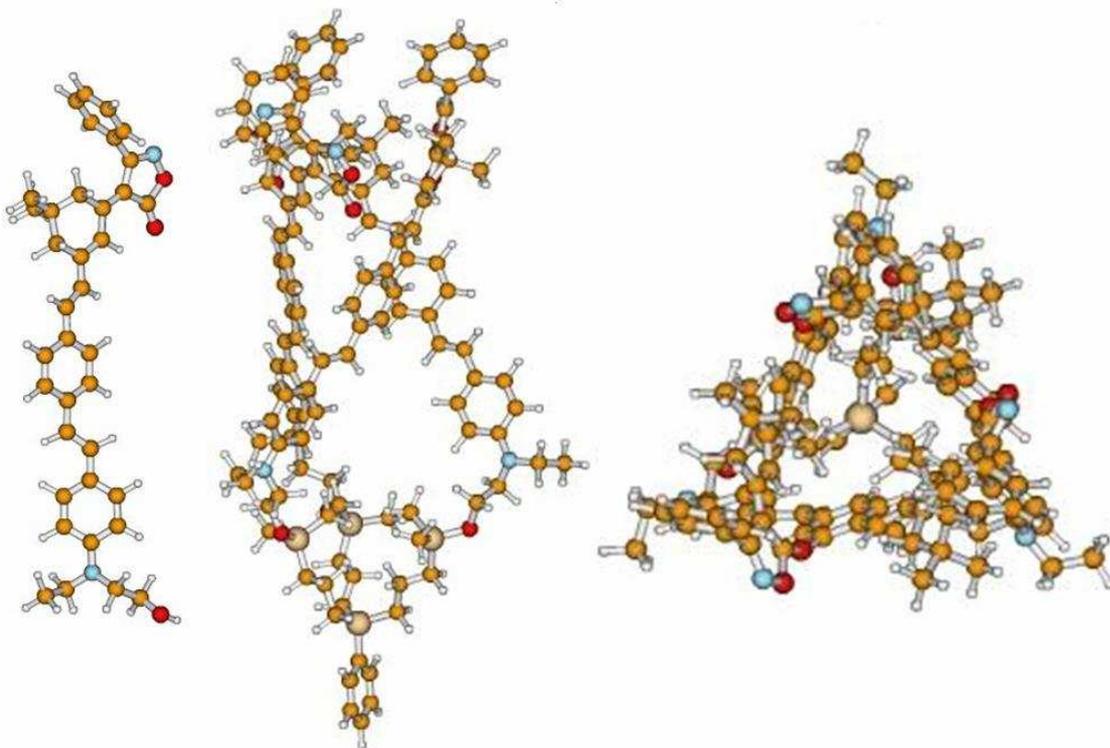


Abbildung 4.6: Geometrisch optimierte Struktur von **E3** und **D3** (Mitte : Seitenansicht, rechts : Draufsicht) mittels der AM1-Methode

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige dendritische Trichromophore synthetisiert und auf ihre linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht. Aufgrund der gleichartigen Ausrichtung der dipolaren Einzel-Chromophore in den Trichromophoren wurde vermutet, dass bei solchen Strukturen eine kooperative Verstärkung auftreten könnte. Die ergänzend an der Universität in Stockholm (Schweden) durchgeführten DFT-Rechnungen untermauerten diese Vermutung. Um diese Rechnungen auch experimentell zu stützen, wurden dipolare D- π -A-Chromophore synthetisiert und an ein dreiarmliges Silan- bzw. Amindendrimer gebunden (siehe Abbildung 5.1).

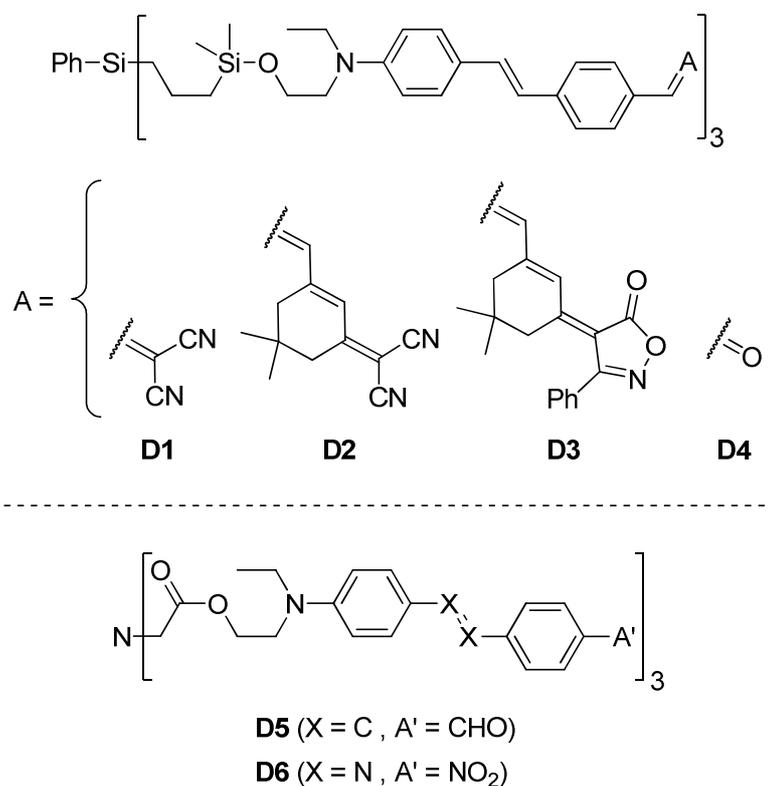


Abbildung 5.1: Dargestellte D- π -A-Chromophore gebunden an ein Silandendrimer (oben) bzw. Amindendrimer (unten)

Verschiedenste Syntheserouten zu einer beidseitigen Fixierung der Trichromophore wurden versucht, jedoch führten diese bisher nicht zum Ziel. Zur Charakterisierung der nichtlinear optischen Eigenschaften dieser Trichromophore wurde eine am Institut

vorhandene hyper-Rayleigh-Streuungsapparatur zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei 1500 nm verwendet.

Zusätzlich wurden auch die verwendeten dipolaren Einzel-Chromophore auf ihre NLO-Aktivität untersucht und mit Literaturdaten verglichen, wobei eine nicht unerhebliche Diskrepanz festgestellt werden konnte. Diese Abweichungen beruhen vermutlich auf einer Überschätzung der bei 1064 nm bestimmten ersten Hyperpolarisierbarkeit β auf Grund von Resonanzverstärkung und/oder Zwei-Photonen-Fluoreszenz.

Um die erste Hyperpolarisierbarkeit β der synthetisierten NLO-Chromophore trotz zum Teil vorhandener Zwei-Photonen-Fluoreszenz bestimmen zu können, wurden diese Verbindungen in einer Kooperation mit der Katholischen Universität in Leuven (Belgien) mit einem Femtosekunden-Laser im HRS-Experiment bei 1300 nm bestimmt. Zusätzlich wurden auch elektrooptische Absorptionsmessungen in Zusammenarbeit mit der technischen Universität in Kaiserslautern durchgeführt.

Die beiden unterschiedlichen Messmethoden ergaben bisher nicht plausibel interpretierbare Ergebnisse. Während die EOA-Messungen der Trichromophore keine Verstärkung, sondern generell eine Abschwächung der NLO-Aktivität bezüglich drei Einzel-Chromophoren ergaben, zeigte das HRS-Experiment bei 1300 nm eine Verstärkung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β um bis zu 36%. Ob diese Abweichung auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen ist oder die Trichromophore nicht mehr dem Zwei-Niveau-Modell gehorchen, so dass die aus den EOA-Messungen berechneten β_0 -Werte nicht korrekt sind, konnte innerhalb dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Messungen wurden exemplarisch zwei Trichromophore an der Technischen Fachhochschule in Wildau in jeweils ein PPQ-Polymer eingebettet. Mit Hilfe der Maker-Fringe-Technik wurde die NLO-Aktivität dieser *Wirt/Gast*-dotierten Polymere gemessen. Die erhaltenen mit Trichromophor dotierten Polymere zeigten unter Beachtung der geringen Dotierungskonzentration große nichtlineare Koeffizienten d_{33} . Eine höhere Dotierung des Polymers lässt daher einen Wirkungsgrad im Bereich von elektrooptischen Hochleistungsmaterialien erwarten.

5.1 Summary

Within the scope of this work novel dendritic trichromophores were synthesised and were analyzed for their linear and non-linear optical properties. Due to the similar alignment of the dipolar single chromophore in the trichromophore it was supposed that in these kinds of structures a co-operative enhancement could appear. At the university in Stockholm (Sweden) DFT calculations were additionally carried out which confirmed this speculation. To support these calculations also experimentally, dipolar D- π -A-Chromophores were synthesized and bound to three-armed silane or amine dendrimer (see Figure 5.1).

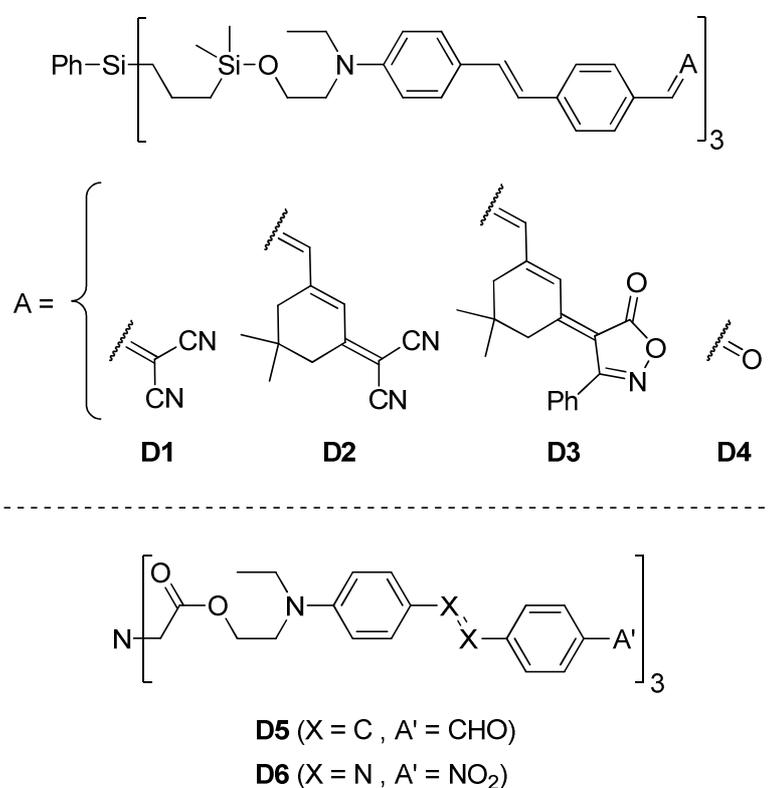


Figure 5.1: Synthesized D- π -A-Chromophores bound to a silane dendrimer (top) and amine dendrimer (bottom)

Many different kinds of synthesis routes to a double sided fixation of the trichromophores were tried, however, up to now these did not lead to the aim.

For the characterisation of the non-linear optical qualities of this trichromophores a hyper Rayleigh scattering device available in the institute was used for the determination of the first hyperpolarizability β at 1500 nm.

In addition, the applied dipolar single chromophores were also analyzed for their NLO activity and were compared to literature data. A not unimportant discrepancy could be observed. These differences are presumably based on an overestimation at 1064 nm of the calculated first hyperpolarizability β due to the resonance enhancement and/or the two photon fluorescence.

In order to determine the first hyperpolarizability β of the synthesised NLO-Chromophores in spite of partly available two photon fluorescence, these compounds were measured in a cooperation with the Catholic University in Leuven (Belgium) with a femtosecond laser by the HRS experiment at 1300 nm. In addition, electro optical absorption measurements were also carried out in cooperation with the Technological University in Kaiserslautern.

The two different methods of measurement revealed so far not plausible interpretable results. While the EOA measurements of trichromophores proved no enhancement, but in general a weakening of the NLO activity with regard to three single chromophores, the HRS experiment at 1300 nm showed an enhancement of the first hyperpolarizability β by up to 36%. Whether this discrepancy is due to solvent effects or the trichromophores do not obey the two-level model anymore, so that the β_0 values calculated from the EOA measurements are not correct, could not be cleared within this work.

In addition to the above mentioned measurements two trichromophores were embedded as an example in the Technological Fachhochschule in Wildau in a PPQ polymer in each case. Using the Maker Fringe technique the NLO activity of these *host/guest*-doped polymers was measured. The obtained polymers doped with trichromophores showed large non-linear coefficients d_{33} considering the low doping concentration. A higher doping of the polymer may expect an efficiency in the area of electro optical high performance materials.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Angaben

Luftempfindliche Synthesen wurden unter Anwendung der Standard-Schlenktechnik unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Um die verwendeten Lösungsmittel wasser- und sauerstofffrei zu erhalten, wurden diese mit den Literatur bekannten Methoden bearbeitet.^[122] Dichlormethan wurde vor der Verwendung destilliert, um die möglicherweise enthaltenen Verunreinigungen zu entfernen. Zur säulen-chromatographischen Reinigung der Substanzen wurde verwendet:

Aluminiumoxid (Alox):

Aluminiumoxid 90 (Merck), neutral (0,063-0,200 mm)

PURALOX SCCA-150/155 (Sasol)

Kieselgel (SiO₂):

Kieselgel 660 (Merck), (0,063-0,200 mm)

Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

Dünnschichtchromatographie (UV-Licht):

DC-Folie Kieselgel 60, WF_{254S} (Merck)

DC-Folie Aluminiumoxid 60, WF_{254S} (Merck)

NMR-Spektroskopie:

Bruker AVANCE 400 (400 MHz)

Varian Gemini-2000BB (200 MHz)

IR-Spektroskopie:

Perkin-Elmer Modell 1720

Massenspektrometrie:

Finnigan MAT 311 A (EI)

VG Analytical 70-250 S (FAB)

Bruker BIFLEX 3 (MALDI-TOF)

UV/VIS-Spektroskopie:

Perkin-Elmer Modell 554

Elementanalyse:

Carlo Erba EA 1108 CHNS-O

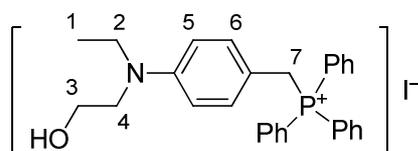
Schmelzpunkt (unkorrigiert):

Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli

Barnstead Electrothermal Melting Point Manual Mel-Temp[®] Modell 1002D

6.2 Synthesevorschriften

4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzyltriphenylphosphoniumiodid (**1**)



1

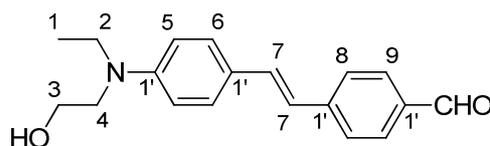
Es wurden *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (5.35 mL, 5.45 g, 33.0 mmol), Triphenylphosphan (8.65 g, 33.0 mmol) und Paraformaldehyd (0.99 g, 33.0 mmol) in Chloroform (45 mL) gelöst. Dazu wurde Natriumiodid (4.95 g, 33.0 mmol), Wasser (2.35 mL) und Eisessig (6.65 mL) gegeben. Das Gemisch wurde für 39 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde zu diesem Gemisch Wasser (60 mL) gegeben. Nach der Abtrennung der organischen Phase von der wässrigen Phase wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und zuerst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Entgegen der Literaturvorschrift^[48] wurde nach Entfernung des Lösungsmittels der Rückstand in Chloroform (5 mL) aufgenommen und die Lösung in Toluol (200 mL) gegossen, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Es wurde filtriert und der schwach türkisfarbene Rückstand mehrmals mit Toluol gewaschen. Abschließend wurde das Pulver unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute	12.9 g (19.6 mmol), 59% (Lit.: 69%) ^[48]
Aussehen	schwach türkisfarbenes Pulver
Molekulargewicht	659.58 g/mol (567.44 g/mol + 1 äq. Toluol) (C ₃₆ H ₃₉ INOP)
Schmelzpunkt	100-110 °C (Lit.: 165-170 °C) ^[48]

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.81-7.75 (m, 15H, 3 \times Ph), 7.25-7.12 (m, Toluol), 6.73 (dd, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, $^4J_{H,P} = 2.4$ Hz, 2H, H6), 6.44 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 2H, H5), 4.74 (d, $^2J_{H,P} = 12.8$ Hz, 2H, H7), 3.72-3.61 (m, 2H, H3), 3.37 (t, $^3J_{H,H} = 6.3$ Hz, 2H, H4), 3.31 (q, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, H2), 2.80 (t, $^3J_{H,H} = 5.0$ Hz, 1H, OH), 2.40 (s, Toluol), 1.05 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, H1). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[48] überein.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3318 (-O-H-Valenz); 3042, 3022 (=C-H-Valenz); 2964, 2939, 2874 (-C-H-Valenz); 1610, 1586, 1512 (Ring bzw. -C=C-Valenz); 1466 (-C-H-Deformation); 1436 (Ring); 1178 (-C-N-Valenz); 828, 819 (=C-H-Deformation). Es sind keine IR-Daten in der Literaturvorschrift^[48] angegeben.

4-[(*E*)-2-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]benzaldehyd (**2**)



2

Es wurden Benzol-1,4-dicarbaldehyd (7.57 g, 56.4 mmol) und das Phosphonium-Salz **1** (37 g, 56 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (570 mL) gelöst. Dazu wurde Kalium-*tert*-butanolat (9.48 g, 82.3 mmol) und eine katalytische Menge 18-Krone-6 (380 mg, 1.43 mmol) gegeben. Dieses Gemisch wurde für 24 h bei RT unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat unter reduziertem Druck eingengt. Ab diesem Schritt abweichend von der Literaturvorschrift^[47] wurde das erhaltene Gemisch säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 99:1). Das erhaltene *E/Z*-Gemisch wurde unter reduziertem Druck eingengt und in Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Eine katalytische Menge an Iod (25 mg, 99 μmol) wurde hinzugegeben und mit einer Wolfram-Glühlampe (40 W) für 5 h unter Rühren bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde mit einer Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Lösungen wurden zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

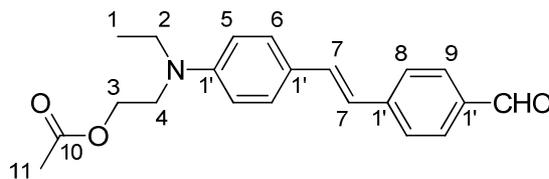
Ausbeute	12.6 g (22.8 mmol), 76% (Lit.: 64%) ^[47]
Aussehen	orange-braunes Pulver
Molekulargewicht	295.38 g/mol (C ₁₉ H ₂₁ NO ₂)
Schmelzpunkt	142-147 °C (Literatur: 173-174 °C) ^[47]
R_f-Wert	0.5 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.93 (s, 1H, -CHO), 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H9), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H8), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.18 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.91 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.74 (d, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, H5), 3.82 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H3), 3.51 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H4), 3.46 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, H2), 1.19 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, H1). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[47] überein.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191.6 (CHO), 148.0 (C1'), 144.4 (C1'), 134.4 (C1'), 132.3 (C7), 130.2 (C9), 128.4 (C6), 126.2 (C8), 125.0 (C1'), 122.7 (C7), 112.4 (C5), 60.2 (C3), 52.4 (C4), 45.6 (C2), 11.9 (C1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3486 (-O-H-Valenz); 3040 (=C-H-Valenz); 2973, 2855 (-C-H-Valenz); 1668 (C=O-Valenz); 1590, 1561, 1522 (Ring bzw. -C=C-Valenz); 1455 (-C-H-Deformation); 1176 (-C-N-Valenz); 819 (=C-H-Deformation). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[47] überein.

2-(N-Ethyl-N-{4-[(E)-2-(4-formylphenyl)ethenyl]phenyl}amino)ethylacetat (3)



3

Saure Variante:

Es wurde der Aldehyd **2** (1.00 g, 3.39 mmol) in wasserfreiem Chlorform (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Acetylchlorid (0.27 mL, 0.30 g, 3.8 mmol) getropft und anschließend für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde, nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) dreimal mit Wasser geschüttelt und die resultierende organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Schließlich wurde der orangebraune Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 98:2) gereinigt.

Ausbeute 450 mg (1.33 mmol), 39%

Basische Variante:

Es wurde der Aldehyd **2** (1.00 g, 3.39 mmol) in Pyridin (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Essigsäureanhydrid (2.1 mL, 2.3 g, 22 mmol) gegeben. Nach 5 h Rühren bei RT wurde die Lösung unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingengt. Schließlich wurde der orangebraune Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 98:2) gereinigt.

Ausbeute 1.03 g (3.05 mmol), 90%

Aussehen orange-braunes Pulver

Molekulargewicht 337.41 g/mol (C₂₁H₂₃NO₃)

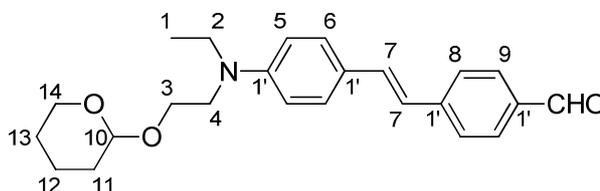
R_f-Wert 0.7 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.96 (s, 1H, -CHO), 7.82 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H9), 7.60 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H8), 7.43 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.20 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.93 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7'), 6.72 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H, H5), 4.24

(t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, H3), 3.50 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, H4), 3.46 (q, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 2H, H2), 2,10 (s, 3H, H11), 1.20 (t, $^3J_{H,H} = 8.1$ Hz, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191.6 (CHO), 170.9 (C10), 147.8 (C1'), 144.4 (C1'), 134.4 (C1'), 132.3 (C7), 130.2 (C9), 128.4 (C6), 126.2 (C8), 125.0 (C1'), 122.6 (C7), 111.7 (C5), 61.5 (C3), 48.6 (C4), 45.3 (C2), 20.9 (C11), 12.2 (C1).

***rac*-4-[(*E*)-2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(oxan-2-yloxy)-ethyl]amino}phenyl)ethenyl]benzaldehyd (4)**



4

*Mit Pyridinium-*p*-tosylat:*

Es wurde der Aldehyd **2** (1.539 g, 5.210 mmol) mit Pyridinium-*p*-tosylat (26 mg, 0.10 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreies Dichlormethan (10 mL) gelöst und unter Rühren mit 1,4-Dihydropyran (0.82 mL, 0.88 g, 10 mmol) versetzt. Diese Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt. Es wurde wasserfreies Dichlormethan (20 mL) hinzugegeben und für 4 d bei RT weiter gerührt. Durch die Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die Reaktion beendet und die beiden Phase separiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt.

Ausbeute 1.96 g (5.17 mmol), 99%

Mit Acetylchlorid:

Es wurde der Aldehyd **2** (270 mg, 0.914 mmol) mit 1,4-Dihydropyran (0.10 mL, 0.11 g, 1.2 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (6.0 mL) gelöst. Dazu wurde Acetylchlorid (10 μL , 11 mg, 0.14 mmol) getropft. Diese Lösung wurde für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung zweimal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-

Lösung und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute 312 mg (0.822 mmol, 90%)

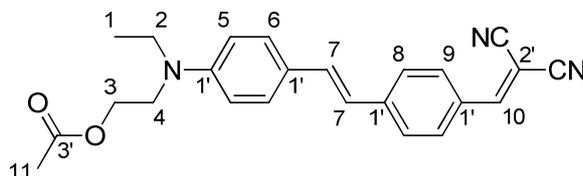
Aussehen orange-braunes Pulver

Molekulargewicht 379.49 g/mol (C₂₄H₂₉NO₃)

R_f-Wert 0.7 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.94 (s, 1H, -CHO), 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H9), 7.58 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, H8), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.19 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 1H, H7), 6.90 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 1H, H7), 6.70 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H5), 4.63-4.58 (m, 1H, H10) 4.00-3.78 (m, 2H, H3), 3.64-3.40 (m, 6H, H2 + H4 + H14), 1.92-1.44 (m, 6H, H11 + H12 + H13), 1.19 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, H1).

2-(N-{4-[(E)-2-[4-(2,2-dicyanethenyl)phenyl]ethenyl]phenyl}-N-ethylamino)ethylacetat (5)



5

Es wurde der Aldehyd **2** (0.28 g, 0.95 mmol) und Malonsäuredinitril (80 mg, 1.2 mmol) in Pyridin (3 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 43 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Zwischenprodukt **E1** wurde mit Essigsäureanhydrid (1.0 mL, 1.1 g, 11 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, PE/EE = 1:1) gereinigt.

Ausbeute 0.32 g (0.83 mmol), 87%

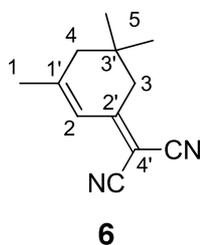
Aussehen rotschwarzes Pulver

Molekulargewicht 385.46 g/mol (C₂₄H₂₃N₃O₂)

R_f-Wert: 0.7 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.86 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H9), 7.61 (s, 1H, H10), 7.52 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H8), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H6), 7.31 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 7.20 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.72 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H5), 4.26 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, H3), 3.48 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H, H4), 3.44 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, H2), 2.07 (s, 3H, H11), 1.21 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, H1).

2-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-enyliden)propandinitril (6)



In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[51] wurde Malonsäuredinitril (4.27 g, 64.6 mmol) in wasserfreiem Dimethylformamid (32 mL) gelöst. Dazu wurde Piperidin (0.37 mL, 0.32 g, 3.7 mmol), Eisessig (0.20 mL, 0.21 g, 3.5 mmol) und Molsieb 4A (3.6 g) gegeben. Anschließend wurde Isophoron (9.28 mL, 61.8 mmol) zugesetzt, wobei ein Farbumschlag von schwach rosa nach dunkel rot-braun stattfand. Die Reaktionslösung wurde 90 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde mit einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure (0.4 mL) und Wasser (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter reduziertem Druck eingengt. Die Vorreinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Ethylacetat). Die orangefarbenen Kristalle wurden mittels Sublimation bei 68 °C und 0.54 mbar gereinigt.

Ausbeute 7.58 g (40.7 mmol), 66% (Lit.: 75%)^[51]

Aussehen hellgelbe Kristalle

Molekulargewicht 186.25 g/mol (C₁₂H₁₄N₂)

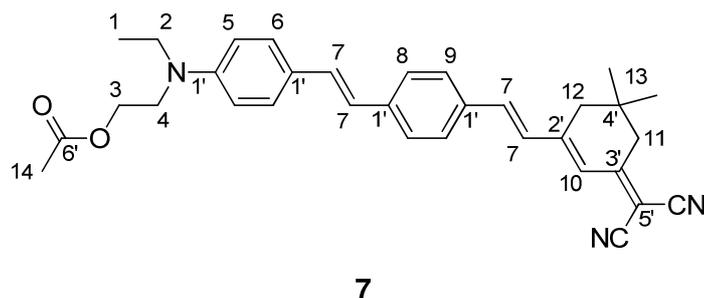
Schmelzpunkt 61-66 °C

R_f-Wert 0.7 (Kieselgel, Ethylacetat)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.60-6.61 (m, 1H, H₂), 2.50 (s, 2H, H₄); 2.17-2.16 (m, 2H, H₃), 2.05-2.00 (m, 3H, H₁), 1.00 (s, 6H, H₅). Es sind keine NMR-Daten in der Literaturvorschrift^[51] angegeben.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024 (=C-H-Valenz); 2955, 2906, 2870 (-C-H-Valenz); 2221 (-C≡N-Valenz); 1612, 1548 (-C=C-Valenz); 1469 (-C-H-Deformation). Es sind keine IR-Daten in der Literaturvorschrift^[51] angegeben.

2-(N-{4-[(E)-2-{4-[(E)-2-[3-(Dicyanmethyliden)-5,5-dimethylcyclohexenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl}-N-ethylamino)ethylacetat (7)



Es wurde der acetylierte Aldehyd **3** (70 mg, 0.21 mmol) und 3-Dicyanmethylen-1,5,5-trimethylcyclohexen (**6**) (55mg, 0.29 mmol) in DMF (1 mL) gelöst. Als Katalysator wurde Piperidin (0.1 mL, 9 mg, 1 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h bei 90 °C gerührt. Die Lösung wurde in eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gegossen und 30 min stehen gelassen. Daraufhin wurde filtriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, CH₂Cl₂) gereinigt.

Ausbeute 50 mg (0.10 mmol), 48%

Aussehen rotschwarzes Pulver

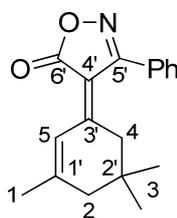
Molekulargewicht 505.65 g/mol (C₃₃H₃₅N₃O₂)

R_f-Wert: 0.6 (Kieselgel, CHCl₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.52-7.45 (m, 4H, H9 + H8), 7.41 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.1 Hz, 2H, H6), 7.11 (d, $^3J_{H,H}$ = 16.4 Hz, 1H, H7), 7.05 (d, $^3J_{H,H}$ = 16.1 Hz, 1H, H7), 6.98 (d, $^3J_{H,H}$ = 16.1 Hz, 1H, H7), 6.89 (d, $^3J_{H,H}$ = 16.4 Hz, 1H, H7), 6.84 (s, 1H, H10), 6.71 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.1 Hz, 2H, H5), 4.29 (t, $^3J_{H,H}$ = 6.3 Hz, 2H, H3), 3.59 (t, $^3J_{H,H}$ = 6.3 Hz, 2H, H4), 3.45 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 2H, H2), 2.60 (s, 2H, H13), 2.48 (s, 2H, H11), 2.06 (s, 3H, H12), 1.20 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.1 Hz, 3H, H1), 1.08 (s, 6H, H14).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 171.0 (C6'), 169.2 (C3'), 154.1 (C1'), 147.6 (C1'), 139.9 (C1'), 136.9 (C7), 133.9 (C1'), 130.2 (C7), 128.3 (C7), 128.2 (C8 \vee C9), 128.1 (C8 \vee C9), 126.5 (C6), 125.1 (C2'), 123.3 (C7 + C10), 113.7 (C \equiv N), 112.9 (C \equiv N), 111.9 (C5), 61.6 (C3), 48.8 (C4), 45.4 (C2), 43.0 (C11 \vee C12), 39.2 (C11 \vee C12), 32.1 (C4' \vee C5'), 29.7 (C4' \vee C5'), 28.1 (C13), 21.0 (C14), 12.3 (C1).

3-Phenyl-4-(3,5,5-trimethylcyclohex-2-enyliden)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-on (8)



8

Unter Modifikation der Literaturvorschrift^[52] wurde 3-Phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-on (3.484 g, 21.62 mmol) und Ammoniumacetat (1.740 g, 22.57 mmol) mit einem Gemisch aus Eisessig (21.5 mL) und Essigsäureanhydrid (0.90 mL, 0.94 g, 16 mmol) versetzt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und Isophoron (3.9 mL, 3.6 g, 26 mmol) hinzu gegeben. Die Lösung wurde bei 90 °C für 28 h und anschließend für 15 h bei RT gerührt. Es wurde Wasser (170 mL) hinzu gefügt und für 30 min weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser (300 mL) gewaschen. Der Niederschlag wurde in Chloroform (20 mL) gelöst und es wurde Diethylether (50 mL) hinzu gegossen. Nach erneuter Filtration wurde der braune Rückstand mit Diethylether (50 mL) nach gewaschen.

Ausbeute 2.849 g (10.13 mmol), 47% (Lit.: 16% bzw. 35%)^[52]

Aussehen	braunes Pulver
Molekulargewicht	281.35 g/mol (C ₁₈ H ₁₉ NO ₂)
Schmelzpunkt	148-151 °C (Lit.: 168-175 °C) ^[52]
R_f-Wert	0.9 (Kieselgel, EE)

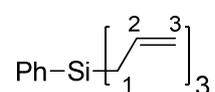
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.92 (s, 1H, H5), 7.46-7.45 (m, 3H, -Ph), 7.38-7.36 (m, 2H, -Ph), 2.07 (s, 2H, H2), 2.02 (s, 3H, H1), 1.97 (s, 2H, H4), 0.74 (s, 6H, H3). Es sind keine NMR-Daten in der Literaturvorschrift^[51] angegeben.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 169.8 (C6'), 163.7 (C5'), 163.0 (C1'), 161.5 (C3'), 131.0 (Ph), 130.1 (Ph), 128.8 (Ph), 128.6 (Ph), 121.1 (C5), 111.2 (C4'), 45.9 (C2), 42.0 (C4), 32.5 (C2'), 27.9 (C3), 25.9 (C1). Es sind keine NMR-Daten in der Literaturvorschrift^[51] angegeben.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960 (-C-H-Valenz); 1726 (-C=O-Valenz); 1602 (Ring), 1566 (-C=C-Valenz); 1386, 1367 (-C-H-Deformation); 865, 760, 700, 650 (=C-H-Deformation). Es sind keine IR-Daten in der Literaturvorschrift^[51] angegeben.

MS (EI): m/z (%) = 281 (46) [M⁺], 266 (100) [M⁺-CH₃], 248 (81) [M⁺-CH₃-H₂O], 220 (31) [M⁺-CH₃-H₂O-CO], 91 (17) [C₇H₇⁺], 77 (29) [C₆H₅⁺]

Phenyltris(prop-2-enyl)silan (9)



9

Entsprechend der Literaturvorschrift^[62] wurde unter starkem Rühren zu einem Gemisch aus Magnesium-Späne (2.84 g, 117 mmol) und wasserfreiem Diethylether (23 mL) eine Lösung, aus (6.6 mL, 9.2 g, 76 mmol) Allylbromid in wasserfreiem Diethylether (12 mL), innerhalb von 1 h hinzuge tropft. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h unter Rückfluss gerührt. Zu der kalten Lösung wurde langsam eine Lösung von Trichlorphenylsilan

(2.4 mL, 3.2 g, 15 mmol) in wasserfreiem Diethylether (35 mL) gegeben. Das Gemisch wurde für 20 h unter Rückfluss gerührt. Das abgekühlte Gemisch wurde langsam mit kaltem Wasser (30 mL) versetzt. Es wurde filtriert, die beiden Phasen separiert und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether (20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral reagierte. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, wobei ein schwach gelbes Öl erhalten wurde. Abweichend von der Vorschrift wurde das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, PE) gereinigt.

Ausbeute 2.42 g (10.6 mmol), 71% (Lit.: 91%)^[57]

Aussehen farblose Flüssigkeit

Molekulargewicht 228.40 g/mol (C₁₅H₂₀Si)

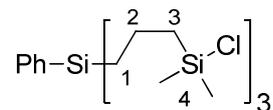
R_f-Wert 0.3 (Kieselgel, PE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.56-7.53 (m, 2H, -Ph), 7.42-7.37 (m, 3H, -Ph), 5.93-5.71 (m, 3H, H₂), 4.98-4.89 (m, 6H, H₃), 1.89 (dt, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 6H, H₁). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57,62] überein.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.0, 134.2 (3×Ph), 133.8 (C₂), 129.3, 127.7 (3×Ph), 114.3 (C₃), 19.5 (C₁). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57,62] überein.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 (=C-H-Valenz), 2973, 2917 (-C-H-Valenz); 1630 (-C=C-Valenz); 896 (=C-H-Deformation); 792 (-CH₂-Deformation). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57] überein.

MS (EI): *m/z* (%): 228 (7) [M⁺], 187 (100) [M⁺-C₃H₅], 159 (90) [M⁺-C₃H₅-C₂H₄], 145 (86) [M⁺+H-3×C₂H₄], 105 (68) [Ph-Si⁺], 79 (28) [C₆H₇⁺], 39 (28) [C₃H₃⁺].

Tris[3-(chlordimethylsilyl)propyl]phenylsilan (10)**10**

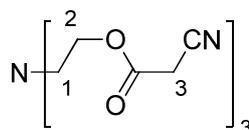
In ähnlicher Weise, wie in der Literaturvorschrift^[62] beschrieben, wurde Chlordimethylsilan (2.0 mL, 1.7 g, 18 mmol) zu einer Lösung des Silans **9** (0.91 g, 0.98 mL, 4.0 mmol) in wasserfreiem Toluol (2.0 mL) gegeben. Entsprechend der Literaturvorschrift^[66] wurden dazu 4 Tropfen einer 0.024 M H₂PtCl₆-Lösung in Cyclohexanon bei 0 °C getropft und bei RT für 2 d gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wurden die flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck entfernt. Zur Erzeugung der Katalysatorlösung wurde Hexachloridoplatin(IV)-säure-hexahydrat (43 mg, 0.083 mmol [38% Pt]) in Cyclohexanon (3.5 mL) gelöst und mit Molsieb 4A (0.2 g) bei 55 °C für 7 d gerührt.

Ausbeute	1.84 g (3.59 mmol), 90%
Aussehen	farblose, viskose Flüssigkeit
Molekulargewicht	512.25 g/mol (C ₂₁ H ₄₁ Cl ₃ Si ₄)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.50-7.45 (m, 2H, -Ph), 7.40-7.35 (m, 3H, -Ph), 1.55-1.47 (m, 6H, H2), 0.95-0.91 (m, 12H, H1 + H3), 0.40 (s, 18H, H4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.0 (-Ph), 133.9 (-Ph), 128.9 (-Ph), 127.9 (-Ph), 23.4 (C1 ∨ C3), 16.5 (C1 ∨ C3), 17.6 (C2), 1.8 (C4).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069, 3050 (=C-H-Valenz); 2960, 2920, 2876 (-C-H-Valenz); 1427, 1410, 1254, 1145, 1109 (-C-H-Deformation); 906 (=C-H-Deformation); 851, 819, 792 (-CH₂-Deformation); 702 (-C-Cl-Valenz).

Tris{2-[(2-cyanacetyl)oxy]ethyl}amin (11)**11**

Es wurde Triethanolamin (348 mg, 2.33 mmol), Cyanessigsäure (791 mg, 9.30 mmol) und DCC (2.23 g, 10.8 mmol) unter Eiskühlung in Dichlormethan (60 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde für 1 h stehen gelassen, anschließend filtriert und mit wenig Dichlormethan nach gewaschen. Das orangefarbene Filtrat wurde einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Gemisch wurde filtriert, in wenig Dichlormethan aufgenommen und unter reduziertem Druck eingengt. Dies wurde solange durchgeführt, bis kein Rückstand bei der Filtration zurück blieb.

Ausbeute 555 mg (1.58 mmol), 68%

Aussehen braunes, viskoses Öl

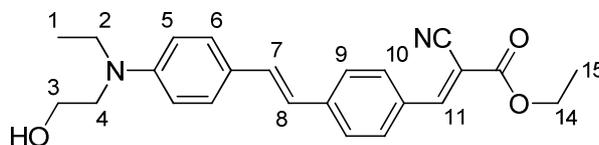
Molekulargewicht 350.33 g/mol (C₁₅H₁₈N₄O₆)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.25 (t, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 6H, H1), 3.54 (s, 6H, H2), 2.85 (t, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 6H, H3).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 3.86-3.82 (m, 6H, H2), 3.45 (s, 6H, H3), 3.38-3.33 (m, 6H, H1).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 168.1 (-COO-), 117.1 (-C≡N), 56.4 (C1), 55.9 (C2), 26.5 (C3).

Ethyl-2-cyan-3-{4-[(*E*)-2-{4-[*N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}prop-2-enoat (12)



12

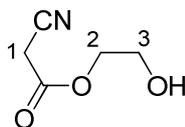
Es wurde der Aldehyd **2** (0.98 g, 3.3 mmol) mit Ethyl-2-cyanacetat (0.40 g, 0.38 mL, 3.6 mmol) in Acetonitril (50 mL) gelöst. Dazu wurde Piperidin (0.5 mL, 0.4 g, 5 mmol) gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde in Wasser (60 mL) gegossen und filtriert. Der schwarze Rückstand wurde mehrmals mit Wasser nachgewaschen und schließlich unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute 900 mg (2.30 mmol), 70% (Lit.: 18%)^[123]

Aussehen dunkelrotes Pulver

Molekulargewicht 390.47 g/mol (C₂₄H₂₆N₂O₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (s, 1H, H11), 7.95 (d, ³*J*_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, H10), 7.54 (d, ³*J*_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, H9), 7.40 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.17 (d, ³*J*_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.88 (d, ³*J*_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H8), 6.74 (d, ³*J*_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H5), 4.37 (q, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, H14), 3.82 (t, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H3), 3.51 (t, ³*J*_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H4), 3.46 (q, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, H2), 2.12 (s, 1H, -OH), 1.39 (t, ³*J*_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, H15), 1.19 (t, ³*J*_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, H1). Es sind keine NMR-Daten in der Literaturvorschrift^[123] angegeben.

2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (13)**13***Cyanessigsäure Variante:*

Nach Vorschrift^[81] wurde Cyanessigsäure (17 g, 0.20 mol), Ethan-1,2-diol (37 g, 0.60 mol) und Toluolsulfonsäure-monohydrat (2.5 g, 13 mmol) mit Toluol (50 mL) vermischt. Diese Mischung wurde für 28 h bei 100 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, und anschließend mit Natriumchlorid bis zur Sättigung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit Ethylacetat (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Schließlich wurde der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert. Zuerst siedete Ethandiol bei 31 °C / 0,15 mbar (65 °C Ölbadtemperatur) und später das farblose Produkt bei 111-113 °C / 64 µbar (155 °C Ölbadtemperatur).

Ausbeute 6.2 g (48 mmol), 24% (Lit.: 74%)^[81]

Ethyl-2-cyanacetat Variante:

Nach Vorschrift^[80] wurde Ethyl-2-cyanacetat (11.32 g, 100.1 mmol) mit Ethan-1,2-diol (6.268 g, 101.0 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat (80 mg, 0.42 mmol) für 1 h unter Rückfluss gerührt. Unter reduziertem Druck wurde das entstandene Ethanol entfernt. Schließlich wurde das Gemisch unter reduziertem Druck destilliert (siehe oben).

Ausbeute 3.712 g (28.75 mmol), 29% (Lit.: 33%)^[80]

Aussehen farblose Flüssigkeit

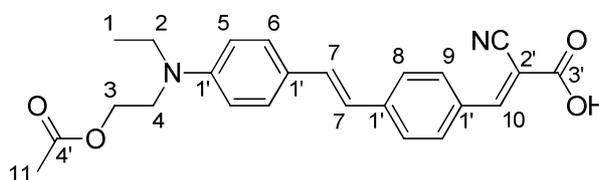
Molekulargewicht 129.11 g/mol (C₅H₇NO₃)

Siedepunkt 111-113 °C / 64 µbar (Lit.: 145-147 °C / 0.27-0.30 mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 4.19-4.17 (m, 2H, H2), 3.69-3.66 (m, 2H, H3), 3.63 (s, 2H, H1), 3.10 (s, 1H, -OH). In den Literaturvorschriften^[80,81] sind keine NMR-Daten angegeben.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 163.4 (-COO-), 113.7 (-C \equiv N), 67.2 (C2), 58.9 (C3), 24.2 (C1). In den Literaturvorschriften^[80,81] sind keine NMR-Daten angegeben.

3-{4-[(*E*)-2-(4-{*N*-[2-(Acetyloxy)ethyl]-*N*-ethylamino}phenyl)ethenyl]phenyl}-2-cyanprop-2-ensäure (14)



14

Der Aldehyd **2** (2.01 g, 6.80 mmol) wurde in wasserfreiem Chloroform (20 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Acetylchlorid (0.55 mL, 0.61 g, 7.7 mmol) gegeben und diese dann für 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Ammoniumacetat (0.373 g, 4.84 mmol) und Cyanessigsäure (0.587 g, 6.90 mmol) in Eisessig (30 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde der schwarze Rückstand in Dichlormethan (20 mL) gelöst. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser (20 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, EE/Methanol = 98:2) gereinigt.

Ausbeute	2.1 g (5.2 mmol), 76%
Aussehen	rotes Pulver
Molekulargewicht	404.46 g/mol ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$)
Schmelzpunkt	70-80 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.20 (s, 1H, H10), 7.98 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H, H9), 7.56 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 2H, H8), 7.43 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 2H, H6), 7.20 (d, $^3J_{H,H} = 16.2$ Hz, 1H, H7), 6.90 (d, $^3J_{H,H} = 16.2$ Hz, 1H, H7), 6.72 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 2H, H5), 6.24 (s, 1H, -COOH), 4.25 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, H3), 3.59 (t, $^3J_{H,H} = 6.4$ Hz, 2H, H4), 3.44 (q, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, H2), 2.07 (s, 3H, H11), 1.20 (t, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, 3H, H1).

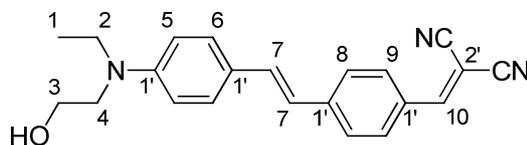
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.2 (C4'), 167.4 (C3'), 155.6 (C10), 148.0 (C1'), 144.3 (C1'), 129.2 (C1'), 124.7 (C1'), 132.9 (C7), 132.2 (C9), 128.7 (C6), 126.5 (C8), 122.5 (C7), 115.7 (C \equiv N), 112.0 (C5), 99.6 (C2'), 61.6 (C3), 48.7 (C4), 45.4 (C2), 20.5 (C11), 12.2 (C1).

MS (EI): m/z (%): 404 (4) [M^+], 360 (42) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 287 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$], 43 (13) [CH_3CO^+].

HRMS (FAB): m/z : 405.181840 (gefunden) , 405.181433 (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}$)

Elementanalyse: berechnet (%) : C 69.11, H 6.03, N 6.45 (+ 0.5 äq. CH_3COOH)
gefunden (%) : C 68.99, H 6.26, N 6.96

2-({4-[(E)-2-({4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}methyliden)propandinitril (E1)



E1

Es wurde 4-[(E)-2-({4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]benzaldehyd **2** (2.176 g, 7.367 mmol) und Malonsäuredinitril (640 mg, 9.69 mmol) in Pyridin (23 mL) gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Entgegen der Literaturvorschrift^[47] wurde die dunkle Lösung unter Rühren in Diethylether (90 mL) gegossen und das Gemisch unter Rühren mit Petrolether (80 mL) versetzt. Es wird filtriert und der Rückstand mit

Petrolether (60 mL) gewaschen. Der schwarze Rückstand wird unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute 1.615 g (4.703 mmol), 64% (Lit.: 82%)^[47]

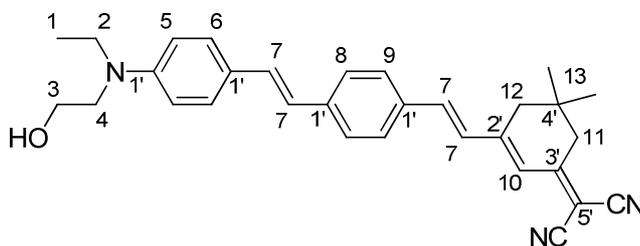
Aussehen rotschwarzes Pulver

Molekulargewicht 343.42 g/mol (C₂₂H₂₁N₃O)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.86 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H9), 7.64 (s, 1H, H10), 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H, H8), 7.43 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H6), 7.22 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.88 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.76 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H, H5), 3.84 (t, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, H3), 3.54 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H4), 3.49 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, H2), 1.20 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, H1). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[47] überein.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158.7 (C10), 148.8 (C1'), 145.1 (C1'), 133.6 (C7), 131.5 (C9), 128.9 (C1'), 128.7 (C6), 126.5 (C8), 124.3 (C1'), 122.0 (C7), 114.4 (C≡N), 113.3 (C≡N), 112.2 (C5), 79.5 (C2'), 60.2 (C3), 52.3 (C4), 45.5 (C2), 11.9 (C1).

2-{3-[(E)-2-{4-[(E)-2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}ethenyl]-5,5-dimethylcyclohex-2-enyliden}propandinitril (E2)



E2

Der Aldehyd **2** (1.335 g, 4.520 mmol) wurde in wasserfreiem Dimethylformamid (13 mL) gelöst. Dazu wurde Dicyanmethylen-1,5,5-trimethylcyclohexen (**6**) (860 mg, 4.62 mmol) und Piperidin (0.13 mL, 0.11 g, 1.3 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 2 h bei 90 °C gerührt. Ab diesem Schritt abweichend

von der Literaturvorschrift^[47] wurde das Rohprodukt durch Eingießen in eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung (20 mL) ausgefällt und der schwärzliche Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und mittels Gradienten-Säulenchromatographie gereinigt. Die Reinigung erfolgte über Aluminiumoxid (neutral, mit 5% Wasser desaktiviert) als stationäre Phase und mit Dichlormethan, gefolgt von einem Gemisch aus Dichlormethan und Ethylacetat (10:1 bis 5:2) und anschließend Ethylacetat als mobile Phase. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst, durch Eingießen in ein Diethylether-Petrolether-Gemisch (1:1) ausgefällt, filtriert und mit Petrolether gewaschen. Das schwarze Pulver wurde im unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute 616 mg (1.33 mmol), 29% (Lit.: 53%)^[47]

Aussehen rotschwarzes Pulver

Molekulargewicht 463.61 g/mol (C₃₁H₃₃N₃O)

Schmelzpunkt 151 °C (Lit.: 156-157 °C)^[47]

R_f-Wert: 0.6 (Kieselgel, EE)

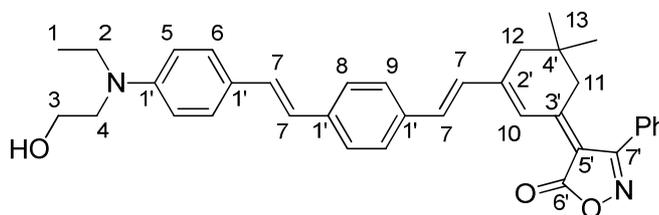
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.52-7.45 (m, 4H, H9 + H8), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.11 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 1H, H7), 7.05 (d, ³J_{H,H} = 16.1 Hz, 1H, H7), 6.98 (d, ³J_{H,H} = 16.0 Hz, 1H, H7), 6.89 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 1H, H7), 6.84 (s, 1H, H10), 6.75 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 2H, H5), 3.83 (dt, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, H3), 3.52 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 2H, H4), 3.47 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H, H2), 2.60 (s, 2H, H11), 2.48 (s, 2H, H12), 1.65 (t, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 1H, -OH), 1.19 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, H1), 1.08 (s, 6H, H13). Die NMR-Daten stimmen nicht vollständig mit den Literaturdaten^[47] überein. Das Protonensignal H10 weist eine Hochfeldverschiebung um 0.64 ppm auf.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 169.2 (C3'), 154.1 (C1'), 147.6 (C1'), 139.9 (C1'), 137.5 (C7), 134.0 (C1'), 130.0 (C7), 128.3 (C7), 128.2 (C8 \vee C9), 128.1 (C8 \vee C9), 126.7 (C6), 124.7 (C2'), 123.3 (C7 + C10), 113.7 (C \equiv N), 112.9 (C \equiv N), 111.5 (C5), 61.6 (C3), 48.8 (C4), 45.4 (C2), 43.0 (C11 \vee C12), 39.2 (C11 \vee C12), 32.1 (C4' \vee C5'), 29.7 (C4' \vee C5'), 28.1 (C13), 12.3 (C1). Die NMR-Daten stimmen nicht vollständig mit den Literaturdaten^[47] überein. In den Literaturdaten fehlen Signale und das Kohlenstoffsignal C3' ist um 9 ppm Tieffeld verschoben.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3436 (-O-H-Valenz), 3024 (=C-H-Valenz), 2961, 2928, 2868 (-C-H-Valenz), 2219 (-C \equiv N-Valenz), 1605, 1585, 1518 (Ring bzw. -C=C-Valenz), 1464 (-C-H-Deformation), 1173 (-C-N-Valenz), 819 (=C-H-Deformation). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[47] überein.

MS (EI): m/z (%): 463 (4) [M^+], 432 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$], 40 (41) [C_3H_4^+].

4-{3-[(E)-2-{4-[(E)-2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}ethenyl]-5,5-dimethylcyclohex-2-enyliden}-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-on (E3)



E3

Es wurde der Aldehyd **2** (1.04 g, 3.54 mmol) in heißem, wasserfreiem Ethanol (15 mL) gelöst. Dazu wurden das Oxazol **8** (1.17 g, 4.16 mmol) und Piperidin (0.72 mL, 0.62 g, 7.3 mmol) gegeben. Abweichend von der Literaturvorschrift^[47] wurde die Lösung für 30 min unter Rückfluss gerührt. Nachdem sich das Gemisch auf RT abgekühlt hatte, wurde Eisessig (1.44 mL) hinzugesetzt. Das Gemisch wurde für 1 h bei RT weitergerührt. Der dunkle Niederschlag wird durch Filtration separiert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) gereinigt.

Ausbeute 593 mg (1.06 mmol), 30% (Lit.: 42%)^[47]

Aussehen braunschwarzes Pulver

Molekulargewicht 558.71 g/mol ($\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$)

Schmelzpunkt 132-135 °C (Lit.: 142-143 °C)^[47]

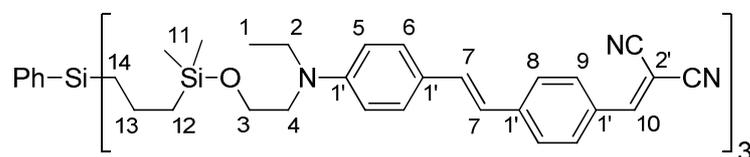
R_f-Wert 0.7 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.25 (s, 1H, H10), 7.51-7.42 (m, 9H, Ph + H8 + H9), 7.40 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 2H, H6), 7.14 (d, ³J_{H,H} = 16.4 Hz, 1H, H7), 7.10 (d, ³J_{H,H} =

16.2 Hz, 1H, H7), 6.99 (d, $^3J_{H,H} = 16.2$ Hz, 1H, H7), 6.88 (d, $^3J_{H,H} = 16.4$ Hz, 1H, H7), 6.75 (d, $^3J_{H,H} = 8.8$ Hz, 2H, H5), 3.81 (t, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, H3), 3.50 (t, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, H4), 3.46 (q, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H, H2), 2.39 (s, 2H, H12), 2.07 (s, 2H, H11), 1.24 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 3H, H1), 0.83 (s, 6H, H13). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[47] überein.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.8 (C6'), 162.4 (C7'), 162.2 (C1'), 155.8 (C3'), 148.0 (C2'), 139.7 (C1'), 136.2 (C7), 134.2 (C1'), 131.1 (Ph), 130.3 (C7), 130.0 (C7), 128.7 (Ph), 128.6 (Ph), 128.0 (C8 \vee C9 + 6 + Ph), 126.5 (C8 \vee C9), 125.3 (C1'), 124.9 (C10), 123.4 (C7), 112.5, (C5), 112.4 (C5'), 60.1 (C3), 52.4 (C4), 45.5 (C2), 42.5 (C11), 39.1 (C12), 32.1 (C4'), 28.1 (C13), 11.9 (C1). Die NMR-Daten stimmen nicht vollständig mit den Literaturdaten^[47] überein. In den Literaturdaten fehlen Signale bei 162.4 und 162.2 ppm.

Tris(3-{[2-(N-{4-[(E)-2-[4-(2,2-dicyanethenyl)phenyl]ethenyl]phenyl}-N-ethylamino)ethoxy]dimethylsilyl}propyl)phenylsilan (D1)



D1

Es wurde der Chromophor **E1** (1.96 g, 5.71 mmol) in wasserfreies Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Dazu wurde wasserfreies Triethylamin (1.5 mL) gegeben. Zu dieser Lösung wurde das Silan **10** (873 mg, 1.70 mmol) getropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für 19 h weitergerührt. Die Lösung wurde unter reduziertem Druck eingeeengt und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid [10% H_2O], Dichlormethan/Petrolether = 4:1) gereinigt.

Ausbeute	1.53 g (1.07 mmol), 63%
Aussehen	schwarzer Feststoff
Molekulargewicht	1433.13 g/mol ($\text{C}_{87}\text{H}_{101}\text{N}_9\text{O}_3\text{Si}_4$)

R_f-Wert 0.8 (Alox, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.85 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 6H, H9), 7.68 (s, 3H, H10), 7.55 (d, $^3J_{H,H} = 8.5$ Hz, 6H, H8), 7.50-7.45 (m, 2H, Ph), 7.38 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 6H, H6), 7.34-7.28 (m, 3H, Ph), 7.23 (d, $^3J_{H,H} = 16.2$ Hz, 3H, H7), 6.88 (d, $^3J_{H,H} = 16.2$ Hz, 3H, H7), 6.64 (d, $^3J_{H,H} = 8.9$ Hz, 6H, H5), 3.68 (t, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 6H, H3), 3.48-3.30 (m, 12H, H4 + H2), 1.47-1.30 (m, 6H, H13), 1.13 (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 9H, H1), 0.94-0.80 (m, 6H, H12 \vee H14), 0.72-0.58 (m, 6H, H12 \vee H14), 0.03 (s, 18H, H11).

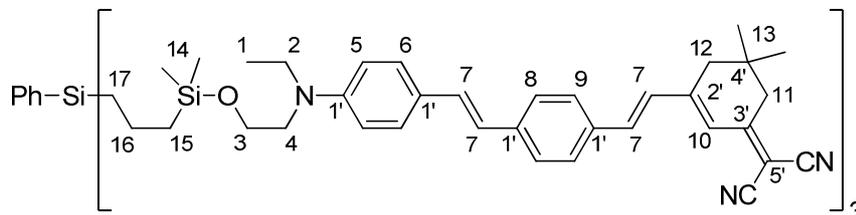
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 159.0 (C10), 149.0 (C1'), 145.4 (C1'), 138.2 (Ph), 134.4 (Ph), 134.0 (C7), 131.8 (C9), 129.2 (C1'), 129.1 (C6), 128.0 (Ph), 126.7 (C8), 125.6 (Ph), 123.9 (C1'), 121.7 (C7), 114.9 (-C \equiv N), 113.8 (-C \equiv N), 111.9 (C5), 79.5 (C2'), 60.2 (C3), 52.7 (C4), 45.9 (C2), 21.3 (C12 \vee C14), 18.2 (C13), 17.3 (C12 \vee C14), 12.4 (C1), -2.0 (C11).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3025 (=C-H-Valenz); 2954, 2912, 2872 (-C-H-Valenz); 2222 (-C \equiv N-Valenz); 1693 (-C=O-Valenz); 1609, 1592, 1569, 1520 (Ring bzw. -C=C-Valenz), 1420, 1400 (-C-H-Deformation); 1355, 1321, 1273, 1248 (-C-H-Deformation); 1177 (-C-N-Valenz); 1143, 1095 (-C-O- bzw. -Si-O-Valenz); 915, 904, 822, 785 (=C-H-Deformation); 700, 610, 539 (-C-Cl-Valenz bzw. =C-H-Deformation).

MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1470.6 (33) [M⁺+K], 1431.6 (60) [M⁺];

Elementanalyse: berechnet (%) : C 72.91, H 7.10, N 8.80
gefunden (%) : C 72.57, H 7.29, N 8.31

Tris(2-([2-(*N*-{4-[(*E*)-2-{4-[(*E*)-2-[3-(dicyanomethyliden)-5,5-dimethylcyclohexenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl}-*N*-ethylamino)ethoxy]dimethylsilyl)propyl)phenylsilan (D2)



D2

Es wurde der Chromophor **E2** (2.30 g, 4.96 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Dazu wurde wasserfreies Triethylamin (1.3 mL, 0.94 g, 9.2 mmol) und das Silan **10** (778 mg, 1.52 mmol) gegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für 19 h weitergerührt. Die Lösung wurde unter reduziertem Druck eingengt und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid [10% H₂O], Dichlormethan/Ethylacetat = 9:1) gereinigt.

Ausbeute	2.07 g (1.15 mmol), 76%
Aussehen	schwarzer Feststoff
Molekulargewicht	1793.71 g/mol (C ₁₁₄ H ₁₃₇ N ₉ O ₃ Si ₄)
Schmelzpunkt	70-76 °C
R_f-Wert	0.8 (Alox, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.49-7.46 (m, 14H, Ph + H8 + H9), 7.36 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 6H, H6), 7.34-7.31 (m, 3H, Ph), 7.10 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 3H, H7), 7.07-7.00 (m, 6H, H7), 6.87 (d, ³J_{H,H} = 16.3 Hz, 3H, H7), 6.82 (s, 3H, H10), 6.65 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 6H, H5), 3.69 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, H3), 3.43-3.37 (m, 12H, H2 + H4), 2.59 (s, 6H, H11), 2.48 (s, 6H, H12), 1.45-1.39 (m, 6H, H16), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, H1), 1.07 (s, 18H, H13), 0.92-0.86 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.71-0.65 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.05 (s, 18H, H14)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 169.9 (C3'), 154.6 (C1'), 148.3 (C1'), 140.3 (C1'), 138.2 (Ph), 137.1 (C7), 134.5 (Ph), 134.4 (C1'), 130.6 (C7), 129.0 (Ph), 128.6 (C7), 128.4 (C6), 128.3 (C8 ∨ C9), 128.0 (Ph), 126.7 (C8 ∨ C9), 124.7 (C2'), 123.6 (C10), 122.9

(C7), 114.1 (-C≡N), 113.4 (-C≡N), 112.0 (C5), 78.3 (C5'), 60.2 (C3), 52.8 (C4), 45.9 (C2), 43.3 (C11 ∨ C12), 39.4 (C11 ∨ C12), 32.2 (C4'), 28.1 (C13), 21.4 (C15 ∨ C17), 18.2 (C16), 17.3 (C15 ∨ C17), 12.4 (C1), -2.0 (C14).

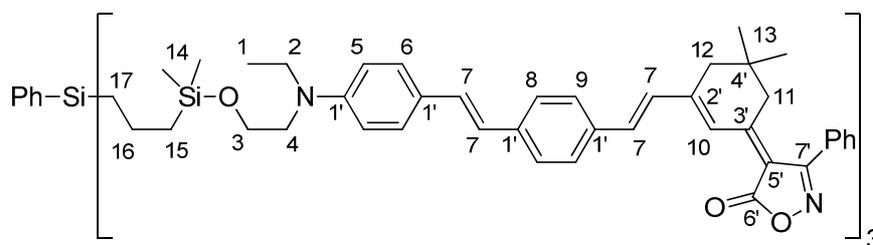
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3022 (=C-H-Valenz), 2954, 2915, 2868 (-C-H-Valenz), 2217 (-C≡N-Valenz), 1607, 1587, 1558, 1519 (Ring bzw. -C=C-Valenz), 1396, 1326, 1248 (-C-H-Deformation), 1174 (-C-N-Valenz), 1149, 1098 (-C-O- bzw. -Si-O-Valenz), 957, 842, 816, 785 (=C-H-Deformation) 701, 553 (-C-Cl-Valenz bzw. =C-H-Deformation).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 1831.8 (27) [M⁺+K+H]; 1792.8 (67) [M⁺+H]⁺,

Elementanalyse: berechnet (%) : C 76.33, H 7.70, N 7.03

gefunden (%) : C 75.86, H 7.77, N 6.52

Tris(2-[[2-(N-ethyl-N-{4-[(E)-2-{4-[(E)-2-{5,5-dimethyl-3-[5-oxo-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-4-yliden]cyclohexenyl]ethenyl]phenyl]ethenyl]phenyl]amino)ethoxy]dimethylsilyl]propyl)phenylsilan (D3)



D3

Es wurde der Chromophor **E3** (796 mg, 1.42 mmol) in wasserfreies Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst. Dazu wurde wasserfreies Triethylamin (1.0 mL, 0.72 g, 7.1 mmol) gegeben. Zu dieser Lösung wurde das Silan **10** (185 mg, 0.361 mmol) getropft. Dieses Gemisch wurde für 1 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und für 19 h weitergerührt. Dann wurde die Lösung in Toluol (400 mL) gegossen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat) gereinigt.

Ausbeute 539 mg (0.259 mmol), 72%

Aussehen	schwarzer Feststoff
Molekulargewicht	2079.00 g/mol (C ₁₃₂ H ₁₅₂ N ₆ O ₉ Si ₄)
R_f-Wert	0.95 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.22 (s, 3H, H10), 7.45-7.22 (m, 35H, 2×H7 + H8 + H9 + Ph), 7.21-7.00 (m, 9H, H6 + Ph), 6.94-6.82 (m, 3H, H7), 6.79-6.68 (m, 3H, H7), 6.63 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 6H, H5), 3.75-3.61 (m, 6H, H3), 3.45-3.29 (m, 12H, H2 + H4), 2.41 (s, 6H, H12), 2.07 (s, 6H, H11), 1.56-1.30 (m, 6H, H16), 1.24-1.10 (m, 9H, H1), 1.09 (s, 9H, H13), 0.93-0.84 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.82 (s, 9H, H13), 0.72-0.61 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.05 (s, 18H, H14).

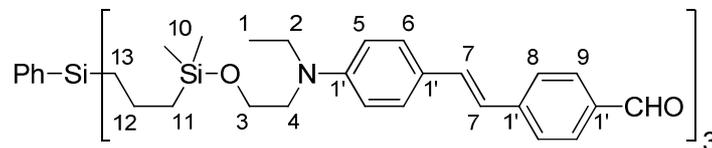
¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 170.3 (C6'), 163.4 (C7'), 162.6 (C1'), 156.4 (C3'), 154.8 (Ph), 148.3 (C2'), 140.2 (C1'), 136.6 (C7), 134.5 (C1'), 131.7 (Ph), 130.6 (C7), 130.3 (C7), 129.8 (Ph), 129.2 (Ph), 129.0 (Ph), 128.4 (Ph), 128.2 (C8 ∨ C9 + 6 + Ph), 128.0 (Ph), 126.7 (C8 ∨ C9), 126.6 (C1'), 125.2 (C10), 124.8 (C7), 112.0 (C5 + C5'), 60.2 (C3), 52.8 (C4), 45.9 (C2), 42.9 (C11), 39.4 (C12), 32.3 (C4'), 28.0 (C13), 21.4 (C15 ∨ C17), 18.2 (C16), 17.3 (C15 ∨ C17), 12.4 (C1), -2.0 (C14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3023 (=C-H-Valenz), 2952, 2914, 2867 (-C-H-Valenz), 1728 (-C=O-Valenz); 1605, 1587, 1541, 1519 (Ring bzw. -C=C-Valenz), 1374, 1272, 1249 (-C-H-Deformation), 1174 (-C-N-Valenz), 1161, 1101, 1074 (-C-O- bzw. -Si-O-Valenz), 956, 906, 865, 840, 817, 786, 770 (=C-H-Deformation) 699, 656, 551 (-C-Cl-Valenz bzw. =C-H-Deformation).

MS (MALDI-TOF): m/z (%) = 2116.0 (56) [M⁺+K], 2078.1 (16) [M⁺+H];

Elementanalyse: berechnet (%) : C 76.26, H 7.37, N 4.04
gefunden (%) : C 75.15, H 7.46, N 3.58

Tris(2-[[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(4-formylphenyl)ethenyl]phenyl}amino)ethoxy]dimethylsilyl]propyl)phenylsilan (D4)



D4

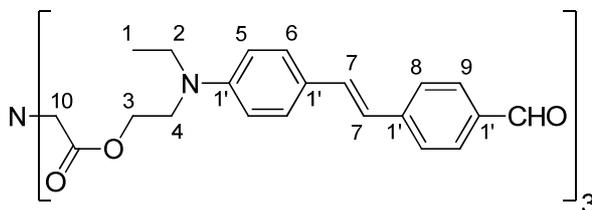
Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Silan **10** (561 mg, 1.10 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (10 mL) gelöst und wasserfreies Triethylamin (0.8 mL, 0.6 g, 6 mmol) hinzugefügt. Dazu wurde eine Lösung aus dem Aldehyd **2** (1.073 g, 3.633 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (10 mL) langsam hinzu getropft und für 2 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde unter reduziertem Druck eingeeengt und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid [5% H₂O], Dichlormethan/Ethylacetat = 19:1) gereinigt.

Ausbeute	1.37 g (1.06 mmol), 97%
Aussehen	orangefarbener Feststoff
Molekulargewicht	1289.00 g/mol (C ₇₈ H ₁₀₁ N ₃ O ₆ Si ₄)
R_f-Wert	0.85 (Alox, DCM/EE [19:1])
Schmelzpunkt	60-70 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 9.92 (s, 3H, CHO), 7.80 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 6H, H9), 7.63-7.56 (m, 6H, H8), 7.50-7.44 (m, 2H, Ph), 7.39 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 6H, H6), 7.33-7.28 (m, 3H, Ph), 7.19 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3H, H7), 6.91 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3H, H7), 6.65 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 6H, H5), 3.69 (t, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6H, H3), 3.44-3.36 (m, 12H, H2 + H4), 1.46-1.36 (m, 6H, H16), 1.14 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, H1), 0.91-0.84 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.70-0.64 (m, 6H, H15 ∨ H17), 0.05 (s, 18H, H14).

Elementanalyse:	berechnet (%) : C 72.68, H 7.90, N 3.26
	gefunden (%) : C 71.10, H 7.65, N 3.05

Tris{2-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[(*E*)-2-(4-formylphenyl)ethenyl]phenyl}amino)ethoxy]-2-oxoethyl}amin (D5)



D5

Es wurde der Aldehyd **2** (980 mg, 3.32 mmol) mit Tris(carboxymethyl)amin (210 mg, 1.10 mmol), *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (60 mg, 0.49 mmol) und DCC (900 mg, 4.36 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (24 mL) gelöst. Dann wurde die Lösung für 72 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und mit wenig Chloroform nach gewaschen. Das Filtrat wurde einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen, filtriert und unter reduziertem Druck zur Trockne eingengt. Dies wurde solange durchgeführt, bis kein Rückstand bei der Filtration zurück blieb. Das eingengte Filtrat wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether = 3:1 + 3 vol-% Methanol) gereinigt.

Ausbeute 814 mg (0.796 mmol), 72%

Aussehen orangegelber Feststoff

Molekulargewicht 1023.22 g/mol (C₆₃H₆₆N₄O₉)

Schmelzpunkt 89-93 °C

R_f-Wert 0.65 (Kieselgel, EE)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.94 (s, 3H, -CHO), 7.81 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 6H, H10), 7.56 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 6H, H9), 7.39 (d, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 6H, H6), 7.15 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3H, H7), 6.88 (d, ³J_{H,H} = 16.2 Hz, 3H, H8), 6.69 (d, ³J_{H,H} = 8.9 Hz, 6H, H5), 4.27 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, H3), 3.58 (s, 6H, H12), 3.57 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 6H, H4), 3.40 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, H2), 1.16 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, H1).

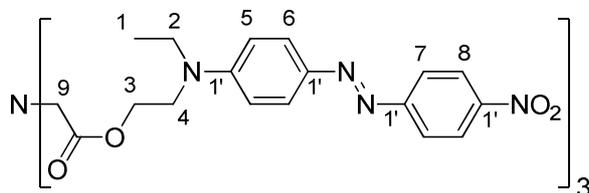
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191.6 (CHO), 170.7 (COO), 147.7 (C1'), 144.3 (C1'), 134.5 (C1'), 132.2 (C7), 130.2 (C9), 128.4 (C6), 126.2 (C8), 124.7 (C1'), 122.7 (C7), 111.8 (C5), 61.7 (C4), 54.9 (C10), 48.5 (C3), 45.1 (C2), 12.2 (C1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3020 (=C-H-Valenz); 2969, 2928, 2853 (-C-H-Valenz); 2730 (-C(O)-H-Valenz); 1747, 1691 (-C=O-Valenz); 1590, 1520 (Ring bzw. -C=C-Valenz); 1184, 1164 (-C-N- und -C-O-Valenz); 822 (=C-H-Deformation).

MS (FAB): m/z (%): 1022.8 (97) [M^+], 951.9 (67) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{HO} - 2 \times \text{CH}_3$], 700.6 (60) [$\text{M}^+ - \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}_3$].

Elementanalyse: berechnet (%) : C 72.67, H 6.58, N 5.38 (+ 1 äq. H_2O)
 gefunden (%) : C 72.22, H 6.76, N 5.45

Tris{2-[2-(*N*-ethyl-*N*-(4-[2-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl)amino)ethoxy]-2-oxoethyl}amin (D6)



D6

Es wurde Dispersionsrot 1 (308 mg, 0.980 mmol) mit Tris(carboxylmethyl)amin (63 mg, 0.33 mmol), *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (19 mg, 0.16 mmol) und DCC (374 mg, 1.81 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (7 mL) gelöst. Dann wurde die Lösung für 74 h bei RT gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und mit wenig Chloroform nach gewaschen. Das Filtrat wurde einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Es wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen, filtriert und unter reduziertem Druck zur Trockne eingengt. Dies wurde solange durchgeführt, bis kein Rückstand bei der Filtration zurück blieb. Das eingengte Filtrat

wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether = 3:1 + 5 vol-% Methanol) gereinigt.

Ausbeute	238 mg (0.220 mmol), 67%
Aussehen	roter Feststoff
Molekulargewicht	1080.11 g/mol (C ₅₄ H ₅₇ N ₁₃ O ₁₂)
Schmelzpunkt	127-129 °C
R_f-Wert	0.65 (Kieselgel, EE)

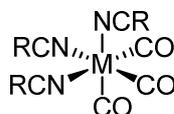
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.28 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 6H, H8), 7.88 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 6H, H7), 7.86 (d, ³J_{H,H} = 9.2 Hz, 6H, H6), 6.76 (d, ³J_{H,H} = 9.3 Hz, 6H, H5), 4.29 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 6H, H3), 3.63 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 6H, H4), 3.55 (s, 6H, H9), 3.47 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6H, H2), 1.21 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 9H, H1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.6 (-COO-), 156.6 (C1'), 151.1 (C1'), 147.4 (C1'), 143.8 (C1'), 126.2 (C6), 124.6 (C8), 122.6 (C7), 111.3 (C5), 61.4 (C3), 54.8 (C9), 48.5 (C4), 45.4 (C2), 12.2 (C1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2925, 2854 (-C-H-Valenz); 1746 (-C=O-Valenz); 1600, 1515 (Ring); 1338 (-NO₂-Valenz); 1133 (-C-O-Valenz).

MS (FAB): *m/z* (%): 1079.9 (39) [M⁺], 989.9 (34) [M⁺+H-NO₂-3×CH₃], 738.6 (60) [M⁺-C₂₀H₂₀NO₃], 726.6 (79) [M⁺+2×H-C₃₆H₃₈N₉O₈].

Elementanalyse: berechnet (%) : C 56.22, H 4.98, N 15.57 (+ 0.75 äq. CHCl₃)
gefunden (%) : C 56.47, H 5.44, N 14.75

(OC-6-22)-Tris(acetonitril)tricarbonylchrom**(M = Cr, R = Me)**

Entsprechend der Literaturvorschrift^[71] wurde unter Stickstoffatmosphäre Hexacarbonylchrom (2.0 g, 9.1 mmol) mit wasserfreiem Acetonitril (50 mL) vermischt. Das Gemisch wurde für 24 h bei 80 °C gerührt, dafür wurde zwischen Kolben und Rückflusskühler ein Liebigkühler (passiv) gesetzt. Anschließend wurde die Lösung für weitere 24 h bei 140 °C bei aktiver Kühlung gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde unter reduziertem Druck die Lösung auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Zu diesem Gemisch wurde wasserfreies *n*-Pentan (30 mL) und soviel wasserfreier Diethylether gegeben, so dass das Gemisch eine Phase bildete. Es wurde noch für 15 min weiter gerührt und dann filtriert. Der gelbe Rückstand wurde mit wasserfreiem *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet. Auf die gleiche Weise lässt sich auch der entsprechende Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ herstellen, wobei sich die Reaktionszeiten von jeweils 24 h auf 48 h verlängern.^[71]

Die Propionitrilverbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ wurden in analoger Weise zur oben beschriebenen Synthese dargestellt.^[72] Dafür musste für die zweite Reaktionszeit mit aktiver Kühlung auf 4 d (Cr) bzw. 3 d (Mo) verlängert werden. Die erste Reaktionszeit wurde in beiden Fällen bei 24 h gelassen. Die Anfangstemperatur wurde bei der Verwendung von Propionitril (R = Et) aufgrund der höheren Siedetemperatur von ursprünglich 80 °C auf 100 °C erhöht. Außerdem wurden nicht 50 mL, sondern 70 mL des Nitrils eingesetzt.

$[\text{Cr}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$:

Ausbeute 1.6 g (6.1 mmol), 67% (Lit.: 98%)^[71]

Aussehen pyrophores, gelbes Pulver

Molekulargewicht 262.21 g/mol ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{CrN}_3\text{O}_3$)

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1914, 1774 (-C≡O-Valenz). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57] überein.

[Mo(MeCN)₃(CO)₃]:

Ausbeute 1.44 g (4.70 mmol), 63% (Lit.: 95%)^[71]

Aussehen luftempfindliches, gelbes Pulver

Molekulargewicht 306.15 g/mol (C₉H₁₂MoN₃O₃)

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1919, 1795 (-C≡O-Valenz). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57] überein.

[Cr(CO)₃(EtCN)₃]:

Ausbeute 1.6 g (5.3 mmol), 58% (Lit.: 81%)^[72]

Aussehen luftempfindliches, gelbes Pulver

Molekulargewicht 304.29 g/mol (C₁₂H₁₈CrN₃O₃)

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1917, 1784 (-C≡O-Valenz). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57] überein.

[Mo(CO)₃(EtCN)₃]:

Ausbeute 1.4 g (4.0 mmol), 53% (Lit.: 91%)^[72]

Aussehen luftempfindliches, gelbes Pulver

Molekulargewicht 348.23 g/mol (C₁₂H₁₈MoN₃O₃)

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1913, 1784 (-C≡O-Valenz). Die IR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[57] überein.

6.3 Weitere Versuche und Umsetzungen

Versuch zur Verkappung des Dendrimers *D1* durch ein Tricarbonylmetallfragment [M(CO)₃] (M = Cr bzw. Mo)

Es wurde unter Stickstoff-Atmosphäre Tricarbonyltris(propionitril)chrom (4.0 mg, 13 μmol) in wasserfreiem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Zu dieser hellgelben Lösung wurde eine Lösung aus dem Dendrimer **D1** (20 mg, 14 μmol), gelöst in wasserfreiem Dichlormethan (10 mL), hinzu getropft. Die dann tiefviolette Lösung wurde für 20 h bei

RT gerührt. Anschließend wurde versucht, das Gemisch mittels Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Dichlormethan) zu reinigen. Die erhaltenen Fraktionen enthielten nicht das gewünschte Produkt. (Die obengenannte Verfahrensweise wurde zusätzlich mit jeweils Tris(acetonitril)tricarbonylchrom und Tricarbonyltris(propionitril)molybdän entsprechend durchgeführt)

Versuch zur Verkappung des Dendrimers *D2* durch ein Tricarbonylmolybdänfragment [Mo(CO)₃]

Unter Schlenkbedingung wurde Tricarbonyltris(propionitril)molybdän (9.1 mg, 0.35 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (20 mL) gelöst. Dazu wurde eine Lösung aus dem dendritischen Chromophor **D2** (54.7 mg, 0.305 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (20 mL) hinzu gegeben. Die violette Reaktionslösung wurde 70 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Produkt mit wasserfreiem *n*-Hexan (100 mL) ausgefällt. Der schwarze Feststoff wurde abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet. Der erhaltene Rückstand konnte nicht weiter identifiziert werden. (Die obengenannte Verfahrensweise wurde zusätzlich mit Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän durchgeführt)

Versuch zur Synthese von 2-Cyan-3-{4-[(*E*)-2-{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}propensäure

Es wurde der Aldehyd **2** (296 mg, 1.00 mmol) mit Cyanessigsäure (86 mg, 1.0 mmol) und Ammoniumacetat (22 mg, 0.29 mmol) in Eisessig (5.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Eine Fällung des Produktes mit Wasser (20 mL) gelingt nicht. Daher wurde die Lösung mit Diethylether extrahiert. Unter reduziertem Druck wurde die organische Phase vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand enthielt nicht das gewünschte Produkt. Auch die erhaltenen Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Ethylacetat/Methanol = 9:1) enthielten nicht das gewünschte Produkt. Durch den Ersatz von Ammoniumacetat und Eisessig durch Pyridin oder Ethanol mit Piperidin konnte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt erhalten werden.

Umsetzung des Aldehyds 2 mit dem Trinitril 11 zu einem Trichromophor mittels einer Knoevenagel-Kondensation

Es wurde der Aldehyd **2** (150 mg, 0.508 mmol) mit dem Trinitril **11** (56 mg, 0.16 mmol) in Acetonitril gelöst. Zu der Lösung wurden 5 Tropfen Piperidin gegeben. Die rote Lösung wurde bei RT für 16 h gerührt. Es wurde dekantiert und der schwarze zähe Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die erhaltenen Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Ethylacetat/Methanol = 19:1) enthielten nicht das gewünschte Produkt. Durch den Ersatz von Acetonitril durch Dichlormethan konnte ebenfalls nicht das gewünschte Produkt erhalten werden.

Umsetzung des Aldehyds 4 mit dem Trinitril 11 zu einem Trichromophor mittels einer Knoevenagel-Kondensation

Es wurde der THP-geschützte Aldehyd **4** (231 mg, 0.609 mmol) mit dem Trinitril **11** (71 mg, 0.20 mmol) in Acetonitril (6.0 mL) gelöst. Zu der Lösung wurden 5 Tropfen Piperidin gegeben. Es wurde für 17 h bei RT gerührt und anschließend für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Trotz dieser Behandlung konnte kein Umsatz des Aldehyds **4** festgestellt werden.

Versuch zur Synthese einer THP-geschützten 2-Cyan-3-{4-[(E)-2-{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}propensäure

Es wurde der THP-geschützte Aldehyd **4** (150 mg, 0.395 mmol) mit Cyanessigsäure (50 mg, 0.59 mmol) in Acetonitril (5.0 mL) gelöst. Zu der Lösung wurden 3 Tropfen Piperidin gegeben. Es wurde für 23 h bei RT gerührt und anschließend für 9 h unter Rückfluss erhitzt. Trotz dieser Behandlung konnte nur ein geringer Umsatz des Aldehyds **4** festgestellt werden. Die bei der Reaktion entstandenen Produkte konnten nicht weiter identifiziert werden.

Umsetzung der Carbonsäure *14* mit Triethanolamin zu einem Trichromophor mittels einer Steglich-Veresterung

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[79] wurde die acetylgeschützte Carbonsäure **14** (220 mg, 0.544 mmol) mit Triethanolamin (22 mg, 0.15 mmol), Dicyclohexylcarbodiimid (117 mg, 0.567 mmol) und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (14 mg, 0.11 mmol) in Dichlormethan (6.0 mL) gelöst. Es wurde für 17 h bei RT gerührt und anschließend für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Trotz dieser Behandlung konnte kein Umsatz an der Carbonsäure **14** festgestellt werden.

Umsetzung des dendritischen Aldehyds *D4* mit dem Trinitril *11* zu einem verkappten Trichromophor mittels einer Knoevenagel-Kondensation

Entsprechend der Vorschrift^[76] wurde unter Schlenkbedingung das Trinitril **11** (76 mg, 0.22 mmol) und der dendritische Aldehyd **D4** (280 mg, 0.217 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung wurde Piperidin (1.5 mL, 1.3 g, 15 mmol) gegeben und für 6 d bei 70 °C gerührt. Die erhaltenen roten Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Aluminiumoxid [5% H₂O], Dichlormethan + 1% bis 10% Methanol) enthielten nicht das gewünschte Produkt.

Versuch zur Synthese eines einfach THP-geschützten 2-Cyan-3-{4-[(*E*)-2-{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}propensäure-2-hydroxyethylesters

Es wurde der THP-geschützte Aldehyd **4** (98 mg, 0.26 mmol) in Acetonitril (6.0 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2 Tropfen Piperidin und 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (0.1 g, 0.5 mmol) gegeben. Dieses Gemisch wurde für 72 h bei RT gerührt, anschließend mit Wasser (6 mL) versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Unter reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt. Die bei der Reaktion entstandenen Produkte konnten nicht weiter identifiziert werden.

Umsetzung des dendritischen Aldehyds *D4* mit 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat zu einem Trichromophor mittels einer Knoevenagel-Kondensation

Es wurde der dendritische Aldehyd **D4** (256 mg, 0.199 mmol) und 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (196 mg, 1.02 mmol) in einem Gemisch aus Acetonitril (15 mL) und Dichlormethan (6 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3 Tropfen Piperidin gegeben. Unter reduziertem Druck wurde der Dichlormethan-Anteil im Lösungsmittelgemisch entfernt und anschließend der verbleibende Rest zweimal mit Diethylether (20 mL) gewaschen. Die erhaltenen roten Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Aluminiumoxid [5% H₂O], Dichlormethan/Methanol = 39:1) enthielten nicht das gewünschte Produkt, stattdessen konnte zum Großteil die unsilylierte Carbonsäure des vormaligen Esters festgestellt werden.

Umsetzung des Trialdehyds *D5* mit 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat zu einem Trichromophor mittels einer Knoevenagel-Kondensation

Es wurde der Trialdehyd **D5** (658 mg, 0.643 mmol) und 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (249 mg, 1.93 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3 Tropfen Piperidin gegeben. Diese Lösung wurde für 21 h bei RT gerührt. Zu diesem Gemisch wurde Diethylether (10 mL) gegeben. Der schwarze zähe Rückstand wurde fünfmal mit Diethylether (5 mL) gewaschen. Der Rückstand konnte nur in siedendem Dimethylsulfoxid gelöst werden. Die erhaltenen roten Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat = 9:1 oder Aluminiumoxid [10% H₂O], Dichlormethan/ Dimethylsulfoxid = 99:1) enthielten nicht das gewünschte Produkt.

Versuch zur Synthese eines einfach acetylgeschützten 2-Cyan-3-{4-[(*E*)-2-{4-[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}ethenyl]phenyl}propensäure-2-hydroxyethylesters

Es wurden der acetylierte Aldehyd **3** (98 mg, 0.29 mmol) und 2-Hydroxyethyl-2-cyanacetat (43 mg, 0.33 mmol) in Acetonitril (5.0 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Piperidin (0.05 mL) gegeben. Das Gemisch wurde für 22 h bei RT gerührt. Unter reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt. Die erhaltenen Fraktionen einer

säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 99:2) enthielten nicht das gewünschte Produkt.

Umsetzung der Carbonsäure *14* mit dem Ethylester *12* zu einem Chromophor-Dimer mittels einer Steglich-Veresterung

In Anlehnung an die Literaturvorschrift^[79] wurde die acetylierte Carbonsäure **14** (110 mg, 0.272 mmol) und der Ethylester **12** (94 mg, 0.241 mmol) mit Dicyclohexylcarbodiimid (70 mg, 0.34 mmol) und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (16 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (5.0 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Unter reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt. Die erhaltenen roten Fraktionen einer säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol = 99:1) enthielten nicht das gewünschte Produkt, stattdessen konnte im großen Maße der Ethylester **12** in acetylierter Form gefunden werden.

7 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien^[124]

Substanzname	R-Sätze S-Sätze	Gefahren- symbole
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran	R: 11-19-36/38-20 S: 9-16-29-43	F, Xn
18-Krone-6	R: 20/22-36 S: 26-39	Xn
3-Phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-on	R: - S: 24/25	-
Aceton	R: 11-36-66-67 S: 9-16-26	F+, Xn
Acetonitril	R: 11-20/21/22-36 S: 16-36/37	F, Xn
Acetylchlorid	R: 11-14-36/37/38-40 S: 8-16-26-36/37/39	F, Xn
Allylbromid	R: 11-23/25-34-50 S: 16-36/37/39-45-61	T, F, N
Aluminiumoxid	R: - S: 24/25	-
Ammoniumacetat	R: - S: 24/25	-
Benzol-1,4-dicarbaldehyd	R: 36/37 S: 26-37/39	Xi
Calciumhydrid	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Chlordimethylsilan	R: 12-34 S: 9-16-26	F+, C
Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37	Xn
Cyanessigsäure	R: 20/22-31-34-52/53 S: 20-26-36/37/39-45	C
Cyclohexanon	R: 10-20 S: 25	Xn
Dichlormethan	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	Xn
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	R: 22-24-26-34-41-43 S: 24-26-36/37/39-45	T+
Diethylether	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-25-33	F+, Xn

<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin	R: 25 S: 36/39-45	T
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	R: 61-20/21-36 S: 53-45	T
Dispersionsrot 1	R: 43 S: 36/37	Xi
Essigsäure	R: 10-35 S: 23-26-45	C
Essigsäureanhydrid	R: 10-20/22-34 S: 26-36/37/39-45	C
Ethan-1,2-diol	R: 22 S: -	Xn
Ethanol	R: 11 S: 7-16	F
Ethyl-2-cyanacetat	R: 36/37/38 S: 23-26-37	Xi
Ethylacetat	R: 11-36-66-67 S: 16-26-33	F, Xi
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)anilin	R: 22-36 S: 26-39	Xn
Hexacarbonylchrom	R: 45-5-23/25 S: 53-15-26-36/37/39-45	T
Hexacarbonylmolybdän	R: 26/28 S: 4-9-28-36/37-45	T+
Hexachloridoplatin(IV)-säure- hexahydrat	R: 25-34-42/43 S: 22-26-36/37/39-45	T
Iod	R: 20/21-50 S: 23-25-61	Xn, N
Isophoron	R: 21/22-36/37-40 S: 13-23-36/37/39-46	Xn
Kalium	R: 14/15-34 S: 5.2-8-45	F, C
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	R: 11-14-35 S: 8-16-26-36/37/39-45	F, C
Kieselgel	R: 36/37 S: 26-36/39	Xi
Magnesium-Späne	R: 11-15 S: 7/8-43.1	F
Magnesiumsulfat	R: - S: 24/25	-

Malonsäuredinitril	R: 24/25/26-50/53 S: 23-27-45-60-61	T, N
Methanol	R: 11-23/24/25-39/23/24/25 S: 7-16-36/37-45	F, T
Molsieb 4A	R: - S: 22-24/25	-
Natrium	R: 14/15-34 S: 5.2-8-43.7-45	F, C
Natriumchlorid	R: - S: 24/25	-
Natriumhydrogencarbonat	R: - S: 24/25	-
Natriumiodid	R: - S: 24/25	-
Natriumsulfat	R: - S: 24/25	-
Natriumthiosulfat	R: - S: 24/25	-
Paraformaldehyd	R: 11-20/22-36/37/38-40-43 S: 24-26-36/37/39-45	F, Xn
<i>n</i> -Pentan	R: 12-51/53-65-66-67 S: 9-16-29-33-61	F+, Xn, N
Petrolether	R: 11-38-51/53-65-67 S: 16-23-2461-62	F, Xn, N
Piperidin	R: 11-22-23/24-34 S: 16-26-27-45	T, F
Propionitril	R: 11-23/24/25 S: 16-27-45	T, F
Pyridin	R: 11-20/21/22 S: 26-28.1	F, Xn
Pyridinium- <i>p</i> -tosylat	R: 36/37/38 S: 26-37	Xi
Salzsäure (konz.)	R: 34-37 S: 26-45	C
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F, Xi
Toluol	R: 11-38-48/20-63-65-67 S: 36/37-46-62	F, Xn
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-monohydrat	R: 36/37/38 S: 26-37	Xi

Trichlorphenylsilan	R: 34 S: 26-36/37/39-45	C
Triethanolamin	R: 36 S: 26-39	Xi
Triethylamin	R: 11-20/21/22-35 S: 3-16-26-29-36/37/39-45	F, C
Triphenylphosphan	R: 22-43-53 S: 26-36/37/39	Xn
Tris(carboxymethyl)amin	R: 22-36/38-40 S: 26-36/37/39	Xn

8 Literatur

1 Einleitung

- [1] U. Kilian, C. Weber, *Lexikon der Physik, 4. Band*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2000**.
- [2] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195–242.
- [3] U. Kilian, C. Weber, *Lexikon der Physik, 3. Band*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2000**.
- [4] F. Pockels, *Ann. Phys.* **1889**, *273*, 144–172.
- [5] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493–494.
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118–119.
- [7] L. Bergmann, C. Schaefer in *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik* (Hrsg.: H. Niedrig), 9. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1993**.
- [8] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **1967**, *12*, 107–112.
- [9] J. F. Ney, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensor and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [10] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [11] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 91–111.
- [12] R. W. Munn, C. N. Ironside, *Principles and applications of nonlinear optical materials*, Blackie academic & professional, Glasgow, **1993**, S. 150.
- [13] a) T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320–9323; b) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 251–253; c) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 91–111.
- [14] S. R. Mader, C. B. Groman, B. G. Tiemann, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006–3007.
- [15] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1436–1439.
- [16] C. K. Miller, J. F. Ward, *Phys. Rev. A* **1977**, *16*, 1179–1185.
- [17] a) K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3572–3580; b) L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J.*

- Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631–10643; c). D. M. Burland, C. A. Walsh, F. Kajzar, C. Sentein, *J. Opt. Soc. B* **1991**, *8*, 2269–2281.
- [18] a) A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590–7599; b) J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1436–1439.
- [19] T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Mannig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29–36.
- [20] H. H. Perkampus, *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 424.
- [21] R. W. Munn, C. N. Ironside, *Principles and applications of nonlinear optical materials*, Blackie academic & professional, Glasgow, **1993**, S. 113f.
- [22] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1977–1979.
- [23] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic press, London, **1992**, S. 38.
- [24] L. Bergmann, C. Schaefer in *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik* (Hrsg.: H. Niedrig), 9. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1993**, S. 496ff, 942ff.
- [25] A. Yariv, P. Yeh, *Optical Waves in Crystals : Propagation and Control of Laser Radiation*, John Wiley & Sons, New York, **1984**, S. 281–283.
- [26] C. Bosshard, P. Günter in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC press, Boca Raton, **1997**, S. 80ff, 392–399, 411, 431f.
- [27] W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1580–1591.
- [28] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, W. H. Steier, *Science* **2000**, *288*, 119–122.
- [29] G. F. Lipscomb, J. I. Thackara, R. Lytel in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, (Hrsg.: M. G. Kuzyk, C. W. Dirk), Marcel Dekker Inc., New York, **1998**, S. 238–240.
- [30] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 681–687.
- [31] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666–2682.
- [32] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798–3811.
- [33] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980–2983.
- [34] K. Clays, A. Persoons, L. De Meyer in *Advances in Chemical Physics, Modern Nonlinear Optics, Part 3* (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley & Sons, **1993**, S. 455–498.

- [35] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 1445–1453.
- [36] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, *363*, 58–60.
- [37] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1765–1773.
- [38] W. Liptay, J. Czekalla, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15a*, 1072–1079.
- [39] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 1667–1681.
- [40] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 21–22.
- [41] A. Qin, Z. Yang, F. Bai, C. Ye, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2846–2853.
- [42] C.-Z. Zhang, C. Lu, J. Zhu, C.-Y. Wang, G.-Y. Lu, C.-S. Wang, D.-L. Wu, F. Liu, Y. Cui, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4628–4641.
- [43] a) M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, *6*, 733–741; b) T. Goodson III, C. H. Wang, *Macromolecules* **1992**, *26*, 1837–1840.
- [44] C. R. Moylan, R. D. Miller, R. J. Twieg, V. Y. Lee in *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, (Hrsg.: G. A. Lindsay, K. D. Singer), ACS Symposium Series 601, **1995**, S. 66–81.
- [45] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798–3813.
- [46] Y.-H. Wang, K. Liu, Y. Luo, pers. Komm. **2005**.

2 Synthetischer Teil

- [47] J. Hua, J. L. Luo, J. Qin, Y. Shen, Y. Zhang, Z. Lu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 863–867.
- [48] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. Werts, L. Porres, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 3024–3037.
- [49] S. S. Hepperle, Q. Li, A. L. L. East, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10975–10981.
- [50] a) A. Pfaltz, R. Keese, *Grundoperationen der präparativen organischen Chemie. Eine Einführung*, Juris Druck+Verlag, Zürich, **1994**; b) S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Lehmanns Media, Berlin, **2006**.

- [51] R. Lemke, *Synthesis* **1974**, 359–361.
- [52] a) L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine, US 2856404, **1958**; b) L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2443–2450.
- [53] A. H. Abdel-Rahman, E. M. Keshk, M. A. Hanna, S. M. El-Bady, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 2483–2488.
- [54] J. March, *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th Ed., John Wiley and Sons, New York, **1992**, S. 377f.
- [55] a) R. A. Benkeser, W. G. Young, W. E. Broxterman, D. A. Jones Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 132–137; b) T. J. Barton, N. Tillman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6711–6716.
- [56] X. Deng, A. Mayeux, C. Cai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5279–5283.
- [57] A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1715–1727.
- [58] a) A. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21; b) A. Magistrato, T. K. Woo, A. Togni, U. Rothlisberger, *Organometallics* **2004**, *23*, 3218–3227.
- [59] a) S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2128–2135; b) S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 2510–2523; c) S. Sakaki, M. Sumimoto, M. Fukuhara, M. Sugimoto, H. Fujimoto, S. Matsuzaki, *Organometallics* **2002**, *21*, 3788–3802.
- [60] B. E. Eichinger, J. Stein, *Polymer Preprints* **2001**, *42(1)*, 251–251.
- [61] a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979; b) J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4104–4106; c) J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 895–898.
- [62] R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3742–3749.
- [63] R. A. Benkeser, J. Kang, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C9–C12.
- [64] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228–7231.
- [65] a) R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 107–113; b) D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, *2*, 855–859; c) G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819–1830.

- [66] J. Guliński, J. Klosin, B. Marciniak, *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 409–414.
- [67] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219.
- [68] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's protective groups in organic synthesis*, 4th Edition, Wiley & Sons, **2007**.
- [69] a) L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1030–1033; b) G. W. Ritter II, M. E. Kenney, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 75–79.
- [70] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434.
- [71] F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333–355.
- [72] G. J. Kubas, L. S. van der Sluys, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 29–33.
- [73] a) D. P. Tate, J. M. Augl, A. Buss, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 427–428; b) B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1023–1030.
- [74] a) B. Olbrich-Deußner, R. Groß, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 155–174; b) D. Chmielewski, F.-W. Grevels, J. Jacke, K. Schaffner, **1991**, *103*, 1361–1363.
- [75] a) F. Edelmann, O. Koch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 111–123; b) J. P. Gilday, J. T. Negri, D. A. Widdowson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4605–4618; c) O. Reiser, A. de Meijere, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 137–141; d) C. A. Merlic, J. C. Walsh, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2265–2274; e) C. A. Merlic, M. M. Miller, *Organometallics* **2001**, *20*, 373–375.
- [76] Y. Liao, K. A. Firestone, S. Bhattacharjee, J. Luo, M. Haller, S. Hau, C. A. Anderson, D. Lao, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid, A. K.-Y. Jen, L. R. Dalton, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5434–5438.
- [77] T. Le Boudier, L. Viau, J.-P. Guégan, O. Maury, H. Le Bozec, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3024–3033.
- [78] C.-E. Yeom, Y. J. Shin, B. M. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 103–107.
- [79] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522–524.
- [80] H. Berneth, F.-K. Bruder, R. Hagen, K. Hassenrück, S. Kostromine, C. M. Krüger, T. Meyer-Friedrichsen, R. Oser, J.-W. Stawitz (Bayer Chemicals AG), WO2004086390 (A1), **2004**.
- [81] A. F. Strobel, D. Catino, S. C. Catino (GAF Corporation), US 3644466, **1972**.
- [82] G. C. Hopkins, C. Hindersinn, R. R. Hindersinn (Hooker Chemical Corporation), US 3709933, **1973**.

3 Ergebnisse

- [83] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 21–22.
- [84] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 329–351.
- [85] a) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358; b) C. Reichardt, G. Schäfer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1579–1582; c) R. Eberhardt, S. Löbbecke, B. Neidhardt, C. Reichardt, *Liebigs Ann. / Recueil* **1997**, 1195–1199; d) C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339–351.
- [86] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, B. Mühlhing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 360–370.
- [87] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, S. 20ff.
- [88] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285–3289.
- [89] a) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Pawlik, W. Grahn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 271–276; b) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Optics Letters* **1996**, *21*, 251–253.
- [90] M. A. Pauley, H.-W. Guan, C. H. Wang, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7821–7829.
- [91] a) C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12599–12600; b) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 251–253; c) C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2129–2135.
- [92] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245–250.
- [93] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Ed., CRC Press, **2008**.
- [94] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, Springer, Berlin, **2006**.
- [95] O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3222–3226.
- [96] O. F. J. Noordman, N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 145–150.
- [97] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233–2241.
- [98] G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, *Opt. Lett.* **1999**, *24*, 403–405.

- [99] L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 8–33.
- [100] C. R. Moylan, B. J. McNelis, L. C. Nathan, M. A. Marques, E. L. Hermstad, B. A. Brichler, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8239–8243.
- [101] C. Kölmel, C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *82*, 271–284.
- [102] A. Abbotto, L. Beverina, N. Manfredi, G. A. Pagani, G. Archetti, H.-G. Kuball, C. Wittenburg, J. Heck, J. Holtmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6175–6185.
- [103] M. H. Garcia, P. Florindo, M. F. M. Piedade, M. T. Duarte, M. P. Robalo, J. Heck, C. Wittenburg, J. Holtmann, E. Licandro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2987–2999.
- [104] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, R. Wortmann, *Chem. Commun.* **1998**, *16*, 1739–1740.
- [105] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175–2189.
- [106] M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, L. R. Dalton, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1013–1058.
- [107] M. Rutkis, A. Jurgis, V. Kampars, A. Tokmakovs, V. Kokars, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2007**, *93*, 012028.
- [108] P. A. Sullivan, B. C. Olbricht, L. R. Dalton, *J. Lightwave Technol.* **2008**, *26*, 2345–2354.
- [109] V. Ksianzou, R. K. Velagapudi, B. Grimm, S. Schrader, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 063106/1-063106/8.
- [110] a) D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 3993–3997; b) W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, D. W. Hess, *J. Appl. Phys.* **1984**, *56*, 1199–1206; c) M. Chakraborty, D. Chowdhury, A. Chattopadhyay, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 806–809.
- [111] R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, P. Boldt, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 119–126.
- [112] a) N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 606–622; b) C. H. Lee, V. Bhanthumnavin, *Opt. Comm.* **1976**, *18*, 326–330; c) V. Bhanthumnavin, C. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 3294–3301.

- [113] a) M. A. Mortazavi, D. Yankelovich, A. Dienes, A. Knoesen, S. T. Kowel, S. Dijaili, *Appl. Opt.* **1989**, 28, 3278–3280; b) N. Nemoto, J. Abe, F. Miyata, Y. Shirai, Y. Nagase, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1389–1393.
- [114] a) Y.-B. Lee, H. Y. Woo, C.-B. Yoon, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2345–2350; b) Z. Tokarski, L. V. Natarajan, B. L. Epling, T. M. Cooper, K. L. Hussong, T. M. Grinstead, W. W. Adams, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2063–2069.

4 Quantenmechanische Rechnungen

- [115] S. Di Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5842–5849.
- [116] J. Holtmann, E. Walczuk, M. Dede, C. Wittenburg, J. Heck, G. Archetti, R. Wortmann, H.-G. Kuball, Y.-H. Wang, K. Liu, Y. Luo, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14751–14761.
- [117] a) M. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2338–2339; b) L. P. Davis, R. M. Guidry, J. R. Williams, M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Comp. Chem.* **1981**, 2, 433–445.
- [118] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [119] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, Methods of Electronic Structure Theory* (Hrsg.: H. F. Schaefer, III), Plenum, New York, **1976**, S. 1–28; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283; c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298; d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [120] a) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939–947; b) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2797–2803.
- [121] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K.

Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

6 Experimenteller Teil

- [122] a) H. G. O. Becker, *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Heidelberg-Leipzig, **1996**; b) D. D. Perrin, W.L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, **1983**.
- [123] J. D. Stenger-Smith, J. W. Fischer, R. A. Henry, J. M. Hoover, G. A. Lindsay in *Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 7* (Hrsg.: J. C. Salamone, J. Riffle), Plenum Press, New York, **1992**, S. 279–284.

7 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

- [124] a) W. Baden, Merck Chemikalien, Reagenzien, Willmy Print/Media, Darmstadt, **2006**; b) Alfa Aesar GmbH & Co KG, All in One, Forschungskemikalien, Metalle und Materialien, 2006-2007, **2006**; c) Aldrich Chemistry, Handbuch, Feinchemikalien, 2009-2010, **2009**.