

**Synthese und Charakterisierung
dendritisch strukturierter Chromophore
mit nichtlinear optischen Eigenschaften**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Marina Büchert

März 2012

„Macht man sich keine Gedanken, dann ist es auch weiter nichts.

Alles kommt nur davon, dass der Mensch denkt.“

Leo N. Tolstoi

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom April 2007 bis März 2012 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Heck
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

Datum der Disputation: 26.04.2012

Danksagung

Für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Überlassung des interessanten Themas, die vielen anregenden Diskussionen und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieser Aufgabestellung sowie die Möglichkeit, eine Zeit lang im Arbeitskreis von Prof. Dr. Maria Helena Garcia in Portugal zu arbeiten, möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck sehr herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Michael Fröba danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maison und Herrn Dr. Thomas Hackl danke ich für die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Katrin Brüggemann, Sladjana Baljak, Anne-Katrin Baum, Matthias Böge, Dr. Markus Dede, Alejandra Escibano, Dr. Christian Fowelin, Reentje Harms, Thimo Göllnitz, Jasmin Jacob-Funk, Peter Kitaev, Anna Lubinus, Christian Lukaschek, Enno Meyer, Dr. Nils Pagels, Sarah Puhl, Anne Sachs, Dr. Michael Schmidt, Dr. Sonja Schörshusen, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Dr. Sabrina Trtica, Sebastian Tschersich, Dr. Christian Wittenburg, Dr. Jörn Wochnowski, Anne Wolter, Dr. Daniela Zeysing und Elisabeth Ziemann für die hilfreiche Unterstützung und freundliche Zusammenarbeit bedanken. Bei Herrn Dr. Jan Holtmann bedanke ich mich für die Einführung in die Methode der Hyper-Rayleigh-Streuung.

Prof. Dr. Maria Helena Garcia danke ich sehr für die herzliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Betreuung während meines Aufenthaltes in Lissabon. Außerdem bedanke ich mich bei Tiago Silva für sehr nette Arbeitsatmosphäre und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Besonderer Dank für die unvergessliche Zeit und ihre Freundschaft gilt meiner Laborkollegin Dr. Sabrina Trtica sowie Alejandra Escibano.

Des Weiteren danke ich, den von mir betreuten Praktikanten, Olha Dulachyk, Philip Provencher, Alexander Exner, Reentje Harms und Christian Lukaschek für ihre sehr engagierte Mitarbeit.

Der NMR-Abteilung (Dr. Erhard Haupt, Gabriele Eggers, Ute Gralla und Claudia Wontorra) und dem Röntgen-Service (Prof. Dr. Ulrich Behrens, Dr. Frank Hoffmann und Isabelle Nevoigt) möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit danken. Dank gilt auch Enno Meyer für das Lösen der Strukturen der Röntgenstrukturanalyse.

Dr. Christian Wittenburg, Dr. Sabrina Trtica und Alexej Uwarow danke ich sehr für ihren Einsatz bei der Korrektur dieser Arbeit.

Von ganzen Herzen bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner ganzen Familie für ihre ständige Unterstützung. Ohne sie wäre die Arbeit in dieser Form niemals zu Stande gekommen. Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinem Freund Alexej, der mich während meines Studiums und der Promotion immer motiviert hat, für seine Geduld und große Unterstützung. Vielen Dank!

*Für meine Familie und
Alexej*

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	THEORIE ZUR NICHTLINEAREN OPTIK.....	2
2.1	GRUNDLAGEN DER LINEAREN OPTIK.....	2
2.2	GRUNDLAGEN DER NICHTLINEAREN OPTIK (NLO)	4
2.2.1	<i>Mikroskopische und makroskopische Sicht der nichtlinearen Optik.....</i>	<i>5</i>
2.2.2	<i>Frequenzverdopplung (SHG).....</i>	<i>9</i>
2.2.3	<i>Modelle zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β.....</i>	<i>10</i>
2.2.4	<i>Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β.....</i>	<i>16</i>
2.3	METHODEN ZUR ERMITTLUNG DER NLO-AKTIVITÄT	19
2.3.1	<i>Hyper-Rayleigh Streuung (HRS)</i>	<i>20</i>
2.3.1.1	<i>Fluoreszenz induziert durch Zweiphotonenabsorption (TPF)</i>	<i>25</i>
2.3.2	<i>Weitere Methoden.....</i>	<i>28</i>
2.3.2.1	<i>Kurtz-Pulvertest</i>	<i>28</i>
2.3.2.2	<i>EFISH-Methode (Electric Field Induced Second Harmonic Generation).....</i>	<i>28</i>
3	KENNTNISSTAND.....	29
3.1	MOLEKULARES DESIGN ORGANISCHER NLO-CHROMOPHORE	29
3.1.1	<i>Dipolare 1D- und 2D-Chromophore.....</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>Nichtdipolare 2D- und 3D-Chromophore</i>	<i>31</i>
3.2	ORGANOMETALLISCHE NLO-CHROMOPHORE.....	32
3.2.1	<i>Organometallische dipolare Chromophore.....</i>	<i>33</i>
3.2.2	<i>Tetraedrische (D_{2d}) und oktaedrische (D_3) Metall-Oktupole</i>	<i>38</i>
3.3	BULK-MATERIALIEN.....	39
3.4	MULTICHROMOPHORE ALS NLO-VERBINDUNGEN.....	40
3.4.1	<i>Dendritisch strukturierte NLO-Chromophore.....</i>	<i>43</i>
4	ZIELSETZUNG.....	48
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	50
5.1	SYNTHESEN: TEIL I	50
5.1.1	<i>Überblick.....</i>	<i>50</i>
5.1.2	<i>Synthese der dipolaren Chromophore E1a/E1b</i>	<i>51</i>
5.1.3	<i>Synthesen weiterer dipolarer Einzelstrang-Chromophore.....</i>	<i>72</i>
5.1.3.1	<i>Synthese der dipolaren Chromophore E2a/E2b.....</i>	<i>73</i>
5.1.3.2	<i>Synthese des dipolaren Chromophors E3.....</i>	<i>79</i>
5.1.3.3	<i>Synthese des dipolaren Chromophors E4.....</i>	<i>80</i>

5.1.4	Synthesen der Dendrimere.....	81
5.1.4.1	Versuche zur Verknüpfung des Chromophors E1b in eine dendritische Struktur	81
5.1.4.2	Versuche zum Aufbau von Trichromophoren D1c/D1e durch dreifache HWE-Reaktion	86
5.1.4.3	Synthese des dendritischen Trichromophors D2	89
5.1.4.4	Synthese des dendritischen Trichromophors D3	90
5.1.5	Komplexierung des dendritischen Liganden D2	91
5.2	SYNTHESEN: TEIL II	95
5.2.1	Überblick.....	95
5.2.2	Synthese der dipolaren organometallischen Chromophore ERu und EFe	96
5.2.3	Versuch zur Synthese der organometallischen Trichromophore.....	101
5.3	MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR DER KOMPLEXE ERu UND EFe	108
5.4	LINEAR OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	114
5.5	NICHTLINEAR OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: HYPER-RAYLEIGH-STREUUNG (HRS)	123
5.5.1	Apparativer Aufbau des HRS-Experiments	123
5.5.2	Auswertung der HRS-Messdaten zur Bestimmung von β	126
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	129
6.1	SUMMARY	132
7	EXPERIMENTELLER TEIL	135
7.1	METHODEN UND GERÄTE	135
7.2	SYNTHESEVORSCHRIFTEN: TEIL I	138
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AVV)	138
7.2.1	Synthesen	139
7.2.2	Weitere Versuche	170
7.3	SYNTHESEVORSCHRIFTEN: TEIL II.....	175
7.3.1	Synthesen	175
8	ANHANG	180
8.1	SICHERHEITSDATEN VERWENDETER CHEMIKALIEN NACH GHS:	180
8.2	KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG.....	182
9	LITERATUR	188

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Vergleich des idealen Parabelpotenzials mit dem typischen Verlauf eines realen Potenzials	4
Abbildung 2-2: Lineare Kennlinie eines elastisch gebundenen Elektrons.....	4
Abbildung 2-3: Nichtlineare Kennlinie in einem zentrosymmetrischen (links) und einem nichtzentrosymmetrischen (rechts) Medium.....	6
Abbildung 2-4: Die dominierende Tensorkomponente zur Hyperpolarisierbarkeit β_{zzz} , die in Richtung der Dipolachse eines Donator-Akzeptor-substituierten Moleküls liegt.	8
Abbildung 2-5: Polarisierung P in einem nichtzentrosymmetrischen Medium a) bei der Wechselwirkung der Feldstärke E mit der Frequenz ω b) und Fourier-Zerlegung der Polarisationskomponenten c)	10
Abbildung 2-6: Struktur von typischen D- π -A-Chromophoren: <i>para</i> -Nitroanilin und 4- <i>N,N</i> -Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS)	11
Abbildung 2-7: Mesomere Grenzstrukturen von <i>para</i> -Nitroanilin (links) und DANS (rechts): oben ist jeweils der Grundzustand und unten angeregter CT-Zustand dargestellt.	12
Abbildung 2-8: Abhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit und der molekularen Parameter μ_{ag} , $\Delta\mu_{ag}$ und E_{ag} von der Bindungslängenalternanz (BLA)	17
Abbildung 2-9: Chromophore mit aromatischem Charakter im Grundzustand und in angeregtem Zustand.....	19
Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung $I(2\omega)$ von der Intensität des anregenden Lichts $I(\omega)$ für unterschiedlich konzentrierte Chromophor-Lösungen	23
Abbildung 2-11: Schematische Darstellung zur Ursache der Entstehung von HRS- (links) und TPF-Signal (rechts)	25
Abbildung 2-12: Emissionsspektren von <i>para</i> -Nitroanilin (links) und <i>N,N</i> -Dimethyl-aminozimtaldehyd (rechts) in Dichlormethan.....	26
Abbildung 2-13: Emissionsspektrum des NLO-aktiven Polymers Dispersionsrot 19P (DR19P): Überlagerung des breiten Fluoreszenzsignals mit dem schmalen HRS-Signal.....	27
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines dipolaren 1D-NLO-Chromophors (links) im Vergleich zu unterschiedlichen dipolaren 2D-NLO-Chromophoren (rechts).....	30
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung oktapolarer NLO-Chromophore mit D_{3h^-} , D_{3^-} , T_d^- oder D_{2d^-} -Symmetrie	31
Abbildung 3-3: Einige Literaturbeispiele für oktapolare NLO-Chromophore	32
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung dipolarer D- π -A-Chromophore mit unterschiedlichen metallhaltigen Donator-Fragmenten (ML_n).....	34

Abbildung 3-5: Einige Beispiele für η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe mit den substituierten Nitril-Liganden.....	35
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung und einige Beispiele von dipolaren D- π -A-Chromophoren mit unterschiedlichen metallhaltigen Akzeptor-Fragmenten	36
Abbildung 3-7: Beispiele für NLO-aktive dipolaren Metall-Porphyrine und einem Salen-artigen Nickel-Komplex.....	37
Abbildung 3-8: Oktupolare tetraedrische und pseudo-oktaedrische NLO-phore	38
Abbildung 3-9: Dipolare Calix[4]arene mit verbrückten 1-Nitro-4- <i>n</i> -propoxybenzolen (links) bzw. 4-[(4-Propoxyphenyl)ethynyl]nitrobenzolen (rechts) im Vergleich zu den entsprechenden Referenzverbindungen.....	41
Abbildung 3-10: Dipolares 4-Methoxy-4'-nitrostilben im Vergleich zu dem Tris(nitrostilben)-Derivat	42
Abbildung 3-11: Dipolares 1- <i>tert</i> -Butyl-4-nitrobenzol a) im Vergleich zu den Calix[3]aren-Derivaten b) und c)	43
Abbildung 3-12: Chemische Struktur eines multifunktionellen Dendrimers mit ausgezeichneten EO-Eigenschaften	44
Abbildung 3-13: Metallorganisches Dendrimer zweiter Generation mit sieben oktupolaren Ru(II)-Komplexen; TRISPHAT = Tris(tetrachlorobenzoldiolato)phosphat	45
Abbildung 3-14: Optimierte Strukturen und berechnete Hyperpolarisierbarkeiten von Monomer (links), Trichromophor (mitte) und „verkapptem“ Trichromophor (rechts); [a] in 10^{-50} CV ⁻² m ³ (Taylor-Konvention).....	46
Abbildung 3-15: Beidseitig fixiertes Trichromophor (links) im Vergleich zum entsprechenden Monomer (rechts).....	47
Abbildung 4-1: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe.....	49
Abbildung 5-1: Dipolare Einzelstrang-Chromophore mit unterschiedlichen Akzeptoren.....	50
Abbildung 5-2: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) der Verbindung 17	58
Abbildung 5-3: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD ₂ Cl ₂) der Verbindung 20	62
Abbildung 5-4: Struktur der symmetrischen D- π -A- π -D-Chromophore 22 und 24	66
Abbildung 5-5: Das ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD ₂ Cl ₂) des Chromophors E1a	69
Abbildung 5-6: Signale der olefinischen Protonen (¹ H-NMR-Spektrum, 400 MHz, CD ₂ Cl ₂) der Verbindung 20	70
Abbildung 5-7: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl ₃) der Verbindungen E1b und 28	77
Abbildung 5-8: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD ₂ Cl ₂) der Verbindungen D2	90
Abbildung 5-9: UV/vis-Absorptionsspektren des Komplexes RuD2 in Acetonitril.....	93
Abbildung 5-10: Das Elektrospray-Ionisation Spektrum des Komplexes RuD2	94
Abbildung 5-11: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe mit den substituierten Nitril-Liganden	95
Abbildung 5-12: ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD ₂ Cl ₂) des Eisen-Komplexes EFe	100

Abbildung 5-13: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des Rohproduktes DFe	106
Abbildung 5-14: Molekülstruktur von Ru(II)-Komplex ERu mit Atomnummerierung (zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und PF_6 -Anion weggelassen worden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).	108
Abbildung 5-15: Molekülstruktur von Fe(II)-Komplex EFe mit Atomnummerierung (zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und PF_6 -Anion weggelassen worden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).	109
Abbildung 5-16: Elementarzelle der Kristallstruktur des Komplexes ERu	112
Abbildung 5-17: Elementarzelle der Kristallstruktur des Komplexes ERu (zur besseren Übersicht sind die Phenyl-Reste des dppe-Liganden weggelassen worden).	112
Abbildung 5-18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von ERu	113
Abbildung 5-19: UV/vis-Spektren der Verbindungen 8 , 22 , 24 , 25 in Chloroform.....	114
Abbildung 5-20: UV/vis-Spektren der Einzelstrang-Chromophore E1a – E4 in Chloroform.....	116
Abbildung 5-21: UV/vis-Spektren der Einzelstrang-Chromophore E1b , E3 und dendritischer Derivate D2 , D3 in Chloroform.....	117
Abbildung 5-22: UV/vis-Spektren des Ruthenium-Komplexes ERu , des freien Liganden 38 sowie des Precursor-Komplexes 36 in Chloroform.....	118
Abbildung 5-23: UV/vis-Spektren des Eisen-Komplexes EFe , des freien Liganden 38 sowie des Precursor-Komplexes 37 in Chloroform.....	119
Abbildung 5-24: UV/vis-Spektren von ERu in verschiedenen Lösungsmitteln.....	120
Abbildung 5-25: UV/vis-Spektren von EFe in verschiedenen Lösungsmitteln.....	121
Abbildung 5-26: Solvatochromie der kurzwelligen MLCT-Bande von ERu und EFe	122
Abbildung 5-27: Schematischer Aufbau des HRS-Experiments.....	124
Abbildung 5-28: Schematischer Aufbau eines optisch parametrischen Oszillators.....	125
Abbildung 5-29: Strukturformel von Dispersionsrot 1(DR1) – einer Referenzsubstanz für HRS-Messungen bei 1500 nm	126
Abbildung 5-30: Vergleich der durch Regression erhaltenen Steigungen von DR1 und E3	126
Abbildung 6-1: Dipolare Einzelstrang-Chromophore sowie dendritische Derivate	129
Abbildung 6-2: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe ERu und EFe	130

Tabellenverzeichnis

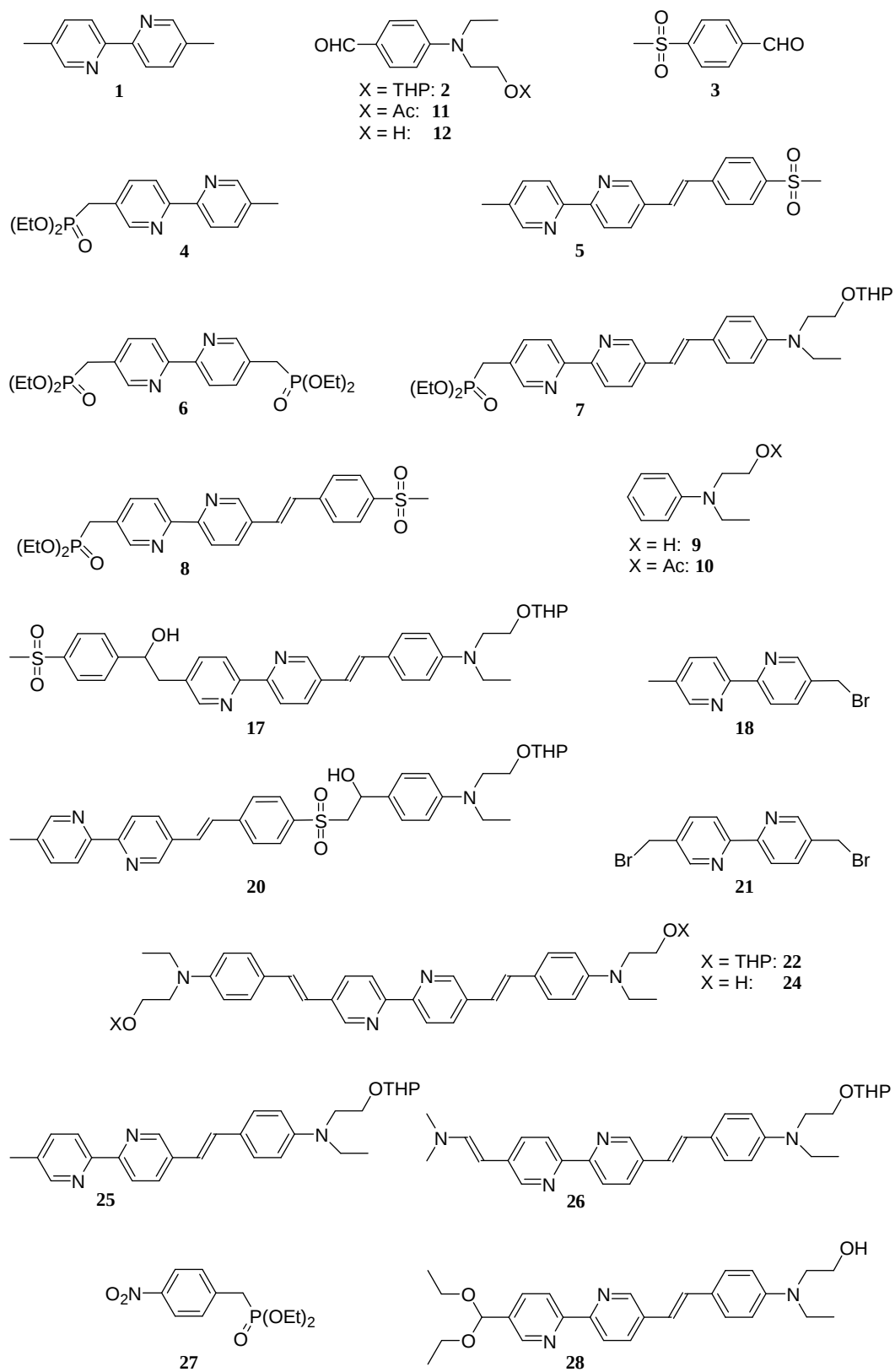
Tabelle 5-1: Ausgewählte Bindungswinkel [°] um die Metall-Einheit	109
Tabelle 5-2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für FeMe und RuMe	110
Tabelle 5-3: Ausgewählte Torsionswinkel [°] in der Molekülstruktur ERu bzw. EFe	111
Tabelle 5-4: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten einiger relevanter organischer Chromophore, erhalten aus UV/vis-Spektren in Chloroform.....	115
Tabelle 5-5: UV/vis-spektroskopische solvatochrome Daten von ERu und EFe	122
Tabelle 5-6: Messergebnisse aus dem HRS-Experiment zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisier- barkeit β bei Anregung mit 1500 nm in Chloroform und DR1 als Referenz.....	127
Tabelle 8-1: Kristallographische Daten der Komplexe RuMe und FeMe	182
Tabelle 8-2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für FeMe . $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.....	183
Tabelle 8-3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für RuMe . $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.....	185

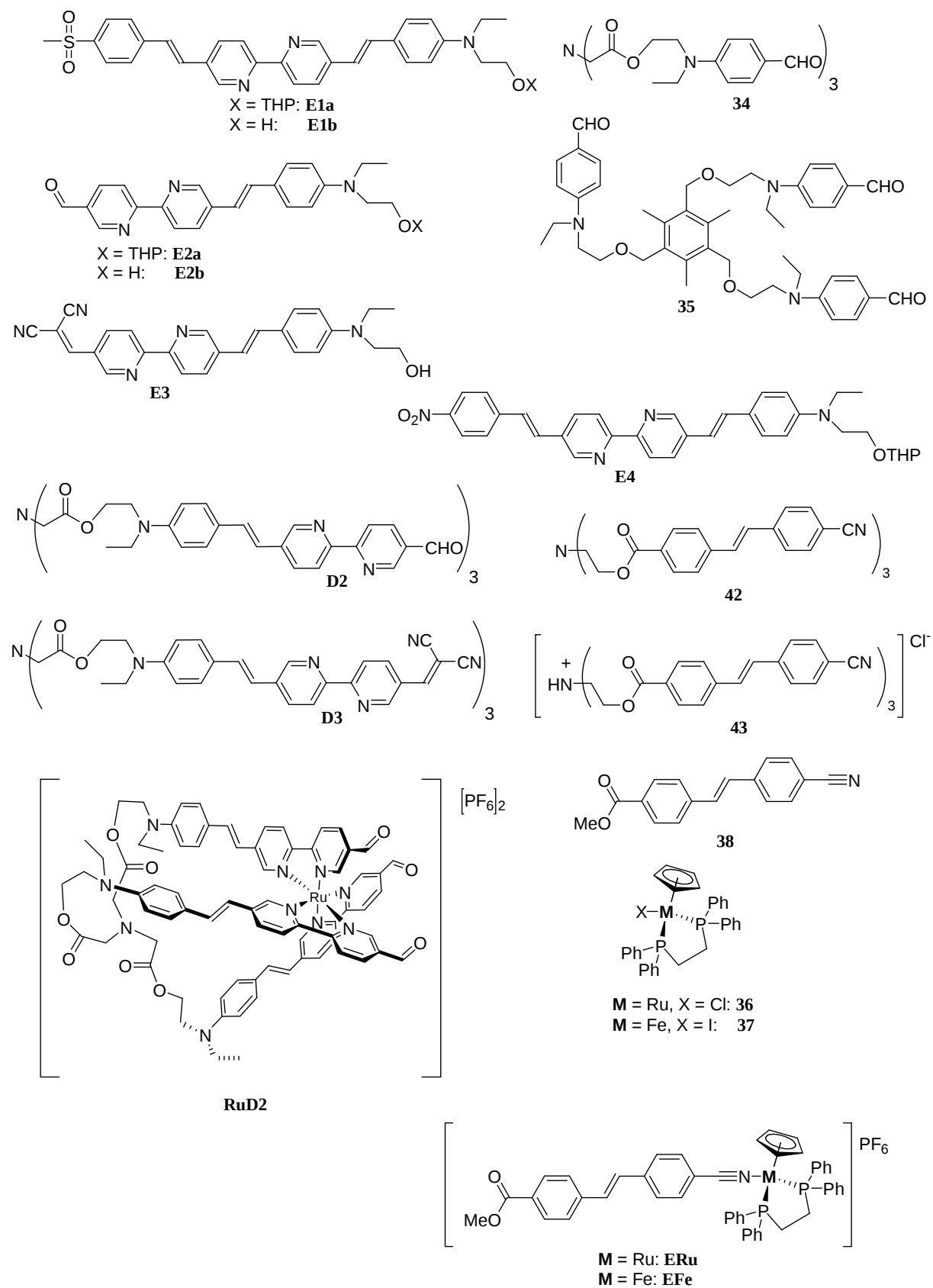
Reaktionsschemaverzeichnis

Reaktionsschema 4-1: Zwei Möglichkeiten zur Fixierung einer dendritischen Struktur	48
Reaktionsschema 4-3: Ein tripodaler Tris(2,2'-bipyridin)-Ligand als Zielstruktur zur Komplexierung an einen Ruthenium(II)-Kation.....	49
Reaktionsschema 5-1: Vier unterschiedliche Retrosynthesen zur Darstellung des Chromophors E1a	53
Reaktionsschema 5-2: Formylierung des <i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)anilins.....	54
Reaktionsschema 5-3: Einführung der THP-Schutzgruppe.....	55
Reaktionsschema 5-4: Erster Versuch zur Synthese des Chromophors E1a (Weg A)	56
Reaktionsschema 5-5: Darstellung der Verbindung 4 durch Wohl-Ziegler-Bromierung und anschließende <i>Michael-Arbuzow</i> -Reaktion	59
Reaktionsschema 5-6: <i>HWE</i> -Reaktion der Verbindung 4 mit dem Aldehyd 3	60
Reaktionsschema 5-7: Zweiter Versuch zur Synthese des Chromophors E1a (Weg B).....	61
Reaktionsschema 5-8: Darstellung der Verbindung 6 durch Wohl-Ziegler-Bromierung und anschließende <i>Michael-Arbuzow</i> -Reaktion	64
Reaktionsschema 5-9: <i>HWE</i> -Reaktion der Verbindung 6 mit dem Aldehyd 2	64
Reaktionsschema 5-10: Versuch zur Optimierung der <i>HWE</i> -Reaktion der Verbindung 6 mit dem Aldehyd 2	65
Reaktionsschema 5-11: Dritter Versuch zur Synthese des Chromophors E1a (Weg C).....	67
Reaktionsschema 5-12: <i>HWE</i> -Reaktion der Verbindung 6 mit dem Aldehyd 3	68
Reaktionsschema 5-13: Synthese des Chromophors E1a (Weg D)	68
Reaktionsschema 5-14: Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors E1a	71
Reaktionsschema 5-15: Retrosynthese zur Darstellung der Chromophore E2a/E2b , E3 , E4	72
Reaktionsschema 5-16: Darstellung der Verbindung 25 mittels einer <i>Knoevenagel</i> -artigen Kondensation	74
Reaktionsschema 5-17: Enaminierung der Verbindung 25 mit <i>Brederecks</i> Reagenz	75
Reaktionsschema 5-18: Oxidation des Enamins 26 zum Aldehyd E2a	75
Reaktionsschema 5-19: Ester Versuch zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors E2a	76
Reaktionsschema 5-20: Weitere Versuche zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors E2a	78
Reaktionsschema 5-21: Erfolgreiche Abspaltung der THP-Schutzgruppe von E2a	79
Reaktionsschema 5-22: Darstellung des Chromophors E3 mittels der <i>Knoevenagel</i> - Kondensation.	80
Reaktionsschema 5-23: Darstellung des Chromophors E4 mittels einer <i>HWE</i> -Reaktion	80
Reaktionsschema 5-24: Retrosynthese zur Verknüpfung des Chromophors E1b	82

Reaktionsschema 5-25: Versuch zur Verknüpfung des Chromophors E1b mit dem Chlorsilan-Dendrimer 29	83
Reaktionsschema 5-26: Versuch der Veresterung des Einzelstrang-Chromophors E1b mit 1,2,4-Butantricarbonsäure.....	84
Reaktionsschema 5-27: Versuche der Veresterung des Einzelstrang-Chromophors E1b mit Nitrilotriessigsäure.....	84
Reaktionsschema 5-28: Versuch der Veretherung des Chromophors E1b mit Tris-(2-chloroethyl)aminhydrochlorid.....	85
Reaktionsschema 5-29: Versuch der Veretherung des Chromophors E1b mit 2,4,6-Tris-(brommethyl)mesitylen.....	86
Reaktionsschema 5-30: Steglich-Veresterung des Aldehyds 12 und Nitrilotriessigsäure.....	86
Reaktionsschema 5-31: Versuche zum Aufbau des Dendrimers D1c	87
Reaktionsschema 5-32: Versuche zum Aufbau des Dendrimers D1e	88
Reaktionsschema 5-33: Steglich-Veresterung des Aldehyds E1b und Nitrilotriessigsäure.....	89
Reaktionsschema 5-34: Darstellung des Trichromophors D3 mittels der <i>Knoevenagel</i> - Kondensation	91
Reaktionsschema 5-35: Bildung des halbkäfigartigen Ruthenium(II)-Komplexes RuD2	92
Reaktionsschema 5-36: Retrosynthese zur Darstellung der Chromophore ERu und EFe	96
Reaktionsschema 5-37: Darstellung des Liganden 38	97
Reaktionsschema 5-38: Darstellung der Verbindung 36 mittels Ligandenaustausch	98
Reaktionsschema 5-39: Darstellung der Chromophore ERu und EFe	98
Reaktionsschema 5-40: Retrosynthese zur Darstellung der Trinitril-Liganden 42 und 43	101
Reaktionsschema 5-41: <i>HWE</i> -Reaktion zur Darstellung der Carbonsäure 44	101
Reaktionsschema 5-42: Versuch zur Darstellung des Liganden 42	102
Reaktionsschema 5-43: Mechanismus der Veresterung mit DCC und DMAP.....	103
Reaktionsschema 5-44: Darstellung des Liganden 42	104
Reaktionsschema 5-45: Darstellung des Liganden 43	104
Reaktionsschema 5-46: Versuche zur Synthese der dendritischen Chromophore DRu und DFe	105
Reaktionsschema 5-47: Versuche zur Synthese der dendritischen Chromophore HDRu und HDFe	105

Verbindungsverzeichnis





Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Ac	Acetyl
AIBN	Azoisobuttersäurenitril
BLA	Bindungslängenalternanz
CT	Ladungstransfer, <i>engl.</i> charge-transfer
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
D	Donator
d	Dublett
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DR1	Dispersionsrot 1
EFISHG	Elektrisches Feld induzierte Erzeugung der zweiten harmonischen Schwingung, <i>engl.</i> electric field induced second harmonic generation
EE	Ethylacetat
ESI	<i>engl.</i> electrospray ionisation
Et	Ethyl
FAB	<i>engl.</i> fast atom bombardment
HBTU	2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorophosphat
HRS	hyper-Rayleigh-Streuung
Hz	Hertz
IR	Infrarot
m	Multiplett
MALDI-TOF	matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation – Flugzeit, <i>engl.</i> Matrix assisted laser desorption ionisation – time of flight

Me	Methyl
MPF	Multiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz, <i>engl.</i> multi photon absorption induced fluorescence
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NLO	Nichtlineare Optik, nichtlinear optisch
NMR	Kernmagnetische Resonanz, <i>engl.</i> Nuclear magnetic resonance
OPO	Optisch parametrischer Oszillator
PE	Petrolether (50-70 °C)
Ph	Phenyl
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonat
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	Zweiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz, <i>engl.</i> two photon absorption induced fluorescence
UV/vis	Ultraviolett/Sichtbar, <i>engl.</i> ultraviolet/visible
TMS	Tetramethylsilan
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

1 Einleitung

Der globale Informationsaustausch im modernen Informationszeitalter bedarf immer schnellerer Netzwerke und einer umfassenden Datenspeicherung, um die rasant wachsenden Datenmenge zu verarbeiten. Im Bereich der Telekommunikation werden heutzutage Glasfaserkabel eingesetzt, wobei Photonen als Informationsträger bei dem Datentransport fungieren. Photonen als Teilchen ohne Masse und Ladung sind mit ihren Eigenschaften den Elektronen weit überlegen. Sie werden kaum gedämpft und können in glasfaserbasierten Netzwerken übertragen werden, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen, wobei die Übertragungsgeschwindigkeit viel höher als auf rein elektronischer Basis ist. Die Glasfasertechnologie kommt aus dem Gebiet der Optoelektronik bzw. Photonik, einer Verknüpfung der Gebiete der Optik und der Elektronik, bei der die Daten zwar optisch übertragen, aber elektronisch verarbeitet werden. Auf dem Weg zur visionären rein optischen Datenverarbeitung ist eine Querschnittstechnologie notwendig, um eine schnelle Umwandlung optischer und elektrischer Signale zu gewährleisten.^[1] Mit dem steigenden Bedarf nach anspruchsvollen und äußerst effizienten Gerätebauteilen wie Wellenleitern, optischen Schaltern, Emmitern und Detektoren hat das Interesse an Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften, die seit den späteren siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts kommerziell eingesetzt werden, enorm zugenommen.^[2] Die nichtlineare Optik (NLO) beschäftigt sich mit den Phänomenen, die aus der Abhängigkeit der optischen Materialeigenschaften vom einwirkenden elektromagnetischen Feld selbst resultiert.^[3] Forschungsergebnisse über nichtlineare optische Effekte eröffnen eine Möglichkeit, die Signalverarbeitung rein optisch (*all-optical signal processing*) vorzunehmen.^[4,5] Um das gesamte Anwendungsspektrum abzudecken, müssen die NLO-Materialien unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Die Untersuchungen der NLO-Effekte konzentrierten sich anfangs auf rein anorganische Kristalle (z. B. Quarz, LiNbO_3 und KH_2PO_4) und später auch auf Halbleiter. In großer Vielfalt synthetisierbare organische und metallorganische Chromophore stellen seit vielen Jahren vielversprechende Kandidaten für die NLO-Anwendungen.^[6] Einen besonderen Stellenwert in diesem Zusammenhang hat die Entwicklung funktioneller „weicher Materialien“ in Form robuster organischer dünner Filme.^[7] Die Suche nach neuen praktisch nutzbaren und kostengünstigen Materialien mit ausgeprägten nichtlinearen optischen (NLO) und elektrooptischen (EO) Eigenschaften bleibt weiterhin eine interessante Herausforderung.^[8]

2 Theorie zur nichtlinearen Optik

2.1 Grundlagen der linearen Optik

Viele optische Phänomene, die uns im täglichen Leben begegnen wie die Reflexion von Licht an glatten Oberflächen (Spiegel), Schattenbildung, Lichtbrechung an Grenzflächen zwischen zwei transparenten Medien mit unterschiedlicher optischer Dichte, Lichtstreuung an Partikeln oder die frequenzabhängige Lichtbrechung im Regenbogen, sind auf die lineare Wechselwirkung von Licht mit Materie zurückzuführen. Die Ausbreitung von Licht in Materie wird durch die beiden frequenzabhängigen optischen Konstanten, den Brechungsindex (auch die Brechzahl genannt) und den Absorptionskoeffizienten beschrieben, die in der klassischen, linearen Optik nicht von der Feldstärke bzw. Intensität des einfallenden Lichts abhängen. Brechung, Reflexion, Ausbreitungsgeschwindigkeit und Schwächung bzw. Verstärkung des Lichts sind daher Konstanten des betreffenden Mediums, die nur von der Frequenz des Lichts abhängen.^[9]

Grundlage der linearen Systemtheorie ist das Superpositionsprinzip, welches sich in der Optik aus der Linearität der Wellengleichung ergibt. Wenn sich zwei Lichtwellen in einem linearen Medium überlagern, dann beeinflussen sie sich nicht gegenseitig. Weiterhin ist für lineare optische Systeme charakteristisch, dass beim Durchgang durch ein lineares Medium die Frequenz des Lichtes erhalten bleibt. Das Superpositionsprinzip und die Erhaltung der Frequenz sind zwei wichtigen Prinzipien der linearen Optik, die nur bei geringen Feldstärken (um 1 Vcm^{-1}) des Strahlungsfeldes gelten.

Eine Beziehung zwischen der Optik und dem Elektromagnetismus wurde experimentell durch *M. Faraday* (1791–1867) hergestellt. *J. C. Maxwell* (1831–1879) fasste die unterschiedlichen experimentellen Befunde in einem einzigen Satz von mathematischen Gleichungen zusammen und konnte zeigen, dass sich ein elektromagnetisches Feld als Transversalwelle ausbreiten kann. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c der Welle wird durch die elektrischen und die magnetischen Eigenschaften des Ausbreitungsmediums bestimmt. Gemäß Gleichung 2.1 gilt:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} = \frac{c_0}{c} \quad (2.1)$$

Das Verhältnis c_0/c bezeichnet man als Brechungsindex n des Materials, und c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Der Brechungsindex n ist dimensionslos und hängt von dem Produkt aus der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r und der relativen magnetischen Permeabilität μ_r des Mediums ab.^[10]

Bei der Ausbreitung von Licht in einem Medium führt die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes zur Polarisierung der Ladungsträger der Materie. Die elektrische Feldstärke E der Lichtwelle übt auf die elastisch gebundenen Elektronen eine Kraft aus, so dass die leichten Elektronen gegen den schweren Kern mit der Lichtfrequenz zu oszillieren beginnen. Diese Elektronendichteverlagerung bewirkt eine Ladungstrennung (einen induzierten Dipol) mit dem Dipolmoment μ_i , welches bei geringeren Feldstärken direkt proportional zum einwirkenden Feld ist. Es gilt eine lineare Beziehung (Gleichung 2.2), in der die Größe α als molekulare Polarisierbarkeit des Moleküls oder Atoms bezeichnet wird.

$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (2.2)$$

Die Summe aller Dipolmomente in der Volumeneinheit eines Mediums wird elektrische Polarisierung P genannt. Im Falle eines linearen Mediums ist der Zusammenhang zwischen der Polarisierung P und dem elektrischen Feld E der Lichtwelle durch die Gleichung 2.3 gegeben, mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und mit der linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ als Proportionalitätskonstante:^[6,10]

$$P = \epsilon_0 \chi \cdot E \quad \text{bzw.} \quad P = \chi^{(1)} \cdot E \quad (2.3)$$

Die oszillierenden elektrischen Dipole (Polarisation) induzieren eine neue elektrische Feldstärke mit der gleichen Frequenz, deren Phase aber wegen der Trägheit der gebundenen Elektronen verschoben ist. Die anregende und die erzeugte Feldstärke überlagern sich zu einer Resultierenden, die auch gegen die ursprüngliche Feldstärke in Bezug auf die Phase verschoben ist. Die Phasenverschiebung bewirkt makroskopisch eine Änderung Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts, die qualitativ durch das Brechungsindex n beschrieben wird (Gleichung 2.1). Der lineare Zusammenhang zwischen der Polarisierung P und der elektrischen Feldstärke E bedeutet, dass die Auslenkung des Elektrons proportional zur angreifenden Kraft ist ($U \sim d^2$), was voraussetzt, dass sich das Elektron in einem Parabelpotenzial befindet.

Für die harmonische Schwingung des Elektrons bei einer kleinen elektrischen Feldstärke gilt das ideale Parabelpotenzial (Abbildung 2-1). Für diesen Fall kann die sogenannte lineare Kennlinie eines elastisch gebundenen Elektrons angenommen werden (Abbildung 2-2), die einen Zusammenhang zwischen Auslenkung des Elektrons und angreifender Feldstärke darstellt.^[9]

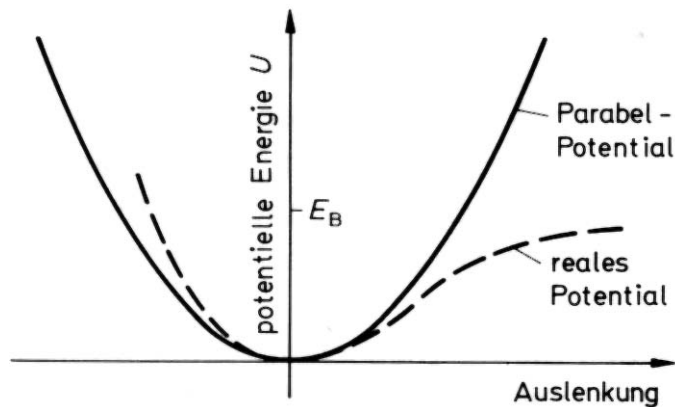


Abbildung 2-1: Vergleich des idealen Parabelpotenzials mit dem typischen Verlauf eines realen Potenzials

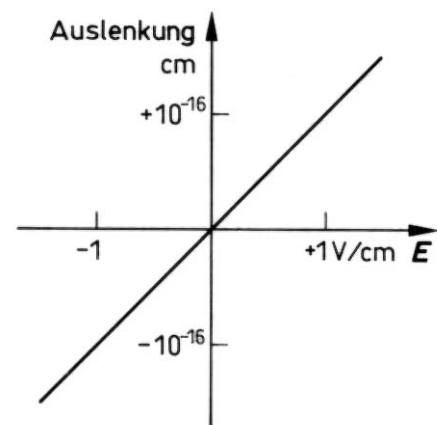


Abbildung 2-2: Lineare Kennlinie eines elastisch gebundenen Elektrons

Die lineare Optik ist nur ein Grenzfall der Optik für geringere Lichtintensitäten. Bei großen Strahlungsdichten werden optische Eigenschaften eines Mediums, z. B. der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient, von der Leistung des Lichts abhängig, wobei viele weitere Effekte auftreten, die durch die Gesetze der nichtlinearen Optik beschrieben werden.

2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)

Die nichtlinearen Effekte sind schon seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Die Geburtsstunde der nichtlinearen Optik liegt im Jahre 1875, nach der Publikation von *J. Kerr*.^[11] Der nach ihm benannte Effekt beschreibt die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Quadrat der anliegenden elektrischen Feldstärke.^[12] Einige Jahre später in 1883 beobachtete *F. Pockels* ein analoges Phänomen im Quarz.

Der lineare elektrooptische Effekt (*Pockels-Effekt*) beschreibt spannungsabhängige Brechungsindexunterschiede in einem anisotropen, doppelbrechenden Medium.^[13] Eine technische Anwendung dieses Effektes findet sich in der heutigen Zeit in der optischen Signalverarbeitung, z. B. im Mach-Zehnder-Interferometer.^[14]

Die nichtlinearen optischen Phänomene konnten im großen Stil erst nach der Entwicklung des Lasers^[15] im Jahre 1960 experimentell nachgewiesen werden. So gelang es *P. A. Franken et.al.* 1961 bei der Bestrahlung von Quarz mit dem Lichtstrahl eines Rubinlasers, die Frequenzverdopplung der eingestrahlten Fundamentalwelle (SHG – *Second Harmonic Generation*) zu beobachten.^[16] Die Realisierung der ausreichend intensiv Lichtquellen ermöglichte eine rasante Entwicklung der Forschung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik.

2.2.1 Mikroskopische und makroskopische Sicht der nichtlinearen Optik

Werden sehr starke elektrische Felder verwendet, z. B. bei Bestrahlung eines Mediums mit Laserlicht ($E > 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$), kommt es zu Abweichungen vom linearen Verhalten. Die Auslenkungen der nun anharmonisch schwingenden Elektronen werden durch einen realen Verlauf des Potentials in Abbildung 2-1 dargestellt.

Die Nichtlinearität kann mikroskopischen oder makroskopischen Ursprungs sein. Die in einem Molekül durch ein lokales elektrisches Feld induzierte Polarisation p_i (auch als μ_i bezeichnet) wird in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke E entwickelt und ist zunächst eine skalare Größe.^[8,17]

$$p_i = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (2.4)$$

Der erste Term in der Gleichung 2.4 ist die bekannte lineare Polarisation. Die Koeffizienten sind komplexe Zahlen, dabei ist der Realteil der molekularen Polarisierbarkeit α und der Imaginärteil der Absorptionskoeffizient des Moleküls für ein Photon. Die Koeffizienten β und γ bezeichnet man als erste bzw. zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit. Sie werden mit Effekten entsprechend zweiter und dritter Ordnung verknüpft. Da β um 10 und γ um 17 Größenordnungen kleiner als α sind, werden nichtlineare Effekte erst bei sehr hohen elektrischen Feldern beobachtet.^[9]

Nichtlinear optische Eigenschaften werden an makroskopischen Proben gemessen. Die durch ein äußeres elektrisches Feld in einem Medium induzierte Polarisation wird durch eine zu Gleichung 2.4 analoge Gleichung gegeben, wobei P_0 der statische Dipol der Probe ist:^[6]

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (2.5)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$ entspricht dem jeweiligen molekularen Koeffizienten α , β oder γ aus der Gleichung 2.4. Bei den $\chi^{(n)}$ -Werten werden allerdings auch die lokalen, auf das umgebende Medium zurückzuführenden Feldeffekte berücksichtigt. Eine wichtige Voraussetzung für NLO-Effekte zweiter Ordnung ist gegeben, wenn β bzw. $\chi^{(2)}$ ungleich Null sind, was nur für Moleküle bzw. makroskopischen Proben ohne Symmetriezentrum zutrifft. Für nichtzentrosymmetrische Medien gilt:

$$P(+E) \neq -P(-E) \quad (2.6)$$

In Abbildung 2-3 ist der Verlauf der Polarisation P in Abhängigkeit von der Feldstärke E in einem symmetrischen bzw. unsymmetrischen Fall dargestellt^[9].

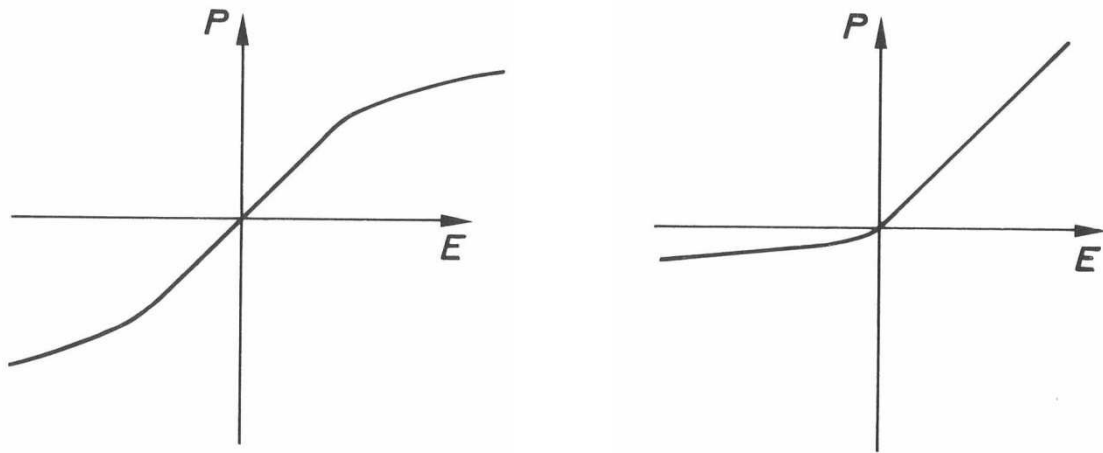


Abbildung 2-3: Nichtlineare Kennlinie in einem zentrosymmetrischen (links) und einem nichtzentrosymmetrischen (rechts) Medium

Wirkt die Feldstärke $+E$ oder $-E$ auf das zentro- bzw. punktsymmetrische Molekül oder Medium ein, sollen die Beträge der induzierten Polarisation in beiden Fällen gleich groß sein:

$$P(+E) = -P(-E) \quad (2.7)$$

Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn alle Terme gerader Ordnung in Gleichung 2.4 und 2.5 gleich Null sind ($\beta = 0$ bzw. $\chi^{(2)} = 0$). Deswegen können in solchen Medien keine NLO-Effekte zweiter Ordnung beobachtet werden.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass die in einem Molekül induzierte Polarisation p_i keine, wie in Gleichung 2.4 angenommen, skalare Größe ist. Sie ist eine vektorielle Größe, die mit den Vektoren der elektrischen Feldstärke über die Komponenten der Tensor-Koeffizienten verknüpft ist:^[17]

$$p_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.8)$$

Entsprechend gilt für makroskopischen Materialien:^[8]

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.9)$$

Dabei beziehen sich die Indices auf das molekulare Achsensystem bzw. Hauptachsen des Mediums und zeigen die Tensor-Merkmale von β bzw. $\chi^{(2)}$ an, die als Tensoren 3. Stufe bezeichnet werden und aus $3^3 = 27$ Komponenten bestehen. Die Anzahl der Komponenten kann allerdings nach Anwendung einiger Symmetrieeigenschaften noch reduziert werden. Der Suszeptibilität-Koeffizient wird oft als

$$\chi_{IJK}^{(2)}(-\omega_3; \omega_2, \omega_1) \quad (2.10)$$

angegeben, wobei ω_3 die Frequenz des sich ergebenden Feldes bei einwirkenden Frequenzen ω_1 und ω_2 ist und wegen der Impulserhaltung das Minuszeichen trägt. Für die Frequenzverdopplung (SHG) ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\chi_{IJK}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) \quad (2.11)$$

Die in einem SHG-Experiment bestimmten NLO-Eigenschaften eines Materials werden historisch mit den nichtlinearen Koeffizienten d gekennzeichnet, die nach der Gleichung 2.12 mit der Suszeptibilität verknüpft sind:^[18]

$$\chi_{IJK}^{(2)} = 2d_{IJK} \quad (2.12)$$

Da bei der Frequenzverdopplung die beiden einwirkenden Felder nicht unterscheidbar sind (Gleichung 2.11), spielt die Reihenfolge der Feldstärkekomponenten J und K physikalisch keine Rolle ($d_{IJK} = d_{IKJ}$) und sie können zur einer Komponente entsprechend der Gleichung 2.13 zusammengefasst werden.

$$\begin{array}{cccccc} JK: & 11 & 22 & 33 & 23,32 & 31,13 & 12,21 \\ L: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array} \quad (2.13)$$

Die Anzahl der Komponenten für den d -Tensor lässt sich durch diese Vereinfachung von 27 auf 18 reduzieren. Diese sind als eine 3×6 Matrix in Gleichung 2.14 dargestellt.^[19]

$$d_{IL} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Unter Berücksichtigung der Kleinmans Symmetrie für verlustfreie Medien verbleiben nur noch 10 Komponenten.^[20] Eine weitere Betrachtung der Symmetrie liefert in den meisten Fällen deutliche Vereinfachung. Für lineare eindimensionale Donator-Akzeptor-substituierte Chromophore (siehe Kapitel 2.2.3) mit der C_{2v} -Symmetrie ergibt sich eine Anzahl von 4 unabhängigen Komponenten.^[8] Für solche Moleküle wird oft nur eine dominierende Hyperpolarisierbarkeit-Komponente β_{zzz} des Tensors β_{ijk} berücksichtigt. Eine leicht polarisierbare, organische Verbindung mit Donator- und Akzeptor-Substituenten ist in Abbildung 2-4 dargestellt, wobei das Bezugskoordinatensystem mit der z -Achse parallel zur Dipolachse des Moleküls ausgerichtet ist. Da die Komponenten in z -Richtung eines Feldes das Molekül am stärksten polarisieren, liefert β_{zzz} den größten Beitrag zur nichtlinearen Polarisierung, wenn das einwirkende Feld entlang der molekularen z -Achse verläuft.^[17]

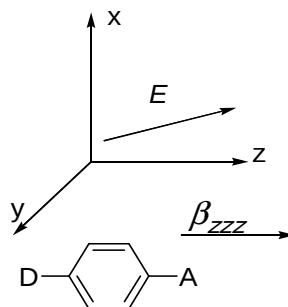


Abbildung 2-4: Die dominierende Tensorkomponente zur Hyperpolarisierbarkeit β_{zzz} , die in Richtung der Dipolachse eines Donator-Akzeptor-substituierten Moleküls liegt.

2.2.2 Frequenzverdopplung (SHG)

Ein wichtiger NLO-Effekt zweiter Ordnung ist die Oberwellenerzeugung (2ω) oder Frequenzverdopplung (SHG – *Second Harmonic Generation*), bei dem das kohärente Licht der Frequenz ω in solches mit der Frequenz 2ω umgewandelt wird. Wie alle Effekte der zweiten Ordnung kann das Auftreten der zweiten harmonischen Schwingung nur in Molekülen bzw. Medien ohne Symmetriezentrum beobachtet werden. Mathematisch kann das Prinzip der Frequenzverdopplung gezeigt werden, wenn man die Wellenfunktion für das elektrische Feld (Gleichung 2.15) in die Gleichung 2.5 einsetzt und folgende Beziehung entsprechend der Gleichung 2.16 für die Polarisation erhält:^[6]

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (2.15)$$

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots \quad (2.16)$$

Wird der Ausdruck $\cos^2(\omega t)$ trigonometrisch umgeformt (Gleichung 2.17) und unter Berücksichtigung der ersten beiden Terme in die Gleichung 2.16 eingesetzt, erhält die Polarisation nun eine Komponente mit Frequenzverdopplung (2ω).

$$\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \quad (2.17)$$

$$P = P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad (2.18)$$

oder

$$P = P_0(0) + P^{(1)}(\omega) + P^{(2)}(2\omega) \quad (2.19)$$

Man nennt dieses Prinzip das „Drei-Wellen-Mischen“, da zwei Photonen der Frequenz ω zu einem Photon der Frequenz 2ω geführt haben. Die Gleichungen 2.18 und 2.19 zeigen, dass die Polarisation außer der Grundwelle $P^{(1)}(\omega)$ einen Gleichanteil $P^{(0)}(0)$ sowie einen Anteil mit der doppelten Frequenz $P^{(2)}(2\omega)$ enthält. In Abbildung 2-5 wird die Fourier-Zerlegung der durch das elektrische Feld indizierte nichtharmonische Schwingung in die drei Komponenten veranschaulicht.^[9]

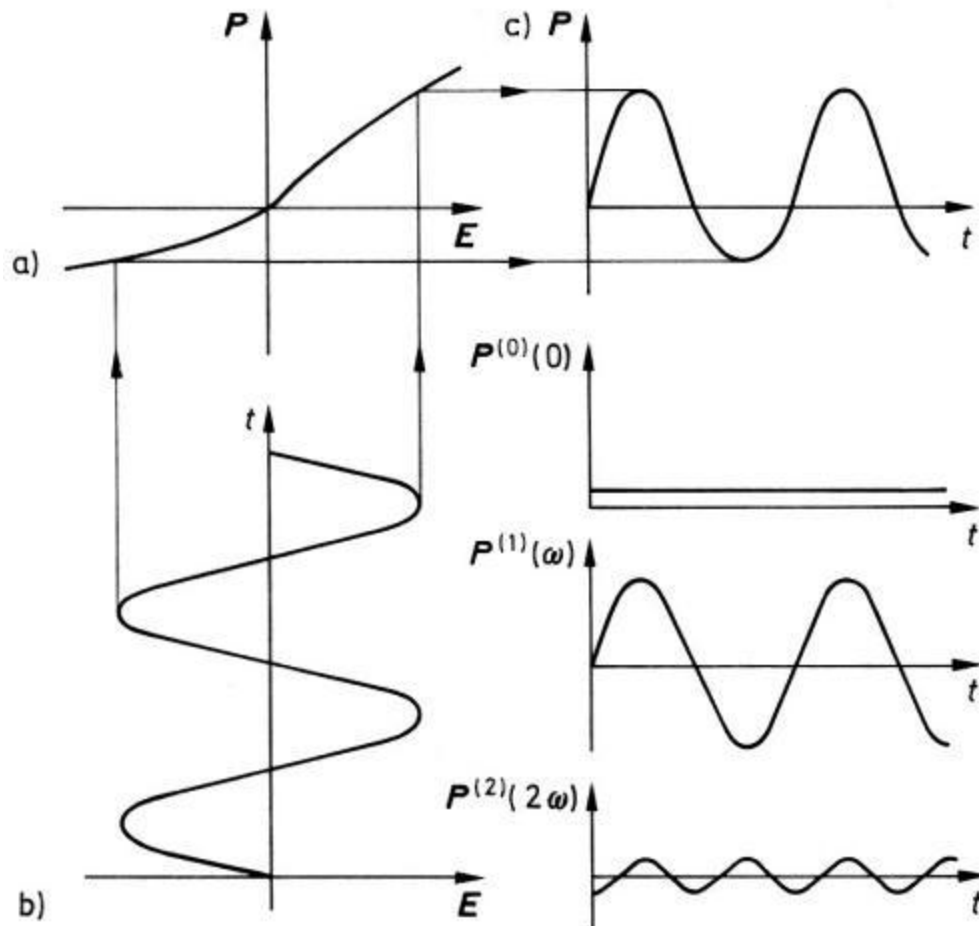


Abbildung 2-5: Polarisation P in einem nichtzentrosymmetrischen Medium a) bei der Wechselwirkung der Feldstärke E mit der Frequenz ω b) und Fourier-Zerlegung der Polarisationskomponenten c)

Die NLO-Effekte zweiter Ordnung werden auf molekularer Ebene durch die erste Hyperpolarisierbarkeit β beschrieben, und β ist ein molekulares Maß für die Fähigkeit zur Erzeugung einer ersten Oberschwingung (SHG). Sie wird als Kenngröße für die NLO-Effizienz eines Moleküls verstanden.

2.2.3 Modelle zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Beim Entwurf von NLO-Substanzen zweiter Ordnung werden die Zusammenhänge zwischen der Struktur einer Verbindung und deren ersten Hyperpolarisierbarkeit β betrachtet. Folgende Grundvoraussetzungen haben sich etabliert, um nichtlinear optisch aktive eindimensionale Chromophore mit möglichst großen β -Werten zu erhalten:^[6]

- polarisierbare Substanzen
- asymmetrische Ladungsverteilung
- mobile konjugierte π -Elektronen
- keine zentrosymmetrische Packung im Kristall

Diese Anforderungen werden am besten von dipolaren, leicht polarisierbaren Donator- π -Akzeptor-Systemen erfüllt, in denen eine Ladungsübertragung von einer elektronenschiebenden Gruppe (Donator) über ein konjugiertes π -Elektronensystem (π -Brücke) zu einer elektronenziehenden Gruppe (Akzeptor) erfolgt. Für solche Moleküle sind neben den hohen Hyperpolarisierbarkeiten auch extrem kurze Antwortzeiten charakteristisch, die auf schnelle Elektronenbewegungen zurückzuführen sind. Das D- π -A-Prinzip (auch *push-pull* genannt) hat sich in den 70ern eingebürgert, zurückgehend auf die grundlegenden Arbeiten von Oudar und Chemla, die bei systematischen Untersuchungen organischer Verbindungen die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten der *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Nitroaniline sowie Stilben-Derivate bestimmt haben.^[21]

Als Prototypen eines D- π -A-Chromophors dienen das gut untersuchte *para*-Nitroanilin und das 4-*N,N*-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS), die in Abbildung 2-6 dargestellt sind.^[22] In diesen Molekülen wirkt eine Amino-Gruppe als Elektronen-Donator und die Nitro-Gruppe als Akzeptor, wobei die Ladungsverschiebung über einen Benzolring bzw. eine Stilben-Einheit stattfindet.

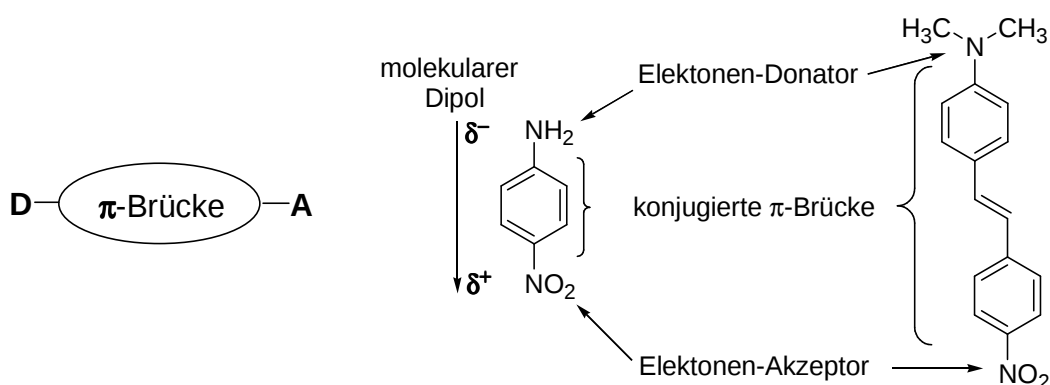


Abbildung 2-6: Struktur von typischen D- π -A-Chromophoren: *para*-Nitroanilin und 4-*N,N*-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS)

Die Gesamthyperpolarisierbarkeiten β_{ges} in einem linearen, dipolaren 1D-Chromophor setzt sich aus zwei Komponenten zusammen.^[23]

$$\beta_{ges} = \beta_{add} + \beta_{CT} \quad (2.20)$$

Der erste Term β_{add} gibt die Beiträge der einzelnen Substituenten wieder, die sich additiv verhalten. Dieser additive Term β_{add} kann durch das von Oudar und Chemla entwickelte Modell des äquivalenten inneren Feldes (*equivalent internal field model*, EIF) theoretisch beschrieben werden.^[24] Nach dem einfachen EIF-Modell für monosubstituierte Benzol-Derivate führt die durch die Substituenten induzierte Ladungsasymmetrie zu einem mesomeren Dipolmoment $\Delta\mu$, welches zu einer vom Substituenten herrührenden inneren Feldstärke und dem additiven Anteil des β -Wertes proportional ist. β_{add} ist außerdem von der linearen α und der kubischen γ Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls abhängig (siehe Gleichung 2.21).

$$\beta_{add} = \frac{3\gamma}{\alpha} \Delta\mu \quad (2.21)$$

Die weiteren Entwicklungen zeigten, dass im Vergleich zum zweiten sogenannten Charge-Transfer-Term β_{CT} in Gleichung 2.20 der additive Anteil β_{add} vernachlässigbar klein ist. Die D- π -A-Chromophore zeigen besonders große β -Werte, wenn die Substituenten des Moleküls die mesomeren Grenzstrukturen mit Ladungstrennung stabilisieren (Abbildung 2-7), wobei kein wirklicher Ladungstransfer stattfindet. Eine Polarisierung der Elektronenhülle des Moleküls führt zu niederenergetischen Charge-Transfer-Übergängen (CT), die die Gesamthyperpolarisierbarkeit in solchen Verbindungen dominieren.

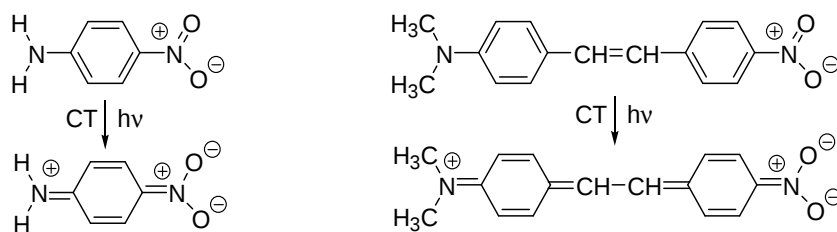


Abbildung 2-7: Mesomere Grenzstrukturen von *para*-Nitroanilin (links) und DANS (rechts): oben ist jeweils der Grundzustand und unten angeregter CT-Zustand dargestellt.

Der mathematische und physikalische Zusammenhang zwischen der molekularen ersten Hyperpolarisierbarkeit β und einem CT-Übergang zwischen Donator und Akzeptor im *push-pull*-Chromophor wurde ebenfalls durch *Oudar* und *Chemla* mit Hilfe eines Zwei-Niveau-Modells, basierenden auf störungstheoretischen Rechnungen, beschrieben.^[21a]

Nach diesem Modell kann der dominierende β_{CT} -Anteil durch Beiträge des Grundzustands g sowie des ersten angeregten Zustands a , der Charge-Transfer-Charakter besitzt (siehe Abbildung 2-7), beschrieben werden. Wie der Name des Modells schon sagt, werden hier nur die beiden Zustände und keine höheren Anregungszustände berücksichtigt. In der Gleichung 2.22 ist die Beziehung zwischen β_{CT} und der Energie des optischen Übergangs E_{ag} , seiner Oszillatorstärke f sowie der Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$ zwischen Grundzustand g und dem angeregten Zustand a gegeben:^[17]

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} F(\omega) f \Delta\mu_{ag}, \quad \text{mit} \quad F(\omega) = \frac{E_{ag}}{(E_{ag}^2 - (2\hbar\omega)^2)(E_{ag}^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (2.22)$$

e : Elementarladung; m : Masse des Teilchens; $E_{ag} = \hbar\omega_{ag}$: Energie des optischen Übergangs mit ω_{ag} : Frequenz des CT-Übergangs; ω : Frequenz der Anregungsstrahlung, $\Delta\mu_{ag} = \mu_a - \mu_g$: Dipolmomentänderung zwischen Grundzustand g und angeregtem Zustand a , f : Oszillatorstärke, $F(\omega)$: dispersiver Faktor

Der dispersive Faktor $F(\omega)$ berücksichtigt die Abhängigkeit der SHG-Aktivität eines Moleküls von der Frequenz der einfallenden Strahlung (Dispersion) und vergrößert β_{CT} , wenn die Energie der Grundwelle (ω) und der Oberwelle (2ω) den Wert der Charge-Transfer-Energie erreicht (Resonanzfrequenzen). Dieser Sachverhalt ist besonders gut aus der Gleichung 2.23 ersichtlich, die man durch Umformen der Gleichung 2.22 erhält:^[23]

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2}{2\hbar m} \frac{\omega_{ag} f \Delta\mu_{ag}}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.23)$$

Die Oszillatorstärke f ist ein Maß die Intensität des Übergangs zwischen Grundzustand g und angeregtem Zustand a mit der Frequenz ν_{ag} und kann aus den Daten des Absorptionsmaximums im UV/vis-Spektrum (Elektronenanregungsspektrum) ermittelt werden. f hängt mit dem Übergangsdipolmoment μ_{ag} wie folgt zusammen:^[25]

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \nu_{ag} |\mu_{ag}|^2}{3\hbar e^2} = \frac{2m_e \omega_{ag} |\mu_{ag}|^2}{3\hbar e^2}, \quad \text{mit} \quad \hbar = h/2\pi, \quad \omega = 2\pi\nu \quad (2.24)$$

Einsetzen der Gleichung 2.24 in Gleichung 2.23 ergibt:

$$\beta_{CT} = \frac{\omega_{ag}^2 \Delta\mu_{ag} |\mu_{ag}|^2}{\hbar^2 (\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.25)$$

Eine Erweiterung der Gleichung 2.25 um Faktor 6 entspricht einer Definition nach der Taylor-Konvention:^[26]

$$\beta_{zzz}^{(ag)} = \frac{6\Delta\mu_{ag} |\mu_{ag}|^2 \omega_{ag}^2}{\hbar^2 (\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} = \underbrace{\frac{6\Delta\mu_{ag} |\mu_{ag}|^2}{\hbar^2 \omega_{ag}^2}}_{\beta_{zzz}^{(ag)}(0)} \frac{\omega_{ag}^4}{(\omega_{ag}^2 - \omega^2) (\omega_{ag}^2 - 4\omega^2)} \quad (2.26)$$

$\Delta\mu_{ag} = \mu_a - \mu_g$: Dipolmomentänderung zwischen Grundzustand g und angeregtem Zustand a , μ_{ag} : Übergangsdipolmoment ω_{ag} : Frequenz des CT-Übergangs; ω : Frequenz der Anregungsstrahlung, $\beta_{zzz}^{(ag)}(0)$: statische Hyperpolarisierbarkeit

β_{zzz} ist die dominierende Tensorkomponente zur Hyperpolarisierbarkeit, die in Richtung der Dipolachse eines D- π -A-Chromophors liegt (siehe Abbildung 2-4). Wie schon in Gleichung 2.22, beschreibt der zweite Term in Gleichung 2.26 die Frequenzabhängigkeit des β_{CT} -Anteils.^[27] Der frequenzunabhängige ($\omega \rightarrow 0$)-Grenzwert wird als statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 bezeichnet und ist in der Gleichung 2.27 gegeben:

$$\beta_0 = \frac{6\Delta\mu_{ag} |\mu_{ag}|^2}{\hbar^2 \omega_{ag}^2} \quad (2.27)$$

Die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 hängt nur von elektronischen Parametern des Chromophors ab, die aus Elektronenanregungsspektren zugänglich sind. Das Zwei-Niveau-Modell sagt große Hyperpolarisierbarkeiten (β_0 und β) für NLO-aktive Moleküle voraus, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:^[27b]

- Der energetische Abstand zwischen dem angeregten Zustand a und dem Grundzustand g soll möglichst gering sein (kleiner HOMO-LUMO-Abstand). Die Energiedifferenz $\hbar^2 \omega_{ag}^2$ des optischen Übergangs ist aus dem UV/vis-Spektrum erhältlich. Da die Wellenlänge umgekehrt proportional zur Frequenz ist, wird ein möglichst großes Absorptionsmaximums λ_{max} angestrebt.

$$\omega_{ag} = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} \quad (2.28)$$

- Die Oszillatorstärke f bzw. das Übergangsdipolmoment μ_{ag} sollen ebenfalls möglichst große Werte aufweisen und damit eine intensive Absorption des Übergangs gewährleisten. Die Ermittlung des Übergangsdipolmoments erfolgt laut Gleichung 2.24 durch Oszillatorstärke, die mit dem molaren Extinktionskoeffizienten ε und der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ des Absorptionsmaximums nach der Gleichung 2.29 zusammenhängt.

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2} \quad (2.29)$$

- Das Dipolmoment im angeregten Zustand soll sich stark vom Dipolmoment im Grundzustand unterscheiden. Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$ kann anhand von solvatochromen Effekten abgeschätzt werden, die durch Wechselwirkungen des Moleküls mit den Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zustande kommen.^[28]

Die Hyperpolarisierbarkeiten verschiedener Verbindungen werden über deren β_0 -Werte miteinander verglichen, da die statische Hyperpolarisierbarkeit nicht von der anregenden Frequenz abhängt. β_0 lässt sich durch Umformen der Gleichung 2.26 berechnen:^[27a]

$$\beta_0 = \beta \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{ag}^2} \right) \left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{ag}^2} \right) \quad (2.30)$$

ω : Frequenz der Anregungsstrahlung; ω_{ag} : Frequenz des CT-Übergangs

$$\beta_0 = \beta \left(1 - \frac{\lambda_{ag}^2}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{4\lambda_{ag}^2}{\lambda^2} \right) \quad (2.31)$$

ω : Frequenz der Anregungsstrahlung; ω_{ag} : Frequenz des CT-Übergangs

Beim Vergleich unterschiedlicher β_0 -Werte soll darauf geachtet werden, welche Konvention zur Bestimmung bzw. Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit verwendet wurde. In der Literatur findet man außer der oben erwähnten Definition nach der Taylor-Konvention, die unter Verwendung der Taylor-Reihenentwicklung abgeleitet wird, noch vier weitere Konventionen. Die nach unterschiedlichen Konventionen berechnete β_0 -Werte unterscheiden sich in Vorfaktoren und können entsprechend der Gleichung 2.32 ineinander umgerechnet werden:^[29]

$$\frac{1}{2} \beta^T = \beta^B = 3\beta^{B*} = \beta^A = 2\beta^X \quad (2.32)$$

Während die B-Konvention (*perturbation series*) meistens in den *ab initio*^[30] und den semiempirischen^[31] Rechnungen Anwendung findet, wurde die B*-Konvention extra für EFISHG-Messungen (siehe Kapitel 2.3) entwickelt.^[32]

Eine weitere Definition nach X-Konvention wird oft bei der Auswertung von EFISHG- und SHG-Messungen (siehe Kapitel 2.3.1) eingesetzt. Es existiert darüber hinaus die A-Konvention, die allerdings so gut wie nicht verwendet wird.

Um Verwechslungen zu vermeiden, ist es ratsam, auf die genutzten Einheiten zu achten. Neben den empfohlenen SI-Einheiten ($10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{ V}^{-2}$) wird in Publikationen sehr oft die Einheit 10^{-30} esu (electrostatic units) verwendet. Der Umrechnungsfaktor ist in Gleichung 2.33 angegeben:^[33]

$$10^{-30} \text{ esu} \hat{=} 0.3712 \cdot 10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{ V}^{-2} / 10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{ V}^{-2} \hat{=} 2.694 \cdot 10^{-30} \text{ esu} \quad (2.33)$$

2.2.4 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Der größte Nachteil des oben beschriebenen stark vereinfachten Zwei-Niveau-Modells, welches nur den ersten angeregten Zustand eines Moleküls berücksichtigt, liegt in seiner eingeschränkten Anwendbarkeit. Dennoch erweist sich dieses Modell als äußerst nützlich bei den zahlreichen Untersuchungen über den Einfluss der molekularen Parameter auf die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit dipolarer D- π -A-Chromophore. Ein Beispiel hierfür stellt das von *Marder at al.* entwickelte Struktur-Eigenschafts-Konzept der Bindungslängenalternanz (BLA) dar, welches den Zusammenhang zwischen BLA und den Einflussfaktoren wie Übergangsdipolmoment μ_{ag} , Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$ und Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand $\hbar^2 \omega_{ag}^2$ wiedergibt.^[34] Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 von dem molekularen Parameter BLA, der als Längendifferenz zwischen zwei benachbarten Doppel- und Einfachbindungen in einem linear konjugierten System definiert ist. Die größten BLA-Werte sind in unsubstituierten Polyenen zu finden. In Donator-Akzeptor-substituierten Polyenen (Abbildung 2-8) kommt es zur Polarisierung des Grundzustandes. In Abhängigkeit von Donator- und Akzeptorstärke äußert sich das Ausmaß der induzierten Polarisierung in der Änderung der Bindungslängenalternanz der π -Brücke. Neben der Polyen-Form existiert auch eine andere Resonanzstruktur (Polymethin-Form) mit inverser Polarität, wobei die BLA-Werte für beide Extremfälle ungleich Null sind.

Bei der dazwischen liegenden Cyanin-Form findet ein kompletter Ausgleich der Bindungslängen statt ($BLA = 0$). Die theoretischen Berechnungen in Bezug auf Optimierung der NLO-Aktivität ergaben, dass je nach Donator-Akzeptor-Kombination die günstigen BLA-Werte in einem Bereich von $\pm 0.03 \text{ \AA}$ bis $\pm 0.05 \text{ \AA}$ liegen.^[35]

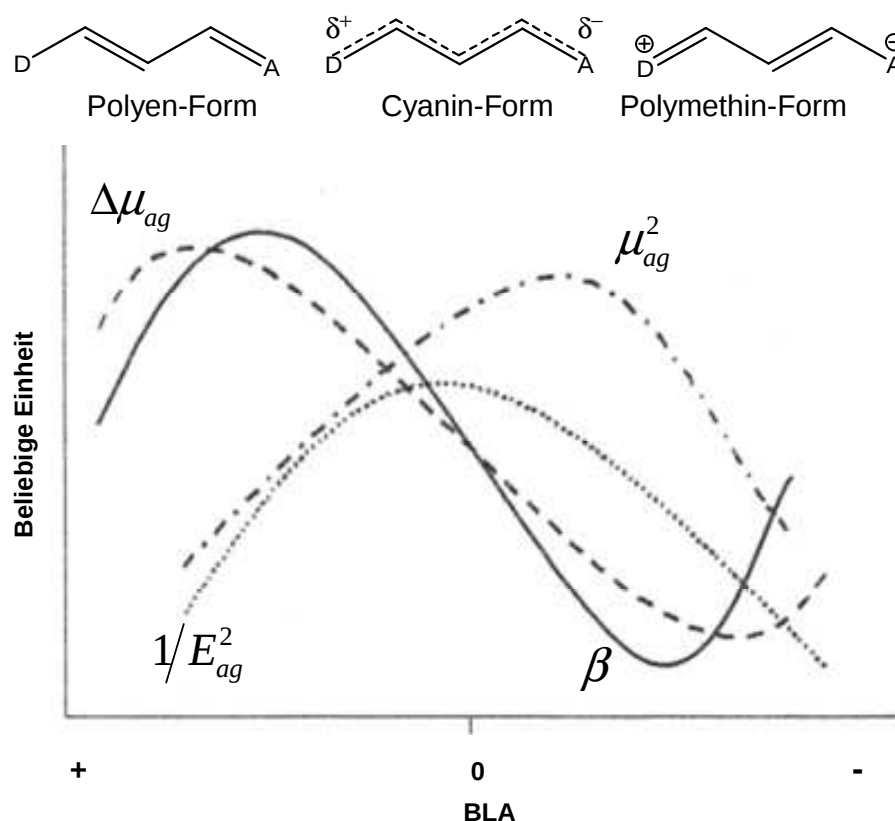


Abbildung 2-8: Abhängigkeit der Hyperpolarisierbarkeit und der molekularen Parameter μ_{ag} , $\Delta\mu_{ag}$ und E_{ag} von der Bindungslängenalternanz (BLA)^[36]

Der Verlauf der statischen Hyperpolarisierbarkeit sowie einiger anderer physikalischer Größen, der in Abbildung 2-8 graphisch dargestellt ist, konnte durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt werden.^[37] Während Hyperpolarisierbarkeit und Dipolmomentänderung einen sinusförmigen Verlauf annehmen, durchlaufen die Parameter μ_{ag} und $1/E_{ag}^2$ ein Maximum um den Bereich, in dem Chromophore in Cyaninstruktur vorliegen und nur sehr kleine β -Werte (bzw. $\beta = 0$) zu erwarten sind. Eine wichtige Erkenntnis dieses Modells ist, dass die Anwendung starker Donator- und Akzeptor-Substituenten nicht zwangsläufig zur Steigerung der Hyperpolarisierbarkeit führt. Durch gezielte Variation der Donator- und/oder Akzeptor-Fragmente lassen sich die β -Werte maximieren, wobei es eine optimale Donator-Akzeptor-Kombination gibt.

Die gängigen Donator- bzw. Akzeptor-Fragmente sind in der folgenden Reihe entsprechend ihrer Wirkung sortiert:^[37a]

Donator: $\text{NMe}_2 > \text{NHMe} > \text{SMe} > \text{NH}_2 > \text{SH} > \text{OMe} > \text{OH}$

Akzeptor: $\text{SO}_2\text{CF}_3 > \text{NO}_2 > \text{SO}_2\text{Me} > \text{SOCF}_3 > \text{CN} > \text{COOH} > \text{CONH}_2 > \text{CHO} > \text{NO}$

Variationen bezüglich der Länge des konjugierten Systems bei einer gegebenen Kombination aus Donator und Akzeptor bietet eine weitere Optimierungsmöglichkeit. Eine Ausdehnung der π -Brücke führt zu einer zur Erhöhung des Dipolmoments im Grundzustand und so zur größeren Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{ag}$, zum anderen sinkt die Energiedifferenz des CT-Übergangs. Als Konsequenz daraus ist eine Vergrößerung der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 mit steigender Kettenlänge zu erwarten. Dieses Verhalten wird für D/A-substituierte Polyene beobachtet^[38], allerdings lässt sich die Hyperpolarisierbarkeit nicht unbegrenzt steigern, sondern es wird viel mehr ein Optimum erreicht.^[39,2] Der Vorteil der höheren NLO-Aktivität in ausgedehnten D- π -A-Chromophoren wird mit einer Abnahme der Transparenz, was die Verwendung dieser Verbindungen in elektrooptischen Schaltelementen durch Selbstabsorption des erzeugten frequenzverdoppelten Lichts eingeschränkt,^[40] sowie Löslichkeitsabnahme erkauft.

Neben der Länge hat die Art der π -Brücke ebenfalls einen großen Einfluss auf die NLO-Aktivität der Chromophore. Es sind zahlreiche unsymmetrisch substituierte Benzol-, Stilben-, Biphenyl- oder Polyphenyl-Derivate hinsichtlich deren NLO-Eigenschaften untersucht worden.^[41] Man stellte fest, dass der Einbau von Dreifachbindungen oder Benzolringen anstelle von *trans*-Doppelbindungen sich ungünstig auf die β -Werte auswirkt.^[42] Aromatische D- π -A-Systeme erweisen sich gegenüber den analogen Polyenen als besonders stabil, da sie eine hohe Resonanzstabilisierungsenergie im Grundzustand besitzen und die Anregung in den chinoiden Anregungszustand erschwert wird. Um dieses Problem zu umgehen, werden Benzolringe durch aromatische Heterocyklen wie Thiophen,^[43,33] Furan oder Pyrrol^[44] ersetzt, die viel geringere Energiebarrieren und schwächer ausgeprägte Aromazität aufweisen.

In Abbildung 2-9 sind exemplarisch zwei NLO-aktiven Chromophore dargestellt. Oberes Beispiel weist eine Struktur mit aromatischem Charakter im Grundzustand auf. Durch Energiegewinn wird die Ausbildung einer aromatischen, geladenen Struktur im Anregungszustand favorisiert.^[34a] Unteres Beispiel zeigt eine Verbindung mit 1,7-Diethyl-2-thiobarbitursäure als Akzeptor.

Die starke elektronenziehende Wirkung dieses heterocyclischen Akzeptors ist auf die erlangte Aromazität im angeregten Zustand zurückzuführen.^[35]

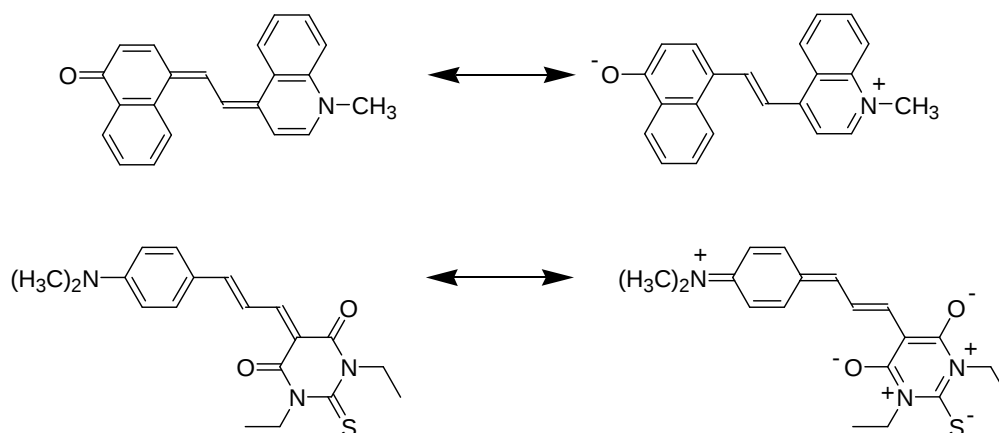


Abbildung 2-9: Chromophore mit aromatischem Charakter im Grundzustand und in angeregtem Zustand

Auch die Polarität des Lösungsmittels wirkt sich auf die NLO-Eigenschaften der Moleküle aus und spielt somit eine Rolle bei der Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit in Lösungen,^[45] wie das bei EFISHG- oder HRS-Messungen (siehe Kapitel 2.3) der Fall ist.

2.3 Methoden zur Ermittlung der NLO-Aktivität

Die rasanten Fortschritte der im Bereich der Forschung von NLO-Materialien in den vergangenen Jahre sind nicht nur neuen Erkenntnissen beim Design effizienter Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften zu verdanken, sondern auch Entwicklung zahlreicher experimenteller Methoden zur Ermittlung der NLO-Aktivität. Die älteste halbquantitative Messtechnik zur Bestimmung der SHG-Aktivität ist die *Kurtz-Pulver-Methode*.^[46] Später wurden Methoden entwickelt, die Messungen in Lösungen ermöglichen. Dazu zählen Verfahren wie die HRS-Methode^[47] (*hyper-Rayleigh-Streuung*), die EFISHG- auch EFISH-Methode^[48] genannt (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation*) sowie EOAM oder auch EOA-Messung^[49] (*Elektrooptische Absorptions-Messung*). In Kapitel 2.2.3 wurde schon erwähnt, dass solvatochrome Messungen zur Untersuchung des NLO-Verhaltens von Chromophoren herangezogen werden.^[28c]

Zur Untersuchung der elektrooptischen bzw. nichtlinear optischen Eigenschaften von organischen Kristallen oder mit NLO-Chromophoren dotierten und ausgerichteten Polymeren werden häufig die Reflexionsmethode^[50] oder Maker-Fringe-Technik^[51] angewendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden mit Hilfe der HRS-Messungen hinsichtlich deren ersten Hyperpolarisierbarkeit β untersucht, weswegen dieses Verfahren weiter unten und im Kapitel 5.5 ausführlich dargestellt ist. In Kapitel 2.3.2 sind exemplarisch einige weitere Methoden kurz erläutert. Für weitergehende Informationen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

2.3.1 Hyper-Rayleigh Streuung (HRS)

Beim Wechselwirken elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe aus Atomen oder Molekülen kann es zur Absorption kommen, sofern die Energie der Strahlung gerade der Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus des absorbierenden Systems entspricht. Andersfalls kommt es entweder zur Transmission der Strahlung oder sie wird an den Atomen bzw. Molekülen der Probe gestreut. Der Hauptteil der gestreuten Strahlung bleibt in seiner Wellenlänge unverändert und wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung, die immer auftritt, hyper-Rayleigh-Streuung ist nur dann möglich, wenn die Probe kein Inversionszentrum aufweist. Das ist eine zwingende Voraussetzung für doppelbrechende Kristalle wie Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) und Kaliumdihydrogenphosphat KDP – KH_2PO_4), an denen Frequenzverdoppelte Laserstrahlung durch hyper-Rayleigh-Streuung entsteht.^[52] Dennoch beobachteten *Terhune, Maker* und *Savage* eine elastische anharmonische Streuung in isotropen Medien wie Wasser oder Acetonitril, die beim Bestrahlen der Proben mit Laserstrahlung neben der Rayleigh-Streuung entstand.^[53] Das Auftreten von hyper-Rayleigh-Streuung in isotropen Medien ist auf die örtlichen Fluktuationen der Moleküle in Lösung (lokale Brechung der Symmetrie) zurückzuführen.^[54]

Das erstmals im Jahre 1965 beschriebene HRS-Verfahren wurde Jahre später in 1991 von *Clays* und *Persoons* wiederentdeckt und zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von NLO-Verbindungen etabliert.^[55] Ein Vorteil dabei gegenüber der EFISH-Methode ist, dass man β -Werte erhält, ohne dass man zusätzlich das Dipolmoment und die zweite molekulare Hyperpolarisierbarkeit γ bestimmen muss.

Diese neuere Technik ist die einzige Methode, mit der die β -Werte gelöster Salze bestimmt werden können, weil EFISH bei leitenden Lösungen nicht einsetzbar ist.^[6] Auch oktapolare Verbindungen ohne ein resultierendes Dipolmoment im Grundzustand können mittels HRS vermessen werden. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der sehr geringen SHG-Effizienz. Nach *Denning et al.* beträgt sie für eine 0.1 M Lösung des 3-Methyl-4-nitroanilins nur 10 Photonen mit doppelter Frequenz pro Laserpuls mit ca. 2×10^{15} Photonen.^[56]

Bei einer HRS-Messung erhält man den Rotationsmittelwert des Quadrats der ersten Hyperpolarisierbarkeit, den sogenannten Orientierungsmittelwert $\langle \beta^2 \rangle$, der je nach Symmetrie des NLO-Chromophors sich aus verschiedenen Komponenten β_{ijk} zusammensetzt. Für zweidimensionale D- π -A-Chromophore mit C_{2v} -Symmetrie ergeben sich für die Polarisation in z-bzw. x-Richtung und mit Ausbreitung der gestreuten Strahlung in y-Richtung folgende Tensorkomponenten:^[56]

$$\langle \beta_{zzz}^2 \rangle = \frac{1}{7} \beta_{333}^2 + \frac{9}{35} \beta_{322}^2 + \frac{6}{35} \beta_{333} \beta_{332} \quad (2.34)$$

$$\langle \beta_{xzz}^2 \rangle = \frac{1}{35} \beta_{333}^2 + \frac{11}{105} \beta_{322}^2 - \frac{2}{105} \beta_{333} \beta_{332} \quad (2.35)$$

Erfolgt die Detektion mit äquivalenter Sensitivität in beide Richtungen, gilt:^[57]

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \langle \beta_{xzz}^2 \rangle \quad (2.36)$$

Für C_{2v} -Moleküle mit nur einer signifikanten Tensorkomponente β_{333} vereinfachen sich die Gleichungen 2.34, 2.35 und somit 2.36, wobei für den β_{333} -Wert folgende Näherung gilt:

$$\beta_{333} \approx \sqrt{35/6} \langle \beta_{C_{2v}}^2 \rangle^{1/2} \quad (2.37)$$

Für Chromophore anderer Symmetriegruppen gelten entsprechend andere Tensorkomponenten, die berücksichtigt werden müssen.

Bei der HRS-Methode werden intensive Laserpulse auf eine zylindrische Zelle mit gelöster Substanz fokussiert. Ein geringer Anteil des einfallenden Strahls wird zur Überprüfung der Form, Stabilität sowie Lichtintensität des Pulses auf eine schnelle Photodiode gelenkt.

Das Streulicht wird durch ein leistungsfähiges Linsensystem fokussiert, und die Intensitäten des einfallenden Lichtpulses $I(\omega)$ sowie des Streulichtpulses zweiter Ordnung $I(2\omega)$ werden gemessen.^[6] Der Aufbau des in vorliegender Arbeit verwendeten HRS-Experiments ist in Kapitel 5.5.1 beschrieben.

Die totale Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung $I(2\omega)$ einer isotropen Lösung ist proportional zur Summe der Strahlungsintensitäten einzelner Moleküle, unter der Annahme, dass die Moleküle sich unabhängig voneinander verhalten:^[57]

$$I(2\omega) = B N f(\omega)^4 f(2\omega)^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I(\omega)^2 \quad (2.38)$$

Der Faktor B in Gleichung 2.38 gibt die Geometrie zwischen Streuwinkel und Detektionseinheit wieder, N steht für die Teilchendichte und $f(\omega)$ bzw. $f(2\omega)$ repräsentieren die lokalen Feldfaktoren:

$$f(\omega) = \frac{n(\omega)^2 + 2}{3} \quad \text{bzw.} \quad f(2\omega) = \frac{n(2\omega)^2 + 2}{3} \quad (2.39)$$

Die Gerätekonstante B sowie die beiden Feldfaktoren aus Gleichung 2.39 können zu einer Kalibrationskonstante G , die alle instrumentellen Faktoren enthält, zusammengefasst werden. Für eine gelöste NLO-Verbindung (ein Zweikomponentensystem) ergibt sich aus der Gleichung 2.38 folgender Zusammenhang, der einer quadratischen Gleichung ($y = bx^2$) entspricht:

$$I(2\omega) = G \left[N_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S + N_C \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C \right] I(\omega)^2 \quad (2.40)$$

Die Indizes in Gleichung 2.40 stehen für das Lösungsmittel (S) und den Chromophor (C). Die quadratische Abhängigkeit der im HRS-Experiment gemessenen frequenzverdoppelten Strahlung $I(2\omega)$ von der Intensität des anregenden Lichts $I(\omega)$ ist in Abbildung 2-10 graphisch dargestellt. Die Kalibrationskonstante G sowie der Ausdruck in eckigen Klammern (siehe Gleichung 2.40) können durch Anpassung einer quadratischen Funktion an die Messpunkte bestimmt werden.

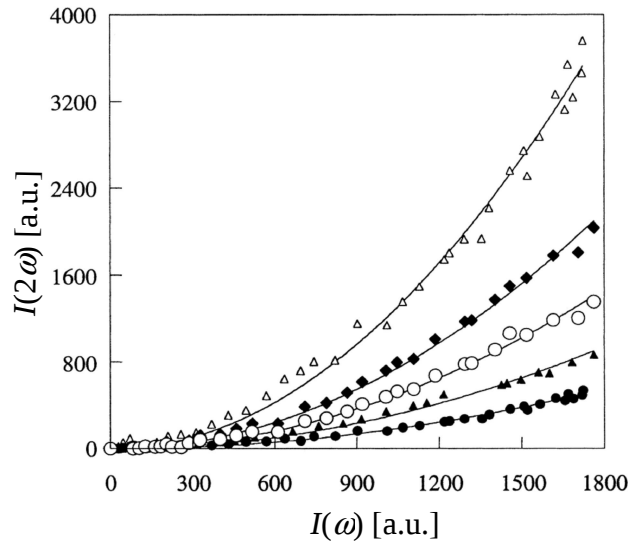


Abbildung 2-10: Zusammenhang zwischen der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung $I(2\omega)$ von der Intensität des anregenden Lichts $I(\omega)$ für unterschiedlich konzentrierte Chromophor-Lösungen^[57]

Durch Umformen der Gleichung 2.40 wird der lineare Zusammenhang zwischen dem Quotient der Intensitäten $I(2\omega)/I(\omega)$ und der Teilchendichte des Chromophors N_C ersichtlich. Allerdings gilt das nur für verdünnte Lösungen und unter der Annahme, dass keine Absorption durch die Chromophore stattfindet. Es ergibt sich Gleichung 2.41 mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt a :

$$\frac{I(2\omega)}{I(\omega)^2} = GN_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S + GN_C \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C \equiv y = a + mx \quad (2.41)$$

mit $a = GN_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S$; $m = G \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C$; $x = N_C$

Wenn der Faktor G bekannt ist, lässt sich der Orientierungsmittelwert $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C$ des NLO-Chromophors in Lösung aus der Steigung m berechnen, wobei drei unterschiedliche Referenzmethoden zum Einsatz kommen können. Die erste angewandte Methode zur Bestimmung von G war die interne Referenzmethode, für die die erste Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels vorausgesetzt ist:^[57]

$$\frac{1}{N_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S} \left| \frac{I(2\omega)}{I(\omega)^2} \right|_{N_C=0} = G \quad (2.42)$$

Wegen der sehr kleinen Hyperpolarisierbarkeiten der Lösungsmittel ist diese Methode stark fehlerbehaftet.^[58]

Genauere Ergebnisse liefert das von *Bräuchle et al.* vorgeschlagene Verfahren, bei dem die Intensität der gemessenen frequenzverdoppelten Strahlung einer Konzentrationsreihe $I(2\omega)_{C+S}$ gegen die Intensität des reinen Lösungsmittels $I(2\omega)_S$ normalisiert wird (normalisierte interne Referenzmethode):^[59]

$$\frac{I(2\omega)_{C+S}}{I(2\omega)_S} = 1 + \frac{N_C \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C}{N_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S} \quad (2.43)$$

Am gebräuchlichsten ist die von *Wang et al.* eingeführte externe Referenzmethode, die auch in vorliegender Arbeit (siehe Kapitel 5.5.2) angewendet wird.^[60] Dabei werden unter identischen Bedingungen zwei Konzentrationsreihen vermessen: die einer Referenzsubstanz mit der bekannten Hyperpolarisierbarkeit und die der zu bestimmenden Substanz. Zur Auswertung wird das Verhältnis der Intensitäten $I(2\omega)/I(\omega)$ gegen die Konzentration des Chromophors bzw. der Referenz aufgetragen und die erhaltene Steigungen ermöglichen die Berechnung von β . Unter der Annahme, dass der Gerätefaktor G sich während des Experiments nicht verändert und die Teilchendichte des Lösungsmittels bei starken Verdünnungen konstant bleibt, gilt folgende Gleichung (R steht für Referenz):

$$\frac{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C}{m_C} = \frac{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_R}{m_R} \Rightarrow \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C = \frac{m_C}{m_R} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_R \quad (2.44)$$

Eine der Schwierigkeiten der HRS-Methode ist die bei einigen Verbindungen auftretende Absorption, die als Konkurrenz zur Resonanzverstärkung zu sehen ist und entsprechende Signale durch die Substanz selber entfernt werden.

Bei der Absorption muss Gleichung 2.40 erweitert werden. Durch die nichtlineare Regression der Parameter aus Gleichung 2.45 erhält man eine Steigung für den absorptionsfreien Fall.^[61]

$$I(2\omega) = G \cdot \left[N_S \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_S + N_C \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C \right] \cdot e^{-\varepsilon(2\omega) l N_S} \cdot I(\omega)^2 \quad (2.45)$$

$\varepsilon(2\omega)$ = Extinktionskoeffizient des Chromophors C bei der Frequenz 2ω

l = effektive optische Weglänge der SHG-Strahlung durch die Lösung

2.3.1.1 Fluoreszenz induziert durch Zweiphotonenabsorption (TPF)

Ein großer Nachteil des HRS-Verfahrens gegenüber der EFISHG-Methode stellt die Multiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz (MPF – *Multi-Photon Absorption Induced Fluorescence*)^[62] dar, die beim Vermessen mancher NLO-Chromophore auftritt und das Auswerten des HRS-Experiments wegen der Überlagerung von Fluoreszenz- und SHG-Signalen erheblich erschwert. Diese Tatsache führte in der Vergangenheit häufig dazu, dass überhöhte Werte bei der Bestimmung von β ermittelt wurden, denn das MPF-Phänomen wurde erst in 1995/96 genau untersucht.^[63,64] Die Ursache dieses Effekts soll exemplarisch für Zweiphotonenabsorption induzierte Fluoreszenz (TPF – *Two-Photon Absorption Induced Fluorescence*) anhand der Abbildung 2-11 näher erläutert werden.

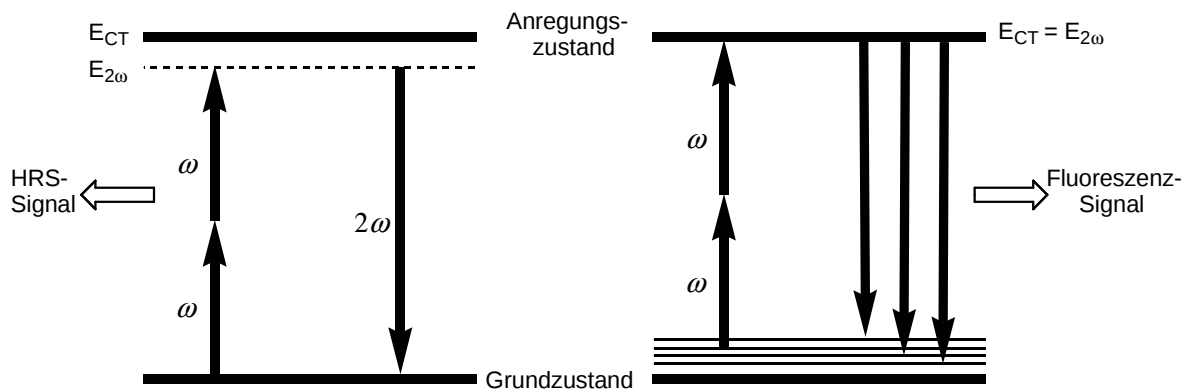


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung zur Ursache der Entstehung von HRS- (links) und TPF-Signal (rechts)^[27,65]

Die Generierung der frequenzverdoppelten Strahlung ist ein instantan ablaufender Prozess, der durch die gleichzeitige Aufnahme zweier Photonen mit der Frequenz ω und sofort folgende Relaxation des Systems unter Abgabe eines Photons mit der Frequenz 2ω verursacht wird. Während der virtuell angeregte Zustand $E_{2\omega}$ eine unendlich kurze Lebensdauer besitzt, wird im TPF-Prozess ein realer angeregter Zustand E_{CT} mit einer endlichen Lebensdauer populierte. Die Besetzung des CT-Zustandes ist umso wahrscheinlicher, je energetisch näher die beiden Zustände beieinander liegen. Die Relaxation aus dem angeregten CT-Zustand in unterschiedliche Schwingungszustände des Grundzustandes erfolgt unter Emission von Photonen unterschiedlicher Wellenlängen, was zu einem breiten Fluoreszenzsignal führt.

Die durch Zweiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz zeigt eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität der anregenden Strahlung und lässt sich schwer von dem scharfen SHG-Signal unterscheiden. Zur Detektion von TPF wird die Breite des Fluoreszenzsignals ausgenutzt (siehe auch Kapitel 5.5.2). Unter Verwendung eines Monochromators, welcher in die Detektionseinheit der HRS-Anlage integriert werden kann, lassen sich Multiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenzspektren hoher Auflösung (1 cm^{-1}) aufnehmen. Im Arbeitskreis *Heck*, im Rahmen der Arbeiten *Meyer-Friedrichsens* und *Malessas*, wurden derartigen Messungen bei Anregung mit 1064 nm durchgeführt.^[65] Für die nichtfluoreszierende Referenzsubstanz *para*-Nitroanilin wurde erwartungsgemäß ausschließlich ein scharfes HRS-Signal bei 532 nm gefunden (Abbildung 2-12 links). Während das *N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd zusätzlich zum SHG-Peak eine breite, hypsochrom verschobene Bande aufweist, die durch Dreiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz hervorgerufen wird (Abbildung 2-12 rechts).

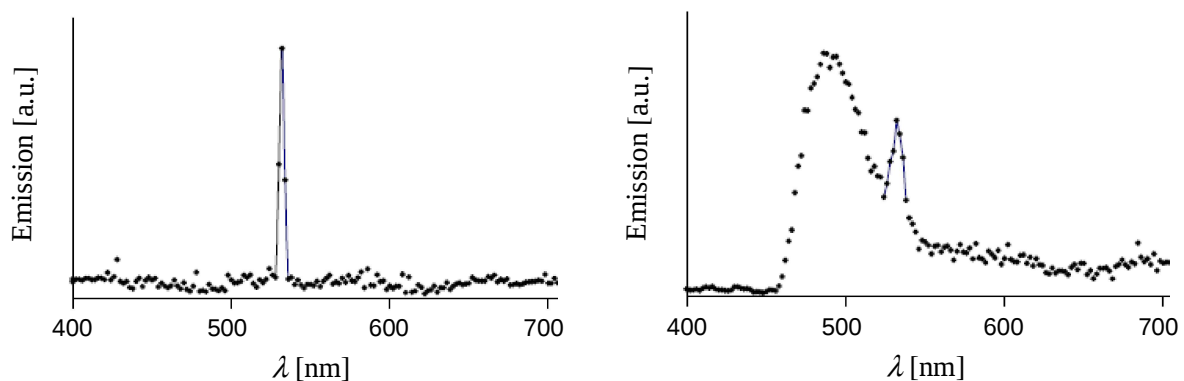


Abbildung 2-12: Emissionsspektren von *para*-Nitroanilin (links) und *N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd (rechts) in Dichlormethan^[65b]

In Abbildung 2-13 ist ein hochaufgelöstes Emissionsspektrum des NLO-aktiven Polymers Dispersionsrot 19P (**DR19P**) dargestellt, das mit Hilfe eines Monochromators durch *Song et al.* aufgenommen wurde.^[66] Die Zweiphotonenabsorption-induzierter Fluoreszenz ist relativ zum HRS-Signal bathochrom verschoben. Die Intensität des HRS-Signals lässt sich aus einer mathematischen Analyse des erhaltenen Spektrums ermitteln, indem eine *Gauß*-Funktion an das Spektrum angepasst wird und anschließend ein schmaler Bereich von 10 nm bei 532 nm ($\lambda/2$ der anregenden Strahlung) integriert wird.

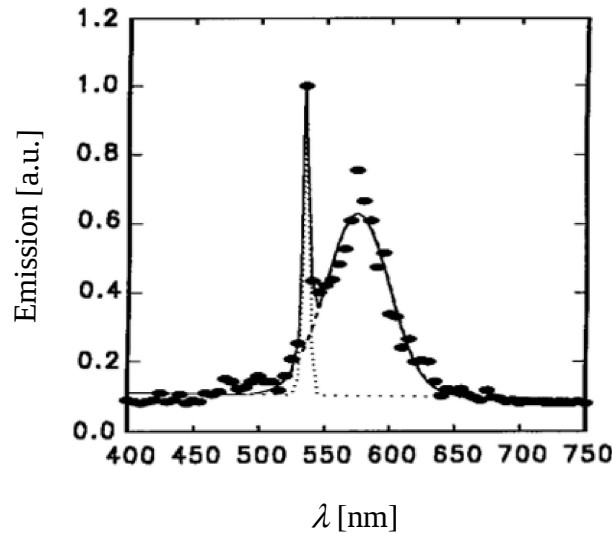


Abbildung 2-13: Emissionsspektrum des NLO-aktiven Polymers Dispersionsrot 19P (DR19P): Überlagerung des breiten Fluoreszenzsignals mit dem schmalen HRS-Signal.^[66]

Da die Lebensdauer der Fluoreszenz im Nanosekundenbereich^[63] liegt, lassen sich die beiden Prozesse über die Zeitskala trennen, was eine Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit trotz Fluoreszenzstrahlung zulässt. Eine der technischen Möglichkeiten bietet die Verwendung von Lasern mit Pulslängen im Pico- bzw. Femtosekundenbereich.^[67]

Eine weitere Methode zur Fluoreszenz-reduzierten Bestimmung des HRS-Signals wurde von Bräuchle *at al.* vorgeschlagen, bei der die HRS-Messung bei größeren Wellenlängen erfolgt. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Senkung der Wahrscheinlichkeit für die Multiphotonenfluoreszenz.^[59] Weiterhin lässt sich die Absorption durch die bathochrome Verschiebung des SHG-Signals verringern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die HRS-Messungen deshalb bei 1500 nm durchgeführt (siehe Kapitel 5.5)

2.3.2 Weitere Methoden

2.3.2.1 Kurtz-Pulvertest^[46]

Bei dieser Methode handelt sich, wie der Name schon sagt, um einen Test, denn sie gilt als halbquantitativ. Um das Ausmaß der SHG-Aktivität zu ermitteln, wird eine pulverförmige Probe mit Laserlicht bestrahlt. Das bei der Frequenz der ersten Oberwelle emittierte Licht wird fokussiert und dessen Intensität mit der einer Referenzsubstanz wie Harnstoff oder Quarz verglichen. Die Ergebnisse einer Messung werden durch Faktoren wie Kristallgröße, Probenpräparation oder Symmetrieeigenschaften der kristallinen Substanz beeinflusst. Da die molekulare und makroskopische Polarisierbarkeiten nicht voneinander getrennt werden können, ist das Verfahren für Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nahezu ungeeignet.^[6]

2.3.2.2 EFISH-Methode (Electric Field Induced Second Harmonic Generation)^[48,6]

Diese häufig verwendete Methode lässt Rückschlüsse auf die Korrelation zwischen der NLO-Aktivität und der Struktur einer Verbindung zu. Allerdings können mit dieser Methode nur neutrale dipolare Moleküle vermessen werden.

Messtechnisch wird die gelöste Probe in ein starkes Gleichspannungsfeld gebracht, um die statistisch orientierten molekularen Dipole auszurichten und so die Zentrosymmetrie des Mediums aufzuheben. Die Probe wird mit einem Laser bestrahlt und durch Detektion der zweiten Oberwelle lässt sich die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bestimmen. Um dann die erste Hyperpolarisierbarkeit β aus γ zu berechnen, muss das Dipolmoment μ des Moleküls gemessen werden, was in der Praxis sehr aufwendig ist. Aus diesem Grund wird in der Regel das Skalarprodukt $\mu\beta$ angegeben.

3 Kenntnisstand

3.1 Molekulares Design organischer NLO-Chromophore^[6,17]

Rein anorganische Kristalle wie Quarz, Lithiumniobat (LiNbO_3) und Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) wurden bereits in der Anfangsphase der Forschung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik gut untersucht. Diese NLO-Materialien und die später entdeckten anorganischen Halbleiter wie Galliumarsenid (GaAs) oder Indiumantimonid (InSb) werden zwar als Modulatoren oder optische Schalter kommerziell eingesetzt, weisen allerdings auch einige Nachteile auf. Zum Beispiel hat InSb einen der höchsten bekannten Suszeptibilitätswerte, gleichzeitig absorbiert es stark im sichtbaren Bereich, so dass dieser Halbleiter für viele Anwendungen ungeeignet ist. Außerdem sind die Halbleiter teuer und schwierig herzustellen. Das auf Anwendungen des linearen elektrooptischen Effektes sehr gut untersuchte LiNbO_3 zeigt photorefraktive Effekte, die zu einer Leistungsverminderung führen können.

Als Alternative zu den anorganischen NLO-Materialien wurden in darauffolgenden Jahren organische Verbindungen hinsichtlich deren NLO-Aktivität untersucht. Zu den Vorteilen der organischen Chromophore zählen die ausgeprägte und schnelle NLO-Antwort in einem weiten Frequenzbereich, die auf schnelle Elektronenbewegungen zurückzuführen ist, sowie höhere Transparenz und Beständigkeit gegenüber Laserlicht. Weitere Vorteile sind die niedrigen Kosten und eine große Vielfalt dieser Verbindungen, die den vielen und relativ einfachen Modifikationsmöglichkeiten der organischen Synthese zu verdanken sind. Da der kristalline Zustand viele Anwendungen einschränkt und nur wenige organische Systeme in nichtpunktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren, wurden moderne Techniken zur Herstellung dünner Filme entwickelt (Kapitel 3.3). Trotz der guten Verarbeitungsmöglichkeiten der organischen Chromophore in Polymeren können ihre Flüchtigkeit sowie deren geringere thermische und mechanische Stabilität problematisch sein.

3.1.1 Dipolare 1D- und 2D-Chromophore

Als Prototypen eines dipolaren eindimensionalen Chromophors, wie bereits in Kapitel 2.2.3 erläutert, haben sich die leicht polarisierbaren Donator- π -Akzeptor-Systeme wie *para*-Nitroanilin oder DANS bewährt.

Eine Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β für solche Moleküle erfolgt durch die Feinabstimmung der Donator- und insbesondere der Akzeptor-Eigenschaften mit der Länge und/oder Art der konjugierenden Einheit (siehe Kapitel 2.2.4). Dabei wird die Hyperpolarisierbarkeit meistens durch einen niederenergetischen intermolekularen CT-Übergang (ICT – *Intermolecular Charge-Transfer*) dominiert.

Im Unterschied zu den eindimensionalen (1D-) Chromophoren weisen dipolare NLO-Chromophore mit mehrfacher Donator-Akzeptor-Substitution in der Regel mehrere signifikante Tensorelemente der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β auf, die bei Molekülen mit C_{2v} -Symmetrie auf CT-Banden mit senkrecht zur CT-Richtung liegendem Übergangsdipolmoment zurückgeführt werden können. Die Bezeichnung 1D- bzw. 2D-bezieht sich auf die Komponenten des β -Tensors und nicht auf die Topologie des Moleküls.^[26] In der Abbildung 3-1 sind die beiden Strukturtypen schematisch dargestellt. Ein typisches Beispiel für die dipolaren 2D-NLO-Chromophore mit C_{2v} -Symmetrie ist das 3,5-Dinitroanilin mit drei Übergängen zwischen dem Grundzustand und zwei nicht entarteten angeregten Zuständen.^[68] Daraus erfolgt eine Erweiterung des Zwei-Niveau-Modells zum Drei-Niveau-Modell, welches zur Beschreibung der SHG-Aktivität von 2D-Chromophoren dient.^[69]

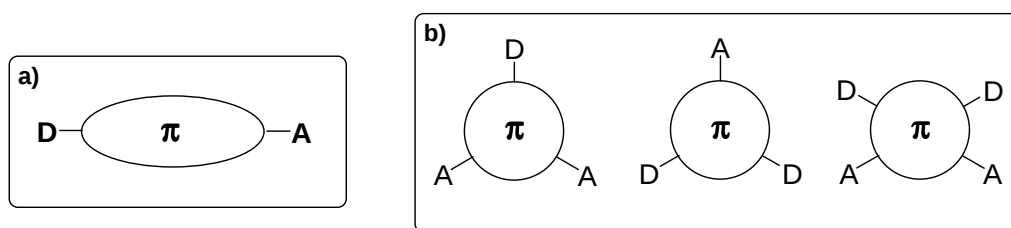


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines dipolaren 1D-NLO-Chromophors (links) im Vergleich zu unterschiedlichen dipolaren 2D-NLO-Chromophoren (rechts)^[26a]

3.1.2 Nichtdipolare 2D- und 3D-Chromophore

Ein aktuelles Forschungsgebiet der molekularen nichtlinearen Optik ist das Design von 2D- und 3D-NLO-Chromophoren ohne Dipolmoment, die oft als oktapolare Verbindungen mit D_{3h} - bzw. D_3 -Symmetrie sowie T_d - oder D_{2d} -Symmetrie bezeichnet werden, wie die schematische Darstellung in Abbildung 3-2 zeigt. Man verspricht sich von diesem Ansatz mehrere Vorteile, wie die höhere Tendenz zum Auskristallisieren in einer azentrischen Raumgruppe oder bessere Transparenz.^[70]

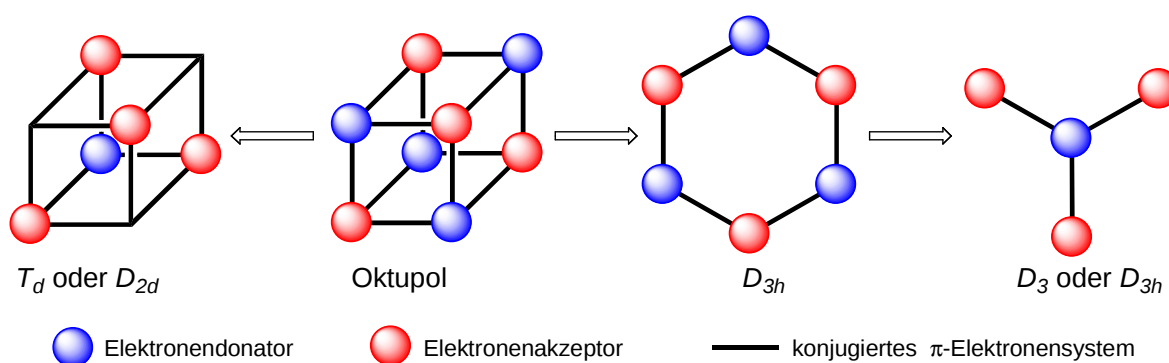


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung oktapolarer NLO-Chromophore mit D_{3h} -, D_3 -, T_d - oder D_{2d} -Symmetrie^[71]

Eine Bestimmung der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung für solche NLO-aktive Verbindungen wurde erst durch die Entwicklung der HRS-Technik (siehe Kapitel 2.3.1) ermöglicht. In der Abbildung 3-3 sind einige typische Beispiele dargestellt.^[72,73]

Bis jetzt gibt es nur wenige Strategien zur Optimierung der SHG-Aktivität der unpolaren Chromophore mit dreizähliger Symmetrie. *Wolff* und *Wortmann* haben eine Korrelation zwischen den Hyperpolarisierbarkeiten β von dreifach Akzeptor-substituierten unpolaren Chromophoren der D_{3h} -Symmetrie und der analogen einfach Akzeptor-substituierten dipolaren Molekülen experimentell belegt.^[26b] Durch sorgfältige Abstimmung der Donator-Akzeptor-Stärke und Minimierung der sterischen Hinderung lassen sich hohe β -Werte erzielen. Oktupolare Trialkinylbenzol-Derivate weisen hohe NLO-Aktivität zweiter Ordnung auf und treten außerdem häufig in Flüssigkristallen auf, deren Eigenschaften leicht über die Länge der Alkoxyketten beeinflusst werden können.^[74] Die in Abbildung 3-3 (links oben) gezeigte Verbindung bildet in der kondensierten Phase spontan nicht-zentrosymmetrische Anordnungen.^[72]

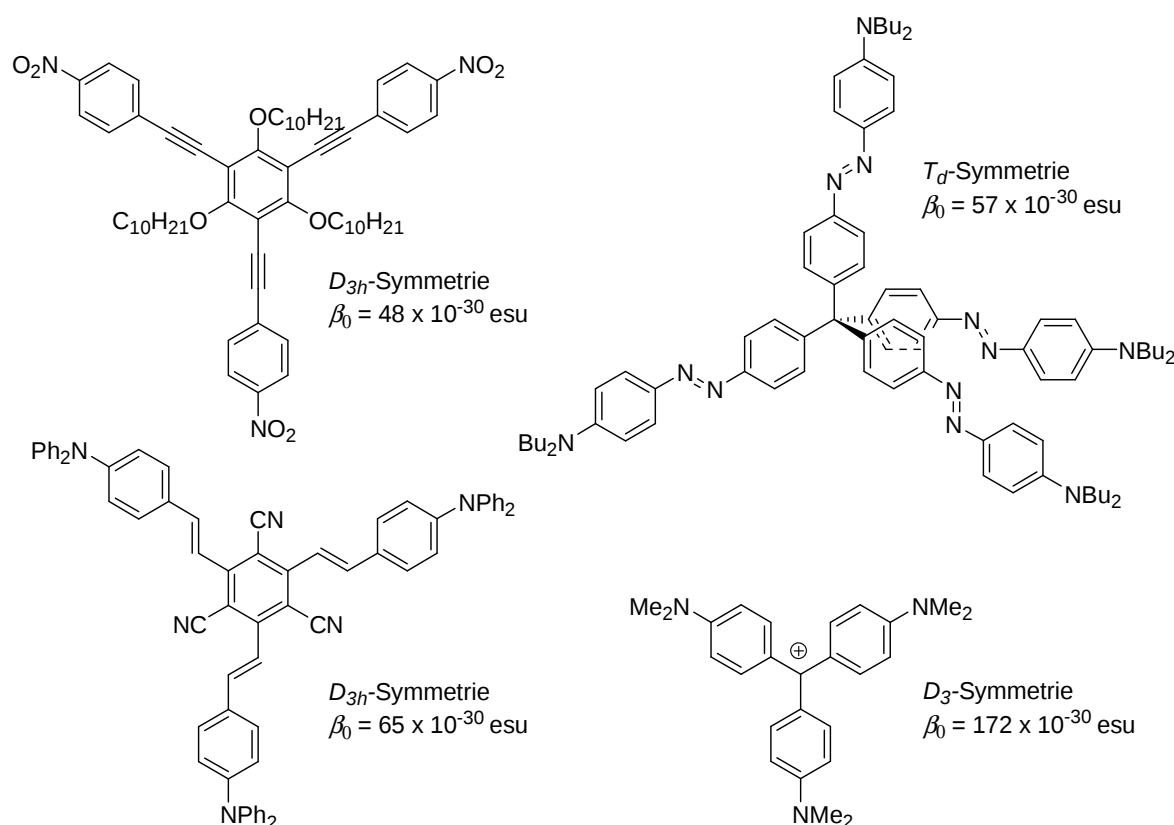


Abbildung 3-3: Einige Literaturbeispiele für oktapolare NLO-Chromophore

3.2 Organometallische NLO-Chromophore^[73]

Eine weitere wichtige Gruppe von NLO-aktiven Substanzen sind die metallorganischen Chromophore, für die immer mehr β -Werte gemessen werden, was vor allem der vielseitig einsetzbaren HRS-Technik zu verdanken ist. Als gute Kandidaten für die NLO-Anwendungen werden seit etwa zwanzig Jahren insbesondere Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden untersucht, deren NLO-Aktivität vielfältig modulierbar ist. Diese Verbindungsklasse hat mehrere Vorteile:

- Die niederenergetischen Metall $\rightarrow$ Ligand- (MLCT) oder Ligand $\rightarrow$ Metall-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) mit starken Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich deuten auf große Übergangsdipolmomente und kleine Übergangsenergien, die nach dem Zwei-Niveau-Modell mit hoher NLO-Aktivität zweiter Ordnung verknüpft sind.
- Die große Differenz der Dipolmomente geht ebenfalls mit hohen β -Werten einher.
- Dank der Kombinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Liganden und Metallzentren sind metallorganische Verbindungen in einer großen Vielfalt zugänglich.

- Die NLO-Aktivität solcher Chromophore kann durch redoxaktive Metallatome als Zentralatome gesteuert werden. Ein Zentralmetall kann je nach Oxidationsstufe und Ligandensphäre als starker Donator oder Akzeptor wirken.
- Außerdem kann die Chiralität von Metallzentren ausgenutzt werden. Die für SHG-Aktivität vorausgesetzten nichtpunktsymmetrischen Strukturen können durch Verwendung enantiomerenreiner Verbindungen realisiert werden.

Wie manche organische Chromophore haben auch Organometallverbindungen einen Nachteil bezüglich des Effizienz-Transparenz-Problems. Die bei fast allen metallorganischen Verbindungen vorkommenden energiearmen d–d-Übergänge, die sehr häufig im sichtbaren Bereich beobachtet werden, führen zur Schwierigkeiten bei der gleichzeitigen Optimierung von Durchlässigkeit und NLO-Aktivität.^[6] Einen umfassenden Überblick über die große Vielfalt untersuchter metallorganischen NLO-Chromophoren geben viele in den vergangenen Jahren erschienene Übersichtsartikel;^[6,75] hier können nur einige wenige Beispiele genannt werden.^[76]

3.2.1 Organometallische dipolare Chromophore

Seit der Pionierarbeit von *Green et al.*, die im Jahre 1987 über die 62-fache Vergrößerung der SHG-Intensität im Vergleich zur Harnstoff-Referenzprobe des Z-[1-Ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylens] berichteten,^[77] war das Interesse an Metallocenen als geeignete Donator-Fragmente in NLO-Chromophoren sehr groß.^[78] In diesem Zusammenhang sind Ferrocen-Derivate die am gründlichsten untersuchten Verbindungen,^[75f] wobei festgestellt wurde, dass die Ferrocenylgruppe sich als moderater Donator verhält. Im Vergleich zu den Eisen-Komplexen zeigen die analogen Ruthenocen-Verbindungen i. d. R. kleinere β -Werte und eine hypsochrome Verschiebung der MLCT-Bande, was durch die höhere Gruppenelektronegativität des Ruthenocens und somit auch seine schwächere Donator-Eigenschaft erklärbar ist.^[79]

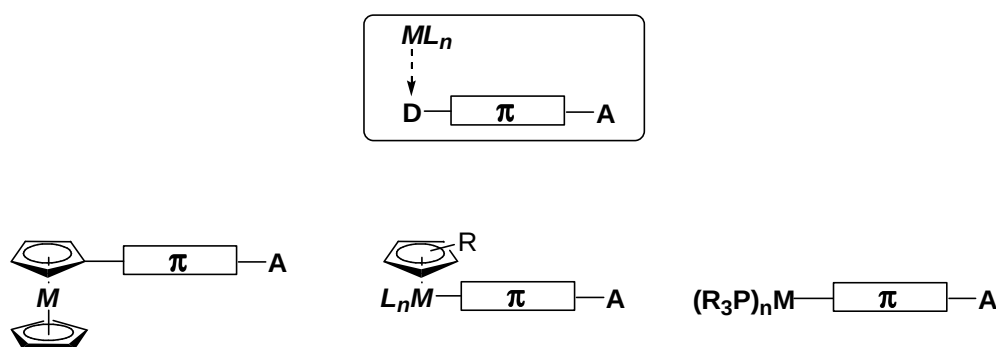


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung dipolarer D- π -A-Chromophore mit unterschiedlichen metallhaltigen Donator-Fragmenten (ML_n)^[73]

Ein auf der Basis eines Metallocens aufgebauter dipolarer D- π -A-Chromophor ist in Abbildung 3-4 (links) schematisch dargestellt. Ferner werden oft Cyclopentadienyl-Metall- oder Phosphan-Metall-Einheiten als Donator-Fragment eingesetzt.

Erstmals berichteten *Richardson et al.* von NLO-Eigenschaften eines amphiphilen Cyclopentadienyl-Ruthenium(II)-Komplexes (RuCTP in Abbildung 3-5) in Langmuir-Blodgett (LB) Filmen.^[80a] Weitere untersuchte Ruthenium-Komplexe besaßen die allgemeine Formel $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)_2L]^+[PF_6]^-$, wobei L für unterschiedlich substituierte Nitrile steht.^[80b] Ausgehend von diesen Ergebnissen fanden *Garcia et al.* heraus, dass ein kationisches organometallisches Monocyclopentadienyl-Eisen(II)-Phosphan-Fragment bzw. sein Ruthenium-Analogon gute Elektronen-Donatoren für NLO-Chromophore sind. So zeigte der in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisierte Eisen-Komplex mit der Formel $[Fe(\eta^5-C_5H_5)((+)-DIOP)(p-NCC_6H_4NO_2)]^+[PF_6]^-$ ((+)-DIOP) = (+)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan) eine sehr hohe SHG-Aktivität (38-fache Vergrößerung der SHG-Intensität im Vergleich zur Harnstoff beim Kurtz-Pulvertest).^[81] Bei mehreren analogen Ruthenium-Komplexen (Abbildung 3-5, links) wurde die moderate SHG-Aktivität ganz stark vom Gegenion beeinflusst.^[82] In diesen Chromophoren erfolgt die elektronische Wechselwirkung zwischen der an die Nitril-Gruppe koordinierten organometallischen Donator-Einheit und dem Akzeptor (Nitro-Gruppe) über das π -System des *p*-Benzonitrils, wobei eine gute Elektronenkopplung auf die π -Rückbindung zwischen dem besetzten d-Orbital des Metallatoms und dem leeren antibindenden π^* -Orbital des Nitrils zurückzuführen ist.

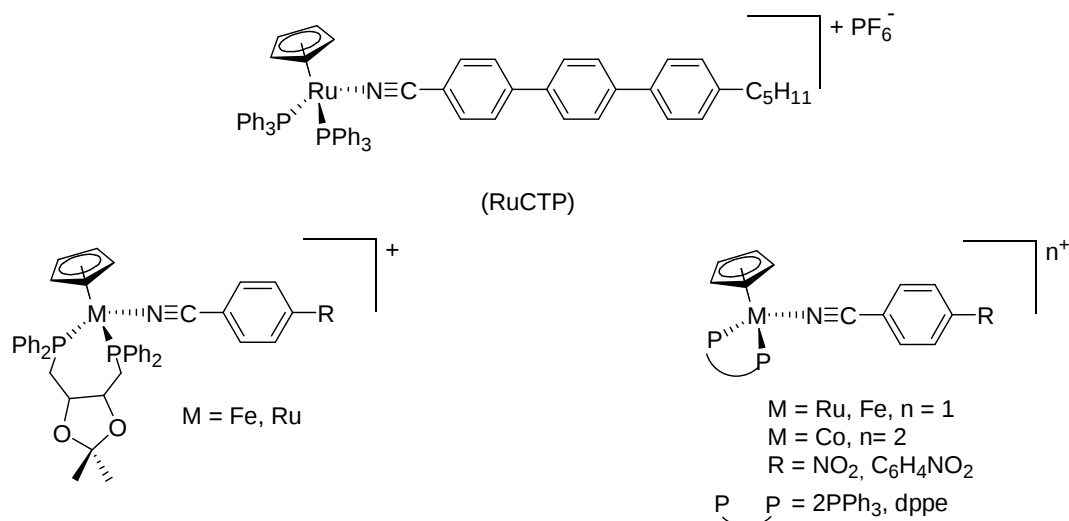


Abbildung 3-5: Einige Beispiele für η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe mit den substituierten Nitril-Liganden

Später hatte die gleiche Arbeitsgruppe eine Reihe analoger Halbsandwich-Komplexe von Cobalt, Nickel, Ruthenium und Eisen im Hinblick auf deren NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung mithilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung systematisch untersucht (Abbildung 3-5, rechts).^[83] Sie beobachteten, dass die β -Werte je nach Metall in der Reihenfolge $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Ru} < \text{Fe}$ zunehmen. Wie schon bei Metallocen-Derivaten ist Ruthenium-Halbsandwich-Fragment ein schwächerer Donator. Allerdings lassen sich der dreifach größere β -Werte des Eisenkomplexes (410×10^{-30} esu) im Vergleich zum Ruthenium-Komplex nicht nur durch dessen Donator-Verhalten erklären. Höchstwahrscheinlich ist die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β durch Resonanzverstärkung des SHG-Signals verfälscht, weil die HRS-Messung bei einer Wellenlänge von 1064 nm durchgeführt wurde und der Komplex $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]^+[\text{PF}_6]^-$ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) bei 532 nm stark absorbiert^[84] (siehe Kapitel 2.2.3). Bei den weiteren Untersuchungen zur Optimierung solcher Komplexe wurden auch elektronenschiebende mono- und bidentaten Phosphan-Liganden variiert, die die Elektronendichte am Zentralmetall beeinflussen.^[85] Noch besseres NLO-Verhalten zeigten die analogen Halbsandwich-Komplexe mit koordinierten Acetylidenen anstatt der Nitril-Liganden.^[86]

Metall-Alkynyl- σ -Komplexe der 8. Gruppe (Fe, Ru, Os) sind hauptsächlich wegen ihrer potenziellen nichtlinearen optischen Eigenschaften ins Blickfeld gerückt, nachdem gezeigt worden war, dass die Elektronen-Donator-Eigenschaften der Ruthenium-Einheit die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit β begünstigen.^[58] Am meisten wurden über die Ruthenium(II)-Alkynyl- σ -Komplexe mit dem Donator-Fragment $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}_2]$ ($\text{C}_5\text{R}_5 = \text{Cp}$ Cyclopentadienyl, $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$, Indenyl; $\text{L}_2 = \text{Mono- oder Bisphosphan}$) berichtet. Vor allem wegen ihrer einfachen Synthese handelt es sich bei den CpRu -Alkynyl- σ -Komplexen um sehr gut untersuchte Verbindungen. *Humphrey et al.* beschrieben systematische NLO-Studien an solchen Donor- π -Acceptor-Komplexen mit variablen Phosphan- und σ -Alkynylliganden.^[87] Den Untersuchungen zufolge beruht ein Anstieg der Hyperpolarisierbarkeit auf der Zunahme der Alkynylaren-Akzeptorstärke und der Elektronendichte am Metallzentrum. Eine Verkürzung der Bindungslänge zwischen dem Metall und dem C-Atom des Alkynyl-Liganden sowie eine optimale Orientierung der Alkynylaren-Gruppe spielen ebenfalls sehr wichtige Rolle.^[88]

Eine weitere wichtige Klasse der NLO-Chromophoren sind Metallkomplexe mit koordinierten stickstoffhaltigen heterocyclischen Liganden (Pyridine und Oligopyridine), in denen Metallzentren als effiziente Elektronenakzeptoren wirken.^[89] Repräsentative Beispiele für diese Verbindungsklasse sind Donator-substituierte Styrylbipyridine^[90] oder Stilbazole,^[91] deren molekulare Hyperpolarisierbarkeiten durch Koordination an eine metallhaltigen Akzeptor-Einheit signifikant erhöht werden (Abbildung 3-6).

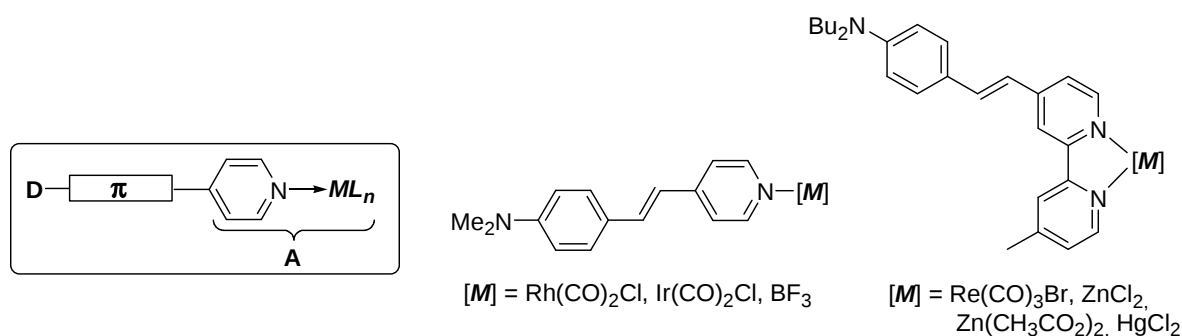


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung und einige Beispiele von dipolaren D- π -A-Chromophoren mit unterschiedlichen metallhaltigen Akzeptor-Fragmenten^[73]

Da metallorganische Fragmente sowohl Donator- als auch Akzeptor-Funktion übernehmen können, wurde eine Vielzahl von homo- und heterobimetallischen dipolaren Chromophoren hinsichtlich ihrer NLO-Aktivität untersucht.^[92] Typische Beispiele hierfür sind die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten sesquifulvalenartigen D- π -A-Komplexe, deren NLO-Eigenschaften durch Verwendung unterschiedlicher Donator-Akzeptor-Kombinationen sowie durch Variationen der Art und Anzahl der π -Brückeneinheiten optimiert werden konnten.^[93]

Weitere D- π -A-Komplexe mit NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung sind z. Bsp. axial unsymmetrisch Donator-Akzeptor-substituierte Metall-Phthalocyanine^[94] und Metall-Porphyrine^[95] oder Salen-artige Komplexe,^[96] in denen ein metallorganisches Fragment als konjugierte π -Brücke fungiert (Abbildung 3-7).

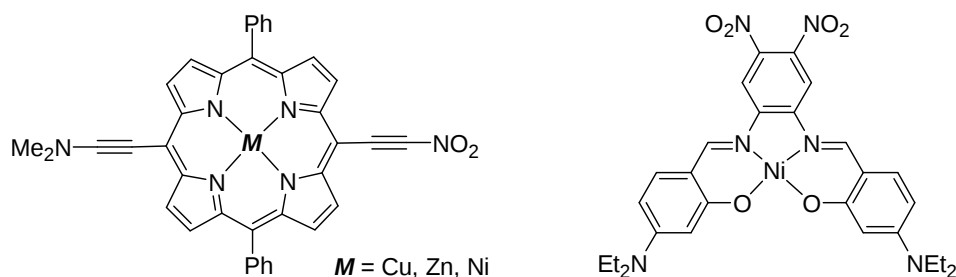


Abbildung 3-7: Beispiele für NLO-aktive dipolaren Metall-Porphyrine und einem Salen-artigen Nickel-Komplex

Ferner ermöglichen redoxaktive Zentralatome vielfältige Modulationen der NLO-Aktivität, wie z. B. das Ein/Ausschalten der SHG-Effekte in Ru-4,4'-Bipyridin-Chromophoren^[97] oder die lichtinduzierte Änderung (*photoswitching*) der ersten Oberschwingung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Derivaten (bpy = 2,2'-Bipyridin) in Langmuir-Blodgett Filmen.^[98]

3.3 Bulk-Materialien

Neben der Feinabstimmung der NLO-Effekte zweiter Ordnung auf molekularer Ebene in Abhängigkeit von Chromophortyp, Muster der Substituenten und Länge des konjugierten π -Elektronensystem^[17] spielt die Anordnung der Chromophore im Raum eine entscheidende Rolle für die NLO-Aktivität eines Materials. Eine makroskopische SHG-Aktivität kann nur in Medien ohne Punktsymmetrie (für $\chi^{(2)} \neq 0$) beobachtet werden wie z. B. in nichtpunktsymmetrischen Kristallen (siehe Kapitel 2.2.1). Da etwa 70% aller achiralen Moleküle in punktsymmetrischen Raumgruppen kristallisieren,^[6] wurden viele Vorgehensweisen zur Herstellung azentrischer Chromophormatrices entwickelt. Zu den wichtigsten Ansätzen gehören das Ausrichten von Polymeren im elektrischen Feld, Langmuir-Blodgett-Verfahren^[99] und durch Selbstorganisation der NLO-Chromophore entstehende Multischichten, bei denen hohe Azentrität der Mikrostruktur und damit verbundene große NLO-Aktivität erreicht werden konnten.^[100]

Bei der Einbettung von dipolaren D- π -A-Einzelsträngen in Polymere erfolgt unter großer Verdünnung eine statistische Verteilung der D- π -A-Chromophore, die gemittelt einer zentrosymmetrischen Anordnung entspricht und damit ein SHG-Effekt ausgelöscht wird. In hohen Konzentrationen wird im Allgemeinen eine antiparallele Anordnung der D- π -A-Dipole beobachtet, die durch antiferroelektrische Kopplung ebenfalls keinen SHG-Effekt beobachten lässt. Das Problem der statistischen Verteilung der Dipole sowie der Aggregatbildung wurde bisher durch die Einbettung der Chromophore in eine sich im elektrischen Feld befindlichen erwärmten Polymermatrix unterbunden. Dabei richten sich die dipolaren NLO-Chromophore im elektrischen Feld aus, während das Polymer auf eine Temperatur nahe der Glasübergangstemperatur (T_g) erwärmt wird, bei der die Matrix vom glasartigen in den plastischen Zustand übergeht. Wenn anschließend das Polymer bei eingeschaltetem elektrischen Feld aushärtet, sind die NLO-phore in dieser Ausrichtung „gefangen“ und können sich nur noch wenig bewegen. Dieses Verfahren wird auch als Poling bezeichnet. Dadurch werden nichtzentrosymmetrische makroskopische Strukturen erzwungen, die einen SHG-Effekt zulassen.

Der Einsatz solcher „Wirt-Gast“-Materialien wurde oft durch die relativ niedrigen Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymermatrices sowie eine geringere Chromophorendichte begrenzt. Ein weiteres Problem sind die physikalischen Alterungs- und Struktur-Relaxations-Phänomene, die zur schnellen Abnahme der SHG-Aktivität in ausgerichteten Polymeren führen.

Es wurden bedeutende Fortschritte erzielt, um T_g -Werte von Polymeren zu erhöhen und so die thermische Relaxation der NLO-phore zu verhindern. Durch eine kovalente Bindung der NLO-aktiven Chromophore an die Hauptkette der glasartigen Polymere mit hoher thermischer Stabilität, konnten höhere Chromophorendichten erreicht werden, ohne dass eine Phasentrennung eintritt. Die simultane Polung und Vernetzung führte darüber hinaus zur besseren thermischen und chemischen Stabilität sowie einer Erhöhung der Lebensdauer der Chromophor-Polymer-Struktur.

3.4 Multichromophore als NLO-Verbindungen

Dank unterschiedlicher Optimierungsstrategien der SHG-Aktivität von dipolaren D- π -A-Chromophoren konnte in der Vergangenheit eine große Vielfalt solcher Moleküle mit hohen β -Werte synthetisiert werden. Einige Einflussfaktoren auf die statische erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit β_0 der D- π -A-Chromophore wurden bereits in Kapitel 2.2.4 diskutiert. Im Hinblick auf das Verständnis des Einflusses der Struktur von einzelnen Chromophoren sowie der intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf die NLO-Aktivität eines Materials besteht allerdings noch ein beträchtlicher Nachholbedarf. Dipolare molekulare Überstrukturen, deren Synthese oft eine enorme Herausforderung ist, sind von besonderem Interesse für die NLO-Forschung, weil sie bei der Aufklärung der Struktur-Eigenschaft-Beziehungen sowohl in Medien als auch auf molekularem Niveau als Modellverbindungen dienen.

Außer den polaren Multichromophoren auf der Basis von Triphenylcarbinol^[101] oder Cyclodextrin^[102] wurden insbesondere unterschiedliche Calixaren-Derivate hinsichtlich ihrer sehr interessanten optischen und nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht. Diese Verbindungen mit mehreren D- π -A-Systemen sind in Bezug auf das bekannte Transparenz-Effizienz-Problem deren dipolaren Analoga überlegen, denn sie zeigen nicht nur erhöhten Hyperpolarisierbarkeiten und größere Dipolmomente, sondern auch eine hypsochrome Verschiebung der CT-Bande. In Abbildung 3-9 sind zwei ähnlich aufgebaute Calix[4]arene dargestellt, die jeweils aus vier über Methylen-Gruppen verbrückte, funktionalisierte Phenol-Einheiten bestehen. In den gezeigten *cone*-Konformeren befinden sich alle vier Sauerstoffatome der Propyloxy-Gruppe auf derselben Seite des Moleküls, so dass alle D- π -A-Dipole in etwa die gleiche Richtung orientiert sind, und auf diese Weise eine größtmögliche molekulare Hyperpolarisierbarkeit β erzielen.

Eine Analyse der EFISH- bzw. HRS-Messungen für Calix[4]arene und deren Einzelstrang-Referenzverbindungen ergab, dass die β -Werte der vier einzelnen D- π -A-Einheiten nicht additiv sind. Die relativ niedrigen β -Werte der Calix[4]aren-Derivate können durch die Flexibilität der vier aromatischen Ringe in der *cone*-Konformation sowie die intramolekulare Abstoßung der geladenen D- π -A-Einheiten erklärt werden.^[103]

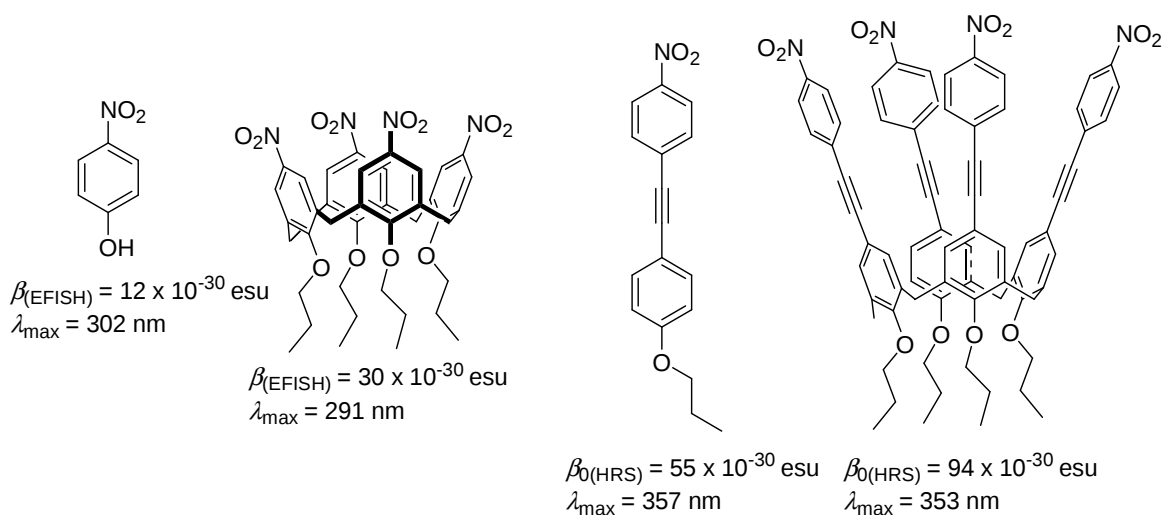


Abbildung 3-9: Dipolare Calix[4]arene mit verbrückten 1-Nitro-4-*n*-propoxybenzolen (links)^[103] bzw. 4-[(4-Propoxyphenyl)ethynyl]nitrobenzolen (rechts)^[104] im Vergleich zu den entsprechenden Referenzverbindungen.

Neben den Calixaren-Derivaten haben *Reinhoudt et al.* eine Reihe von Triphenylcarbinolen mit Donator/Akzeptor-Substituenten an den 2- und 5-Positionen der aromatischen Ringe beschrieben, die ein ähnliches linear und nichtlinear optisches Verhalten zeigen.^[101] Da die drei substituierten Phenylringe frei rotieren können, hängt die Größe der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit für die untersuchten Trichromophore sehr stark von den Substituenten und somit der Orientierung der einzelnen D- π -A-Einheiten ab. Nur im Falle des Tris(nitrostilben)-Derivats im Vergleich zur seiner Referenzsubstanz (siehe Abbildung 3-10) wurde eine mehr als dreifache Vergrößerung des β -Wertes gefunden, die laut den Autoren auf eine günstige elektronische Wechselwirkung der einzelnen NLO-phore zurückzuführen ist. Besonders interessant an diesen Triphenylcarbinol-Derivaten ist, dass die drei nichtkonjugierten D- π -A-Chromophore sich in einem sehr kurzen Abstand von 3–4 Å sich befinden. In einem Calix[4]aren-Derivat ist dieser Abstand mit 4–8 Å deutlich größer.

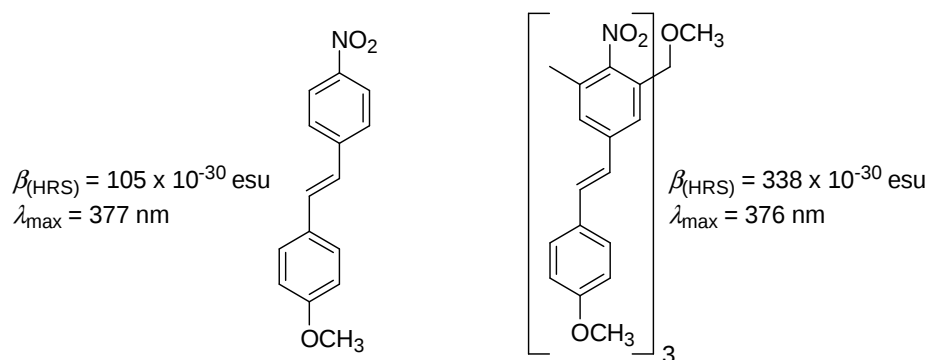


Abbildung 3-10: Dipolares 4-Methoxy-4'-nitrostilben im Vergleich zu dem Tris(nitrostilben)-Derivat^[101]

Zwei Jahre zuvor haben *Di Bella*, *Ratner* und *Marks* eine theoretische Arbeit über den Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Clustern (Dimeren bzw. Trimeren) von dipolaren D- π -A-Chromophoren auf das NLO-Verhalten dieser Systeme veröffentlicht.^[105]

Die Berechnungen ergaben eine Verstärkung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β für die cofacial angeordneten *p*-Nitroanilin-Moleküle. Deren interplanarer Abstand betrug weniger als 3 Å und deren Dipole waren parallel zu einander ausgerichtet. Als Ursache für diese Verstärkung sei entsprechend dem Zwei-Niveau-Modell eine starke energetische Aufspaltung der Molekülorbitale der Monomere. Bei größeren Abständen (≥ 9 Å) können diese Wechselwirkungen vernachlässigt werden, so dass der β -Wert sich aus den Teilbeiträgen der Monomere additiv zusammensetzt und kein kooperativer Effekt mehr auftritt.

Auch *Datta* und *Pati* zeigten durch quantenchemische Rechnungen, dass die excitonische Aufspaltung (aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen) für die Größe der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit eine große Rolle spielt.^[106] Ferner bestätigten diese Berechnungen eine Abnahme der β -Werte mit der Zunahme der interdipolaren Winkel der Monomere in Calixarenen. In Abbildung 3-11 (a und b) sind optimierte Strukturen (ab initio) eines Trichromophors auf der Basis des Calix[3]arenes mit parallel ausgerichteten D- π -A-Einheiten und des entsprechenden Monomers ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Ph}-\text{NO}_2$) dargestellt. Laut den Berechnungen ergibt sich eine mehr als dreifache Vergrößerung des β -Wertes für den Trichromophor im Vergleich zum Monomer. Ein viel größerer β -Wert (mehr als die vierfache Vergrößerung) wurde für ein weiteres Calix[3]aren-Derivat mit eingefrorener Kegelkonformation (Abbildung 3-11, c) berechnet. Diese Molekülstruktur entstammt einer Einkristall-Struktur-Analyse (CDS-Code: QETWAN^[107]). Die eingezeichneten grünen Pfeile in den Trichromophoren repräsentieren die berechneten Dipolmomente.

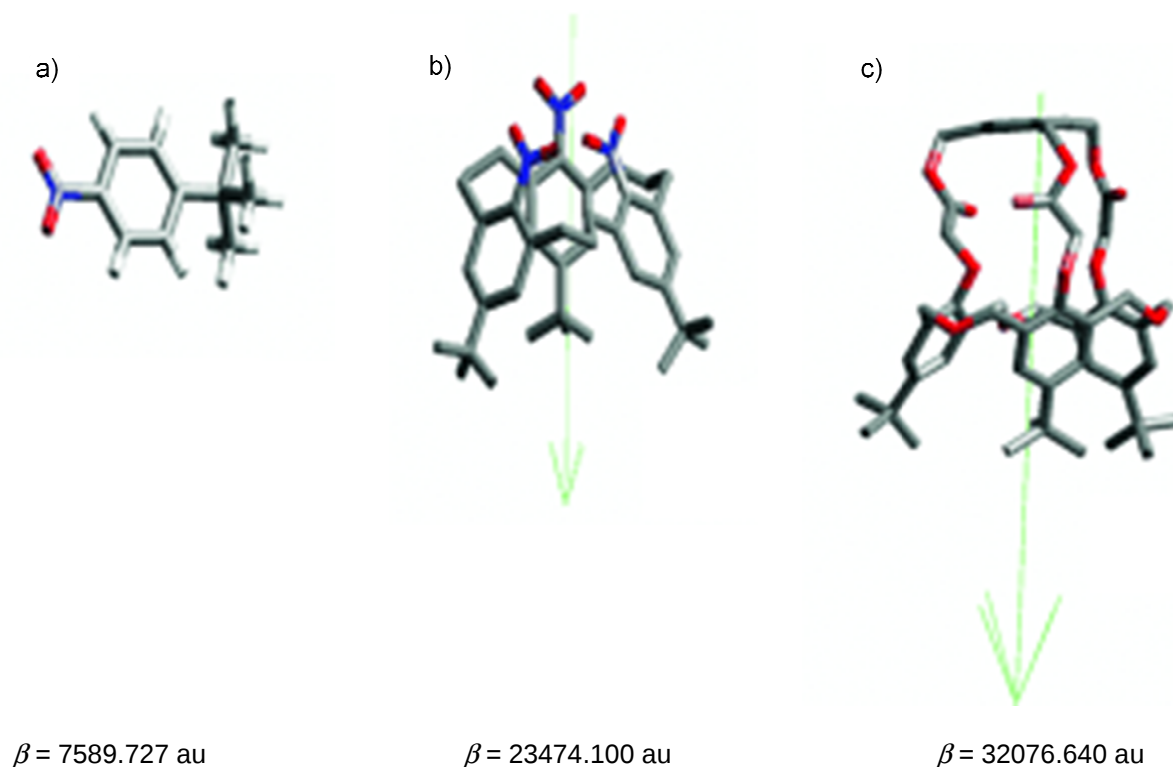


Abbildung 3-11: Dipolares 1-*tert*-Butyl-4-nitrobenzol a) im Vergleich zu den Calix[3]aren-Derivaten b) und c)^[106]

3.4.1 Dendritisch strukturierte NLO-Chromophore

Unter einem Dendrimer oder Kaskadenmolekül versteht man ein hochverzweigtes Molekül, welches sich aus wiederholenden Einheiten aufbaut. Im Gegensatz zu einem Polymer besitzen Dendrimere eine definierte Größe und Masse. Sie sind aus einem verästelten polyfunktionalen Kernmolekül aufgebaut. Die Verzweigungseinheiten (Äste) oder auch Dendren genannt, sind dabei kovalent am Kernmolekül gebunden. Da weitere Dendren um die erste Schicht gebunden sein können, entwickeln sich mehrere Schichten. Dabei unterscheidet man in den Generationen der Dendren, wobei die am Kernmolekül gebundenen Dendren die 1. Generation darstellen.^[108]

Durch die Entwicklungen der letzten zwanzig Jahre bei der Herstellung der ausgerichteten Polymere wurden deren NLO- bzw. EO-Eigenschaften erheblich verbessert. Eine weitere Optimierung der Leistungsfähigkeit der kovalent vernetzten, funktionellen organischen Materialien gelang durch den Einsatz von dendritischen Chromophoren.

Weitere Entwicklungen aus den frühen 2000-er in der Koordinations- und Selbstorganisationschemie eröffneten einen neuen Zugang zu geordneten supramolekularen metallorganischen Dendrimeren. *Bozec et al.* entwickelten durch Design und Synthese der neuen oktapolaren Ruthenium-Komplexe (siehe Kapitel 3.2.2), die als Bausteine sich zur supramolekularen Komplexen zusammensetzen lassen, Ruthenium-haltiges Dendrimer zweiter Generation (Abbildung 3-13), mit sehr interessanten nichtlinear optischen sowie photophysikalischen Eigenschaften.^[111]

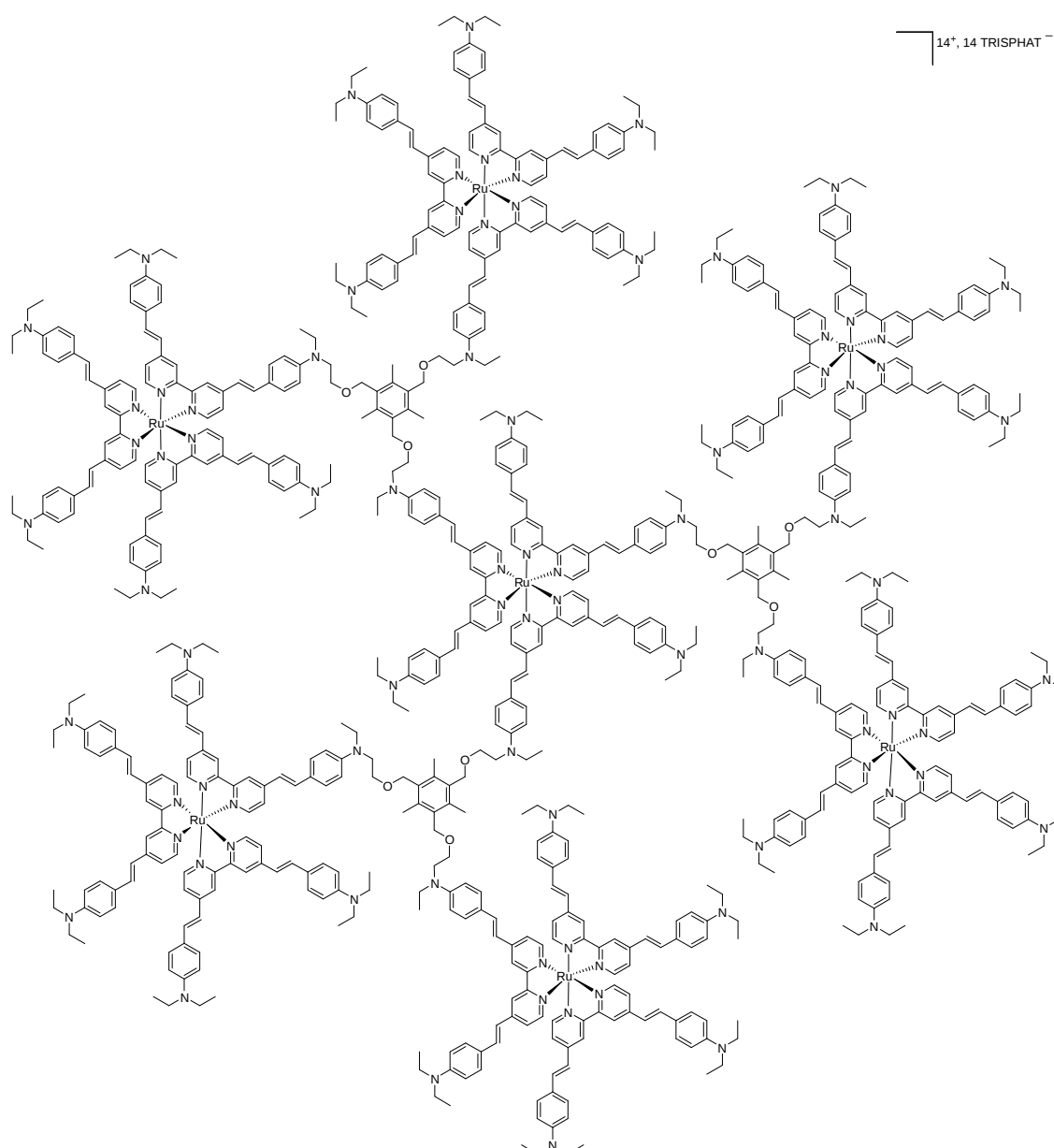


Abbildung 3-13: Metallorganisches Dendrimer zweiter Generation mit sieben oktapolaren Ru(II)-Komplexen; TRISPHAT = Tris(tetrachlorobenzoldiolato)phosphat^[111]

Die statische Hyperpolarisierbarkeit des Heptamers mit einem sehr großen Wert von $\beta_0 = 1470 \times 10^{-30}$ esu ist etwa sechs Mal größer als die des Monomers und überraschenderweise größer als β des Polymers mit vierzehn ungeordneten Ruthenium-Einheiten.

In unserer Arbeitsgruppe geht man der Frage nach, ob die dendritischen Trichromophore auch auf dem molekularen Niveau eine Erhöhung des SHG-Effektes erzielen. Die im Rahmen der Dissertation von *Jan Holtmann* durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen, die auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruhen, sagen einen kooperativen Effekt und somit erhöhte NLO-Aktivität insbesondere für „überkappte“, dendritisch strukturierte Chromophore voraus, sofern die dipolaren Einzelstränge fast parallel und möglichst eng zueinander ausgerichtet sind.^[112] In Abbildung 3-14 sind DFT-Rechnungen bezüglich der ersten Hyperpolarisierbarkeit für die dendritischen Trichromophore im Vergleich zum D- π -A-Monomer dargestellt.

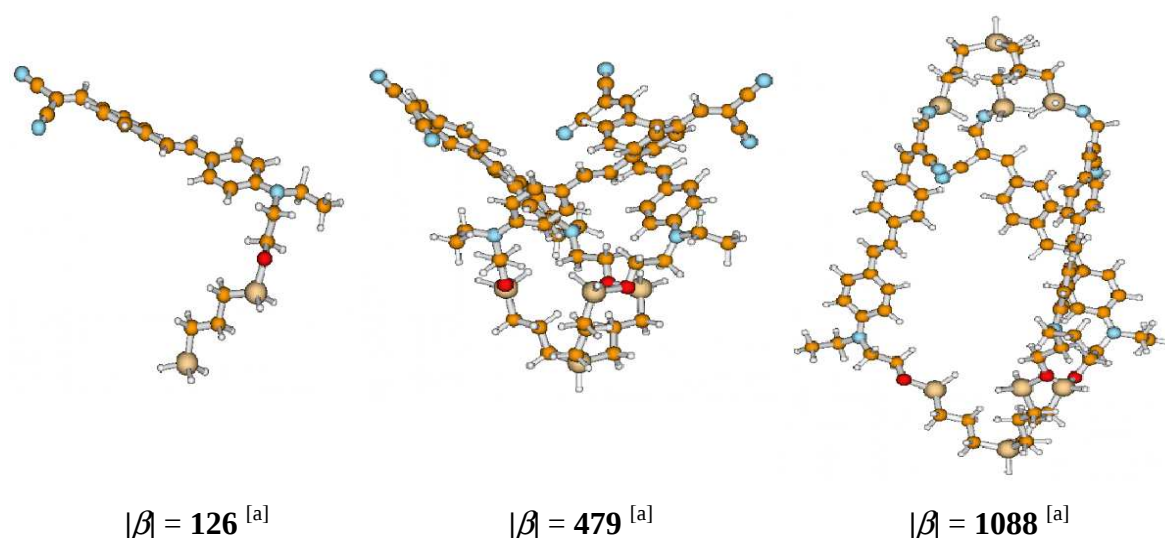


Abbildung 3-14: Optimierte Strukturen und berechnete Hyperpolarisierbarkeiten von Monomer (links), Trichromophor (mitte) und „verkapptem“ Trichromophor (rechts); ^[a] in $10^{-50} \text{ CV}^{-2} \text{ m}^3$ (Taylor-Konvention)^[112b]

Abgebildet sind die mittels des semi-empirischen Austin-Models-1 (AM1) optimierten Strukturen vom Monomer (links) und Trichromophor (mitte), welcher durch eine Verknüpfung dreier Einzelstrang-Chromophore an ein Silangerüst zugänglich ist. Rechts im Bild ist ein entsprechender an beiden Seiten fixierter (überkappter) Trichromophor gezeigt.

Für den überkappten dendritischen Chromophor wurde ein fast neunfach größerer β -Wert als der für das Monomer berechnet. Ein experimenteller Beweis, der diese theoretischen Berechnungen bestätigt, blieb allerdings bis jetzt noch aus, weil die Fixierung der Chromophore an beiden Seiten sich präparativ als äußerst schwierig erwies.

Dalton et al. beschrieben kürzlich ein beidseitig fixiertes Trichromophor-System mit parallel angeordneten Dipolen (Abbildung 3-15).^[113] Diese Verbindung zeigte allerdings keinen kooperativen Effekt sondern ein ähnliches NLO-Verhalten wie die Calix[4]aren-Derivate. Die HRS-Messungen ergaben eine fast 20%-ige Abnahme der SHG-Aktivität der einzelnen Monomere im Trichromophor. Da die Einzelstränge im Supramolekül sehr flexibel gebunden sind, kann die intramolekulare Abstoßung der D- π -A-Einheiten ähnlich wie bei den Calixarenen zu einem niedrigen β -Wert führen. Die Autoren erwähnen, dass entsprechend der molekularen Modellierung im Trichromophor genügend Platz sei, um mehrere Lösungsmittelmoleküle wie Chloroform einzulagern.

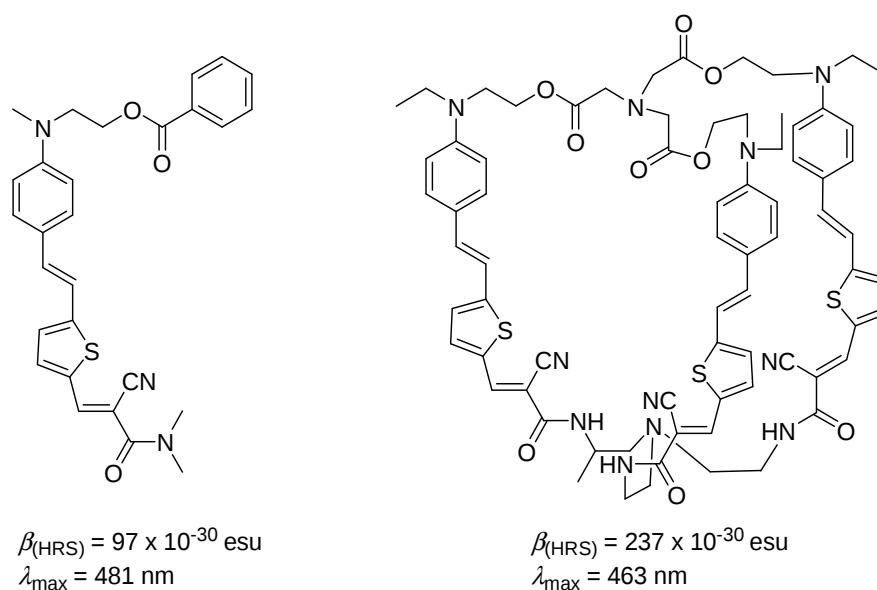
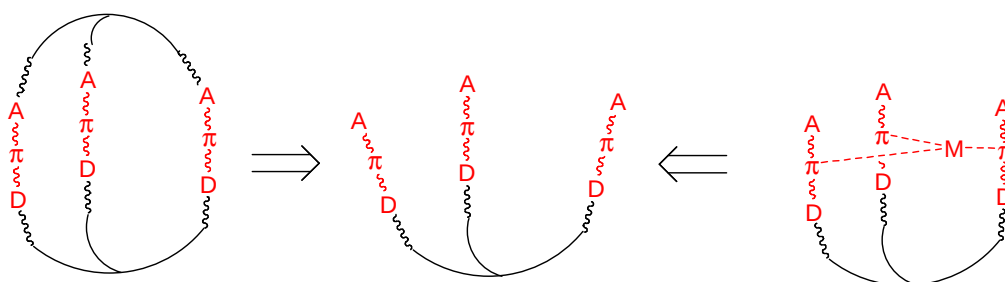


Abbildung 3-15: Beidseitig fixiertes Trichromophor (links) im Vergleich zum entsprechenden Monomer (rechts)^[113]

4 Zielsetzung

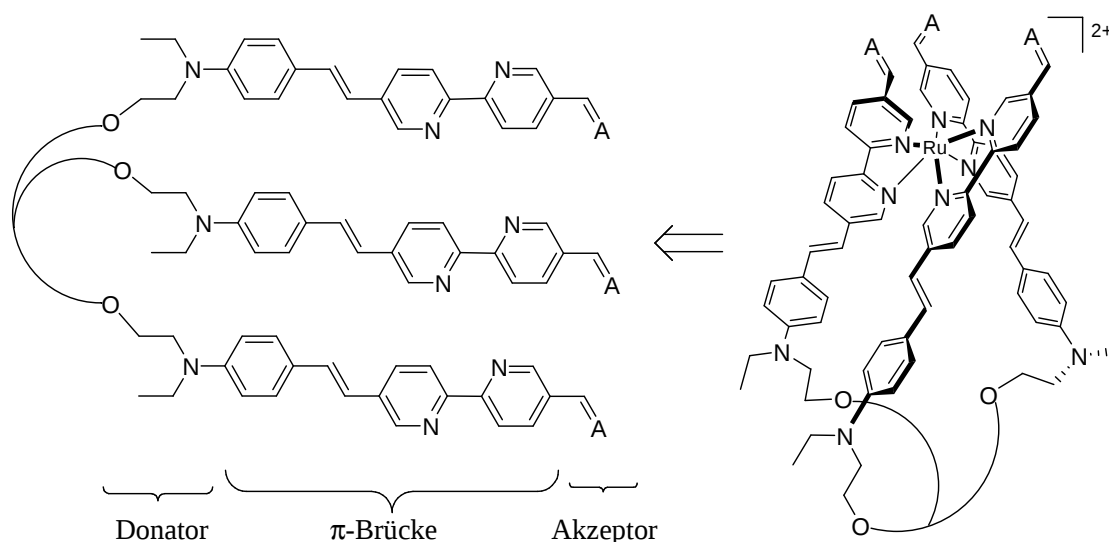
Diese Arbeit sollte einen Beitrag zur Aufklärung leisten, unter welchen Bedingungen eine parallele und enge Ausrichtung dipolarer Chromophore in einem Multichromophor möglich ist und wie sich die strukturellen Gegebenheiten auf das Auftreten eines kooperativen Effektes bezüglich der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit auswirken. Um eine zunehmend parallele Anordnung der drei Chromophore zu erreichen, kann die beidseitige Fixierung der Trichromophore mittels einer molekularen „Kappe“ verwirklicht werden (Reaktionsschema 4-1, links). Diese Synthesestrategie erwies sich allerdings als besonders problematisch, wie in früheren Untersuchungen gezeigt werden konnte.^[113] Alternativ könnten die drei Einzelstrang-Chromophore durch Komplexierung an ein Metallzentrum zusammengehalten werden (Reaktionsschema 4-1, rechts).



Reaktionsschema 4-1: Zwei Möglichkeiten zur Fixierung einer dendritischen Struktur

Infolge solcher Überlegungen war es eines der Hauptziele dieser Arbeit, einen neuartigen dreiarmligen chelatisierenden Liganden zu entwerfen und zu synthetisieren, mit dem eine weitgehend parallele sowie enge Ausrichtung der drei „Arme“ durch Komplexierung an ein zentrales Metall ermöglicht werden sollte. Als Zielstruktur wurde ein tripodaler Tris(2,2'-bipyridin)-Ligand (Reaktionsschema 4-2, links) ausgewählt, der an einen Ruthenium(II)-Kation komplexiert werden könnte (Reaktionsschema 4-2, rechts).

Die einzelnen Chromophore des Trichromophors sollten auf der Basis einer 5,5'-disubstituierten 2,2'-Bipyridinbrücke aufgebaut werden, an welcher je ein Elektronen-Donator und Akzeptor gekoppelt sind. Eine Bipyridineinheit erfüllt die Voraussetzung eines delokalisierten π -Elektronensystems und dessen Ringstickstoffatome können mit ihren freien Elektronenpaaren als zweizähniger Ligand genutzt werden. Die Hydroxy-Funktion an dem Donator-Fragment soll die Verknüpfung der Einzelstränge ermöglichen.



Reaktionsschema 4-3: Ein tripodaler Tris(2,2'-bipyridin)-Ligand als Zielstruktur zur Komplexierung an einen Ruthenium(II)-Kation

Außerdem sollten während eines dreimonatigen Forschungsaufenthalts in Portugal an der Universität Lissabon weitere organometallische D- π -A-Chromophore sowie deren dendritische Trichromophor-Derivate unter Betreuung von *Prof. Dr. M. H. Garcia* synthetisiert werden. In den in Abbildung 4-1 gezeigten Zielverbindungen erfolgt die elektronische Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor über die 4-Styrylbenzonitril- π -Brücke. Die Ester-Gruppe dient als Akzeptor, während das an die Nitril-Gruppe koordinierte, kationische organometallische Fragment $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ ($M = \text{Ru(II)}, \text{Fe(II)}$; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) die Rolle des Donators übernimmt. Die dendritisch strukturierten Chromophore sollten durch dreifache Veresterung des Triethanolamins dargestellt werden.

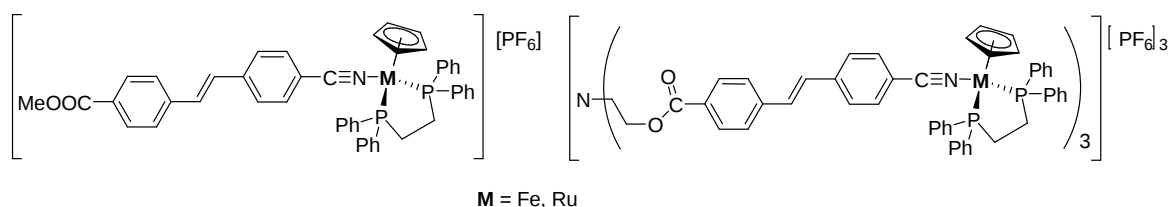


Abbildung 4-1: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften der erhaltenen Zielverbindungen mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung. Die HRS-Messungen sollten insbesondere in Bezug auf den erwarteten kooperativen Effekt analysiert werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthesen: Teil I

5.1.1 Überblick

Zur Darstellung der neuartigen dendritischen Trichromophore wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere unterschiedliche Syntheserouten verfolgt, die sich in zwei Abschnitte einteilen lassen: Synthese dipolarer Einzelstrang-Chromophore (Kapitel 5.1.2–5.1.3) und deren Verknüpfung zu einer dendritischen Struktur (Kapitel 5.1.4). Anschließend ist die Koordination eines erhaltenen dendritischen tripodalen Tris(2,2'-bipyridin)-Liganden an das Ruthenium(II)-Kation im Kapitel 5.1.5 erläutert.

Die dipolaren Einzelstrang-Chromophore, die in den Akzeptor-Funktionen sowie der Länge der π -Brücke variieren (Abbildung 5-1), lassen sich durch Funktionalisierung der 2,2'-Bipyridin-Einheit mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen entsprechend dem sogenannten D- π -A-Prinzip aufbauen.

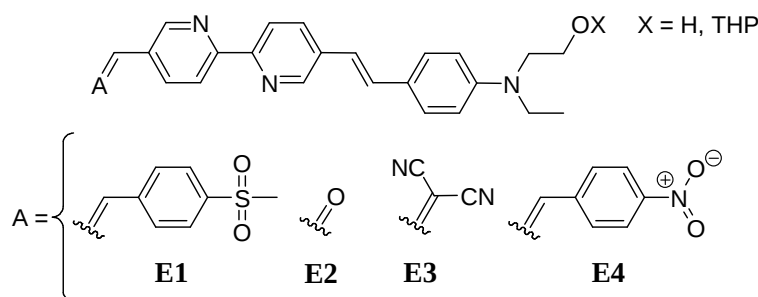


Abbildung 5-1: Dipolare Einzelstrang-Chromophore mit unterschiedlichen Akzeptoren

Bipyridin-Liganden, insbesondere die 2,2'-Bipyridin-Derivate, finden eine breite Anwendung in der Koordinations-^[114] und der Photochemie,^[115] der Supramolekularen Chemie^[116] sowie in der Katalyse.^[117] Sie wurden in der Vergangenheit intensiv erforscht, wobei unterschiedliche Methoden zur Synthese der sowohl symmetrisch als auch nichtsymmetrisch disubstituierten 2,2'-Bipyridine entwickelt worden sind.^[118] Diese Synthesen beruhen auf der Reaktivität des Pyridins, denn Bipyridine sind ebenfalls Aromaten, deren elektronische Struktur erheblich durch die elektronegativen Stickstoffatome beeinflusst wird.

Eine elegante Synthesemethode zum Aufbau einer 2,2'-Bipyridin-Einheit bietet die *Kröhnke-Reaktion*.^[119] Es handelt sich dabei um eine Kondensationsreaktion, die ausgehend von Pyridinium-Salzen und ungesättigten Ketonen einen Zugang zu den in Position 4- und 6-substituierten Bipyridinen ermöglicht.

Auch durch eine direkte Funktionalisierung des 2,2'-Bipyridins lassen sich meistens die 4,4'- bzw. 6,6'-substituierte 2,2'-Bipyridin-Derivate darstellen.^[120] Eine regioselektive Funktionalisierung in der Position 5 bzw. 5' kann unter drastischen Reaktionsbedingungen erzwungen werden. So lassen sich z. B. 5-Brom-2,2'-bipyridin bzw. 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin durch die Umsetzung des 2,2'-Bipyridins mit Bromwasserstoff und die anschließende Bromierung herstellen.^[121]

Eine weitere verbreitete Zugangsmöglichkeit für substituierte Bipyridine stellen unterschiedliche Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen dar. In den vergangenen Jahren wurden solche klassischen Synthesemethoden wie die *Ulmann-Synthese*^[122] oder die Pd(0)-katalysierte *Stille*-,^[123] *Suzuki*-^[124] und *Negishi-Kreuzkupplungen*^[125] modifiziert, wobei sehr effiziente Synthesen zur Darstellung unterschiedlich substituierter und funktionalisierter Bipyridine entwickelt werden.^[126]

5.1.2 Synthese der dipolaren Chromophore E1a/E1b

Der Chromophor **E1a** ist ein 5,5'-Distyryl-2,2'-bipyridin-Derivat, bei dem die Methylsulfonyl-Gruppe, die als Akzeptor wirkt, und die *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino-Gruppe als Donator, an die konjugierte Einheit gekoppelt sind. Solche Derivate sind in der Literatur schon vor einiger Zeit beschrieben worden.^[116e] Wang und Wasielewski stellten eine Methode zur Herstellung der Metallionen-sensitiven Polymeren vor, ausgehend von Oligo(*p*-phenylenvinyl)-Einheiten, die kovalent über 2,2'-Bipyridin-Brücken verknüpft waren.^[127] Die Verknüpfung erfolgte in 5,5'-Position in einer *Wittig-Reaktion*.^[128] In jüngerer Publikation wurden sehr ähnlich aufgebaute, metallhaltige Polymere als Fluoreszenzsensoren zur Detektion von Stickstoffmonoxid^[129] oder Fluoridionen^[130] beschrieben.

Bei der Synthese photorefraktiver Polymere für die nichtlineare Optik, die Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium- oder Tris(2,2'-bipyridin)osmium-Komplexe enthalten, verwendeten Yu *et al.* die *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion* (*HWE-Reaktion*),^[131] eine Erweiterung der *Wittig-Methode*.

Diese Synthesemethode findet häufig eine Anwendung zur Darstellung der Ethylen-substituierten 2,2'-Bipyridin-Derivaten.^[132] Mit der *HWE*-Reaktion lassen sich funktionalisierte Ethylen-Brücken darstellen, welche im Vergleich zu den *Wittig*-Produkten ausschließlich als *trans*-Isomere vorliegen. Als weiterer Vorteil der *HWE*-Reaktion sei zu erwähnen, dass die Nebenprodukte der Reaktion als Phosphonat-Salze vorliegen, welche aufgrund ihrer hervorragenden Löslichkeit in Wasser bei der Aufarbeitung leicht abgetrennt werden können.^[133]

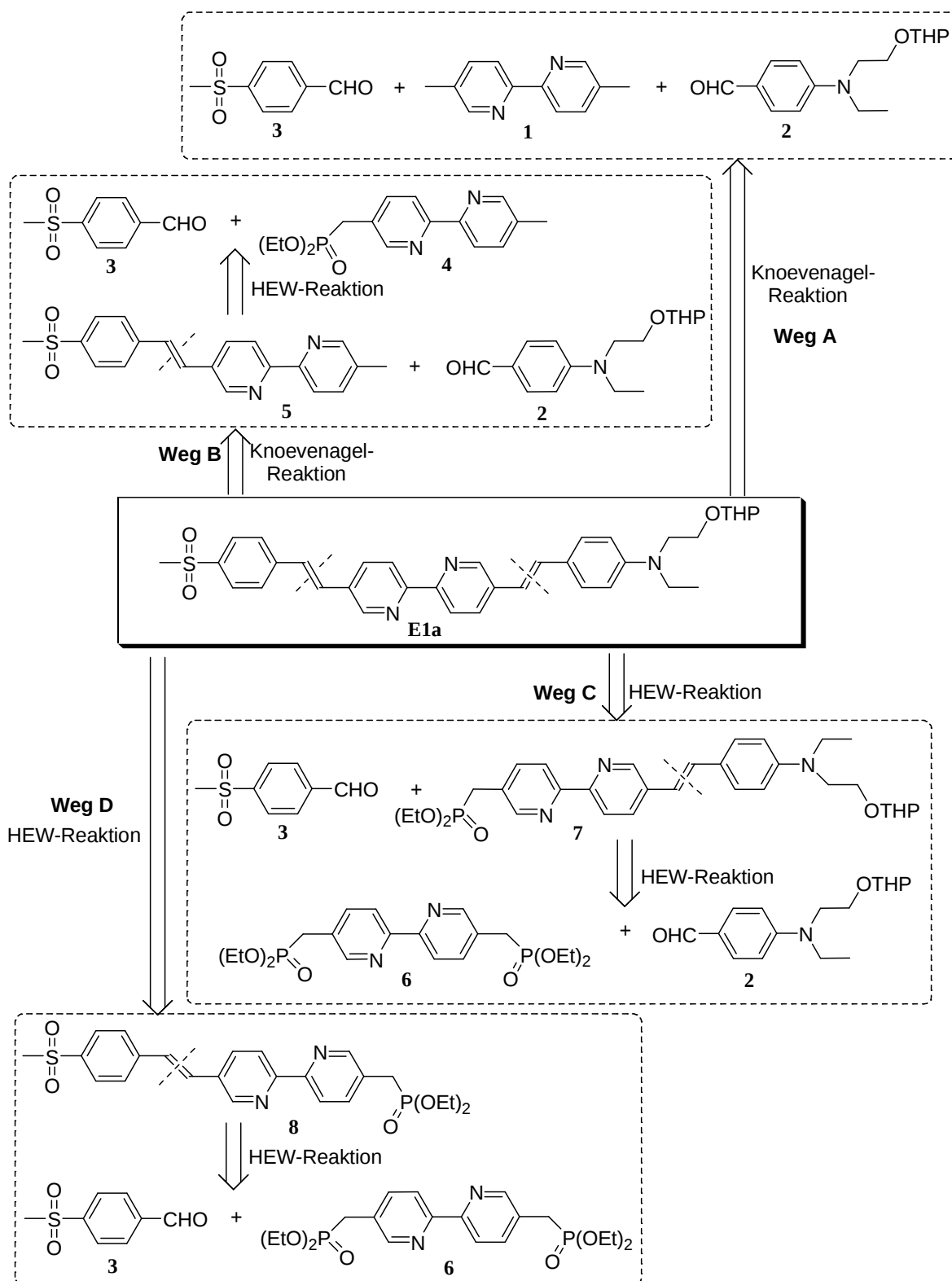
Eine weitere interessante Möglichkeit zur Einführung einer funktionalisierten Ethylen-Einheit in 5- bzw. 5'-Position eines 2,2'-Bipyridins ist eine *Knoevenagel*-artige Reaktion. *Douce* und *Ziessel* entwickelten eine Syntheseroute^[134] ausgehend von 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**), welches durch eine Aryl-Aryl-Kupplung von 3-Picolin mit Raney-Nickel-Katalysator (Aktivität W 7) erhältlich ist.^[135] Bei dieser Synthese wurde zunächst eine der beiden Methyl-Gruppen von **1** metalliert und anschließend mit einem Aldehyd umgesetzt. Die folgende Dehydratisierung des gebildeten Alkohols führte zur Bildung der gewünschten *trans*-konfigurierten Doppelbindung. Das gleiche Reaktionsprinzip wurde schon zwanzig Jahre zuvor zur Funktionalisierung des 3-Pikolins angewandt.^[136]

In Anlehnung an die oben beschriebene *Knoevenagel*-artige und die *HWE*-Methode wurden unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung des Chromophors **E1a** geplant, die zur besseren Anschaulichkeit in Reaktionsschema 5-1 zusammengefasst sind. Der Schüsselschritt der vier dargestellten Retrosynthesen besteht in der Desymmetrisierung der konstitutionell symmetrischen 2,2'-Bipyridin-Einheit.

Weg A

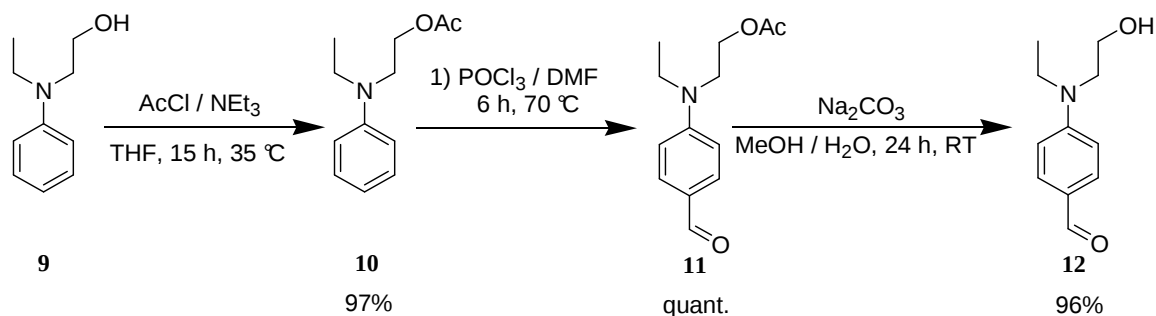
Bei dem ersten Syntheseversuch (Reaktionsschema 5-1, Weg A) handelt es sich um eine Sequenz von zwei *Knoevenagel*-artigen Kondensationen ausgehend von kommerziell erhältlichem 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) und den entsprechend substituierten Aldehyden **2** und **3**.

Die Einführung des Donator-Restes erfolgte durch die Umsetzung mit einem funktionalisierten Aminobenzaldehyd **2**, dessen Hydroxy-Funktion zur Vermeidung einer nachfolgenden Deprotonierung als Tetrahydropyranylether (THP) geschützt werden musste.



Reaktionsschema 5-1: Vier unterschiedliche Retrosynthesen zur Darstellung des Chromophors **E1a**

Das Edukt **2** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschriften ^[137,138] hergestellt. Die in Reaktionsschema 5-2 dargestellte Synthese von 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**12**) ist eine klassische Methode, die sich in drei Stufen vollzieht.



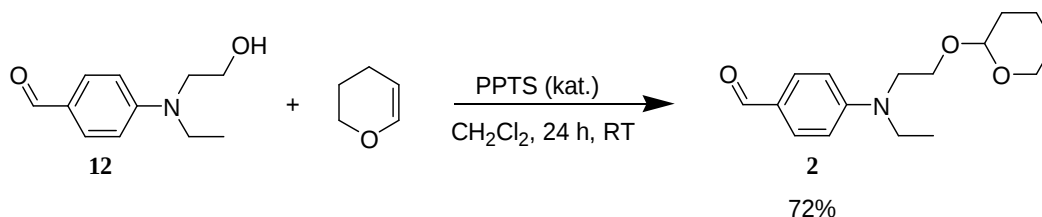
Reaktionsschema 5-2: Formylierung des *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilins

Im ersten Schritt wurde die Hydroxy-Funktion des kommerziell erhältlichen *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilins (**9**) durch eine Acetylierung für die weitere Synthesestufe geschützt. Hierfür wurden die Ausgangsverbindung 15 Stunden mit Acetylchlorid und Triethylamin in THF gerührt. Das *N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethylanilin (**10**) wurde als dunkelbraunes Öl in 97% Ausbeute erhalten und anschließend zu dem entsprechend substituierten Aldehyd **11** umgesetzt. Bei der Synthese von 4-[[*N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethyl]amino]benzaldehyd (**11**) handelt es sich um eine *Vilsmeier-Haack*-Formylierung, wobei das *Vilsmeier*-Reagenz aus *N,N*-Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid *in situ* gebildet wird. Die Verbindung **11** wurde nach anschließender wässriger Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute erhalten und ohne Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt. Zur Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe wurde diese 24 Stunden mit Natriumhydrogencarbonat in Wasser/ Methanol-Gemisch (3:1) bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt **12** ist nach der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit dem Laufmittel Petrolether/ Ethylacetat (4:1) als blassgelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 41 °C, in einer Ausbeute von 96 % auskristallisiert. Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen erfolgt mittels der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, wobei die NMR-Daten mit den Literaturdaten^[139] übereinstimmen.

Um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die OH-Gruppe des 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyds (**12**) entsprechend der Literaturvorschrift^[137] durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP) und katalytischen Mengen an Pyridinium-*para*-toluolsulfonat (PPTS) als Acetal geschützt. Der gebildete basenstabile Tetrahydropyranylether schützt den Alkohol vor einer Deprotonierung in nachfolgender Reaktion.

Entgegen der Literaturvorschrift wurde das Produkt zusätzlich säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt, da eine dünnschichtchromatographischen Untersuchung des Rohproduktes Hinweise auf eine starke Verunreinigung ergab.

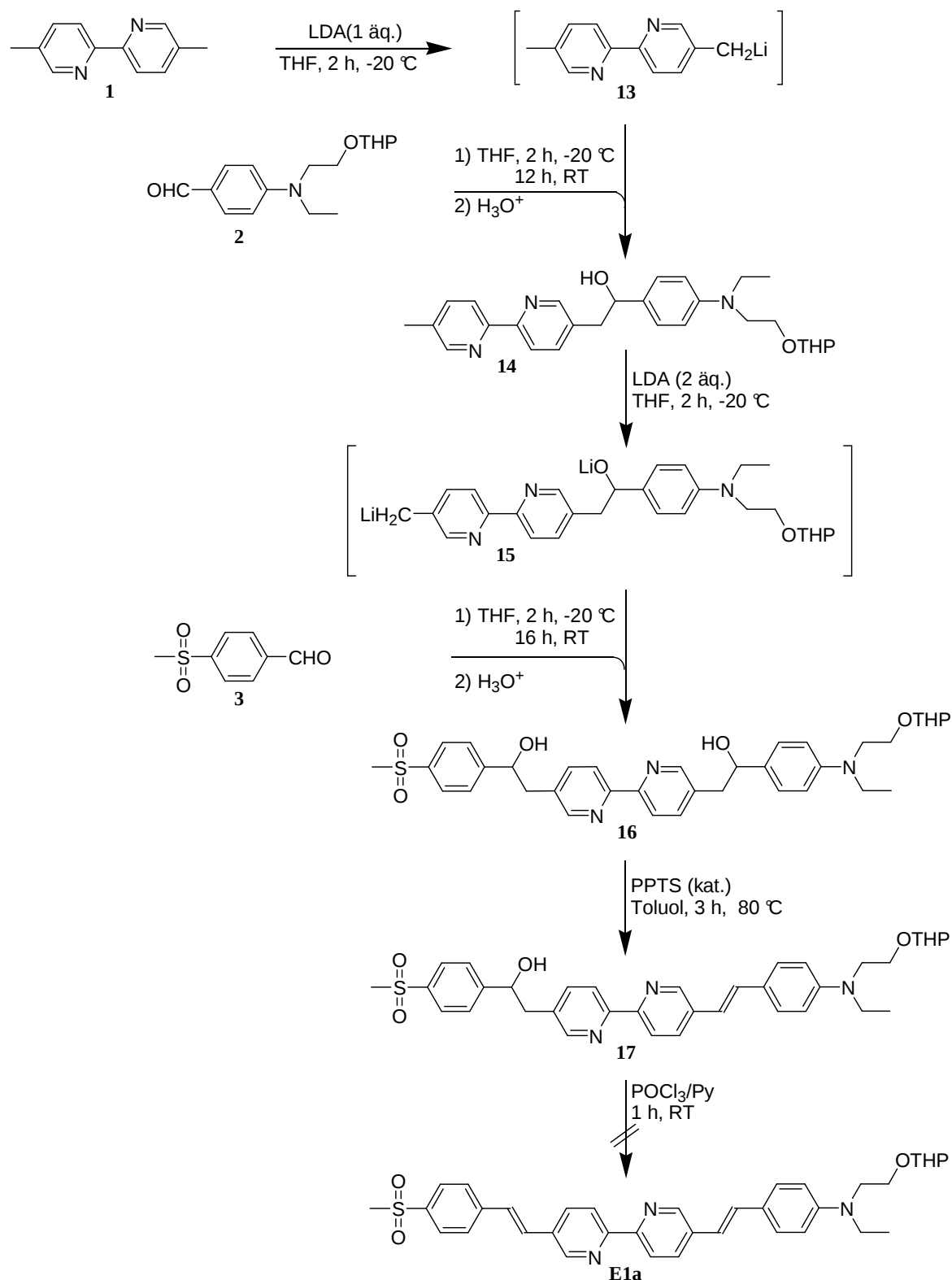
Der 4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) konnte in hoher Reinheit und einer Ausbeute von 72% isoliert werden, während in der Literatur für diese Synthese eine Ausbeute von 99% angegeben wurde^[137].



Reaktionsschema 5-3: Einführung der THP-Schutzgruppe

Auf der Basis der in der Arbeitsgruppe von *Le Bozec* entwickelten Syntheseroute^[137] zur Darstellung unsymmetrisch substituierter 4,4'-Distyryl-[2,2']bipyridin-Derivate wurde eine modifizierte Vorschrift ausgearbeitet, bei der zwei nacheinander folgende *Knoevenagel*-artige Additionen und anschließende zweifache Dehydratisierung zur gewünschten Zielverbindung **E1a** führen sollte (Reaktionsschema 5-4). Im ersten Schritt dieser mehrstufigen Synthese musste einer der CH₃-Gruppe des 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridins (**1**) durch Metallierung aktiviert werden. Als Base wurde Lithiumdiisopropylamin (LDA) eingesetzt, weil die Abspaltung eines Protons der wenig aciden Methyl-Gruppe einer sehr starken Base bedarf. Das *in situ* entstandene Zwischenprodukt **13** wurde umgehend mit dem Aldehyd **2** umgesetzt und wässrig aufgearbeitet. Die Addition der methylenaktiven Organolithium-Verbindung **13** an die Carbonyl-Gruppe des Aldehyds und die anschließende Protonierung des Sauerstoffatoms führen zur Bildung des freien Alkohols **14**. Bei der zweiten *Knoevenagel*-artigen Addition der nicht weiter gereinigten Verbindung **14** an das kommerziell erhältliche 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) wurden zwei Äquivalente von LDA benötigt, weil neben der Lithiierung der zweiten Methyl-Gruppe auch Deprotonierung der OH-Gruppe stattfand. Das erhaltene Diol **16** wurde ebenfalls ohne Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt. In letzter Reaktion sollte eine Eliminierung zweier Wassermoleküle unter Einsatz von PPTS als Katalysator zum gewünschten Chromophor **E1a** führen.

Eine Analyse der isolierten und säulenchromatographisch gereinigten Verbindung **17** zeigte, dass unter diesen Bedingungen nur eine OH-Gruppe eliminiert werden konnte.



Reaktionsschema 5-4: Erster Versuch zur Synthese des Chromophors **E1a** (Weg A)

Auch ein weiterer Versuch zur Dehydratisierung des Alkohols **17** unter Verwendung von Phosphoroxychlorid in Pyridin nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[134] scheiterte. Der Grund dafür könnte im starken Elektronenzug der Sulfonyl-Gruppe sein, wodurch die Abspaltung einer Abgangsgruppe bei der Eliminierung verhindert wird.

Die Struktur des Produktes **17** wird durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie belegt und mittels Massenspektrometrie bestätigt. Das ESI-Massenspektrum (*Elektrospray-Ionisation*) zeigt den zugehörigen Peak mit $m/z = 628.2843$, der dem einfach geladenen Ion ($[\text{M}+\text{H}]^+$) entspricht. Das in Abbildung 5-2 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **17**, die als Spinsystem höherer Ordnung vorliegt, weist alle zu erwartenden Signale auf. Das unten diskutierte und alle folgenden Protonenspektren werden möglichst nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet. Eine genaue Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgt über 2-D-NMR-Spektren (HMQC, HMBC und H,H-COSY).

Im aromatischen Bereich des unten gezeigten Spektrums sind Protonen der unsymmetrisch substituierten 2,2'-Bipyridin-Brücke als doppelter Signalsatz zu finden. Die Protonen in 6- und 6'-Position werden durch die benachbarten Pyridin-Stickstoffatome am stärksten entschirmt und erscheinen bei $\delta = 8.65$ ppm bzw. $\delta = 8.43$ ppm. Durch eine Fernkopplung zu 4- bzw. 4'-Protonen werden die Signale in jeweils ein Dublett mit einer kleinen Kopplungskonstante ($^4J = 2.0$ Hz) aufgespalten. Die Signale für 3- bzw. 3'-Protonen zwischen 8.28 ppm und 8.24 ppm überlappen sich und können nicht exakt zugeordnet werden. Man erkennt, dass auch das Resonanzsignal des 4-Protons von dem Signal der chemisch äquivalenten aromatischen Protonen in 10'-Position überlagert ist. Das Doppeldublett, das eine chemische Verschiebung von $\delta = 7.59$ ppm aufweist, entspricht der Resonanz des 4'-Protons. Die Aufspaltung kommt durch die Kopplung zu den Protonen in Position 3' und 6' zustande ($^3J_{4',3'} = 8.2$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.0$ Hz). Das Dublett bei $\delta = 7.55$ ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz und einem Integral von zwei Protonen wird den Protonen in 11'-Position zugeordnet, welches zusammen mit dem Dublett des 10'-Signals das charakteristische Muster eines 1,4-substituierten Aromaten ergibt. Das gleiche Aufspaltungsmuster erkennt man auch für Protonen in 10- bzw 11-Position, die als zwei Dubletts mit jeweils einer Intensität von zwei Protonen und einer typischen Kopplungskonstante von 8.8 Hz erscheinen. Die aromatischen Protonen des *para*-substituierten Anilin-Derivates werden durch das benachbarten Anilinstickstoffatom abgeschirmt (+M-Effekt) und sind deutlich hochfeldverschoben bei $\delta = 7.55$ ppm und $\delta = 6.71$ ppm zu finden.

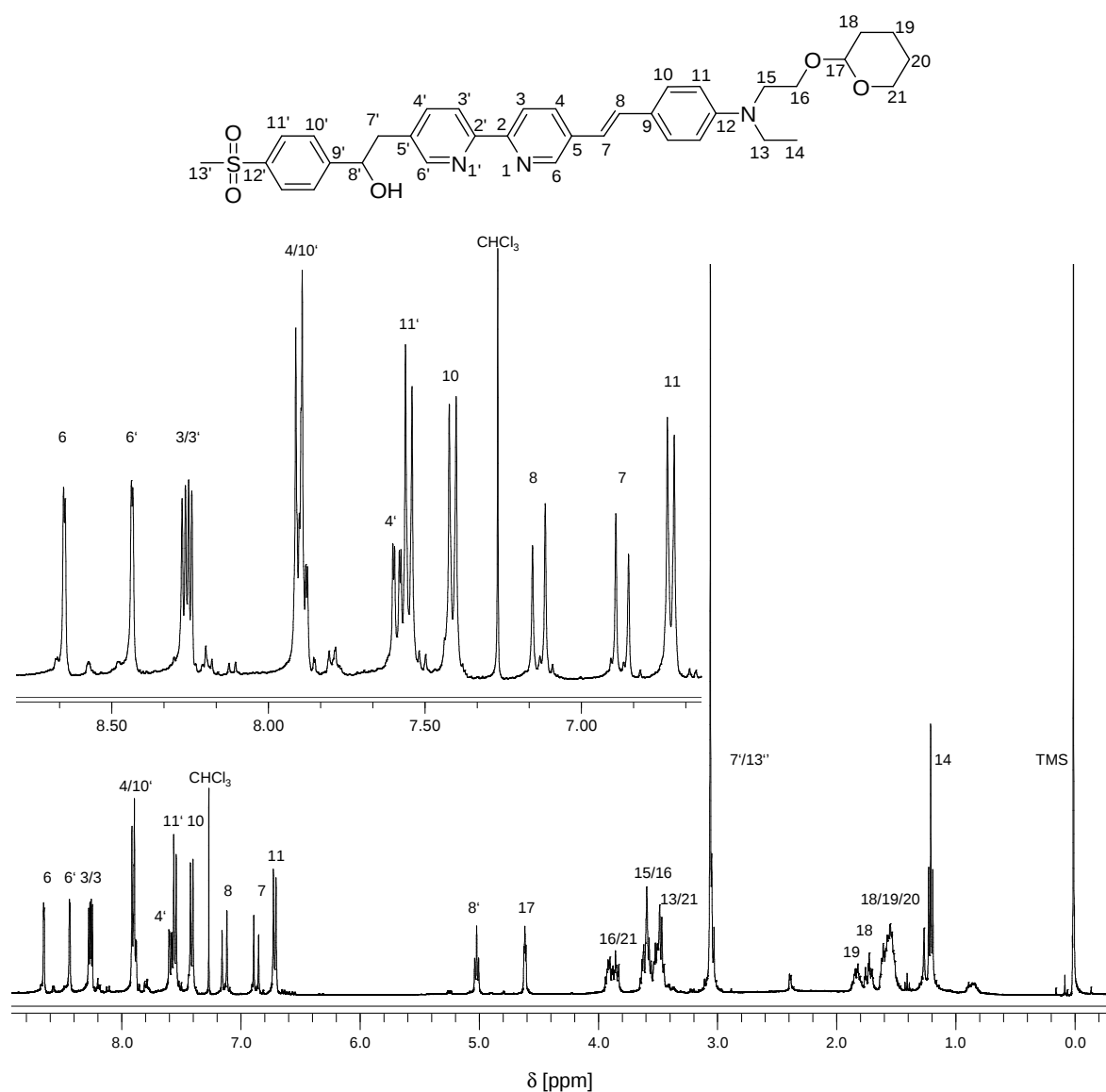


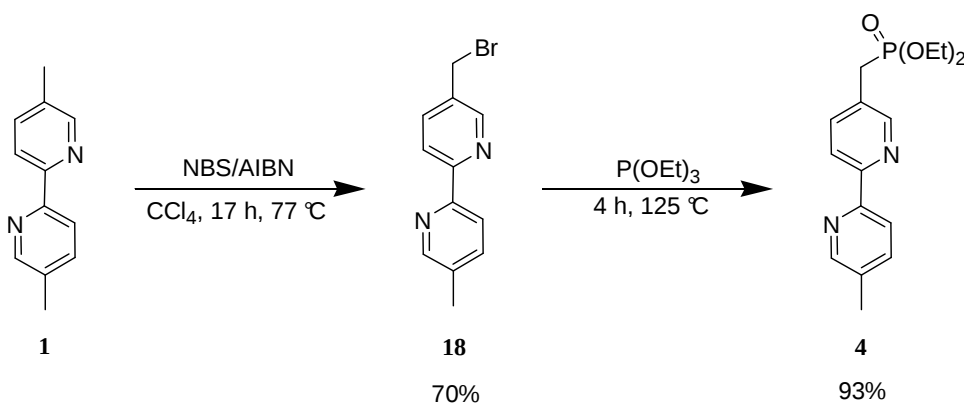
Abbildung 5-2: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) der Verbindung **17**

Das Signal des 8'-Protons ist zu tiefem Feld verschoben ($\delta = 5.01$), was auf die elektronenziehende Wirkung der Tosyl- sowie der OH-Funktion und somit eine starke Entschirmung des Protons zurückzuführen ist. Es zeigt die Form eines verbreiteten Triplets, obwohl ein Doppeldublett zu erwarten wäre (verursacht durch die Kopplung von H-8' zu den diastereotopen Protonen in Position 7'). Das einfachere Aufspaltungsmuster ist so zu erklären, dass die Dublettschwerpunkte zusammenfallen, wenn die chemische Verschiebung der diastereotopen Protonen sehr ähnlich oder zufällig gleich ist. Diese Aussage kann allerdings nicht mit Sicherheit getroffen werden, weil 7'-Signale vom Resonanzsignal der Methylsulfonyl-Funktion bei ca. 3 ppm überlagert werden.

Die Signale der aliphatischen CH₂-Gruppen konnten weitgehend zugeordnet werden, sie erscheinen als Multipletts bei einer Verschiebung zwischen 3.95 ppm und 3.43 ppm sowie zwischen 1.89 ppm und 1.48 ppm. Das Triplet mit der kleinsten chemischen Verschiebung von $\delta = 1.20$ ppm entspricht der Resonanz der Methyl-Gruppe des *N*-Ethyl-Substituenten (14-H).

Weg B

Aufgrund des Misserfolges der ersten Synthesestrategie wurde nun ein Alternativweg zur Darstellung des Chromophors **E1a** ausgehend vom nicht symmetrisch substituierten Phosphonat **4** entwickelt (Reaktionsschema 5-1, Weg B). Auf einer Seite des Moleküls sollte die *HWE*-Reaktion mit dem Sulfonyl-substituierten Aldehyd **3** stattfinden und so zur Bildung der ersten Doppelbindung führen. Die Knüpfung der zweiten Doppelbindung sollte mittels der *Knoevenagel*-artigen Kondensation der Methyl-Gruppe mit dem Aldehyd **2** erfolgen. Der Vorteil dieser Synthese liegt in der Möglichkeit einer Symmetriearhebung der Bipyridin-Einheit gleich in der ersten Stufe. Nachteilig ist allerdings ein längerer Syntheseweg, der auf die zusätzliche Herstellung der Ausgangsverbindung **4** zurückzuführen ist.

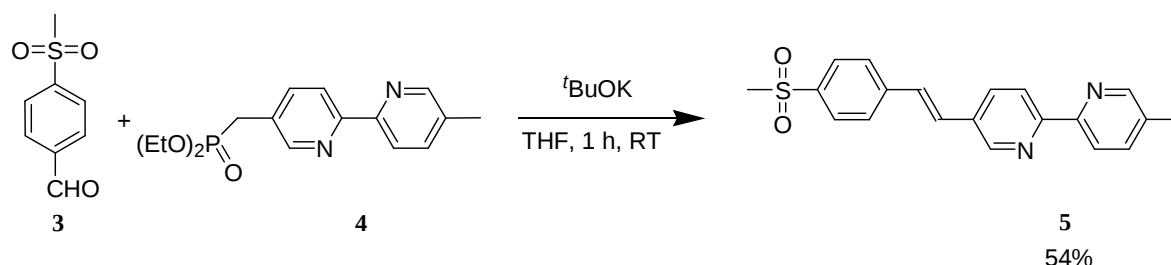


Reaktionsschema 5-5: Darstellung der Verbindung **4** durch *Wohl-Ziegler*-Bromierung und anschließende *Michael-Arbuzow*-Reaktion

Der literaturbekannte Phosphonsäurediethylester **4** wurde in zwei Stufen hergestellt, wie das Reaktionsschema 5-5 zeigt. Zunächst wurde das 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) mit einem Äquivalent *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Tetrachlorkohlenstoff für 17 Stunden unter Rückfluss erhitzt und auf diese Weise in einer *Wohl-Ziegler*-Bromierung an der Seitenkettenkette bromiert.

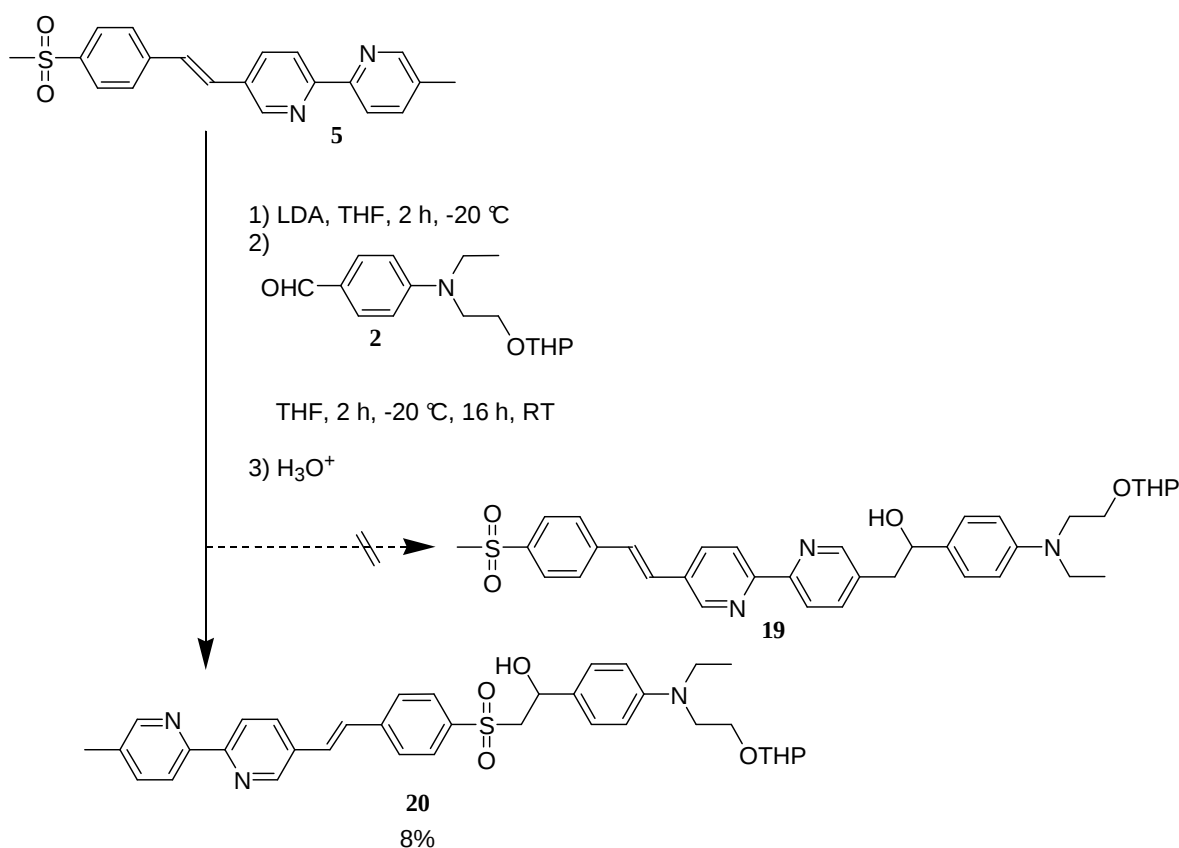
Mechanistisch handelt es sich um eine radikalische Reaktion, bei der molekulares Brom, das in geringer Konzentration aus NBS gebildet wird, als bromierendes Reagenz wirkt. Als Initiator wurde Azoisobuttersäurenitril (AIBN) eingesetzt. Neben gewünschtem 5-Brommethyl-5'-methyl-[2,2']bipyridinyl (**18**) erhält man bei dieser Reaktion 5,5'-Bis-(brommethyl)-[2,2']bipyridin (**21**) als Nebenprodukt und das Edukt. Die drei Spezies wurde entsprechend der Literaturvorschrift^[140] säulenchromatographisch gereinigt, wobei das gesuchte Reaktionsprodukt mit einer Ausbeute von 70% als farbloses Pulver isoliert wurde. Anschließend folgte eine literaturbekannte Umsetzung des Alkylbromids **18** durch Erhitzen in Triethylphosphit nach der *Michael-Arbuzow-Reaktion*.^[141] Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel als stationäre Phase und einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch als mobile Phase gereinigt. Es wurde bei dieser Synthese eine Ausbeute von 72% erreicht (Literaturwert: 93%). Die NMR-Daten der Verbindungen **18** und **4** stimmen mit den Literaturdaten überein.

Wie Reaktionsschema 5-6 zeigt, konnte die geplante Umsetzung von *HWE*-Reagenz **4** mit dem 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) mit einer Ausbeute von 54% realisiert werden. Bei dieser *HWE*-Reaktion von Aldehyd **3** mit dem zuvor hergestellten Phosphonat **4** wurden die Edukte in THF gelöst, und durch langsames Zutropfen der Base – Kalium-*tert*-butanolat in THF – wurde das Phosphonat deprotoniert. Dies zeigte sich durch einen Farbumschlag von schwach gelb nach dunkelbraun, der beim Rühren wieder verschwand. Das sich in der Reaktionslösung gebildete Phosphonatcarbanion reagiert mit dem Aldehyd in einer nucleophilen Addition unter Ausbildung einer neuen C-C-Doppelbindung, wobei die Reaktion *trans*-selektiv verläuft. Die Reinigung des Olefins **5** erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit DCM als Eluent. Es wurde ein hellgelbes Pulver erhalten.

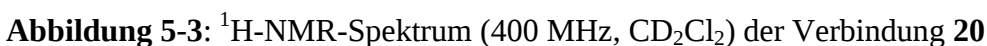


Reaktionsschema 5-6: *HWE*-Reaktion der Verbindung **4** mit dem Aldehyd **3**

Bei der geplanten *Knoevenagel*-ähnlichen Reaktion (der zweiten Doppelbindungsknüpfung dieser Synthese) wurde erwartet, dass zuerst eine Lithiierung der Verbindung **5** an der Methyl-Gruppe stattfindet und dann durch den nucleophilen Angriff der entstandenen methylenaktiven Verbindung auf die Carbonylfunktion des substituierten Aldehyds **2** der Alkohol **19** entsteht. Die anschließende Eliminierung eines Wassermoleküls sollte zum gewünschten Chromophor **E1a** führen. Das erwartete Produkt wurde nicht erhalten. Es wurde das eingesetzte Edukt zurückgewonnen und eine neue Verbindung **20** (Reaktionsschema 5-7) mit einer Ausbeute von 8% isoliert. Bei dieser Reaktion findet keine Methylenaktivierung der 5-Methyl-Gruppe des Bipyridins statt, sondern der Methylsulfonyl-Gruppe, was auf eine höhere Acidität dieses Substituenten schließen lässt. Die oben beschriebene Synthese wäre allerdings gut geeignet, wenn man statt der Methylsulfonyl-Gruppe z. B. die Nitro-Gruppe als Akzeptor verwenden würde.



Reaktionsschema 5-7: Zweiter Versuch zur Synthese des Chromophors **E1a** (Weg B)



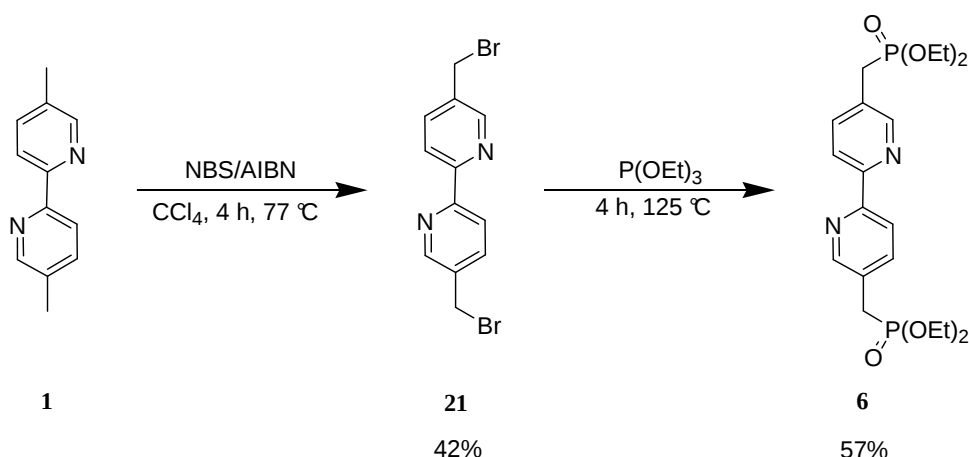
Die NMR-spektroskopische Untersuchung hat wieder ein Spinsystem höherer Ordnung ergeben, wobei die olefinischen Protonen (7-H und 8-H) ein AB-System mit ausgeprägtem Dacheffekt bilden. Die berechnete Kopplungskonstante beträgt 16.4 Hz und weist somit auf ein *E*-Isomer hin. Der aromatische Bereich dieses Spektrums ähnelt sehr dem der Verbindung **17** (Abbildung 5-2).

Hier ist allerdings keine Signalüberlagerung zu erkennen, so dass alle sechs Protonen der unsymmetrisch substituierten 2,2'-Bipyridin-Brücke eindeutig zugeordnet werden können. Die Protonen in 3- und 3'-Position erscheinen bei $\delta = 8.44$ ppm bzw. $\delta = 8.34$ ppm in Form von zwei Dubletts mit einer typischen Kopplungskonstante von 8.2 Hz. Die Resonanzsignale für 4- bzw. 4'-Protonen treten als zwei Doppeldubletts bei $\delta = 8.02$ ppm bzw. $\delta = 7.65$ ppm in Erscheinung. Das Doppeldublett bei $\delta = 5.09$ ist dem Proton in Position 14 zuzuordnen. Dieses Aufspaltungsmuster wird durch die Kopplung von H-14 zu den diastereotopen Protonen in Position 13 verursacht. Ein Signal der Methylsulfonyl-Gruppe, welches auf Bildung der Verbindung **17** hinweisen würde, taucht nicht auf. Dafür ist aber ein schmales Singulett der Methyl-Gruppe (7'-H) bei $\delta = 2.40$ ppm zu sehen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums findet man Signale des Anilin-Substituenten.

Weg C

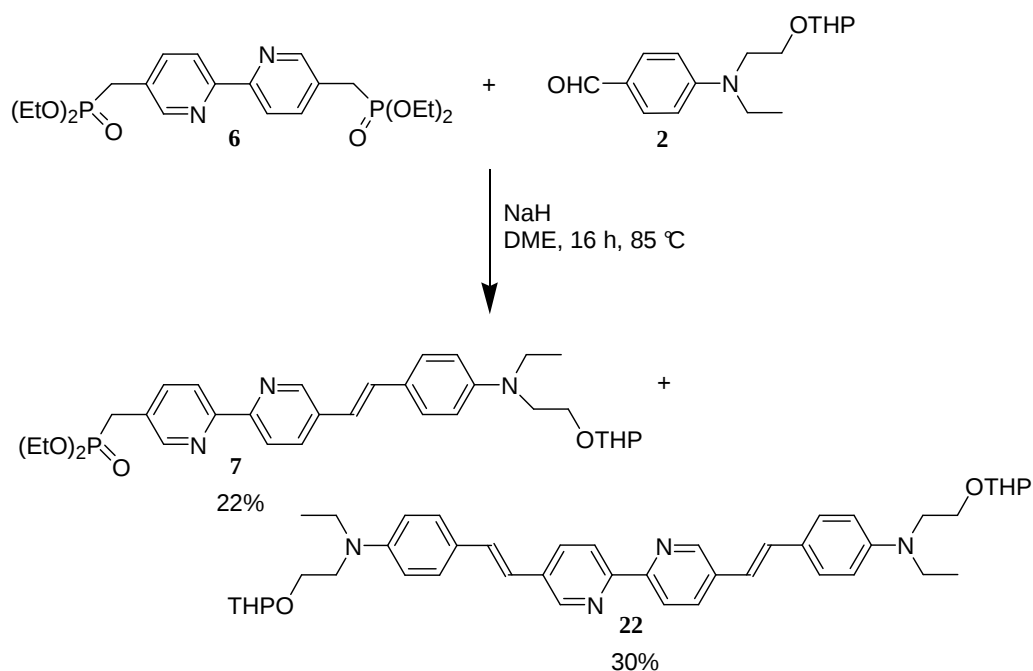
Da die ersten zwei Synthesestrategien scheiterten, galt es, eine geeignete Methode zur Darstellung des Chromophors **E1a** zu finden. Die zwei weiteren Syntheseveruche entsprechen im Grunde einer Synthesestrategie, bei der es sich um eine Sequenz von zwei *HWE*-Reaktionen ausgehend von symmetrisch substituiertem Diphosphonat **6** handelt (Reaktionsschema 5-1, Weg C und Weg D). Durch die *HWE*-Reaktionen können beliebig die Donator- und Akzeptor-Gruppen mit der Bipyridin-Einheit gekoppelt und das delokalisierte π -Elektronensystem vergrößert werden, ohne dieses zu unterbrechen. Der dadurch entstandene Energiegewinn begünstigt zudem den Reaktionsverlauf.

Das *HWE*-Reagenz **6** wird analog zur in Reaktionsschema 5-5 vorgestellten Synthese des Monophosphonats **4** dargestellt. Das 5,5'-Bis(brommethyl)-[2,2']bipyridin (**21**) wird entsprechend einer Literaturvorschrift^[142] synthetisiert, wobei das 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) mit zwei Äquivalenten von NBS in Tetrachlorkohlenstoff für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt und auf diese Weise an den Methyl-Gruppen bromiert wird (Reaktionsschema 5-8). Nach der Aufarbeitung wurde das gesuchte Reaktionsprodukt mit einer guten Ausbeute von 42% (Literaturwert: 35%) als farbloser pulvriger Feststoff aus Chloroform kristallisiert.



Reaktionsschema 5-8: Darstellung der Verbindung **6** durch *Wohl-Ziegler*-Bromierung und anschließende *Michael-Arbuzow*-Reaktion

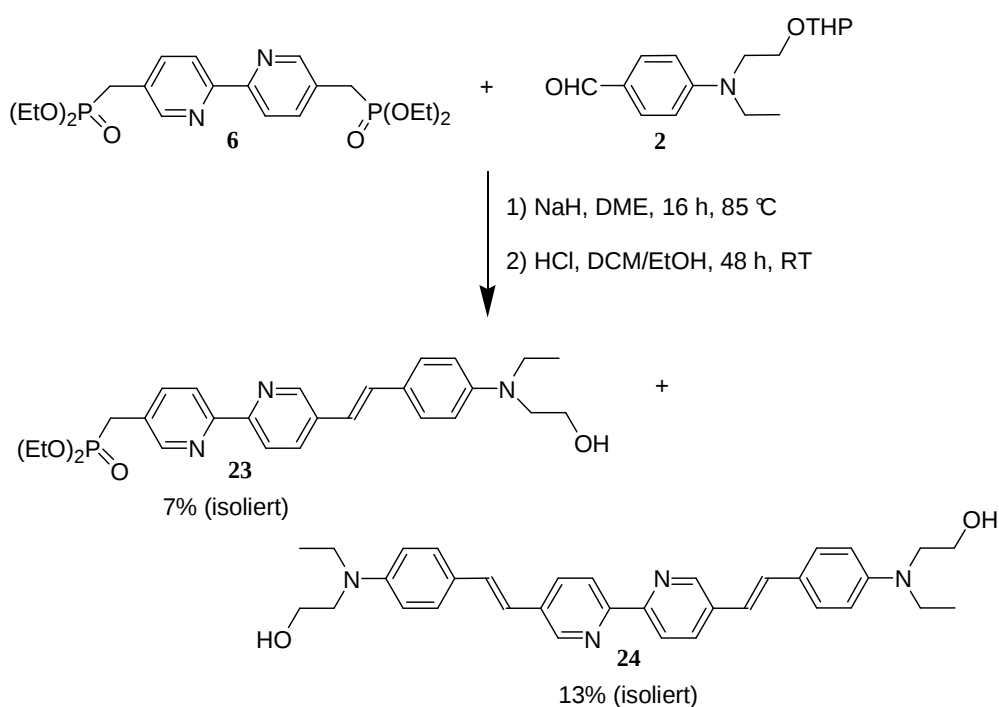
Die anschließende literaturbekannte Umsetzung des Alkylbromids **21** durch Erhitzen in Triethylphosphit liefert das gewünschte Produkt.^[131b] Durch Umkristallisation in Dichlormethan und *n*-Hexan konnte das Diphosphonat **6** in 57%-ger Ausbeute (Literaturwert: 87%) als farblose Kristalle isoliert werden. Die gemessenen Schmelzpunkte sowie die NMR-Daten der Verbindungen **21** und **6** stimmen mit den Literaturdaten überein.^[131b] Die erste *HWE*-Reaktion wurde in wasserfreiem DME und Natriumhydrid als Base durchgeführt, wobei die zuvor hergestellte Verbindung **6** mit dem *p*-Aminobenzaldehyd **2** umgesetzt wurde.



Reaktionsschema 5-9: *HWE*-Reaktion der Verbindung **6** mit dem Aldehyd **2**

Um das monosubstituierte Produkt **7** zu bekommen wurde jeweils ein Äquivalent der Base auf ein Äquivalent des Diphosphonats **6** eingesetzt. Das gewünschte Produkt, dessen Reinigung säulenchromatographisch erfolgte, wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 22% erhalten. Als Hauptreaktionsprodukt (30% Ausbeute) wurde allerdings die symmetrische disubstituierte Verbindung **22** isoliert (Reaktionsschema 5-9).

Nun wurde ein Versuch zur Optimierung der Reaktionsbedingungen unternommen, um die Bildung der ungewünschten disubstituierten Verbindung **22** zu unterdrücken. Dabei wurde der Aldehyd nicht gleich in der Reaktionslösung vorgelegt sondern nach der Deprotonierung von *HWE*-Reagenz durch eine langsame Zuführung des Kalium-*tert*-butanolats. Die Deprotonierung konnte anhand des Farbumschlags der Reaktionslösung von hellbraun nach dunkelgrün verfolgt werden. Nach einstündigem Rühren wurde langsam der Aldehyd **2** hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes ergab, dass wieder zwei Produkte mit eng beieinander liegenden Retentionsfaktoren (R_f -Werte) entstanden sind. Nach einer Aufarbeitung konnte die Ausbeute der monosubstituierten Verbindung **7** (22%) und der disubstituierten Verbindung **22** (30%) aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes berechnet werden.



Reaktionsschema 5-10: Versuch zur Optimierung der *HWE*-Reaktion der Verbindung **6** mit dem Aldehyd **2**

Eine kleine Menge des Rohproduktes wurde in Dichlormethan/Ethanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit Salzsäure behandelt. Bei dieser Reaktion werden die Hydroxy-Gruppen, die zuvor als THP-Ether geschützt sind, abgespalten. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der erhaltenen Reaktionslösung zeigte eine deutlich bessere Trennung der Mischfraktion, weshalb das Rohproduktgemisch einer Spaltung der THP-Ether in der folgenden Reaktion unterzogen wurde (Reaktionsschema 5-10). Die säulenchromatographische Trennung der erhaltenen Produkte gestaltete sich aber schwierig. Es konnte nur ein Teil des gewünschten Produktes **23** in einer Ausbeute von 7% isoliert werden, der Rest wurde zusammen mit einem Teil der Verbindung **24** in einer Mischfraktion erhalten. Die disubstituierte Verbindung **24** wurde als feinkristalliner Feststoff mit 13% Ausbeute isoliert. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen entsteht bei beiden in Reaktionsschema 5-9 und 5-10 gezeigten Reaktionen deutlich mehr des symmetrisch disubstituierten Derivates. Dieses Befund kann so erklärt werden, dass das durch die einfache Substitution erhaltene Phosphonat **7** durch den (+M)-Effekt der Anilin-Gruppe aktiviert wird. Dadurch wird **7** reaktiver als das Disphosphonat **6** und reagiert unter Bildung der disubstituierten Verbindung **22** bevorzugt weiter.

Wie in Abbildung 5-4 verdeutlicht, sind die Farbstoffe **22** und **24** entsprechend dem sogenannten D-A-D-Konzept aufgebaut. Die symmetrischen D- π -A- π -D-Chromophore besitzen ein ausgedehntes, gut polarisierbares π -System, an dem elektronenreiche Donator-Reste gebunden sind, während die Bipyridin-Brücke als Akzeptor wirkt. Moleküle mit dem D-A-D-Motiv sind in der Literatur für ihre Befähigung zur Zweiphotonenabsorption (TPA – *Two-Photon Absorption*), einem nichtlinear optischen Effekt dritter Ordnung, bekannt.^[143] Die molekulare TPA findet vielfältige Anwendungen in der optischen Datenspeicherung, TPA-gestützten Mikrofabrikation oder *Optical Power Limiting*.^[144] Aufgrund der potentiellen Anwendungsmöglichkeiten sind Chromophore mit großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitten σ_2 (*Two-Photon Absorption Cross Section*) von besonderem Interesse, allerdings nicht der Gegenstand vorliegender Arbeit.

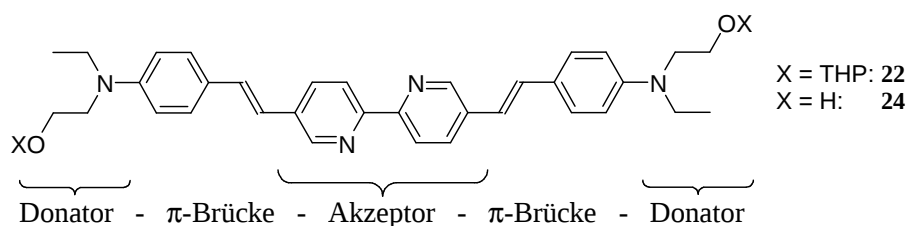
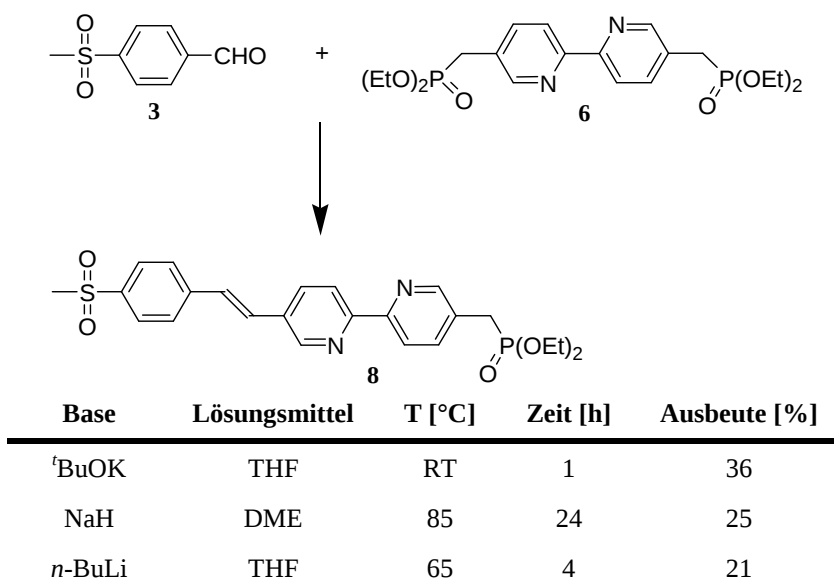
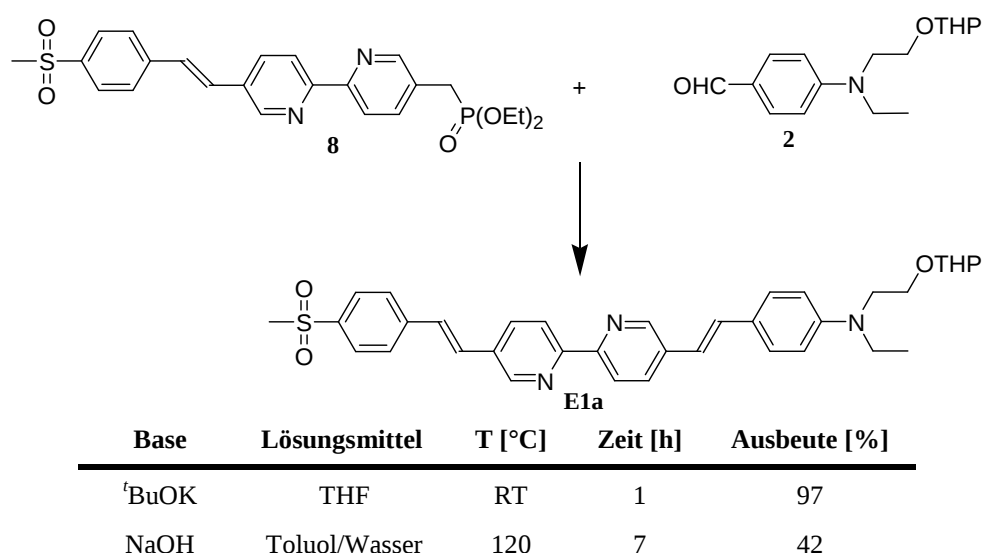


Abbildung 5-4: Struktur der symmetrischen D- π -A- π -D-Chromophore **22** und **24**

Um diese Umsetzung effizienter zu gestalten, wurde die Synthese dahingehend verändert, dass zunächst der Akzeptor -Rest und dann der Donator eingeführt werden sollten, also in umgekehrter Reihenfolge als beim Weg C. Die Knüpfung der ersten Doppelbindung durch Reaktion des *HWE*-Reagenzes **6** mit 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) wurde unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, um die Reaktionsausbeute zu erhöhen (Reaktionsschema 5-12). Die beste Ausbeute von **8** wurde mit *t*-BuOK als Base erzielt.



Reaktionsschema 5-12: *HWE*-Reaktion der Verbindung **6** mit dem Aldehyd **3**



Reaktionsschema 5-13: Synthese des Chromophors **E1a** (Weg D)

Auch die Reaktionsbedingungen nachfolgender Umsetzung der erhaltenen Verbindung **8** mit dem *p*-Aminobenzaldehyd **2** wurden variiert, wobei der Chromophor **E1a** in einer exzellenten Ausbeute von 97% isoliert wurde (Reaktionsschema 5-13).

Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen beider *HWE*-Reaktionen konnte die Gesamtausbeute auf 35% gesteigert werden.

Das Produkt liegt als Spinsystem höherer Ordnung vor. Die Analyse der ^1H -NMR-Signale zeigt, dass es sich bei den beiden Doppelbindungen um AB-Systeme handelt (Abbildung 5-5). Der Dacheffekt macht sich bei 7.28 ppm (H-7' und H-8') stärker bemerkbar als bei 7.16 und 6.89 ppm (H-7 und H-8).

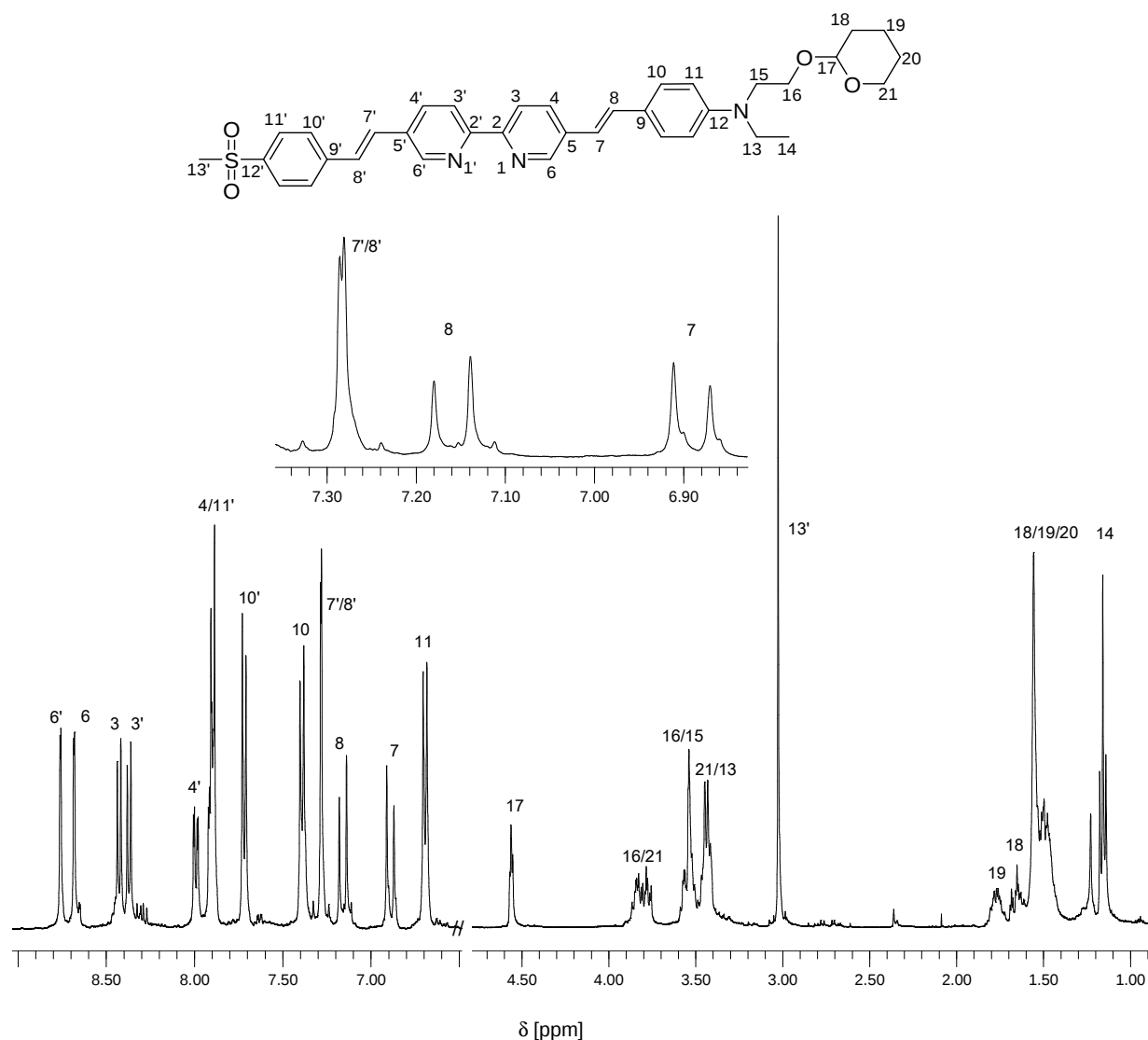


Abbildung 5-5: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des Chromophors **E1a**

In Abbildung 5-6 sind die Signale der olefinischen Protonen aus dem ^1H -Spektrum des Chromophors **E1a** gezeigt. Um die Kopplungskonstanten zu berechnen, ist die untere Linie in diesem Fragment mit dem Programm „MestRe-C“ interaktiv simuliert. Die Kopplungskonstanten liegen bei 16.9 Hz (H-7' und H-8') und 16.3 Hz (H-7 und H-8) und bestätigen somit, dass die beiden Doppelbindungen in *all-trans*-Konfiguration vorliegen.

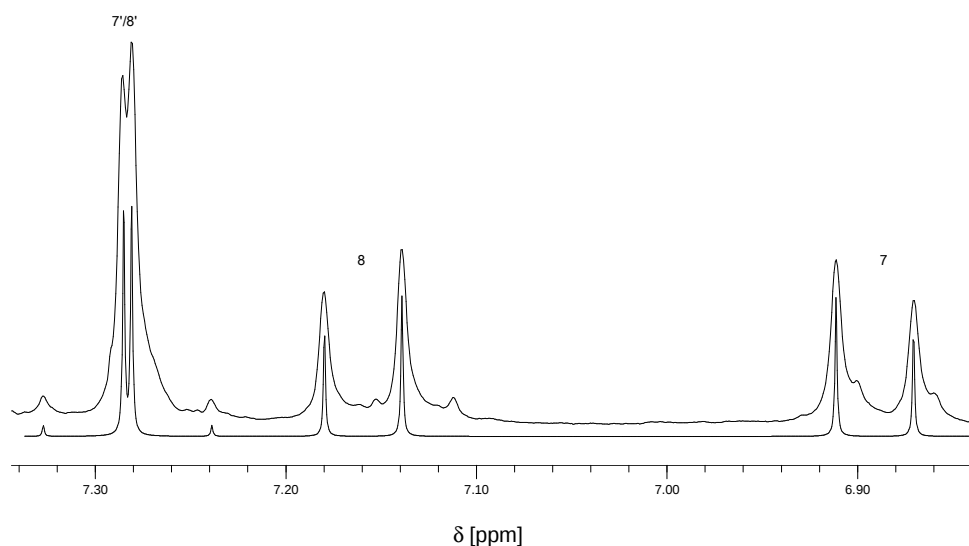
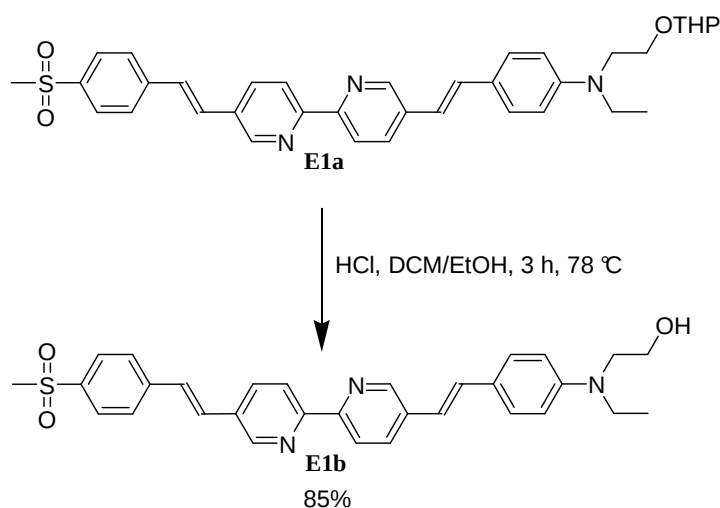


Abbildung 5-6: Signale der olefinischen Protonen (^1H -NMR-Spektrum, 400 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindung **20**

Spaltung der THP-Schutzgruppe

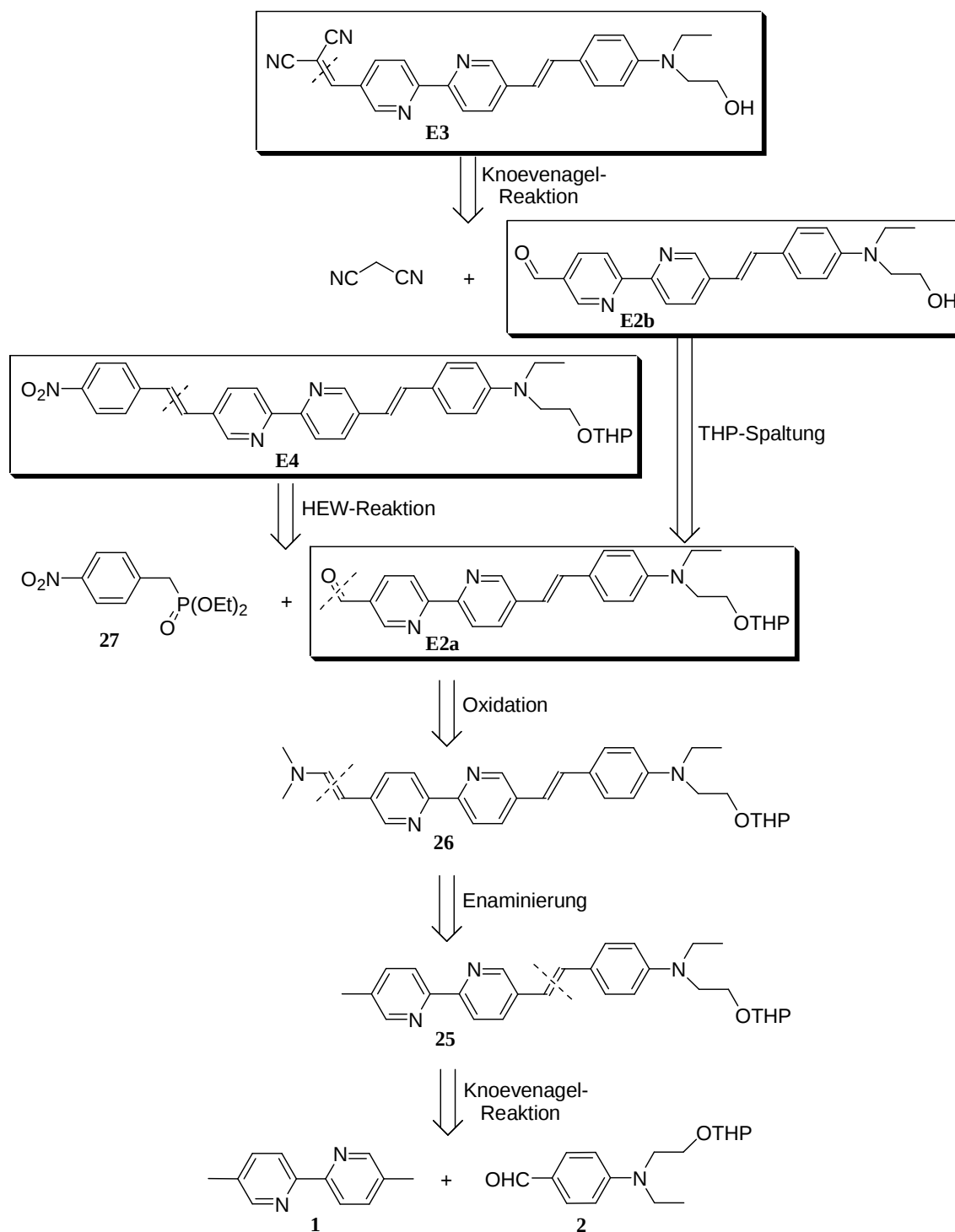
Da die Hydroxy-Funktion des Chromophors **E1a** als THP-Ether geschützt ist, muss dieser im sauren Milieu abgespalten werden, um den freien Alkohol **E1b** zu erhalten. Da es sich um Gleichgewichtsprozesse handelt, erfolgt die Spaltung der Schutzgruppe wie auch die Schützung der Hydroxy-Gruppe als Acetal unter saurer Katalyse. Im letzten Schritt wird nach der Abspaltung des freien Alkohols durch eine E₁-Eliminierung Dihydropyran als Nebenprodukt erhalten. Die Reaktion erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift.^[146] Nach anschließender Fällung durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zum leicht alkalischen und Filtration wurde der reine Chromophor **E1b** als orangefarbener Feststoff in 86% Ausbeute erhalten.



Reaktionsschema 5-14: Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors **E1a**

5.1.3 Synthesen weiterer dipolarer Einzelstrang-Chromophore

Da die Synthese des Chromophors **E1a** sich als schwierig erwies und eine Verknüpfung von **E1b** zu einer dendritischen Struktur, die noch später in Kapitel 5.1.4.1 geschildert wird, sich sehr problematisch gestaltete, wurde nach alternativen Zielstrukturen gesucht.



Reaktionsschema 5-15: Retrosynthese zur Darstellung der Chromophore **E2a**/**E2b**, **E3**, **E4**

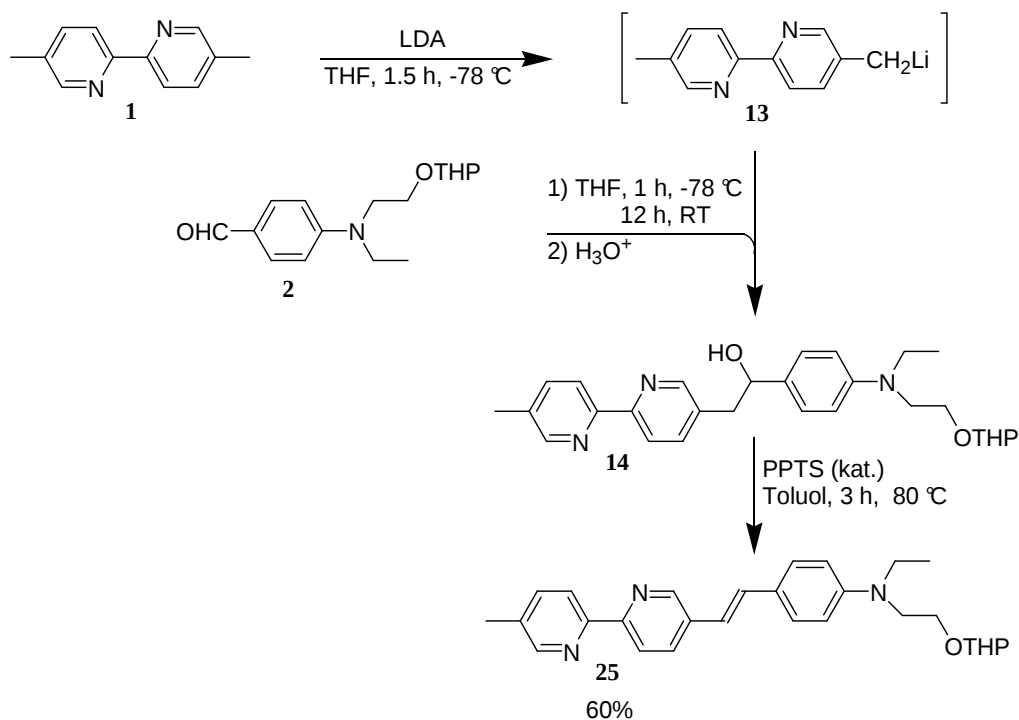
Es sollte eine Struktur entworfen werden, die nicht nur als eine Modellverbindung fungieren könnte, sondern auch als Intermediat für Folgereaktionen zur Darstellung einer Reihe analoger dipolarer D- π -A-Chromophore dienen könnte. Diese Kriterien werden von der Verbindung **E2b** erfüllt, deren Syntheseplan in Reaktionsschema 5-15 dargestellt ist. Als Donator wird wieder der *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino-Rest über eine Styryl-Einheit an das Bipyridin-Gerüst verknüpft. Als eine starke Akzeptor-Funktion wird dabei die Formyl-Gruppe eingesetzt, deren Derivatisierung gleichzeitig eine hervorragende Möglichkeit bietet, unterschiedliche Akzeptor-Reste einzuführen. Zum einen liegt ein Vorteil dieses Moleküls in seinem einfachen, nur in wenigen Synthesestufen realisierbaren Zugang, zum anderen ist eine Desymmetrisierung des konstitutionell symmetrischen 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridins (**1**) gleich in der ersten Reaktion besonders attraktiv.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten exemplarisch noch weitere Chromophore **E3** und **E4** dargestellt werden, wobei eine Umsetzung von **E2a** bzw. **E2b** nach unterschiedlichen Reaktionstypen erfolgt, um die Vielfältigkeit dieser Syntheseroute aufzuzeigen.

5.1.3.1 Synthese der dipolaren Chromophore **E2a/E2b**

Die Synthese der Molekülstrukturen **E2a/E2b** (Reaktionsschema 5-15) wurde in Anlehnung an die von *Le Bozec et al.* entwickelten Synthesemethode^[147] zur Darstellung unsymmetrisch substituierter 4-Formyl-4'-styryl-[2,2']bipyridin-Derivate geplant, jedoch auf die Derivate des 5,5'-substituierten 2,2'-Bipyridins erweitert. Der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute besteht in der Umwandlung einer Methyl-Gruppe des Bipyridins in ein Enamin und bietet somit einen eleganten Zugang zu einer maskierten Aldehyd-Funktion.

Zunächst wird eine Doppelbindung mittels der *Knoevenagel*-ähnlichen Kondensation zwischen einer der beiden Methyl-Gruppen des 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridins (**1**) und dem Aldehyd **2** entsprechend einer modifizierten Vorschrift^[134] geknüpft. Die mechanistischen Aspekte dieser Reaktion wurden schon in Kapitel 5.1.2 erläutert. Anders als in Reaktionsschema 5-4 wird hier (Reaktionsschema 5-16) der als Zwischenprodukt gebildete Alkohol **14** umgehend unter Einsatz von PPTS als Katalysator einer Dehydratisierung unterzogen. Die isolierte und säulenchromatographisch gereinigte Verbindung **25** ist ein gelber Feststoff. Die Gesamtausbeute beträgt 60%.

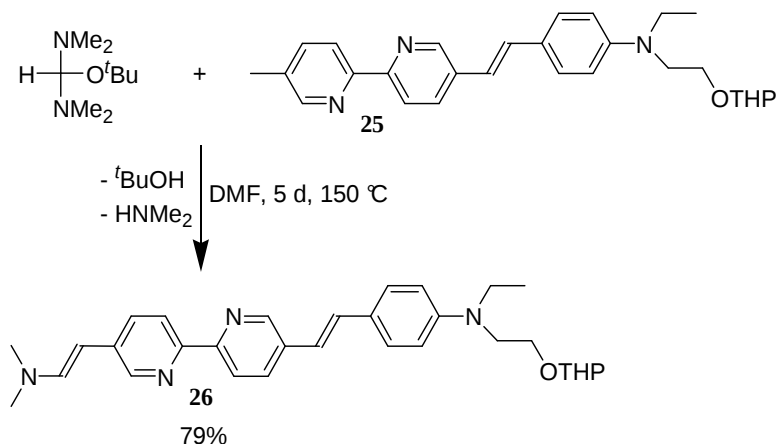


Reaktionsschema 5-16: Darstellung der Verbindung **25** mittels einer *Knoevenagel*-artigen Kondensation

Eine Funktionalisierung der 5-Methyl-Gruppe der erhaltenen Verbindung **25** erfolgt durch seine Umsetzung mit *tert*-Butoxybis(dimethylamino)methan, welches als Aminoal des Ameisensäureesters aufgefasst werden kann und in der Literatur oft als *Brederecks* Reagenz bezeichnet wird. Dieses Reagenz ist in der Lage, auch wenig aktivierte Methyl- bzw. Methylen-Gruppen zu aminomethylenieren.^[148] Die schwache Acidität der 5-Methyl-Gruppe von **25**, die sich in *meta*-Stellung zum Stickstoffatom befindet, ist auf den negativen induktiven Effekt des elektronenziehenden N-Atoms zurückzuführen. Das Kohlenstoffatom in *meta*-Position ist im Vergleich zu den in *ortho*- bzw. *para*-Stellung das elektronenreichste.^[149] Aus diesem Grund erfolgt die Enaminierung eines 5-Methyl-[2,2']bipyridin-Derivates viel langsamer als eines aktiveren 4-Methyl-[2,2']bipyridin-Analogons.^[150]

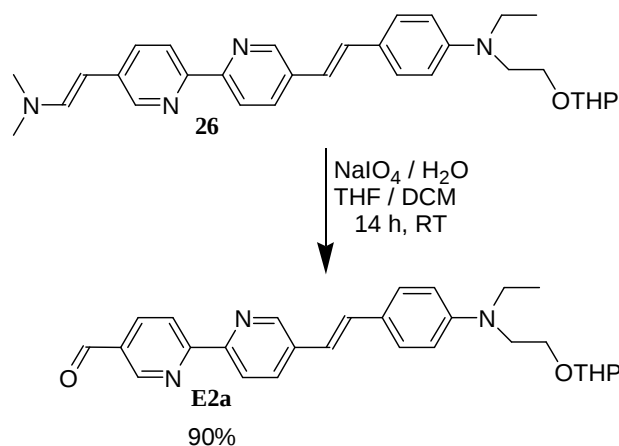
Wie das nachfolgende Reaktionsschema 5-17 zeigt, wurden die Reaktionsbedingungen dahingehend modifiziert, dass die Umsetzung der Verbindung **25** erst nach einer langen Reaktionszeit von fünf Tagen bei hoher Temperatur (150 °C) abgebrochen wurde. Der auf einer Literaturvorschrift^[151] basierende Versuch, das Rohprodukt über Aluminiumoxid säulenchromatographisch zu reinigen, führt zur Zersetzung des Produktes, was durch die ¹H-NMR-Analyse bestätigt wird.

Schließlich wurde das in wenig DCM gelöste Rohprodukt unter starkem Rühren mit *n*-Hexan versetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, der dann filtriert wurde. Diese einfach durchführbare Aufarbeitung liefert das Produkt in 79%-iger Ausbeute.



Reaktionsschema 5-17: Enaminierung der Verbindung **25** mit *Brederecks* Reagenz

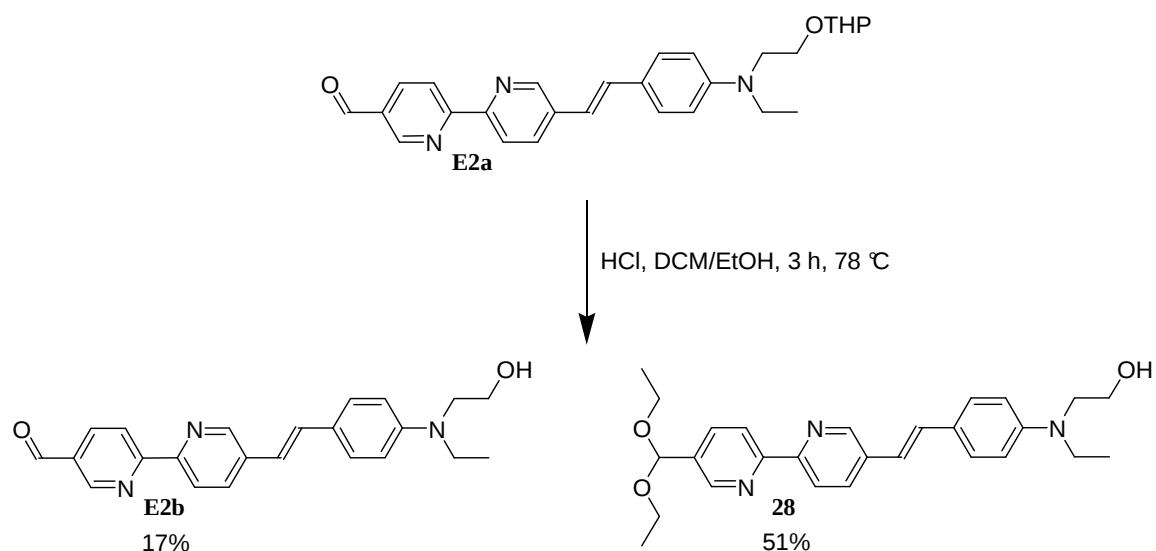
In nachfolgender Reaktion mit Natriumperodat – die in Reaktionsschema 5-18 dargestellt ist – wird das erhaltene Enamin **26** zum Aldehyd **E2a** oxidativ gespalten.^[151] Das Produkt der kontrollierten Oxidation kann nun säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt werden, wobei man 90% Ausbeute erhält. Die Aldehyd-Funktion kann eindeutig mittels IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden.



Reaktionsschema 5-18: Oxidation des Enamins **26** zum Aldehyd **E2a**

Spaltung der THP-Schutzgruppe

Um die freie Hydroxy-Funktion zu erhalten, die für Folgereaktionen beim Aufbau einer dendritischen Struktur notwendig ist, sollte die THP-Schutzgruppe des Chromophors **E2a** abgespalten werden. Der erste Versuch – wie schon in Reaktionsschema 5-14 – wird in siedendem Ethanol im stark sauren Milieu durchgeführt, wobei neben der gewünschten Spaltung des THP-Ethers eine säurekatalysierte Acetalisierung des Aldehyds erfolgt. Eine säulenchromatographische Trennung der entstandenen Produkte ist sehr problematisch und liefert das Vollacetal **28** in 51%-iger Ausbeute, während der entschützte Aldehyd **E1b** in einer Ausbeute von nur 17% erhalten wird (Reaktionsschema 5-19). Das Produkt **E1b** ist ein orangebrauner Feststoff.



Reaktionsschema 5-19: Ester Versuch zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors **E2a**

In Abbildung 5-7 sind die ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen im Vergleich zueinander gezeigt.

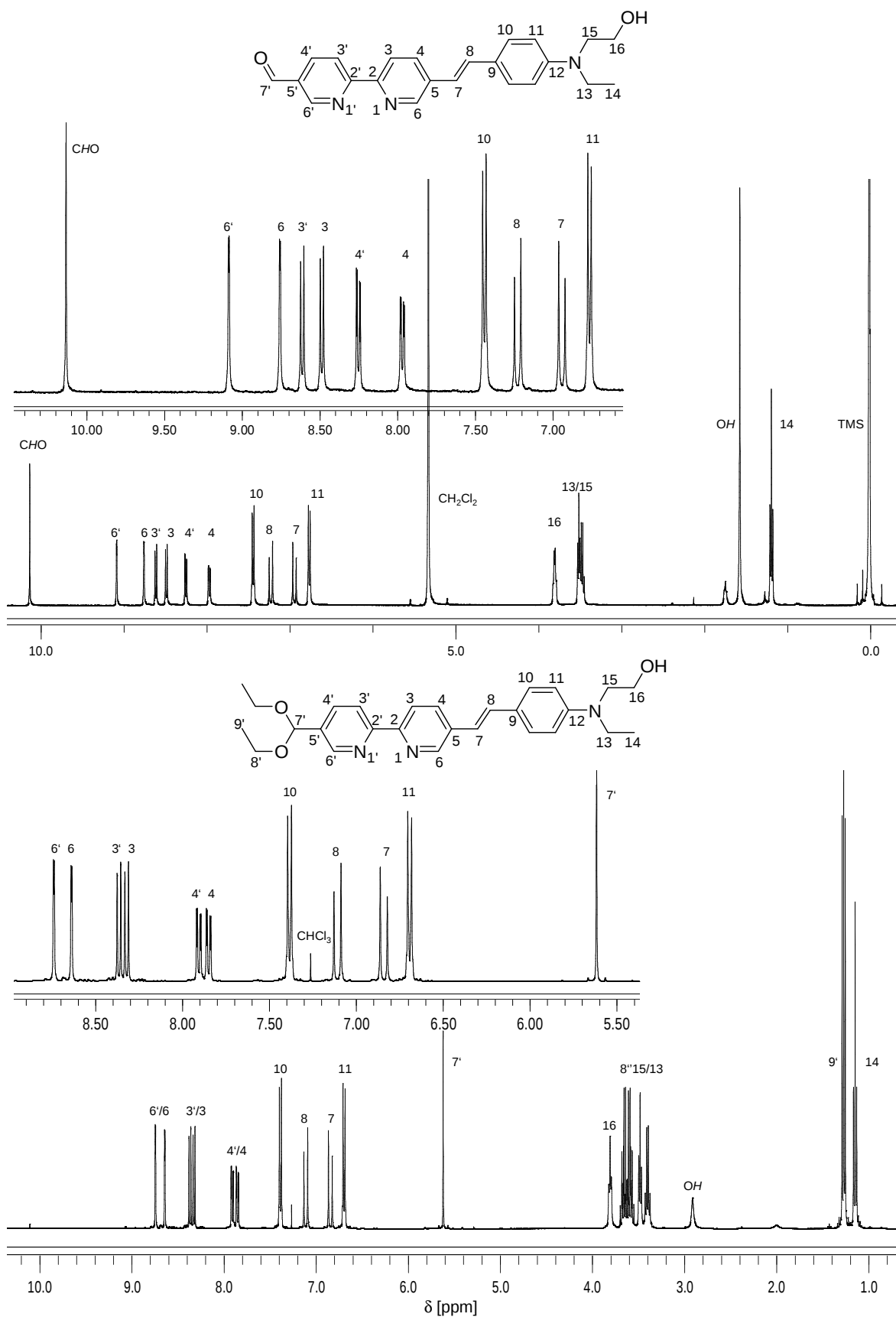
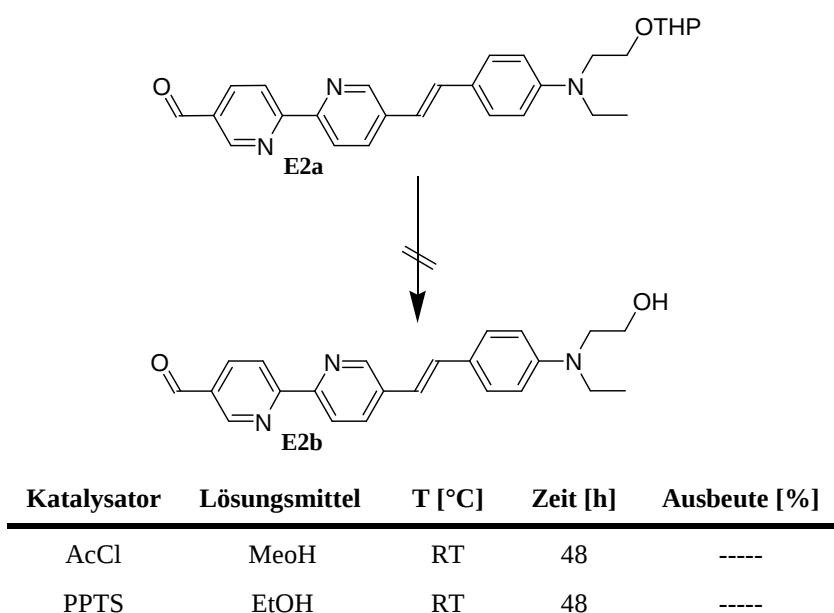


Abbildung 5-7: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) der Verbindungen **E1b** und **28**

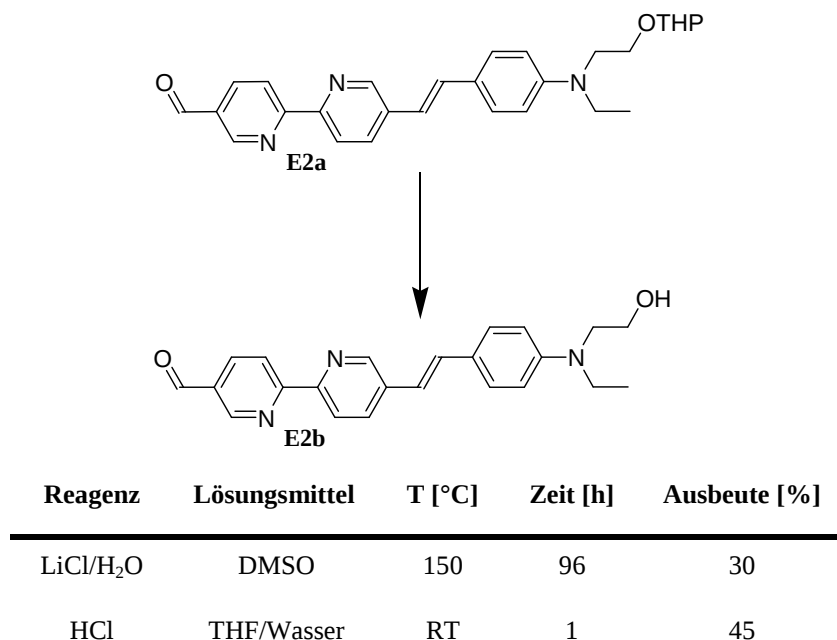
Es galt nun die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die Aldehyd-Funktion der Verbindung intakt bleibt. Sowohl ein Versuch zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors **E2a** nach einer Methode von *Kim at al.*^[152] unter schwach sauren Bedingungen in Methanol mit Acetylchlorid als Katalysator (2 mol%) als auch eine Durchführung in Ethanol mit katalytischen Mengen an PPTS nach der Vorschrift von *Yoshikoshi at al.*^[153] waren nicht erfolgreich. Bei beiden Reaktionen, die dünnschichtchromatographisch verfolgt wurden, kann auch nach einer langen Reaktionszeit von 48 Stunden keine Umsetzung des Eduktes beobachtet werden.



Reaktionsschema 5-20: Weitere Versuche zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe des Chromophors **E2a**

Auf der Suche nach einer effizienten Methode, die es ermöglicht unter milden Reaktionsbedingungen in Gegenwart von unterschiedlichen funktionellen Gruppen (insbesondere Aldehyd-Funktion) die THP-Schutzgruppe zu spalten, wurden Metallhalogenide in Betracht gezogen. Ein Verfahren mit Kupfer(II)chlorid^[154] kam allerdings wegen möglicher Komplexbildung nicht in Frage, die auf die hohe Affinität der 2,2'-Bipyridin-Liganden zu Cu(II) zurückzuführen ist.^[114,116e] Dagegen führte eine Methode nach *Roy at al.* mit Lithiumchlorid^[155] zum Erfolg. Allerdings konnte der Chromophor **E1b** auch nach langer Reaktionszeit und hoher Reaktionstemperatur nur in einer moderaten Ausbeute von 30% isoliert werden (Reaktionsschema 5-21).

Viel bessere Ergebnisse (45% Ausbeute) wurden schließlich durch Anwendung der Methode nach *Blanchard-Desce et al.* erzielt.^[138] Die THP-Spaltung unter sauren Bedingungen in einem THF-Wasser-Gemisch ist bei Raumtemperatur schon nach einer Stunde abgeschlossen.

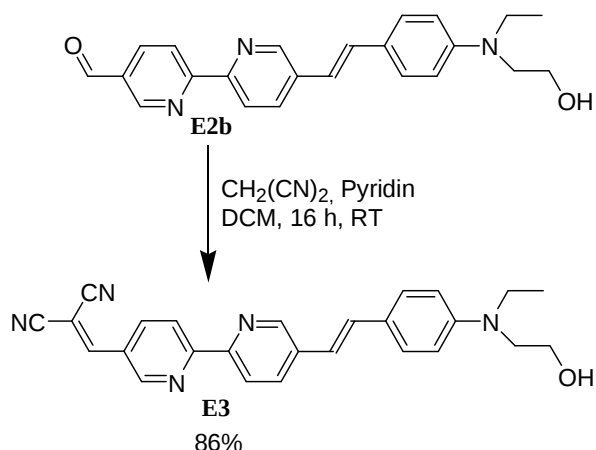


Reaktionsschema 5-21: Erfolgreiche Abspaltung der THP-Schutzgruppe von **E2a**

5.1.3.2 Synthese des dipolaren Chromophors **E3**

Die Aldehyd-Funktion wird in organischer Synthese in vielfältiger Weise eingesetzt. Zur Einführung unterschiedlicher Akzeptor-Gruppen wurde in unserer Arbeitsgruppe^[112] die *Knoevenagel*-Kondensation^[156] etabliert. Diese Methode wird allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur exemplarisch zur Einführung der Dinitril-Gruppe verwendet (Reaktionsschema 5-22).

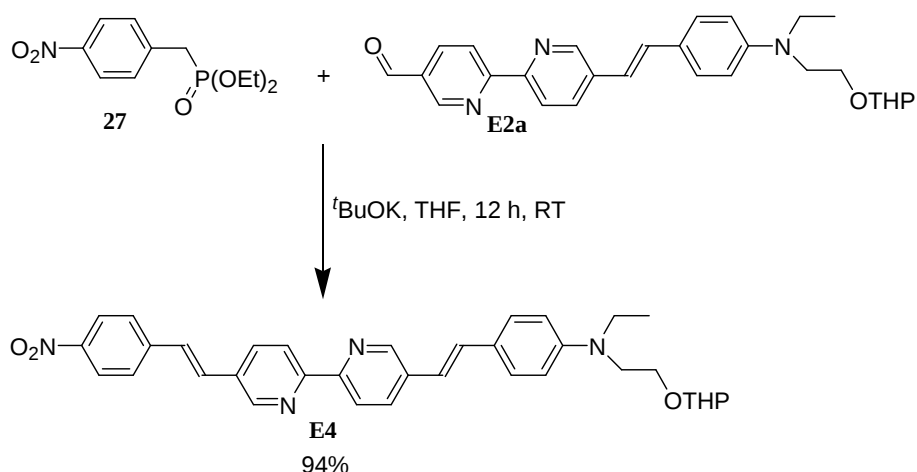
Der Chromophor **E3** wurde nach modifizierter Literaturvorschrift^[112] durch die Reaktion des Aldehyds **E2b** mit CH-acidem Malonsäuredinitril in DCM und Pyridin als Katalysator mit einer sehr guten Ausbeute von 86% dargestellt. Zur Aufarbeitung wurde die schwarzrote Rohproduktlösung unter Rühren mit Diethylether versetzt und das Gemisch unter Rühren in Petrolether gegeben, wobei ein Niederschlag ausfiel, der filtriert und gewaschen wurde. Das Produkt **E2b** lag als ein rotschwarzes Pulver vor.



Reaktionsschema 5-22: Darstellung des Chromophors **E3** mittels der *Knoevenagel*-Kondensation

5.1.3.3 Synthese des dipolaren Chromophors **E4**

Eine alternative Methode, einen Aldehyd zu derivatisieren, stellt die *HWE*-Reaktion dar. Durch die Reaktion des Aldehyds **E2b** mit (4-Nitrobenzyl)phosphonsäurediethylester (**27**) (Reaktionsschema 5-23) unter sich gut bewehrten Reaktionsbedingungen – in THF und mit *t*-BuOK als Base – lässt sich der Nitro-substituierte Chromophor **E4** mit exzellenter 94%-iger Ausbeute darstellen. Als Edukt wird hier die THP-geschützte Verbindung **E2b** eingesetzt, weil eine Deprotonierung der freien OH-Gruppe diese Synthese stört.



Reaktionsschema 5-23: Darstellung des Chromophors **E4** mittels einer *HWE*-Reaktion

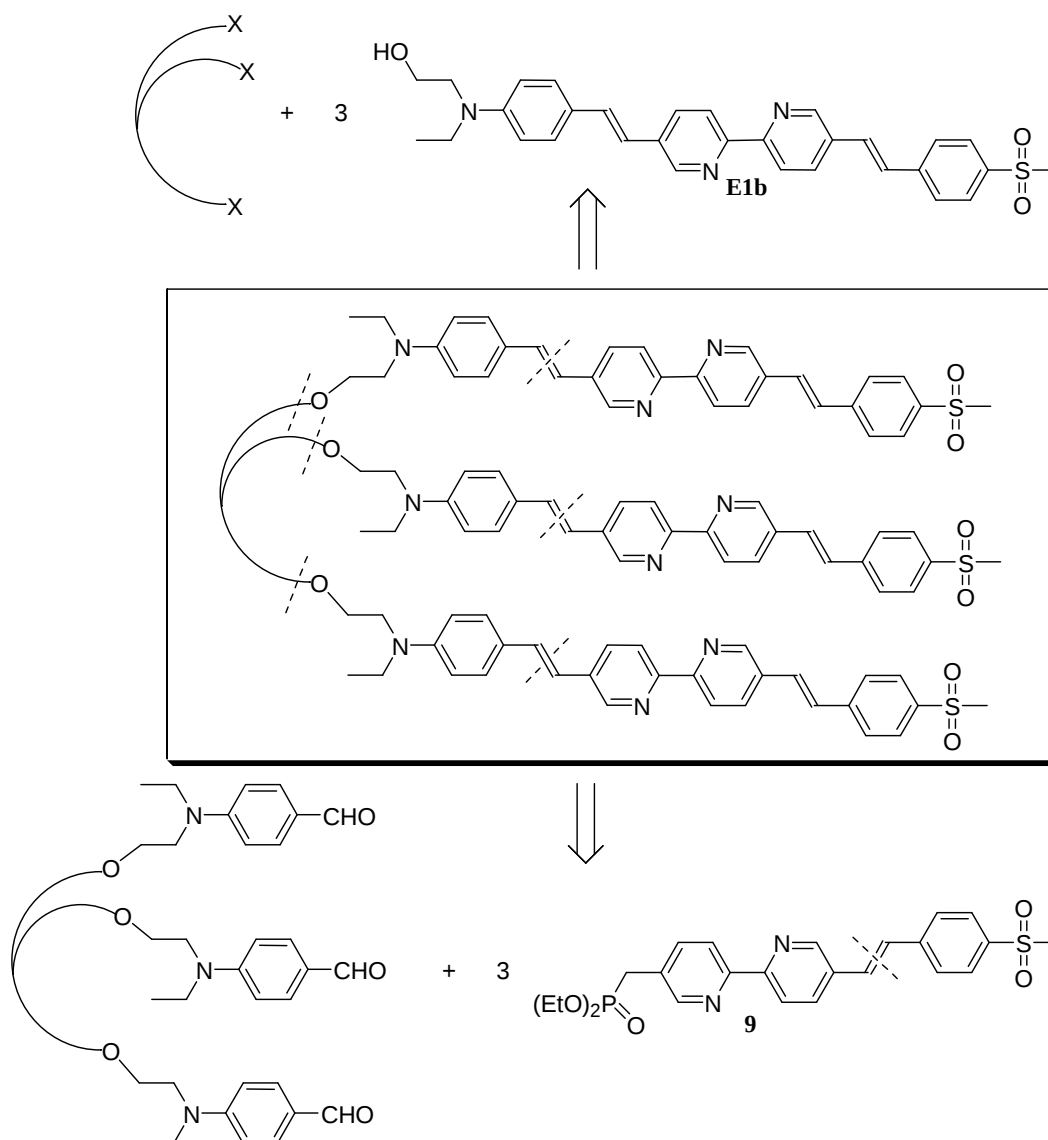
5.1.4 Synthesen der Dendrimere

Die wichtigsten Strukturelemente eines Dendrimers – wie in Kapitel 3.4.1 schon kurz vorgestellt wurde – sind eine Zentraleinheit und die daran verknüpfte Verzweigungseinheiten. Es gibt zwei grundlegend verschiedene Synthesekonzepte zum Aufbau dieser Molekülstrukturen.^[157] Auf dem divergenten Weg wird das Dendrimer ausgehend von einem Kernbaustein aufgebaut, indem die Verzweigungseinheiten (Äste) Schritt für Schritt aneinander geknüpft werden und sie von innen nach außen wachsen bis sterische Effekte eine weitere Reaktion der Endgruppen verhindern.^[158] Bei der konvergenten Methode werden zunächst die Dendrimeräste (Dendrons) von außen nach innen aufgebaut und im letzten Schritt an eine Kerneinheit gebunden.^[159]

Neben diesen herkömmlichen Synthesen sind in der Literatur auch weitere neuere Methoden beschrieben, wie z. B. die konvergente Zweistufenmethode (*double-stage convergent method*), die die konvergente und divergente Synthesestrategie vereint.^[160] Dabei werden die durch konvergente Synthese dargestellten Dendrons an ein multifunktionales Dendrimer niedriger Generation (Hyperkern) gekoppelt, welches auf einem divergenten Weg synthetisiert wird. Diese Methode kann auf die Synthese der Zielverbindungen dieser Arbeit übertragen werden, auch wenn es sich um Dendrimere lediglich 1. Generation handelt.

5.1.4.1 Versuche zur Verknüpfung des Chromophors **E1b** in eine dendritische Struktur

Die Zielstruktur wird als ein dendritisch verknüpfter Trichromophor aufgefasst und ist durch Kopplung dreier dipolarer Einzelstrang-Chromophore an einem Zentralmolekül mit drei funktionellen Gruppen zugänglich. Da der Chromophor **E1b** eine Hydroxy-Gruppe trägt, eignen sich z. B. eine Veresterung oder Veretherung als mögliche Reaktionen, wobei eine große Anzahl unterschiedlich funktionalisierter Zentralbausteine in Frage kommen wie das Reaktionsschema 5-24 (oben) andeutet. Um den tripodalen Liganden mit Ruthenium(II) komplexieren zu können, muss das Zentralmolekül derart gewählt werden, dass die Koordinationsabstände zwischen dem Übergangsmetall und den Pyridin-Stickstoffatomen passen. Aus der Literatur sind einige Beispiele für die Synthese tripodaler Polypyridyl-Liganden mit stickstoffhaltigen Einheiten^[161] oder 1,3,5-substituierten Benzol-Ringen^[142,162] als Abstandhalter (Spacer) bekannt.

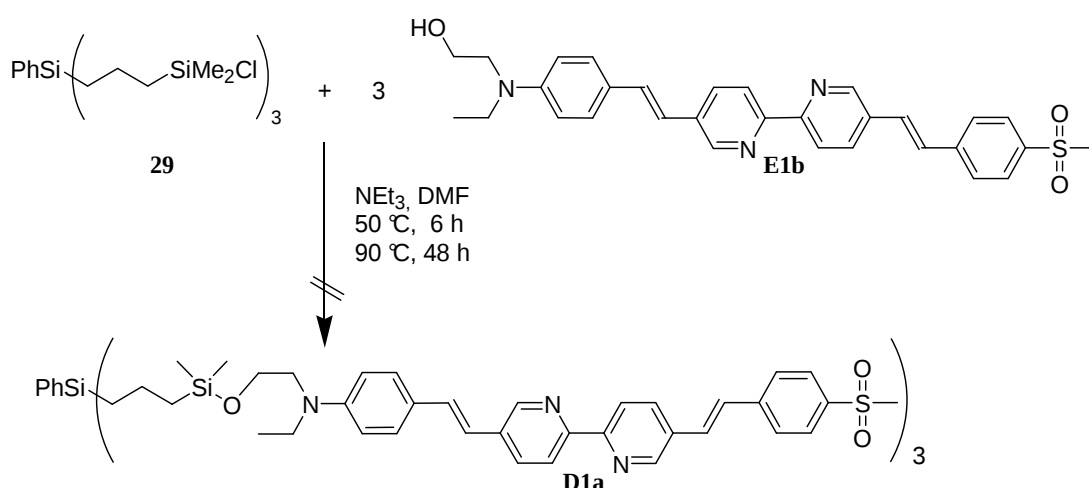


Reaktionsschema 5-24: Retrosynthese zur Verknüpfung des Chromophors **E1b**

Ein alternativer Ansatz (Reaktionsschema 5-24, unten) sieht vor, den Trichromophor direkt an einer dendritischen Kerneinheit, die aus drei verbrückten Donator-Resten besteht, durch dreifache Doppelbindungsverknüpfung mit der Verbindung **9** aufzubauen.

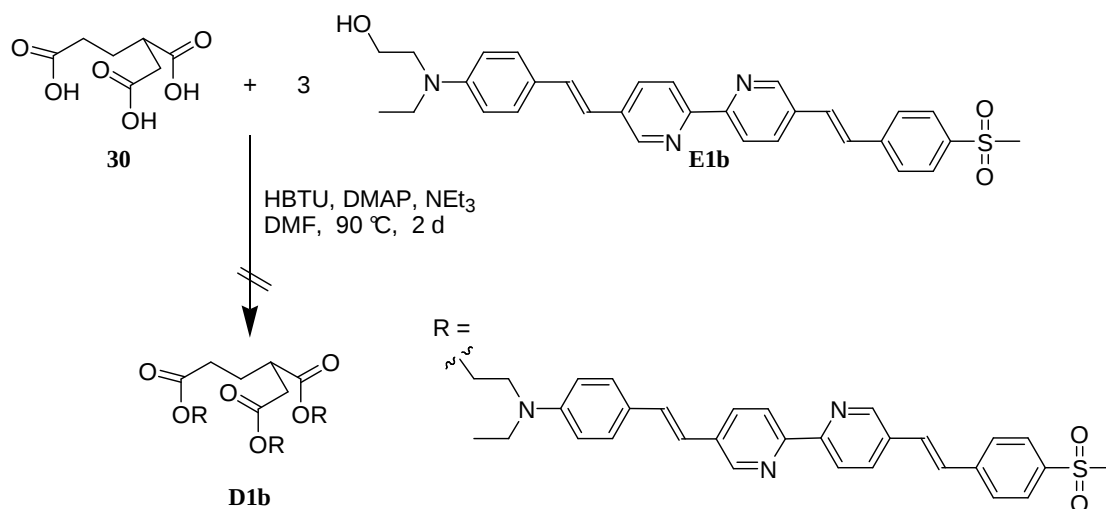
Der erste Versuch den Chromophor **E1b** an ein Dendrimer-Gerüst zu verknüpfen, wurde entsprechend einer in unserem Arbeitskreis entwickelten Methode nach *Holtmann*^[112] durchgeführt, indem die Hydroxy-Gruppen dreier Einzelstrang-Chromophore mit drei Chlorsilanyl-Gruppen des Chlorsilan-Gerüsts **29** in einer nukleophilen Substitution reagieren sollten (Reaktionsschema 5-25). Da die Verbindung **29** schon unter schwach sauren Bedingungen hydrolyseempfindlich ist, wurde die Reaktion unter Schlenk-Bedingungen in absolutem DMF durchgeführt. Außerdem wurde Triethylamin im Überschuss zugegeben, um den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff als

Triethylaminhydrochlorid zu binden. Wegen der schlechten Löslichkeit des Chromophors **E1b** musste die Suspension aus den beiden Edukten und dem Triethylamin erwärmt werden, wobei allerdings keine Farbänderung beobachtet wurde. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung ergab, dass keine Umsetzung des Chromophors stattgefunden hat. Der Grund dafür kann zum einen an der starken Verdünnung der Reaktionslösung liegen und zum anderen könnten die Spuren von Wasser zur Hydrolyse der Chlorsilan-Verbindung **29** führen.

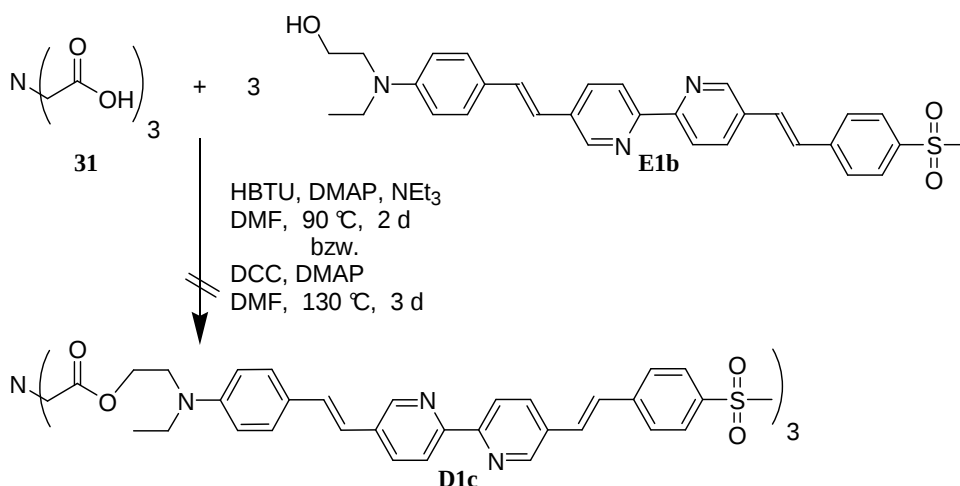


Reaktionsschema 5-25: Versuch zur Verknüpfung des Chromophors **E1b** mit dem Chlorsilan-Dendrimer **29**

Eine weitere Möglichkeit der Synthese eines Trichromophors ausgehend von der Verbindung **E1b** bietet die dreifache Veresterung einer Tricarbonsäure. Zur Aktivierung der Carbonsäuren werden Kopplungsreagenzien wie *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder 2-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat (HBTU) eingesetzt, die eine Veresterung unter milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten ermöglichen. Zunächst wurde versucht, entsprechend der Literaturvorschrift^[163] ein Äquivalent der 1,2,4-Butantricarbonsäure **30** mit mehr als drei Äquivalenten des Chromophors **E1b** mit Triethylamin, HBTU und einer katalytischen Menge von *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (DMAP, „Steglich-Katalysator“)^[164] in DMF umzusetzen (Reaktionsschema 5-26). Ferner wurde versucht Nitrilotriessigsäure **31** als Kernbaustein unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu verestern (Reaktionsschema 5-27). Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktionen wies in beiden Fällen ein neues Reaktionsprodukt auf, jedoch konnte dieses weder mittels NMR-Spektroskopie noch Massenspektrometrie dem erwarteten Dendrimer zugeordnet werden.



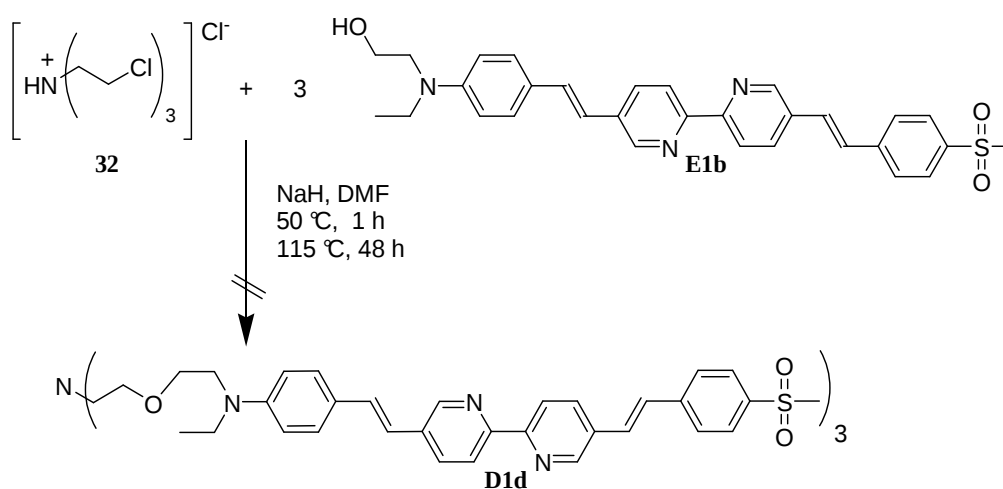
Reaktionsschema 5-26: Versuch der Veresterung des Einzelstrang-Chromophors **E1b** mit 1,2,4-Butantricarbonsäure



Reaktionsschema 5-27: Versuche der Veresterung des Einzelstrang-Chromophors **E1b** mit Nitrilotriessigsäure

Obwohl das Reagenz HBTU den entropisch negativen Verlauf der Reaktion aufhebt, konnte wahrscheinlich aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Chromophors **E1b** und der damit verbundenen niedrigen Konzentration der Reaktionslösung kein Triester dargestellt werden. Auch der Versuch, den Trichromophor **D1c** bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit in einer Steglich-Veresterung^[165] mit DCC und DMAP in Anlehnung an die Vorschrift von Dalton *et al.*^[113] darzustellen, war nicht erfolgreich. Das isolierte Reaktionsprodukt konnte nicht identifiziert werden. Sein MALDI-TOF-MS-Spektrum zeigt Signale, die weder dem Produkt noch dem Edukt entsprechen.

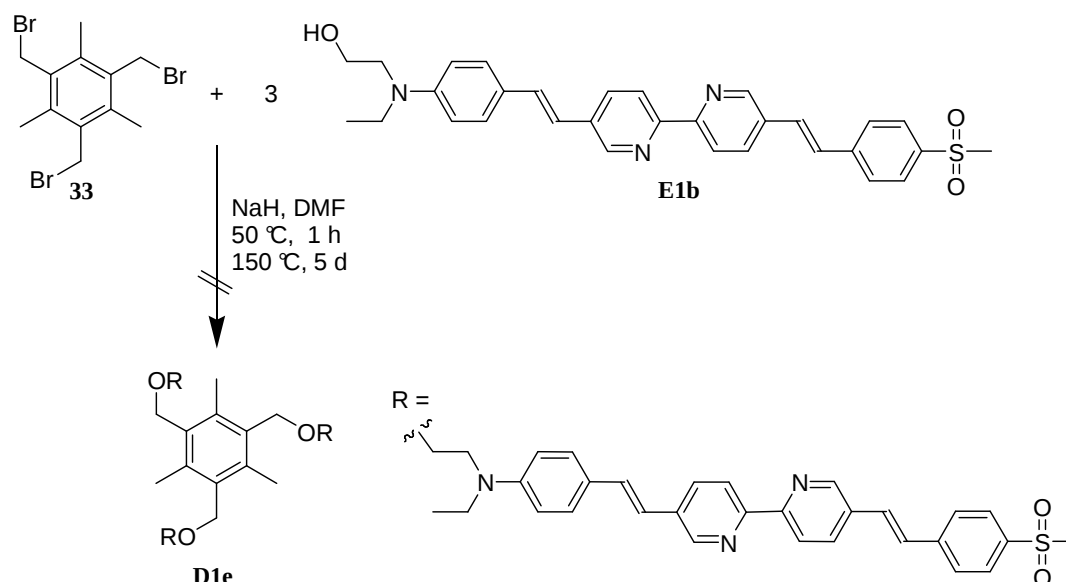
Eine Veretherung eignet sich ebenfalls als mögliche Reaktion zur Verknüpfung dreier Hydroxy-Gruppen tragender Chromophore. Reaktionsschema 5-28 zeigt einen Versuch zur Darstellung des Triethers **D1d** mittels einer Williamson-Ethersynthese. Der Chromophor **E1b** wurde in DMF mit Natriumhydrid für eine Stunde bei 50 °C deprotoniert. Anschließend wurden 0.3 Äquivalente Tris-(2-chloroethyl)aminhydrochlorid **32** zugegeben und für 48 Stunden bei 115 °C gerührt. Dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion indizierte ein Reaktionsprodukt mit gänzlich anderem Laufverhalten als das Edukt. Nach einer säulenchromatographischen Trennung der Reaktionsmischung ließ sich keine der Verbindungen als das erwartete Dendrimer identifizieren.



Reaktionsschema 5-28: Versuch der Veretherung des Chromophors **E1b** mit Tris-(2-chloroethyl)aminhydrochlorid

Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum weisen auf das Edukt **E1b** und zusätzliche Methylen-Einheiten hin, jedoch übersteigt das Integral der Methylen-Gruppen das des Chromophors beträchtlich. Da Natriumhydrid als Base eingesetzt wurde und bei der Deprotonierung des Alkohols, sowie durch die rasche Reaktion von Natriumhydrid mit Hydrochlorid, molekularer Wasserstoff entstand, könnte dies mit der Wirkung eines Reduktionsmittels das Trichloroethylamin zum Triethylamin reduziert (hydriert) haben. Dieses Verhalten ist schon in der Literatur bekannt; Kuwada^[166] berichtete von tertiären Chloroethylaminen, aus welchen sich *in situ* ein Dreiring-Intermediat bildet. Durch Zugabe eines Reduktionsmittels wird das Amin zu einem Ethylamin unter Freisetzung von Hydrogenchlorid gebildet.

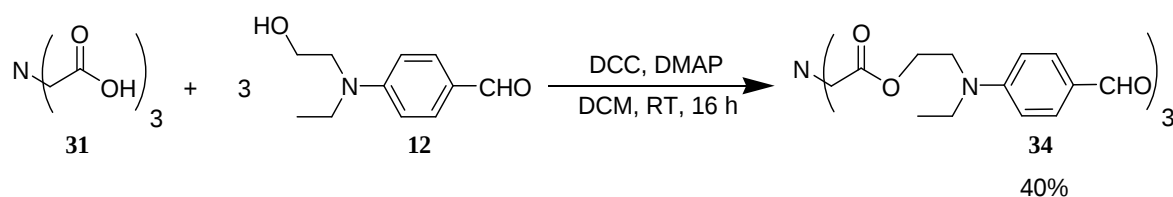
Um dieses Problem zu vermeiden, wurde statt der Verbindung **32** das 2,4,6-Tris-(brommethyl)mesitylen **33** als Zentralkmolekül eingesetzt. Die in Reaktionsschema 5-29 gezeigte Synthese wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift durchgeführt.^[111b] Nach der Aufarbeitung wurde ein orangebrauner, schlecht in den gängigen Lösungsmittel löslicher Feststoff erhalten, der nicht identifiziert werden konnte.



Reaktionsschema 5-29: Versuch der Veretherung des Chromophors **E1b** mit 2,4,6-Tris-(brommethyl)mesitylen

5.1.4.2 Versuche zum Aufbau von Trichromophoren **D1c/D1e** durch dreifache HWE-Reaktion

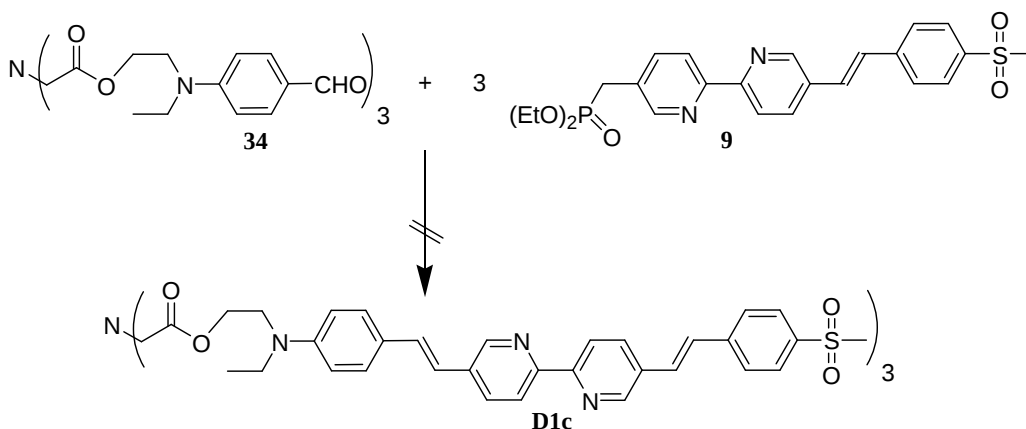
Da die unterschiedlichen Versuche zu einer direkten Verknüpfung von drei Chromophor-Molekülen **E1b** nicht erfolgreich waren, wurden alternative Syntheserouten ausgearbeitet. Zunächst sollte eine dendritische Kerneinheit durch Verbrücken von 4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**12**) synthetisiert werden.



Reaktionsschema 5-30: Steglich-Veresterung des Aldehyds **12** und Nitrilotriessigsäure

Dabei wurden drei Äquivalente des Hydroxy-Gruppen tragenden Aldehyds **12** mit Nitrilotriessigsäure **31** in einer Steglich-Veresterung mit DCC und DMAP entsprechend der schon oben erwähnten Literaturvorschrift^[113] umgesetzt (Reaktionsschema 5-30). Die Darstellung der Verbindung **34** gelang in einer Ausbeute von 40%. Diese moderate Ausbeute kann durch die Verluste bei der Reinigung des Produktes erklärt werden. Das bei der Anwendung des Kopplungsreagenzes DCC entstehende *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff (DCU) konnte erst durch die Filtration und eine anschließende Säulenchromatographie abgetrennt werden.

Durch eine dreifache Doppelbindungsknüpfung der Formyl-Gruppen des erhaltenen Trialdehyds **34** mit dem Phosphonat **9** sollte der gewünschte Trichromophor **D1c** aufgebaut werden (Reaktionsschema 5-31).



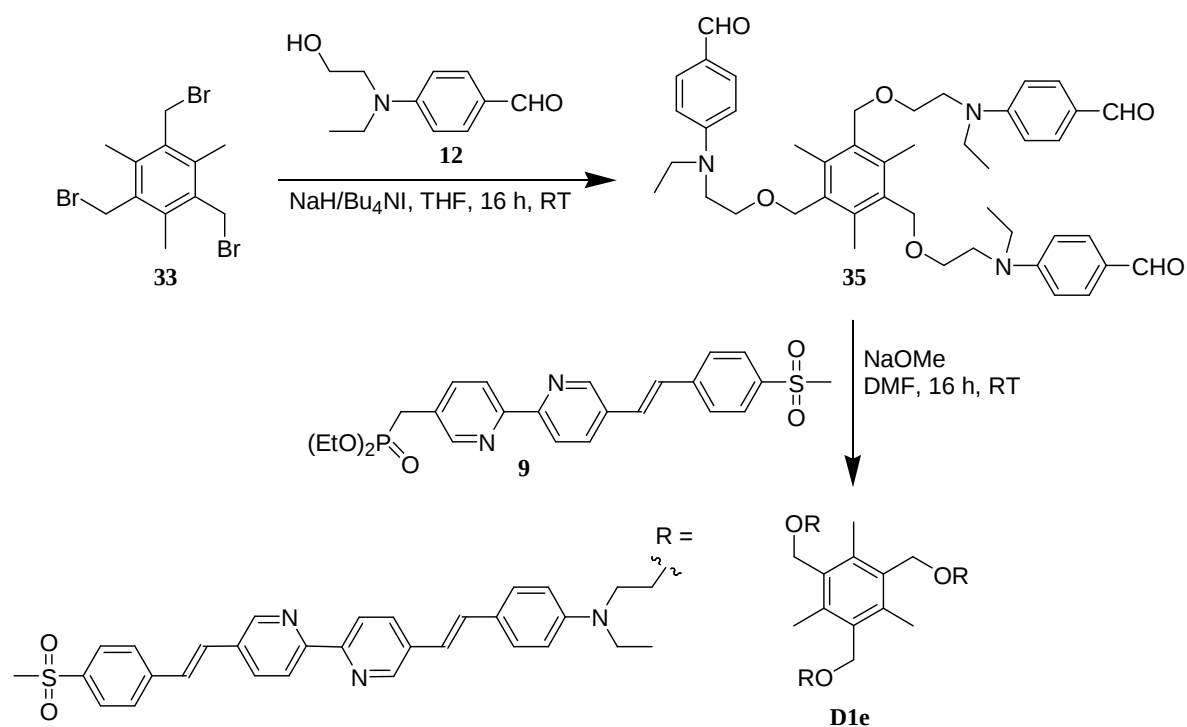
Base	Lösungsmittel	T [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
^t BuOK	THF	RT	1	-----
NaH	DME	85	120	-----
NaOH	Toluol/Wasser	120	120	-----

Reaktionsschema 5-31: Versuche zum Aufbau des Dendrimers **D1c**

Obwohl die Reaktionsbedingungen der oben dargestellten *HWE*-Reaktion variiert wurden, konnte das gewünschte Produkt bei keinem Versuch isoliert werden. Neben den Protonsignalen der unverbrauchten Edukte, die besonders deutlich an den Signalen der Aldehyd- sowie der Phosphonyl-Funktion zu erkennen sind, erscheinen in ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte zwei neue Signale der olefinischen Protonen zwischen 7.2 - 6.9 ppm.

Sie bilden ein AB-Spinsystem mit vier Linien und einer für die *trans*-konfigurierten Olefine typischen Kopplungskonstante (16.2 Hz). Diese Signale deuten darauf hin, dass zwar bei den Reaktionen zum Teil neue Doppelbindungen entstehen, allerdings keine vollständige Umsetzung der Edukte stattfindet. Das kann wieder auf die schlechte Löslichkeit der entstehenden Produkte, aber auch des Phosphonat-Derivates **9** zurückgeführt werden.

Um das Problem der schlechten Löslichkeit zu umgehen, sollte die *HWE*-Reaktion in siedendem DMF und mit Natriummethanolat als Base durchgeführt werden. Durch Verwendung der Ether- anstelle der Ester-Funktion sollte außerdem die Zersetzung des Dendrimers unter diesen sehr harschen Reaktionsbedingungen vermieden werden. Dafür wurde zunächst eine neue dendritische Kerneinheit **35** mit drei etherverbrückten Aldehyd-funktionalisierten Donator-Resten synthetisiert. Die Synthese des Trialdehyds **35**, die ausgehend von 2,4,6-Tris(brommethyl)mesitylen **33** sowie der Verbindung **12** entsprechend einer modifizierten Literaturvorschrift^[167] durchgeführt wurde, gelang mit einer Ausbeute von 47% (Reaktionsschema 5-32). Auch die nachfolgende dreifache Doppelbindungsknüpfung mittels der *HWE*-Reaktion unter den oben genannten Reaktionsbedingungen war erfolgreich.

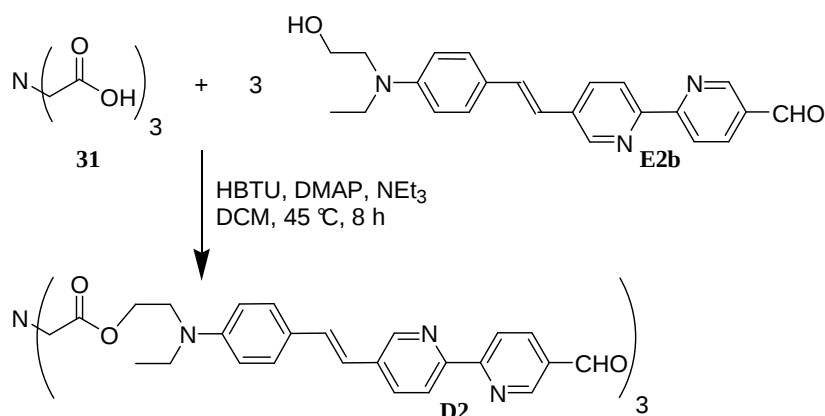


Reaktionsschema 5-32: Aufbau des Dendrimers **D1e**

Wegen der sehr geringeren Löslichkeit des erhaltenen Rohproduktes in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln war eine Auswertung mittels NMR kaum möglich. Auch das ESI-Massenspektrum ließ keine weitergehenden Schlüsse zu, dafür zeigte das MALDI-TOF-MS-Spektrum des Rohproduktes den zugehörigen Peak mit $m/z = 1754.5$, der dem einfach geladenen Natriumion des Moleküls **D1c** ($[M+Na]^+$) entspricht. In der Zukunft muss allerdings noch eine optimale Methode zur Reinigung des Dendrimers gefunden werden, denn alle Versuche, das Produkt durch eine Umkristallisation, Säulenchromatographie bzw. Extraktion zu reinigen, sind leider fehlgeschlagen.

5.1.4.3 Synthese des dendritischen Trichromophors **D2**

Die Darstellung einer dendritischen Struktur gelang schließlich durch Veresterung der Nitrilotriessigsäure **31** und drei Äquivalenten des Einzelstrang-Chromophors **E2b**, der im Vergleich zum Sulfonyl-substituierten Chromophor **E2b** viel kürzer und somit auch besser löslich ist. Um eine aufwendige Trennung von DCU zu vermeiden, wurde HBTU als Kopplungsreagenz nach der modifizierten Literaturvorschrift^[163] verwendet. Auch hier erwiesen sich eine Umkristallisation sowie Säulenchromatographie (an Alox) als ungeeignete Trennverfahren. Erst nach der Extraktion des Rohproduktes in einem Soxhlet-Extraktor mit Acetonitril, wobei die Verunreinigungen sehr gut und das Produkt sich kaum in dem Lösungsmittel lösen, konnte die Verbindung **D2**, ein orangefarbenes Pulver, in hoher Reinheit und guter Ausbeute von 58% isoliert werden.



Reaktionsschema 5-33: Steglich-Veresterung des Aldehyds **E1b** und Nitrilotriessigsäure

Neben der IR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie ($m/z = 629.2817$ ($[M+H]^{2+}$); 1257.5511 ($[M+H]^+$); 1279.5370 ($[M+Na]^+$); 1295.5144 ($[M+K]^+$)) erfolgt der Nachweis der Struktur des Produktes **D2** vor allem NMR-spektroskopisch. Aufgrund der C_3 -Symmetrie erscheinen die Protonen dreier verbrückter Chromophore im 1H -NMR-Spektrum als einfacher Signalsatz (Abbildung 5-8). Ein Vergleich mit dem 1H -NMR-Spektrum des Einzelstrang-Chromophors **E1b** in Abbildung 5-7 (oben) zeigt keine signifikante Verschiebung der Protonensignale, bis auf das Signal der Protonen 16-H, welches um ca. 0.5 ppm tieffeldverschoben erscheint. Zusätzlich findet man die Signale der Nitrilotricarboxy-Funktion (18-H), die sich mit den Protonensignalen von 15-H zwischen 3.54 und 3.65 überlagern.

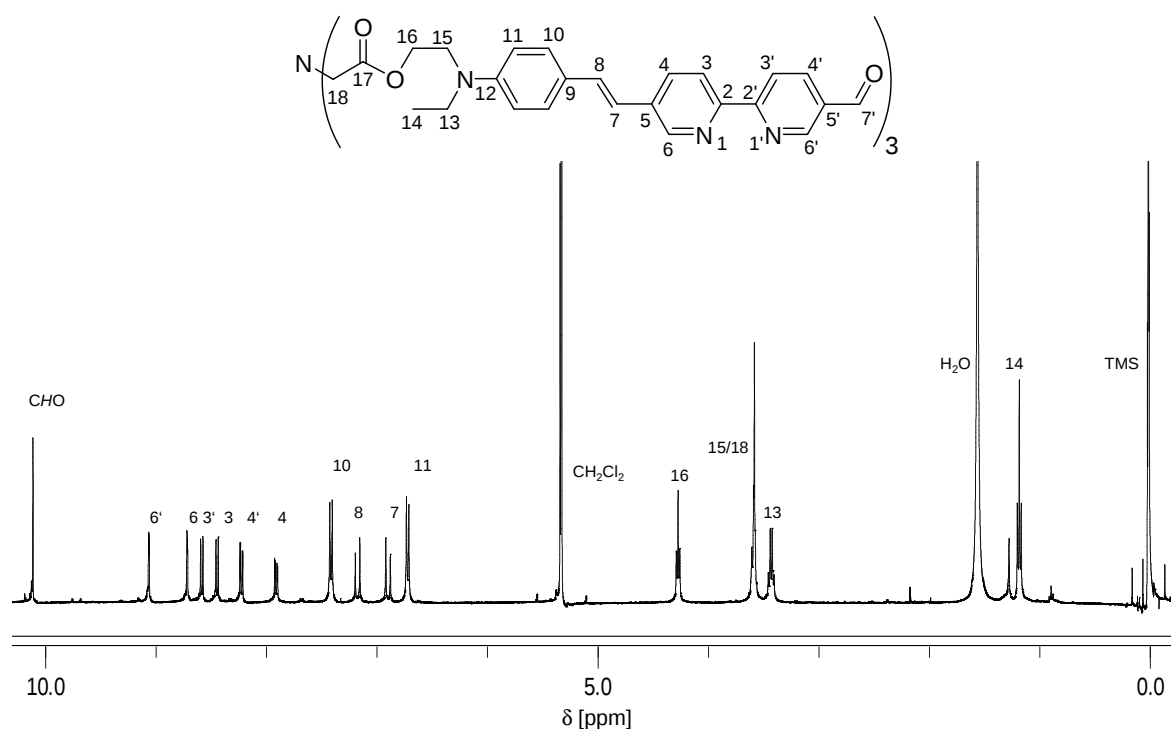


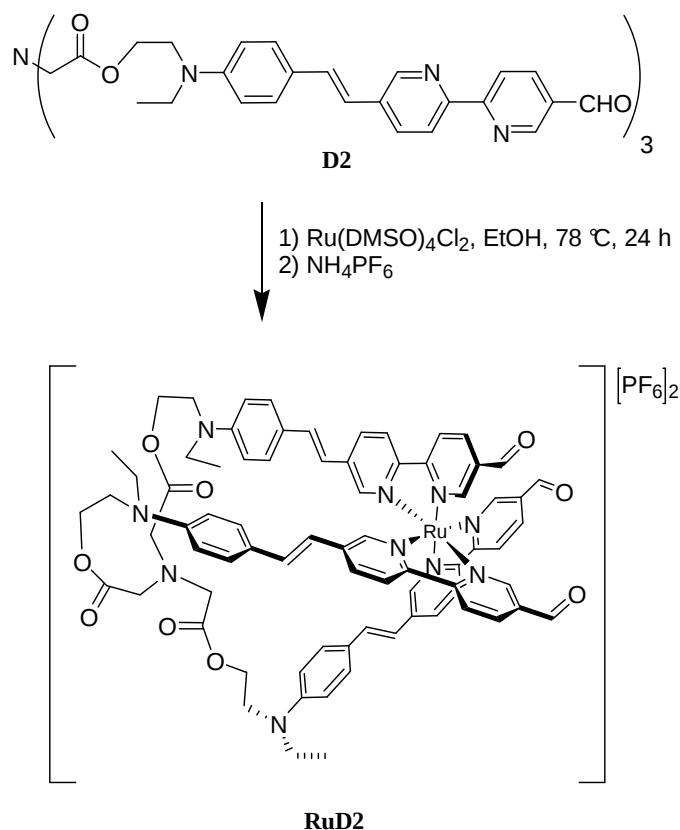
Abbildung 5-8: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindungen **D2**

5.1.4.4 Synthese des dendritischen Trichromophors **D3**

Ausgehend von der Verbindung **D2** konnte durch eine Funktionalisierung der Aldehyd-Gruppen ein weiteres Dendrimer **D3** dargestellt werden. Die Einführung des Dinitril-Akzeptors erfolgte unter den Reaktionsbedingungen der schon oben vorgestellten *Knoevenagel*-Kondensation,^[112] wobei das Produkt mit einer sehr guten Ausbeute von 80% isoliert wurde (Reaktionsschema 5-34).

Die Elektronenspektren derartiger Komplexe zeichnen sich durch langwellige Metall $\rightarrow$ Ligand Elektronentransfer-Übergänge (MLCT, $\pi_M \rightarrow \pi_L^*$) aus, wobei viele dieser Komplexe relativ langlebige metastabile angeregte Zustände ausbilden (für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ beträgt die Lebensdauer in Lösung ca. $0.6 \mu\text{s}$). Aufgrund ihrer besonderen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften sind diese Verbindungen seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung.^[115b,170] Die Möglichkeit, Lichtenergie direkt in Solarzellen^[171] oder indirekt durch katalytische Reaktionen unter Ausnutzung des metastabilen angeregten Zustandes in anderen Formen der Energie umzuwandeln, eröffnet mannigfaltige Anwendungen der Poly(pyridyl)ruthenium(II)-Komplexe.^[172]

Die käfig- und halbkäfigartigen Ruthenium(II)-Komplexe mit hexadentaten Tris(2,2'-bipyridyl)-Liganden wurden in vergangenen Jahren in mehreren Arbeitsgruppen synthetisiert und untersucht.^[161-163,173] Die Koordination des erhaltenen hexadentaten tripodalen Tris(2,2'-bipyridyl)-Liganden **D2** erfolgte unter starker Verdünnung durch Umsetzung mit dem Komplex-Precursor Dichloridotetrakisdimethylsulfoxidruthenium(II) nach der modifizierten Vorschrift von *Beeston et al.*^[173a]



Reaktionsschema 5-35: Bildung des halbkäfigartigen Ruthenium(II)-Komplexes **RuD2**

Dafür wurde der Ligand **D2** unter Stickstoffatmosphäre im entgasten Ethanol suspendiert, erhitzt und mit einer äquimolaren Menge des in Ethanol gelösten Komplexes $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ versetzt (Reaktionsschema 5-35). Anschließend wurde für weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Der zurückgebliebene rote Feststoff wurde dann mittels Säulenchromatographie an Kationenaustauscher SP Sephadex® C-25 (Na-Form) gereinigt, um die polynuklearen Spezies abzutrennen. Der mononukleare Komplex konnte mit einem Gemisch aus wässriger 0.1 M Natriumchlorid-Lösung und Aceton (5:3) eluiert werden. Nach Entfernen des Acetons liegt der Komplex in dunkelroter wässriger Lösung als Chlorid vor und lässt sich durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat als Hexafluorophosphat ausfällen. Der erhaltene Komplex **RuD2** ist in Aceton und Acetonitril löslich.

Eine eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ist aufgrund der starken Verbreiterung der Signale nicht möglich. Solches Verhalten ist auch für ähnlich aufgebaute, halbkäfigartige Ruthenium(II)-Komplexe literaturbekannt.^[173d] Um zu überprüfen, ob eine Komplexbildung stattfand, bietet sich die Elektronenanregungsspektroskopie als gut geeignete Methode an. In Abbildung 5-9 sind die in Acetonitril aufgenommene UV/vis-Absorptionsspektren des Ruthenium-Komplexes **RuD2** und des entsprechenden Liganden **D2** gezeigt.

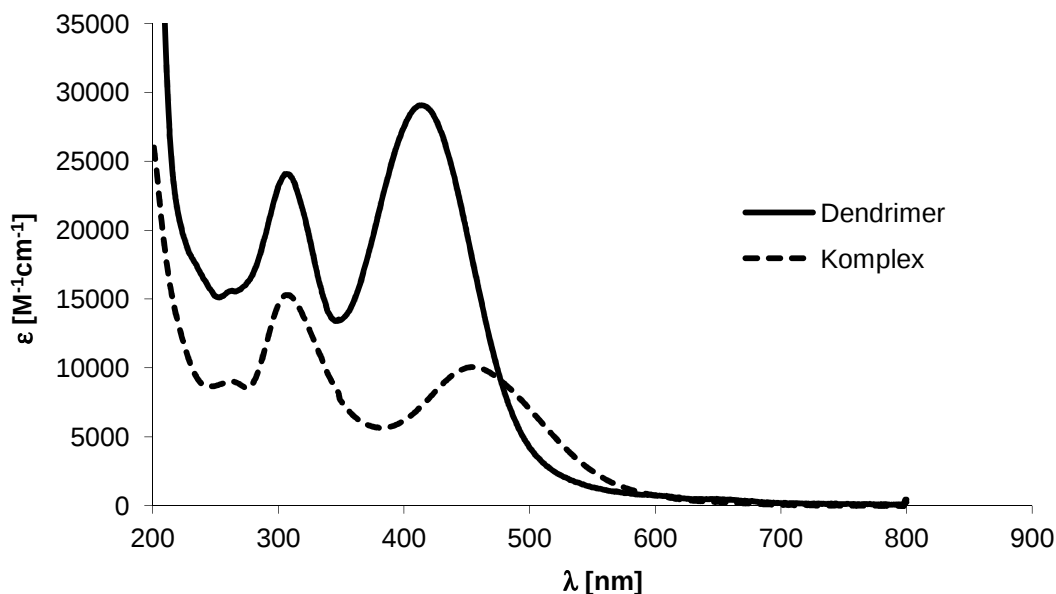


Abbildung 5-9: UV/vis-Absorptionsspektren des Komplexes **RuD2** in Acetonitril

Das Elektronenspektrum des Komplexes ähnelt dem von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, dabei ist die Lage der Absorptionsbanden typisch für die Poly(pyridyl)ruthenium(II)-Komplexe mit oktaedrischer Umgebung dreier bidentater 2,2'-Bipyridin-Chelatliganden.^[115b,59] Die Absorptionen bei 263 nm ($\epsilon = 9.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 456 nm ($\epsilon = 10.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) lassen sich den Metall $\rightarrow$ Ligand Elektronentransfer-Übergängen (MLCT, $\pi_{\text{M}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$) zuordnen. Die intensivste Bande des Spektrums um 307 nm ($\epsilon = 15.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) tritt bei der gleichen Wellenlänge wie beim freien Liganden und beruht auf dem Ligand-zentrierten Übergang (LC – *Ligand Centred*, $\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$) des 2,2'-Bipyridyl-Liganden. Die zwischen 345 nm und 355 nm zu erkennende Schulter ist wahrscheinlich auf den Metall-zentrierten Übergang (MC – *Metal Centred*, $\pi_{\text{M}} \rightarrow \sigma_{\text{M}}^*$) zurückzuführen.^[115b,59] Die zweite sehr intensive Absorption des freien Liganden bei 414 nm ($\epsilon = 29.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der konjugierten Einheit zuzuordnen (ILCT – *Intraligand Charge Transfer*). Sie wird durch die Komplexbildung stark beeinflusst und zu größeren Wellenlängen verschoben (Rotverschiebung), wodurch die Absorptionsbande sich mit der MLCT-Bande überlagert.^[26]

Die Identifizierung des Komplexes **RuD2** erfolgt mittels ESI-Massenspektrometrie. Das HRMS-ESI-Massenspektrum in Abbildung 5-10 zeigt neben dem Peak des Molekülions ($m/z = 1648.4579$ (M^+)) mit einem charakteristischen Isotopenmuster auch weitere Peaks, die den $[\text{M}-2(\text{PF}_6)]^+$ und $[\text{M}+2\text{Na}]^{2+}$ zugeordnet werden.

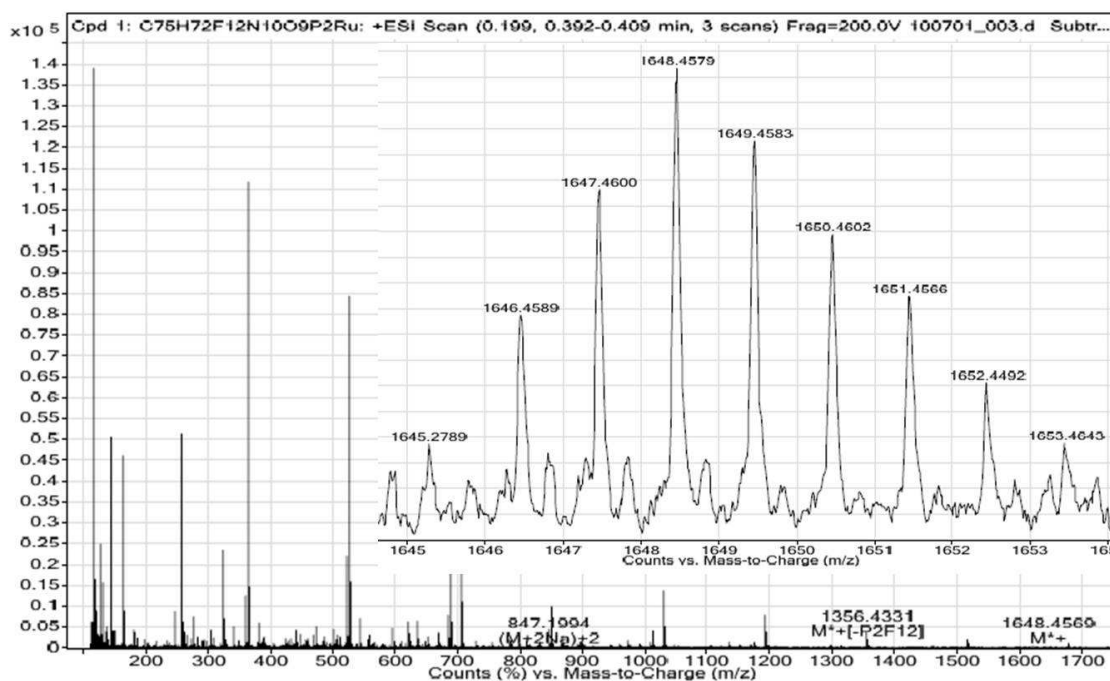


Abbildung 5-10: Das Elektrospray-Ionisation Spektrum des Komplexes **RuD2**

5.2 Synthesen: Teil II

5.2.1 Überblick

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die in Abbildung 5-11 dargestellten NLO-aktiven η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe sowie deren dendritische Trichromophor-Analoga zu synthetisieren. Bei den Zielverbindungen **ERu** und **EFe** handelt es sich um organometallische dipolare D- π -A-Chromophore. Als Donatoren werden dabei die gut untersuchten kationischen Fragmente mit der allgemeinen Formel $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ ($M = \text{Ru(II)}, \text{Fe(II)}$; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) eingesetzt (siehe Kapitel 3.2.1). Die elektronische Wechselwirkung zwischen der Donator-Einheit, die an die Nitril-Gruppe des organischen Liganden koordiniert ist, und der Ester-Akzeptor-Gruppe erfolgt über das π -System der 4-Styrylbenzonitril-Brücke.

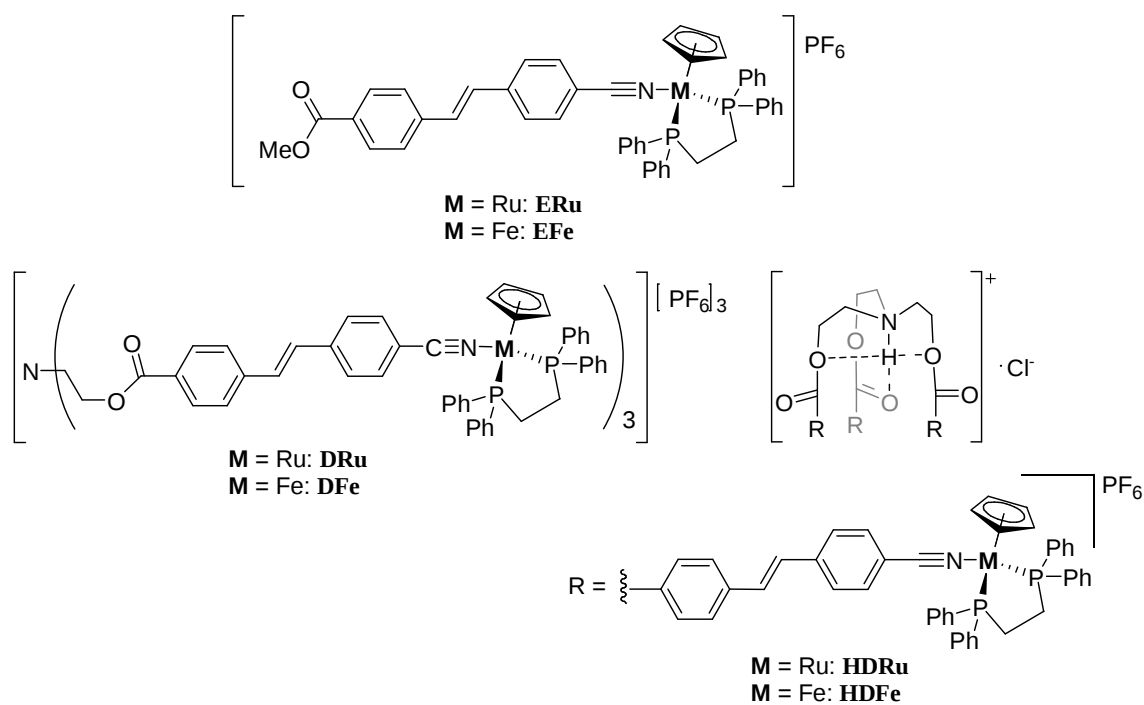


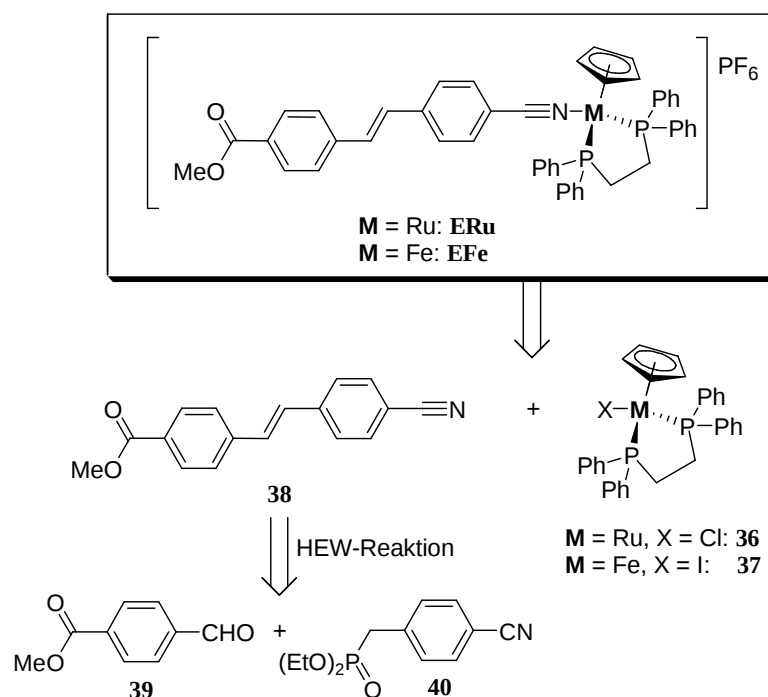
Abbildung 5-11: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe mit den substituierten Nitril-Liganden

Die dendritisch strukturierten Chromophore **DRu** und **DFe** sollten durch dreifache Veresterung des Triethanolamins dargestellt werden.

Aufgrund der geringen Inversionsbarriere von Aminen liegen diese Verbindungen in Lösung im zeitlichen Mittel wahrscheinlich nahezu planar vor, so dass die Dipolmomente der Moleküle sich gegenseitig auslöschen. Eine Protonierung des Stickstoffatoms könnte, wie kürzlich in einem anderen Fall gesehen,^[174] dazu führen, dass die drei Verzweigungen der Dendrimere **HDRu** und **HDFe** zusammen gehalten werden (Abbildung 5-11) und so die dendritischen Trichromophore kooperative Effekte (durch intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) zwischen den einzelnen eng benachbarten Chromophor-tragenden Ästen zeigen könnten.

5.2.2 Synthese der dipolaren organometallischen Chromophore **ERu** und **EFe**

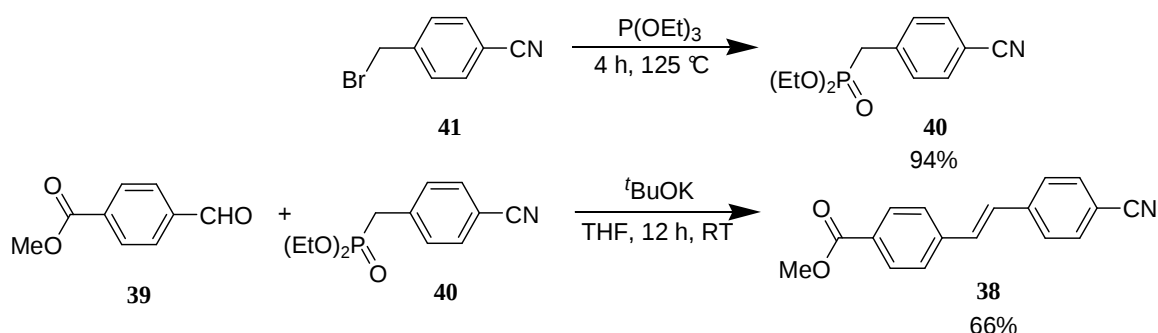
Eine oft genutzte Synthese zur Darstellung der kationischen Komplexe vom Typ $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(\text{NCR})]^+$ ($M = \text{Ru(II)}, \text{Fe(II)}$) bedient sich der Umsetzung der neutralen Halogenido-Komplexe $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Cl}]$ (**36**) bzw. $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$ (**37**) und eines entsprechenden Liganden mit der terminalen Nitril-Gruppe. Der Ligand **38** ist durch die bereits mehrmals beschriebene *HWE*-Reaktion zugänglich (Reaktionsschema 5-36).



Reaktionsschema 5-36: Retrosynthese zur Darstellung der Chromophore **ERu** und **EFe**

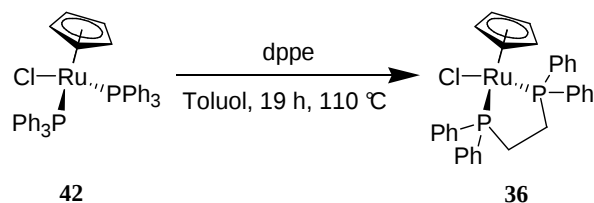
Der Nitril-Ligand **38** wurde in zwei Stufen hergestellt, wie das Reaktionsschema 5-37 zeigt. Zunächst wurde das *HWE*-Reagenz **40** nach einer Literaturvorschrift^[175] in einer *Michael-Arbuzow*-Reaktion synthetisiert, wobei eine Ausbeute von 98% erreicht wurde. (Literaturwert: 100%). Die NMR-Daten des Phosphonats **40** stimmen mit den Literaturdaten überein.

Der hergestellte (4-Cyanobenzyl)phosphonsäurediethylester (**40**) wurde in der nachfolgenden *HWE*-Reaktion mit einem Äquivalent 4-Formylbenzoesäuremethylester und Kalium-*tert*-butanolat als Base in absolutem THF umgesetzt. Nach einer anschließenden säulenchromatographischen Trennung wurde ein farbloses kristallines Produkt mit einer Ausbeute von 66% erhalten.



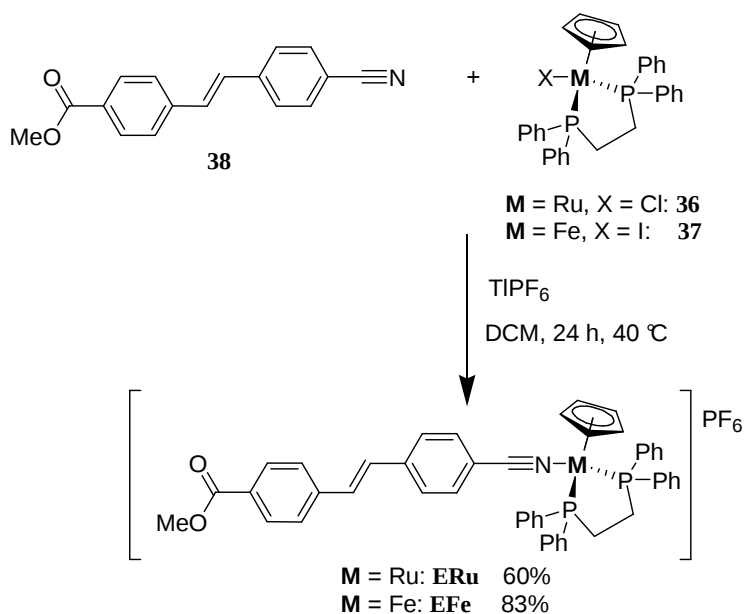
Reaktionsschema 5-37: Darstellung des Liganden **38**

Ein geeigneter Precursor-Komplex zur Synthese des Ru(II)-Komplexes **ERu** ist das Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**42**), welches ausgehend vom wasserhaltigen Rutheniumtrichlorid ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Cyclopentadien und Triphenylphosphan in einer einstufigen Reaktion zugänglich ist.^[176] Mittels Ligandenaustausch von zwei Triphenylphosphin-Liganden durch den bidentaten Chelatliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) ist das $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Cl}]$ (**36**) erhältlich (Reaktionsschema 5-38). Der Komplex $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**42**) wurde in absolutem Toluol mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan gegeben und unter Rückfluss für 19 Stunden gerührt. Die heiße Reaktionslösung wurde filtriert und mit wenig absolutem Toluol gewaschen. Die Lösung wurde zum Auskristallisieren in den Tiefkühlschrank gestellt, wobei orangegelbe Kristalle in einer Ausbeute von 71% erhalten wurden (Literaturwert: 80%).^[177]



Reaktionsschema 5-38: Darstellung der Verbindung **36** mittels Ligandenaustausch

Der Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$ (**37**) ist durch Ligandenaustausch beider Carbonyl-Liganden ausgehend von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{I}]$ erhältlich.^[85] Die Verbindungen **42** und **37** wurden von der Arbeitsgruppe *Garcia* zur Verfügung gestellt. Die Herstellung beider Chromophor-Komplexe **ERu** und **EFe** erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von *Garcia et al.*^[85] Bei dieser Reaktion wird der Komplex **36** bzw. **37** mit dem Nitril-Liganden **38** unter Halogenid-Abspaltung mittels Thallium(I)-hexafluoridophosphat. Verknüpft.



Reaktionsschema 5-39: Darstellung der Chromophore **ERu** und **EFe**

Für diese Synthesen wurden 1.1 Äquivalent des Liganden **38** mit einem Äquivalent des jeweiligen Precursor-Komplexes und TlPF_6 in absolutem Dichlormethan gelöst und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt (Reaktionsschema 5-39). Nach der Filtration des ausgefallenen Thalliumiodids wurde die eingeeengte Lösung mit *n*-Hexan überschichtet und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt.

Die Ruthenium-Verbindung **ERu** wurde als gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 60% erhalten. Für den analogen Eisen-Komplex **EFe** erhielt man rote Kristalle in 83%-iger Ausbeute. Die isolierten Kristalle beider Komplexe wurden in ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse (Kapitel 5.3) erhalten.

Weiterhin wurden die Chromophor-Komplexe mittels IR-Spektroskopie untersucht. Besonders interessant war dabei die Veränderung der Bande von der Nitril-Gruppe im freien und gebundenen Liganden. *Garcia et. al.* ^[82,85] berichten von einer Verschiebung bei ähnlichen Komplexen bis zu 20 Wellenzahlen. Bei den synthetisierten Komplexen wurde keine signifikante Verschiebung der Nitril-Bande beobachtet. Auffällig jedoch ist die Intensität des Signals. Im freien Liganden ist das Signal sehr stark, gebunden an den jeweiligen Komplex liefert der Ligand nur schwaches Signal.

Eine weitere geeignete Methode zur Charakterisierung der Komplexe ist die NMR-spektroskopische Untersuchung, die die formulierte Struktur bestätigt. Das in Abbildung 5-12 dargestellte ¹H-NMR-Spektrum des Eisen-Komplexes **EFe** weist alle zu erwartenden Resonanzsignale auf. Die Koordination des Donator-Fragments an die Nitril-Gruppe des Liganden **38** bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte und damit auch eine Hochfeld-verschiebung fast aller Protonensignale im gebundenen Liganden. Dass deutet daraufhin, dass neben einer σ - und π -Hinbindung vom Liganden zum Metallzentrum gleichzeitig eine π -Rückbindung zwischen dem besetzten d-Orbital des Metallatoms und dem leeren antibindenden π^* -Orbital des Nitrils stattfindet.

Das Signal der 3/3'-Protonen, die sich in *ortho*-Stellung zur Nitril-Gruppe befinden, ist am stärksten zu hohem Feld verschoben ($\delta = 6.39$), dabei beträgt die Änderung ca. 1.3 ppm. Der elektronische Einfluss der organometallischen Donator-Einheit auf die chemische Verschiebung der Protonen im Ligand nimmt stark mit der Länge des konjugierten Systems ab. So ist das Resonanzsignal für die 10/10'-Protonen nur noch um 0.02 ppm und für die am weitesten vom Metall entfernte Methoxy-Gruppe um 0.01 ppm hochfeldverschoben. Die Resonanzen anderer aromatischen Protonen sind durch die Signale der Phenyl-Protonen des Phosphan-Liganden überlagert.

Auch die olefinischen Protonen (6-H und 7-H) sind um 0.12 pp zu hohem Feld verschoben. Sie bilden ein AB-System mit einem weniger ausgeprägten Dacheffekt als im freien Ligand. Die berechnete Kopplungskonstante beträgt 16.4 Hz und weist somit auf ein *E*-Isomer hin. Die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Protonen ist mit $\delta = 4.48$ ppm typisch für ähnlich aufgebaute Komplexe.

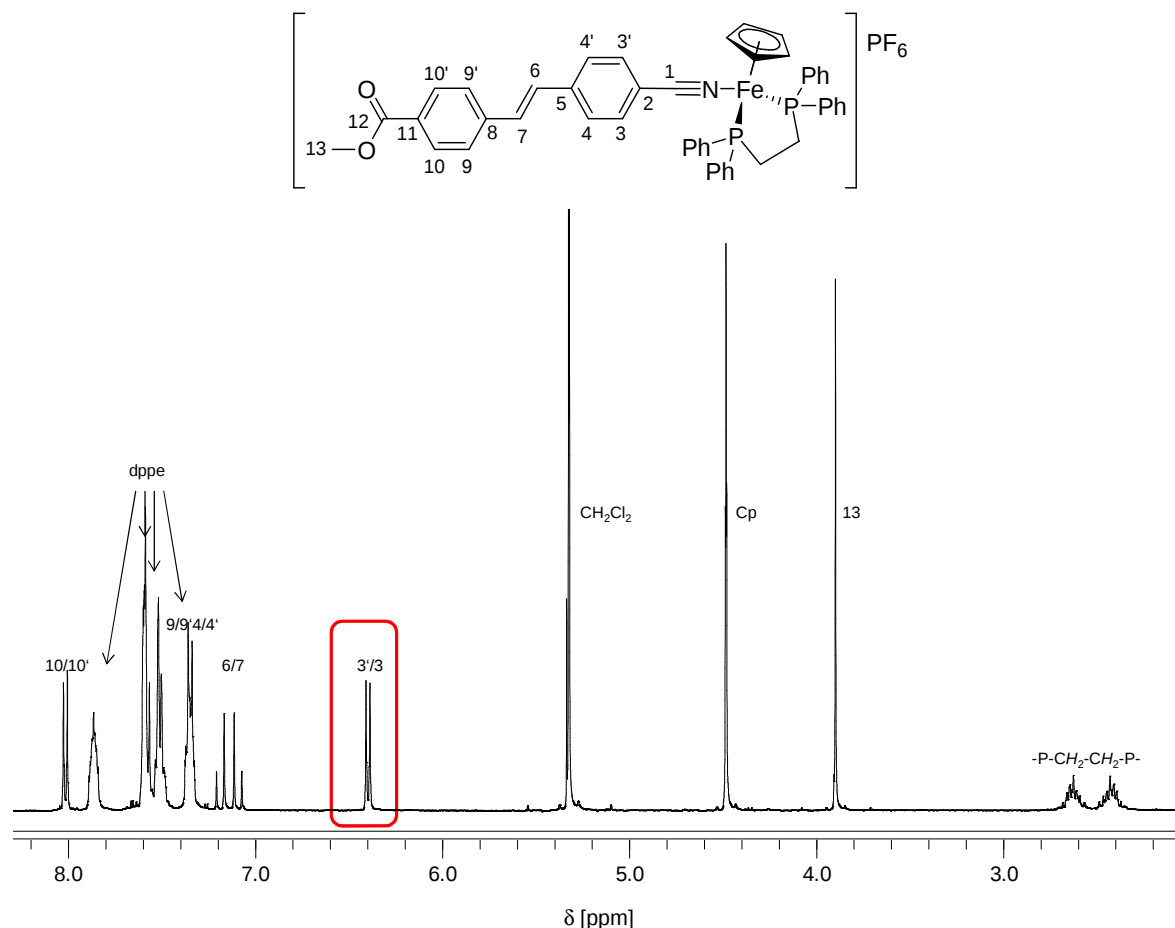


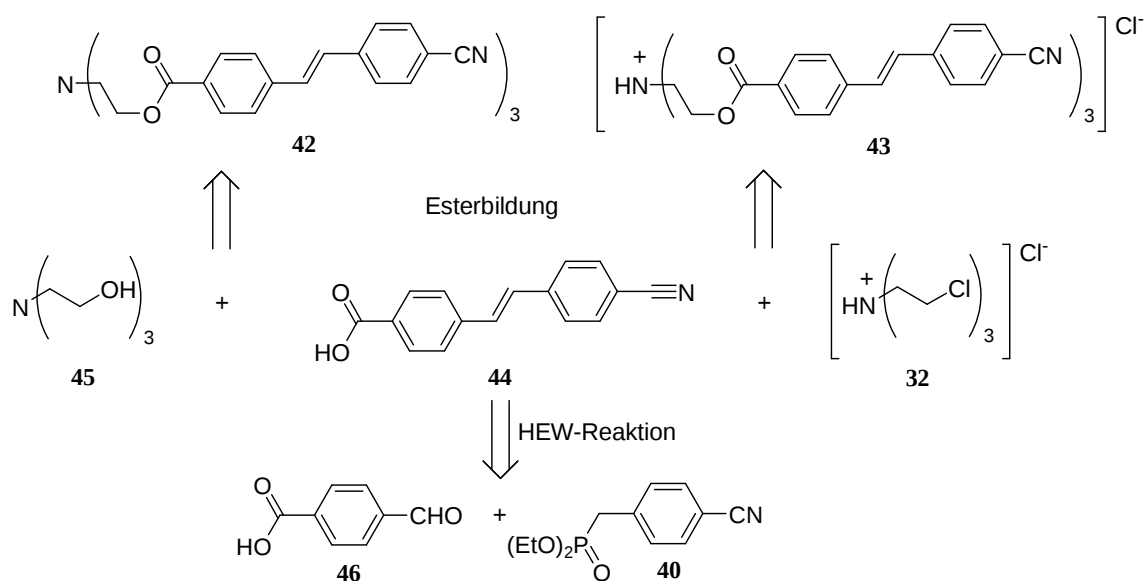
Abbildung 5-12: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des Eisen-Komplexes **EFe**

Die Signale des analogen Ruthenium-Komplexes **ERu** im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entsprechen in ihrer Verschiebung und dem Aufspaltungsmuster denen des Eisen-Komplexes **EFe**.

Die Vollständigkeit der Komplexbildung lässt sich mittels der ^{31}P -NMR-Spektroskopie überprüfen. Die ^{31}P -NMR-Spektren beider Komplexe weisen jeweils das erwartete Singulett des dppe-Liganden bei einer charakteristischen chemischen Verschiebung (97.16 ppm für **EFe** bzw. 79.41 ppm für **ERu**) auf.

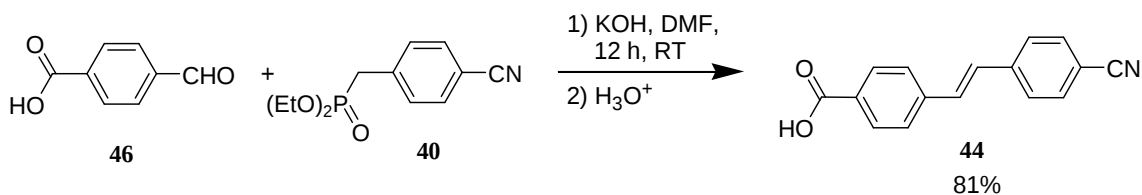
5.2.3 Versuch zur Synthese der organometallischen Trichromophore

Die Darstellung der dendritischen Strukturen **DRu**, **DFe**, **HDRu** und **HDFe** sollte in Analogie zur oben beschriebenen Synthese der Einzelstrang-Chromophore erfolgen. Dazu sollten zunächst die tripodalen Liganden **42** und **43** synthetisiert werden, deren anschließende Komplexierung zu den Zielverbindungen führen sollte. Die Trinitril-Liganden **42** und **43** sind ausgehend von der Carbonsäure **44** zugänglich, wie die Retrosynthese in Reaktionsschema 5-40 zeigt.



Reaktionsschema 5-40: Retrosynthese zur Darstellung der Trinitril-Liganden **42** und **43**

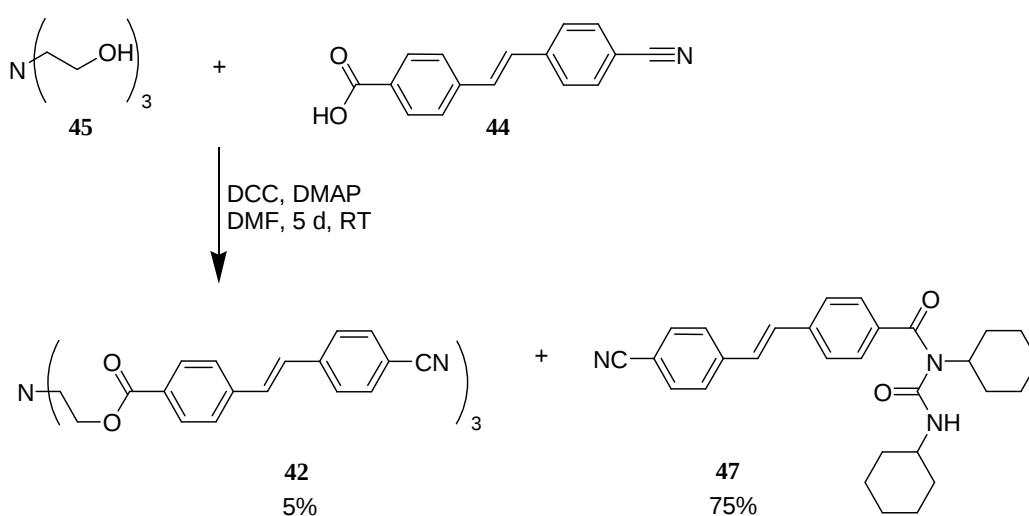
Zur Darstellung der (*E*)-4-[2-(4-Cyanophenyl)vinyl]benzoesäure (**44**) wurde der zuvor hergestellte (4-Cyanobenzyl)phosphonsäurediethylester (**40**) mit einem Äquivalent der 4-Formylbenzoesäure (**47**) in einer *HWE*-Reaktion entsprechend der Offenlegungsschrift für ein Patent^[178] umgesetzt.



Reaktionsschema 5-41: *HWE*-Reaktion zur Darstellung der Carbonsäure **44**

Die Reaktion (Reaktionsschema 5-41) wurde mit Kaliumhydroxid als Base in absolutem DMF durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in verdünnte Salzsäure gegeben, dabei fiel das Produkt aus. Nach der Filtration wurde das farblose kristalline Produkt mit einer Ausbeute von 81% erhalten (Literaturwert: 80%).

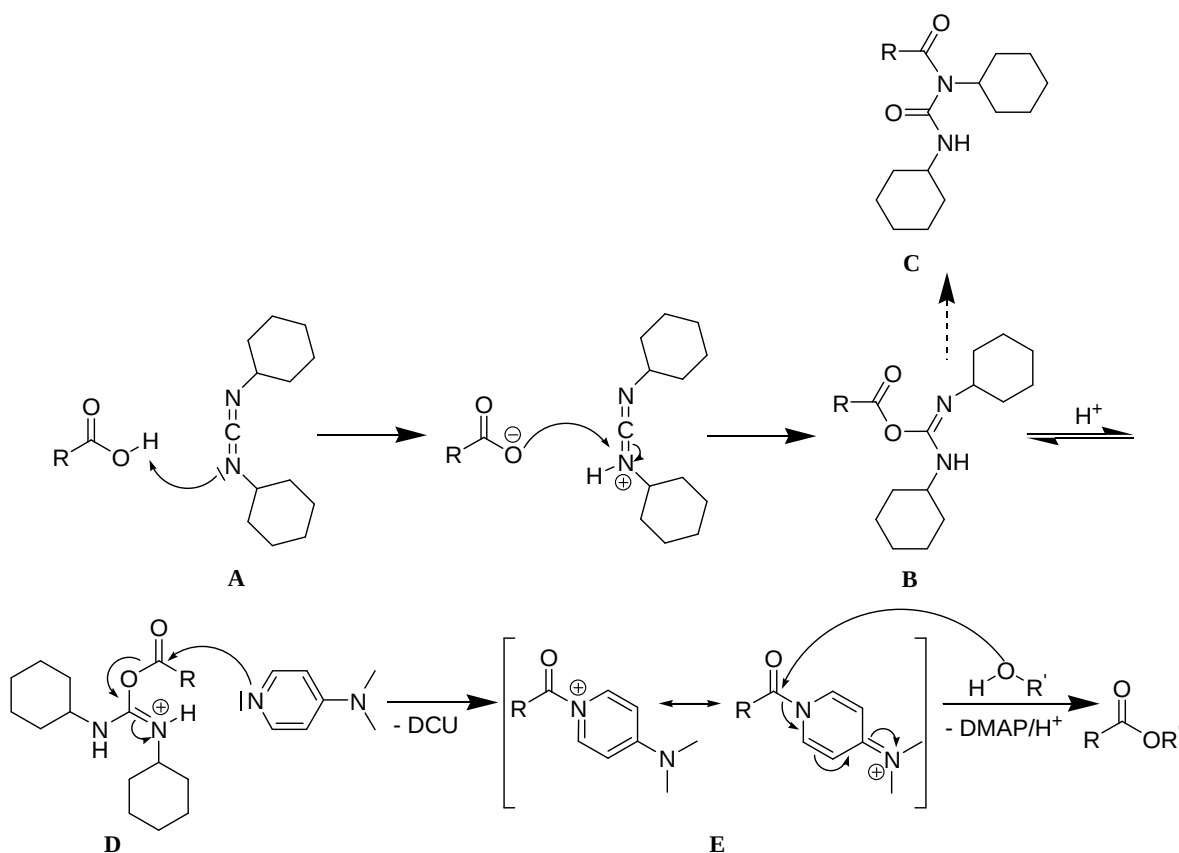
Beim anschließenden Versuch, die erhaltene Carbonsäure **44** mit Triethanolamin **45** in einer *Steglich*-Veresterung^[165] mit DCC und DMAP zu verknüpfen, konnte der gewünschte Triester **42** mit einer Ausbeute von lediglich 5% erhalten werden (Reaktionsschema 5-42). Als Hauptprodukt dieser Reaktion entstand der unerwünschte *N*-Acylharnstoff **48** (75% Ausbeute) trotz der Zugabe von DMAP.



Reaktionsschema 5-42: Versuch zur Darstellung des Liganden **42**

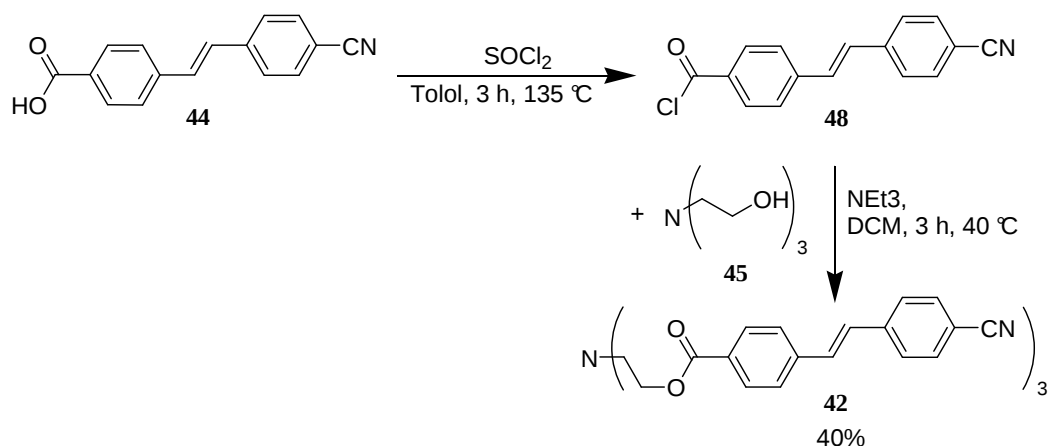
Um die Bildung des *N*-Acylharnstoffs **48** verstehen zu können, ist der Mechanismus der Aktivierung von Carbonsäuren mit DCC und DMAP in Reaktionsschema 5-43 dargestellt.^[179] Im ersten Schritt wird die Carbonsäure deprotoniert und aktiviert. Das DCC (Schritt **A**) reagiert mit dem Carboxylat zu einem *O*-Acylisoharnstoff (Schritt **B**), dessen Reaktivität mit einem entsprechenden Anhydrid der Carbonsäure vergleichbar ist. Der folgende Veresterungsschritt konkurriert mit einer intramolekularen 1,3-Umlagerung zum *N*-Acylharnstoff (Schritt **C**, Wanderung des Acyl-Restes vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom). Da die Umsetzung mit einem Alkohol vergleichsweise langsam abläuft und dadurch die Umlagerung zur Konkurrenzreaktion wird, wird DMAP als Katalysator hinzu gegeben (Schritt **D**). Dabei wirkt das DMAP als ein Acyl-Transferreagenz. Unter Abspaltung des sehr stabilen Dicyclohexylharnstoffes (DCU) bildet sich das wesentlich reaktive Amid (Schritt **E** „Aktivester“).

Nach Abspaltung von DMAP unterliegt diese Verbindung keiner Umlagerungsreaktion mehr. Anschließend greift der Alkohol nukleophil an und bildet den Ester.



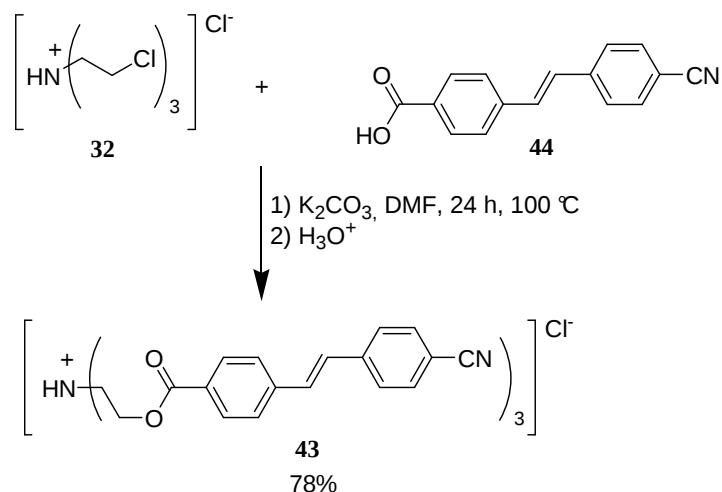
Reaktionsschema 5-43: Mechanismus der Veresterung mit DCC und DMAP.

Um die Carbonsäure **44** dennoch zu aktivieren, wurde sie mit Thionylchlorid zum Carbonsäurechlorid **49** umgesetzt. Das entstandene Säurechlorid wurde ohne weitere Reinigung für den nächsten Syntheseschritt verwendet, wobei es mit Triethanolamin **45** zum gewünschten Triester **42** reagierte (Reaktionsschema 5-44). Die Hydroxy-Gruppe des Triethanolamins wurde durch das Triethylamin deprotoniert und das Sauerstoffanion griff nucleophil am Kohlenstoff der Carbonyl-Gruppe an. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit 10%iger Salzsäure versetzt, um das Produkt zu extrahieren. Nach der säulenchromatografischen Trennung konnte das Produkt **42** mit einer Ausbeute von 66% isoliert werden.



Reaktionsschema 5-44: Darstellung des Liganden **42**

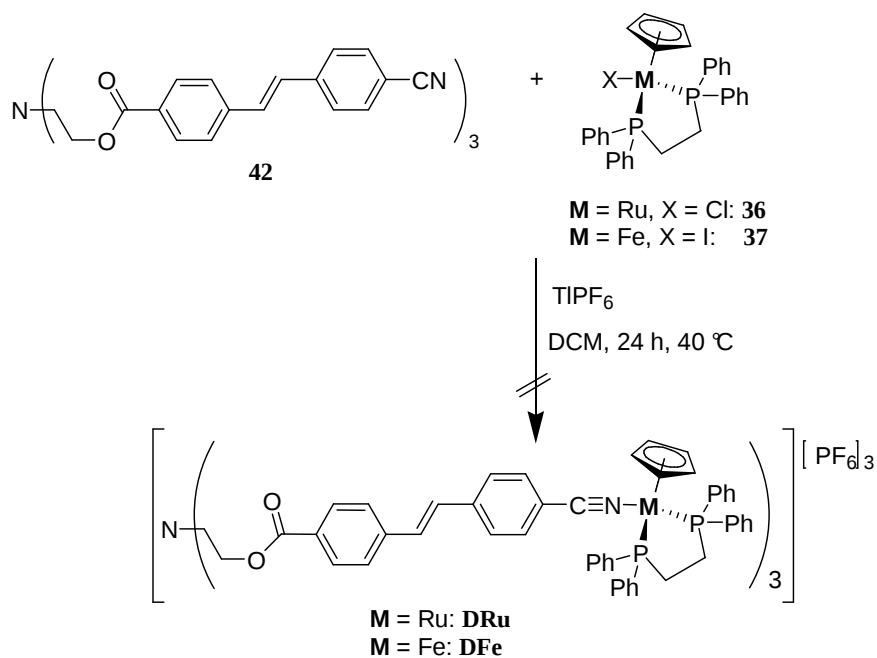
Die Darstellung des am Stickstoffatom protonierten Nitrilotriethanolesters **43** wurde nach einer modifizierten Synthese von Wang *et al.*^[174] durchgeführt. Bei dieser Umsetzung reagiert die durch Kaliumcarbonat deprotonierte Carbonsäure **44** mit dem Tris(chloroethyl)aminhydrochlorid (**32**) in einer nucleophilen Substitution. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Umkristallisation aus Chloroform, dabei wurde eine gute Ausbeute von 87% erreicht. Es konnten allerdings leider keine Kristalle in ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden.



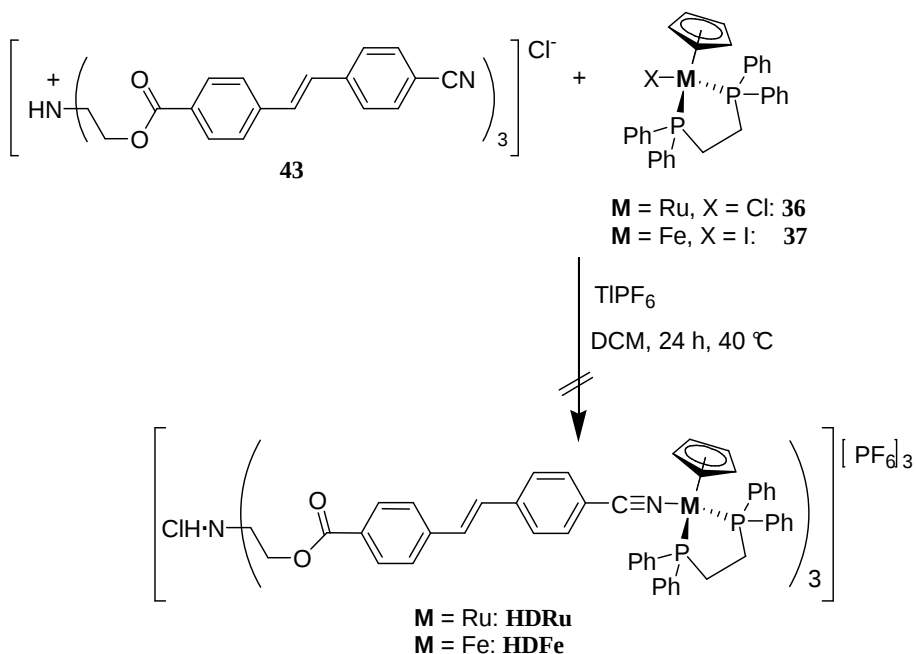
Reaktionsschema 5-45: Darstellung des Liganden **43**

Bei den Versuchen zur Synthese der dendritischen Strukturen **DRu**, **DFe**, **HDRu** und **HDFe** wurden Halogenido-Komplexe **36** bzw. **37** mit den Trinitril-Liganden **42** und **43**

unter Zugabe von TiPF_6 umgesetzt (Reaktionsschema 5-46 Reaktionsschema 5-47 und 5-47).



Reaktionsschema 5-46: Versuche zur Synthese der dendritischen Chromophore **DRu** und **DFe**



Reaktionsschema 5-47: Versuche zur Synthese der dendritischen Chromophore **HDRu** und **HDFe**

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen zeigte, dass bei keiner dieser Reaktionen eine dreifache Komplexierung stattfand.

Bei beiden Reaktionen sehen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der erhaltenen Rohprodukte sehr ähnlich aus. Repräsentativ ist in Abbildung 5-13 das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes nach dem Versuch der Synthese von **DFe** dargestellt. An den Signalen der 3/3'-Protonen sowie den Cyclopentadienyl-Protonen ist eindeutig zu erkennen, dass eine Koordination des Donator-Fragments an die Nitril-Gruppe stattfand. Auffällig ist jedoch, dass jeweils doppelte Signale im Verhältnis 2 zu 1 zu finden sind. Das deutet daraufhin, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist und wenigstens zwei Spezies sich bildeten. Die Unvollständigkeit der Reaktion wird weiterhin mittels ^{31}P -NMR-Spektrums bestätigt. Auch hier erscheinen zwei Singuletts ($\delta = 97.21$, $\delta = 97.15$) im Verhältnis 1 zu 2.

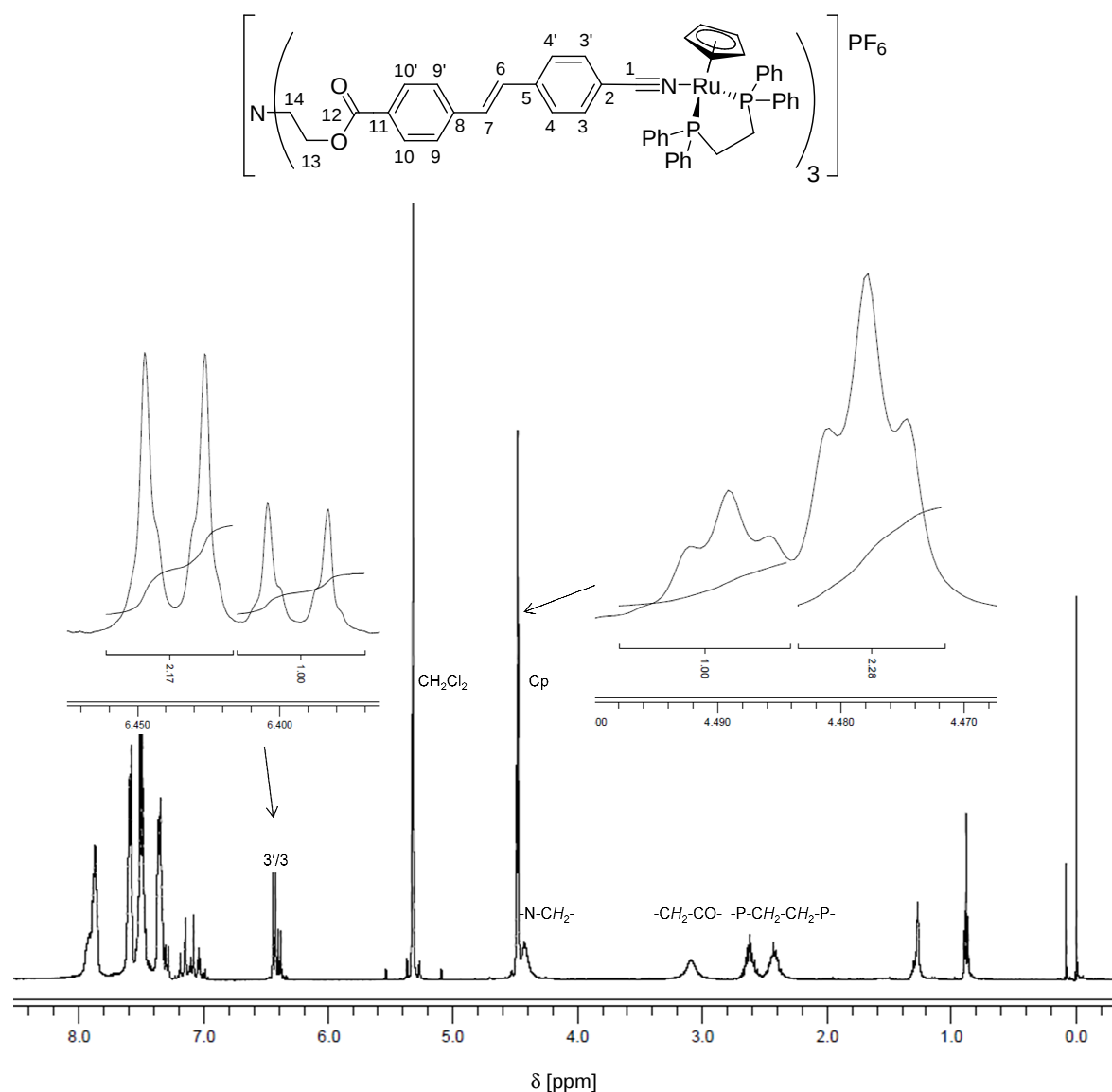


Abbildung 5-13: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des Rohproduktes **DFe**

Beim Versuch zur Synthese von **HDFe** wurde der Precursor-Komplexe **37** im großen Überschuss eingesetzt, um eine vollständige Reaktion zu erzwingen. Das Verhältnis der entstandenen Komplexe änderte sich allerdings nicht. Auch die Bemühungen, die unterschiedlichen Spezies mittels einer Umkristallisation zu trennen, waren nicht erfolgreich.

5.3 Molekül- und Kristallstruktur der Komplexe ERu und EFe

Von den Chromophor-Komplexen **ERu** und **EFe** konnten Kristalle in ausreichender Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Dazu wurden die eingeeingten Dichlormethan-Lösungen der Verbindungen mit *n*-Hexan überschichtet und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Die Ruthenium-Verbindung **ERu** kristallisierte in quaderförmigen gelben Kristallen aus. Die Einkristalle des Eisen-Komplexes **EFe** lagen als kleine rote Nadeln vor. Beide Komplexe kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Im Anhang sind weitere wichtige kristallographische Daten sowie Angaben zu den Atomkoordinaten aufgeführt. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung der erhaltenen Kristalle bestätigt eindeutig die postulierte Struktur der analog aufgebauten Ruthenium- und Eisen-Komplexe, deren Molekülstrukturen in Abbildung 5-14 (**ERu**) und 5-15 (**EFe**) gezeigt sind. Die Moleküle besitzen eine für vergleichbare Komplexe charakteristische, leicht verzerrte „Pianostuhl“-Struktur mit pseudo-oktahedraler Umgebung am Ru(II)- bzw. Fe(II)-Metallzentrum. Dazu nimmt man an, dass der η^5 -Cyclopentadienyl-Ligand als „Sitz“ drei Koordinationsstellen besetzt und die Phosphan- und Nitril-Liganden als „Stuhlbeine“ *facial* angeordnet sind. Diese Struktur wird durch die erhaltenen Winkel (N-M-P und P(1)-M-P(2)) von ca. 90° sowie durch die Winkel zwischen dem Cyclopentadienyl-Ligand (Centroid) und den Phosphan- und Nitril-Liganden mit 123° - 132° bestätigt (Tabelle 5-1).

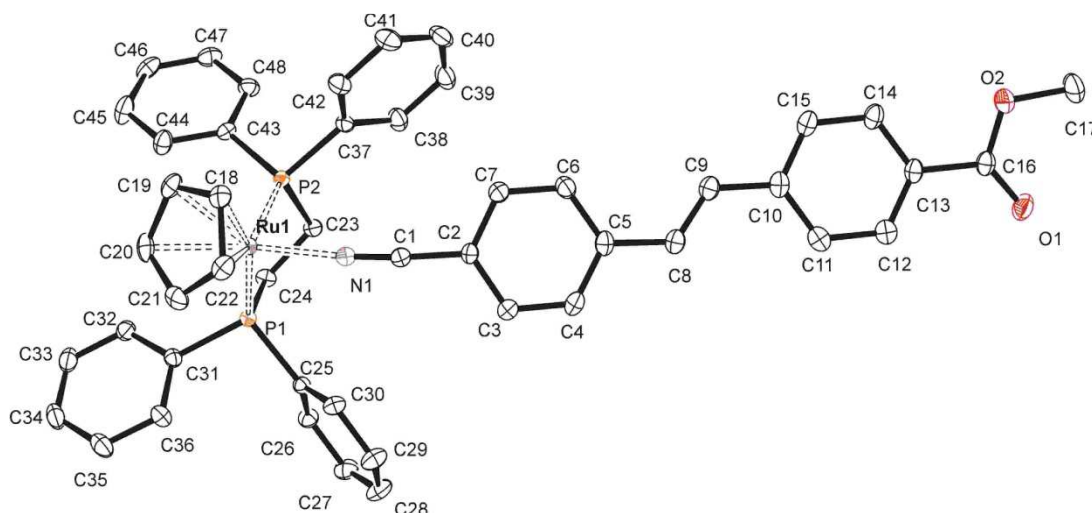


Abbildung 5-14: Molekülstruktur von Ru(II)-Komplex **ERu** mit Atomnummerierung (zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und PF_6^- -Anion weggelassen worden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).

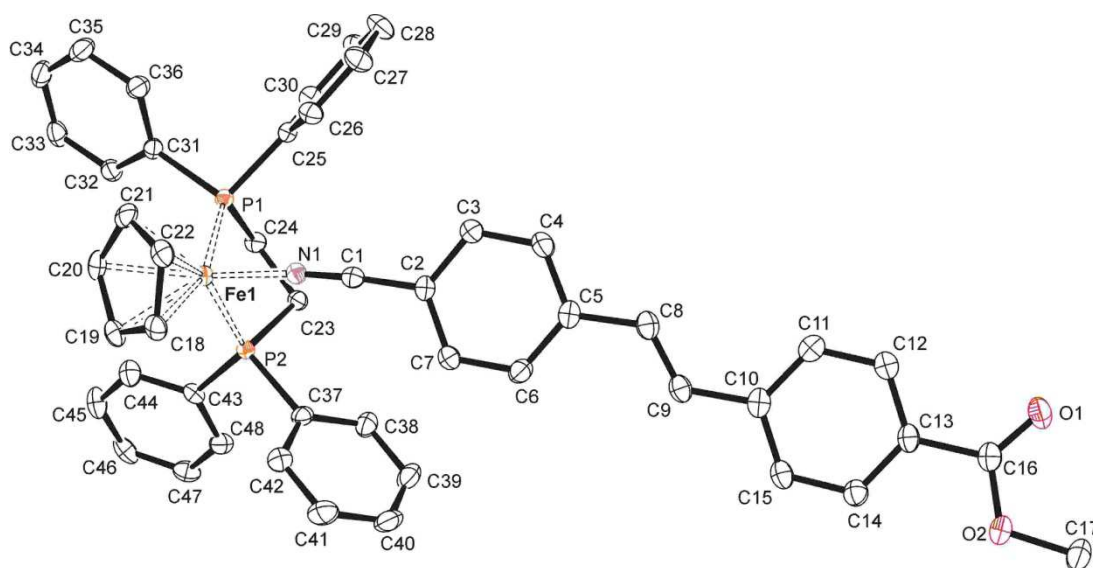


Abbildung 5-15: Molekülstruktur von Fe(II)-Komplex **EFe** mit Atomnummerierung (zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome und PF_6^- -Anion weggelassen worden, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).

Tabelle 5-1: Ausgewählte Bindungswinkel [°] um die Metall-Einheit für **ERu** und **EFe**

	M = Ru	M = Fe
N(1)-M-P(1)	93.12(3)	94.40(6)
N(1)-M-P(2)	83.03(3)	84.87(5)
P(2)-M-P(1)	83.783(12)	86.42(2)
Cp(cent)-M-N(1)	124.000(33)	123.107 (54)
Cp(cent)-M-P(1)	125.791(9)	125.174 (21)
Cp(cent)-M-P(2)	132. 640(9)	130.67 (2)
M-N(1)-C(1)	174.90(11)	174.95(18)
N(1)-C(1)-C(2)	175.24(14)	174.97(22)

Cp(cent) = Centroid des Cyclopentadienyl-Ringes

Der Nitril-Ligand ist über eine M-N Einfachbindung mit dem Metall verknüpft. In beiden Molekülstrukturen sind die Bindungswinkel M-N-C(1) und N-C(1)-C(2) mit ca. 175° sehr nahe an 180° , was eine π -Rückbindung vom Metall zum Liganden begünstigt.

Der Bindungsabstand zwischen dem Metall- und Stickstoffatom mit 202 pm (**ERu**) und 189 pm (**EFe**) sowie die N-C(1) Bindungslänge von 115 pm (Tabelle 5-2) sind in beiden Komplexen im Bereich derer vergleichbarer Verbindungen.^[85,180] Keine signifikante Verkürzung der M-N Bindung bzw. keine Verlängerung der Nitril-Dreifachbindung lassen darauf schließen, dass eine π -Rückbindung im Festkörper nicht stattfindet. Dieser Befund wird auch durch die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt.

Tabelle 5-2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für **FeMe** und **RuMe**

	M = Ru	M = Fe		M = Ru	M = Fe
Cp(cent)-M	170.30 (3)	185.53(1)	C(4)-C(5)	138.9(2)	139.4(3)
C(18)-M	223.32(13)	209.6(2)	C(5)-C(6)	140.4(2)	140.3(3)
C(19)-M	221.42(13)	208.5(2)	C(6)-C(7)	138.5(2)	138.0(3)
C(20)-M	219.35(13)	207.6(2)	C(7)-C(2)	139.46(19)	139.5(3)
C(21)-M	221.60(13)	208.3(2)	C(5)-C(8)	147.09(19)	147.4(3)
C(22)-M	222.74(13)	209.9(2)	C(8)-C(9)	133.5(2)	133.3(3)
P(1)-C(24)	184.22(13)	184.0(2)	C(9)-C(10)	147.3(2)	147.3(3)
P(2)-C(23)	183.73(13)	183.6(2)	C(10)-C(11)	140.7(2)	140.0(3)
C(23)-C(24)	153.15(18)	153.2(3)	C(11)-C(12)	140.0(2)	139.6(3)
P(1)-C(25)	182.87(13)	183.3(2)	C(12)-C(13)	138.9(2)	139.1(3)
P(1)-C(31)	183.00(13)	183.1(2)	C(13)-C(14)	140.3(2)	139.9(3)
P(2)-C(37)	182.45(13)	182.5(2)	C(14)-C(15)	138.6(2)	139.2(3)
P(2)-C(43)	183.23(13)	183.1(2)	C(10)-C(15)	139.3(2)	139.5(3)
M-N(1)	201.97(11)	189.19(18)	C(13)-C(16)	149.33(19)	149.5(3)
N(1)-C(1)	114.92(17)	114.7(3)	C(16)-O(1)	120.67(18)	120.7(3)
C(1)-C(2)	143.30(18)	143.5(3)	C(16)-O(2)	134.48(19)	134.3(3)
C(2)-C(3)	139.64(19)	139.6(3)	C(17)-O(2)	144.43(19)	144.1(3)
C(3)-C(4)	138.4(2)	138.1(3)			

Die Bindungslängen im $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]$ -Fragment liegen ebenfalls im Bereich vergleichbarer Komplexe. Die Bindungslängen im gebundenen Nitril-Liganden sind für beide Komplexe fast identisch.

Die Doppelbindung der Stilben-Einheit C(8)-C(9) liegt in der *trans*-Konfiguration vor und ist mit ca. 133 pm etwas aufgeweitet, während die C(5)-C(8) und C(9)-C(10) Einfachbindungen mit 147 pm relativ kurz sind, wenn man diese mit den entsprechenden Bindungsabständen des analog aufgebauten $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})((E)\text{-p-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH=CHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)]$ Acetylidinen-Komplexes^[181] vergleicht. Im Vergleich zu den von *Spange et al.* untersuchten Stilbenboronsäureestern ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede.^[182] Die Stilben-Einheit ist fast planar aufgebaut und die Methoxy-Gruppe ist um 7.2° bei **ERu** und um 7.6° bei **EFe** aus der Ebene des Phenyl-Ringes herausgedreht. In der Tabelle 5-3 sind ausgewählte Interplanar- und Torsionswinkel beider Komplexe zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Ausgewählte Torsionswinkel [°] in der Molekülstruktur **ERu** bzw. **EFe**

	M = Ru	M = Fe
Ph _(C2-C7) -Ph _(C10-C15)	2.573(47)	0.983(58)
Ph _(C10-C15) -COO	7.211(87)	7.594(108)
N(1)-C(1)-C(2)-C(7)	31.69(1.74)	30.55(2.63)
C(4)-C(5)-C(8)-C(9)	172.89(0.15)	171.38(0.22)
C(5)-C(8)-C(9)-C(10)	179.49(0.13)	179.39(0.20)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	7.24(0.23)	6.38(0.36)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	175.17(0.13)	175.41(0.20)
C(12)-C(13)-C(16)-O(1)	5.38(0.22)	6.53(0.33)
C(12)-C(13)-C(16)-O(2)	173.87(0.13)	173.40(0.19)
C(13)-C(16)-O(2)-C(17)	179.71(0.13)	179.77(0.19)

Die zentrosymmetrische Anordnung der Chromophore im Festkörper lässt darauf schließen, dass die Kristalle beider Verbindungen **ERu** und **EFe** nicht NLO-aktiv sind. In der Abbildung 5-16 ist exemplarisch die Elementarzelle des Ruthenium-Komplexes dargestellt. Die vier Moleküle der Elementarzelle sind paarweise parallel und entgegengesetzt ausgerichtet. Die Projektion der Verbindungsvektoren etwa vom Metall zur Methoxy-Gruppe, wie in Abbildung 5-17 angedeutet ist, entspricht näherungsweise dem Dipolmoment. Die induzierten Dipolmomente innerhalb der Elementarzelle sind entgegengesetzt und heben sich gegenseitig auf.

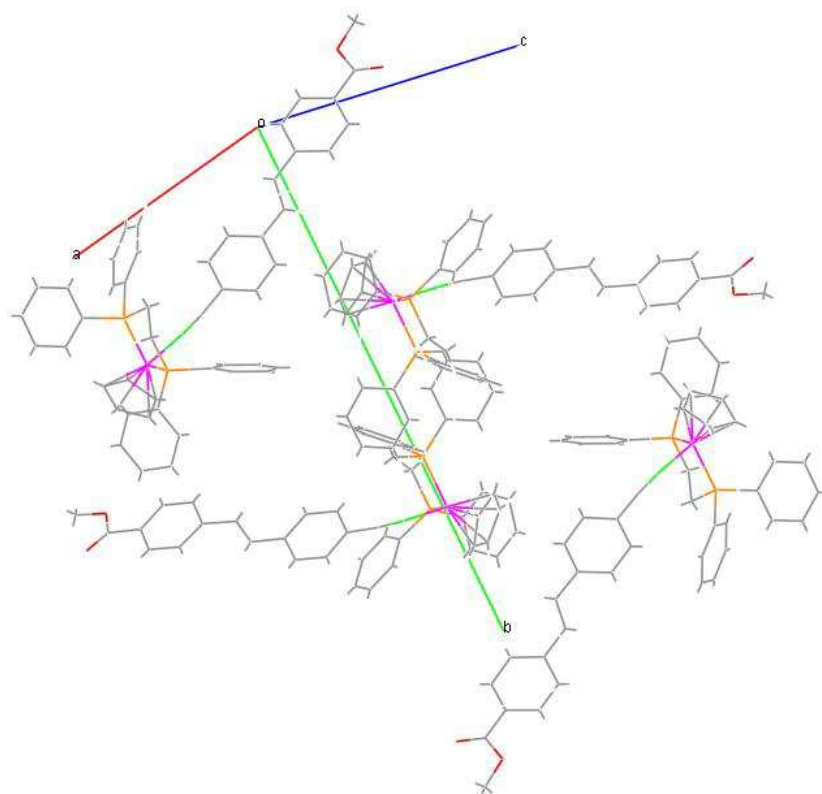


Abbildung 5-16: Elementarzelle der Kristallstruktur des Komplexes **ERu**

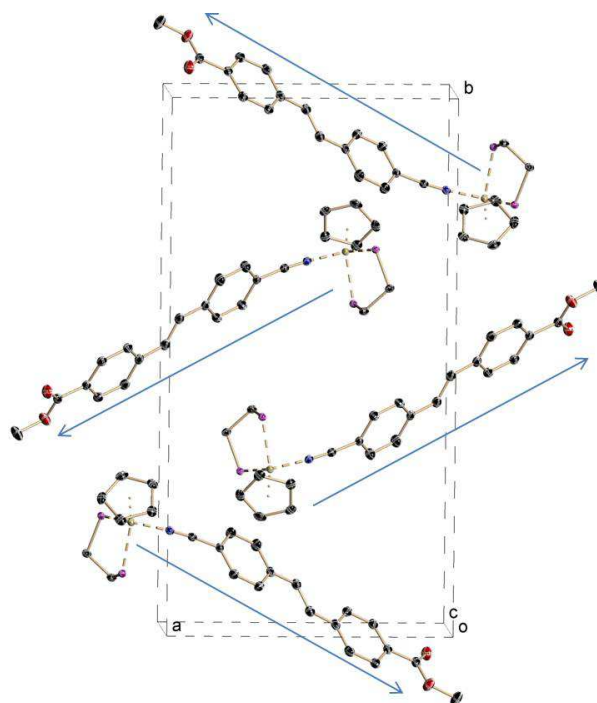


Abbildung 5-17: Elementarzelle der Kristallstruktur des Komplexes **ERu** (zur besseren Übersicht sind die Phenyl-Reste des dppe-Liganden weggelassen worden).

Die benachbarten, nicht parallel ausgerichteten, dipolaren Chromophore sind näherungsweise orthogonal zueinander angeordnet, der Interplanarwinkel zwischen den Stilben-Einheiten (beste Stilben-Ebene) beträgt 69° für **ERu** und im Falle vom Eisen-Komplex **EFe** 71° . Der Grund für eine antiparallele Anordnung der Verbindungsvektoren ist die Dimerisierung der Chromophore im Kristall. In Abbildung 5-18 ist wieder exemplarisch ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **ERu** wiedergegeben. Die Stilben-Liganden von zwei Chromophoren dimerisieren über π - π -Wechselwirkung in einer sogenannten parallel-verschobenen (*parallel-displaced*) Anordnung, in der die Ebenen der Stilben-Einheiten annähernd coplanar zueinander sind. Der relativ kurze Abstand zwischen den Ebenen mit 331 pm für **ERu** und 327 pm für **EFe** deuten auf eine starke Wechselwirkung hin.

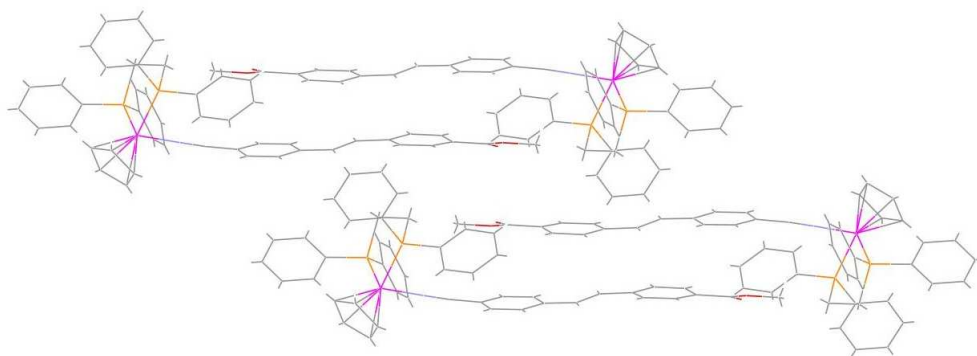


Abbildung 5-18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **ERu**

5.4 Linear optische Eigenschaften: UV/vis-Spektroskopie

Ein Einfluss der elektronischen Struktur einer potentiell NLO-aktiven Verbindung auf die statische erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit β_0 wurde bereits in Kapitel 2.2.3 diskutiert. Eine Veränderung der elektronischen Parameter in Abhängigkeit vom Chromophortyp, Donator-Akzeptor-Kombination und Länge des konjugierten π -Elektronensystems kann mit Hilfe der Elektronenanregungsspektren analysiert werden. Aus diesem Grund ist die UV/vis-Spektroskopie eine schnelle und einfache Methode im Hinblick auf die erste Abschätzung der nichtlinear optischen Eigenschaften von D- π -A-Chromophoren. Die UV/vis-Spektren der synthetisierten Verbindungen **8**, **22**, **24**, **25** sind in Abbildung 5-19 und der dipolaren organischen Einzelstrang-Chromophore **E1** bis **E4** in Abbildung 5-20 dargestellt. Alle Substanzen wurden in Chloroform vermessen, die zugehörigen spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 5-4 zusammengefasst. Für die Verbindung **8** ist lediglich eine Bande bei 345 nm mit einer langwelligen Schulter um 360 nm auflösbar. Diese kann dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten π -Systems und die Schulter wahrscheinlich dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der 2,2'-Bipyridin-Einheit zugeordnet werden.

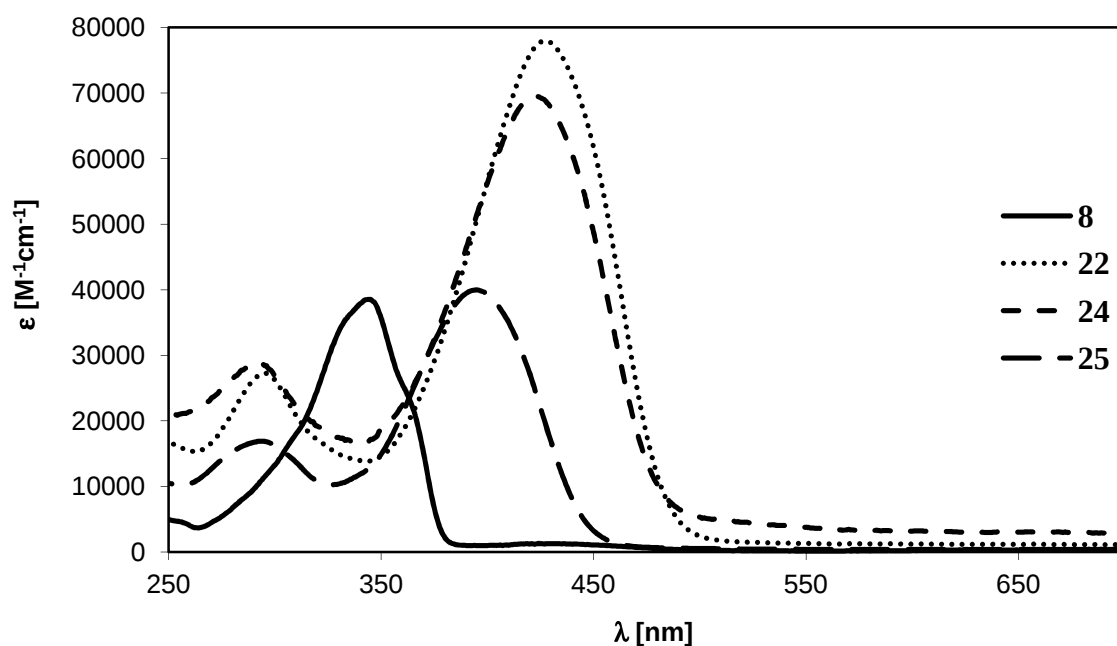
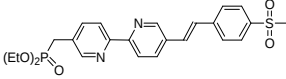
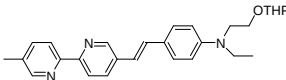
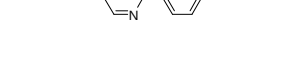
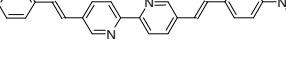
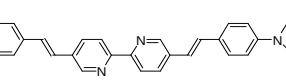
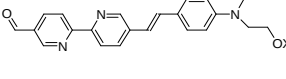
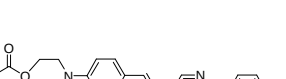
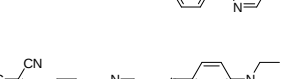
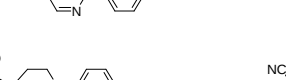


Abbildung 5-19: UV/vis-Spektren der Verbindungen **8**, **22**, **24**, **25** in Chloroform

Tabelle 5-4: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten einiger relevanter organischer Chromophore, erhalten aus UV/vis-Spektren in Chloroform.

Struktur	Bezeichnung	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	λ_{max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
	8	28986	345	38515
	25	25316 34014	395 294	39980 16930
	X = THP 22	23419 33898	427 295	77955 27284
	X = H 24	23641 34014	423 294	69491 28800
	X = THP E1a	23641 29762	423 336	50540 36635
	X = H E1b	23981 28902	417 346	46869 27985
	E4	23256 26954	430 371	55165 40950
	X = THP E2a	23095 32051	433 312	49303 34599
	X = H E2b	23364 32051	428 312	30706 22776
	D2	23419 32051	427 312	74744 52802
	E3	20619 27855	485 359	21639 26097
	D3	20833 27933	480 358	56786 65296

Im Vergleich zur Methylsulfonyl-substituierten Verbindung **8** zeigt der Amino-substituierte Chromophor **25** zwei breite Absorptionsbanden – ein schwächeres kurzwelliges Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der 2,2'-Bipyridin-Einheit bei 294 nm sowie eine intensive langwellige Absorption, die ein Maximum im sichtbaren Bereich bei 395 nm aufweist.

Der niederenergetische Übergang bei 395 nm beruht auf dem intramolekularen Elektronentransfer (ICT – *Intramolecular Charge Transfer*) von elektronenschiebender Amino-Gruppe zum elektronenziehenden Pyridin-Ring der 2,2'-Bipyridin-Einheit. Im Spektrum der symmetrischen disubstituierten Verbindung **22** sind ebenfalls zwei Absorptionsbanden vorhanden, wobei im Vergleich zu **25** das kurzwellige Absorptionsmaximum von **22** nahezu unverändert bleibt (295 nm). Die langwellige, fast dreifach intensivere Bande bei 427 nm ($\epsilon = 78.0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erfährt dagegen eine deutliche bathochrome Verschiebung um 32 nm, die mit der Verlängerung des konjugierten π -Systems im Einklang steht. Interessant ist außerdem eine geringe hypsochrome Verschiebung (Blauverschiebung) der ICT-Bande, die nach der Abspaltung der THP-Schutzgruppe bei der Verbindung **24** beobachtet wird. Die Donator-Stärke der *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino-Gruppe sinkt aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der freien OH-Gruppe und dem Stickstoffatom. Auch die dipolaren Einzelstrang-Chromophore **E1a/b** und **E2a/b** zeigen dieses Verhalten (Tabelle 5-4). Dieses Phänomen ist bereits für die analogen 4,4'-Distyryl-[2,2']bipyridin-Derivate bekannt.^[137]

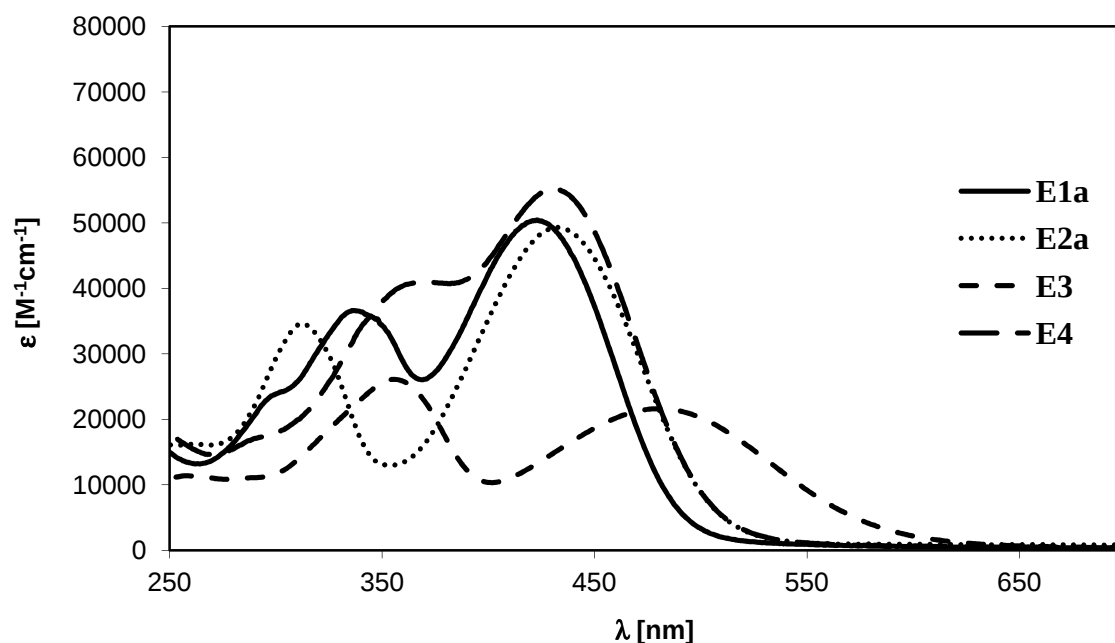


Abbildung 5-20: UV/vis-Spektren der Einzelstrang-Chromophore **E1a – E4** in Chloroform

Bei beiden unsymmetrischen D- π -A-substituierten 5,5'-Distyryl-[2,2']bipyridin-Derivaten **E1a/b** und **E4** sind je drei Absorptionsbanden nachweisbar. Die niederenergetische Absorption entspricht dem ICT-Übergang vom Donator zum Akzeptor über das ganze Molekül.^[183] Während der D- π -A-Chromophor **E1a** mit einem relativ schwachen Methylsulfonyl-Akzeptor die Absorptionsmaxima bei 423 nm und 336 nm mit einer kurzwelligen Schulter um 295 nm aufweist, kommt es zu einer bathochrome Verschiebung beider ICT-Banden (430 nm bzw. 371 nm) für das Analogon **E4**. Diese kann auf die besseren Akzeptor-Eigenschaften der Nitro-Gruppe zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den Chromophoren **E1a** und **E4** zeigt der Aldehyd **E2a** zwei breite Absorptionsbanden. Eine Verkürzung der Konjugation bei **E2a** führt zu einer ausgeprägten hypsochromen Verschiebung des kurzwelligen Absorptionsmaximums (312 nm), während die langwellige Bande fast unverändert bleibt (433 nm). Ersetzt man den Formyl- durch den Dicyanovinyl-Akzeptor, ergibt sich mit der Steigerung der Akzeptor-Stärke eine ausgeprägte Bathochromie beider Absorptionsbanden, was entsprechend dem Zwei-Niveau-Modell eine Erhöhung des β_0 -Wertes zur Folge haben sollte (siehe Kapitel 2.2.3).

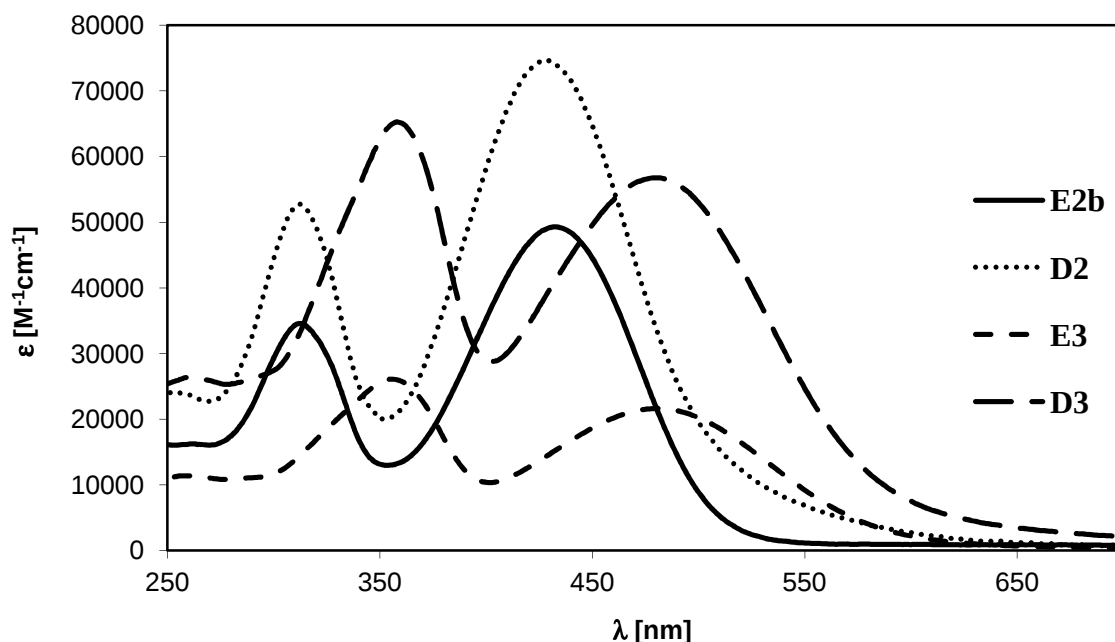


Abbildung 5-21: UV/vis-Spektren der Einzelstrang-Chromophore **E1b**, **E3** und dendritischer Derivate **D2**, **D3** in Chloroform

Eine Verknüpfung der Einzelstrang-Chromophore zu dendritischen Strukturen verändert das Aussehen der Spektren kaum, wie der Vergleich von **E1b**, **E3** und deren dendritischen Derivaten **D2**, **D3** zeigt (Abbildung 2-21). Erwartungsgemäß weisen die Trichromophore sehr hohe molare Extinktionskoeffiziente ε auf, die im Vergleich zu den Werten der Einzelstränge um Faktor 2.3 bis 2.6 ansteigen (Tabelle 5-4) und laut der Gleichung 2.23 bzw. 2.29 (Kapitel 2.2.3) ebenfalls zur Erhöhung der Hyperpolarisierbarkeiten der Dendrimere führen sollten.

Auch die Komplex-Chromophore **ERu** und **EFe** wurden UV/vis-spektroskopisch untersucht. Die Spektren der Komplexe setzen sich im Wesentlichen aus den Absorptionen der einzelnen Bausteine, wie der Vergleich zu den Spektren des freien Liganden **38** sowie der Precursor-Komplexe **36** bzw. **37** in Abbildung 5-22 bzw. 5-23 zeigt.

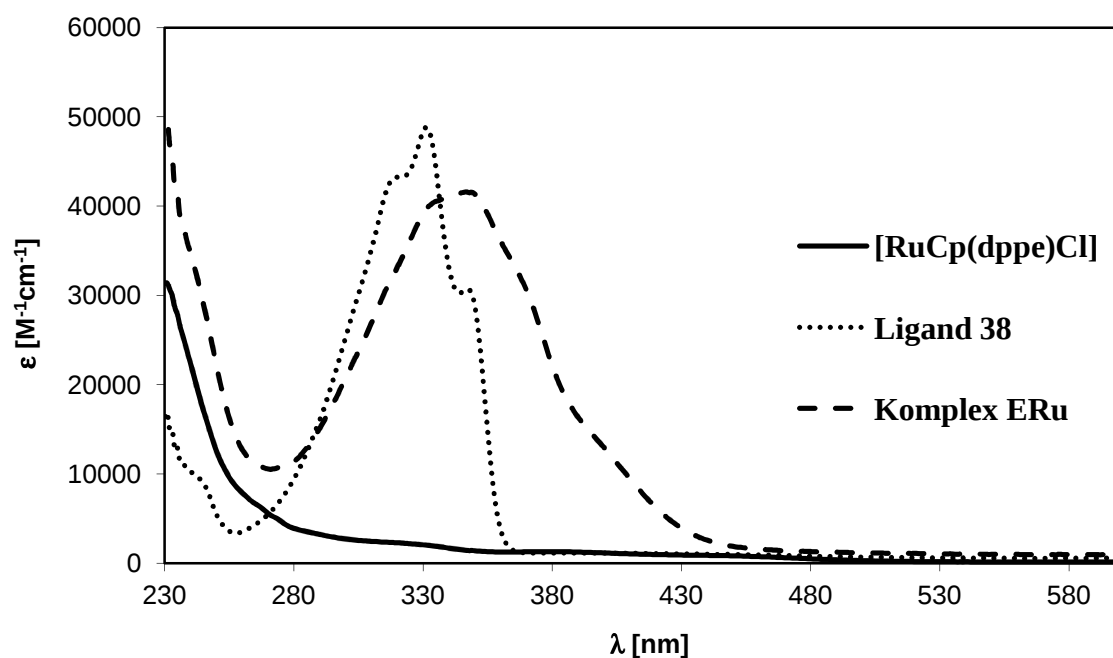


Abbildung 5-22: UV/vis-Spektren des Ruthenium-Komplexes **ERu**, des freien Liganden **38** sowie des Precursor-Komplexes **36** in Chloroform

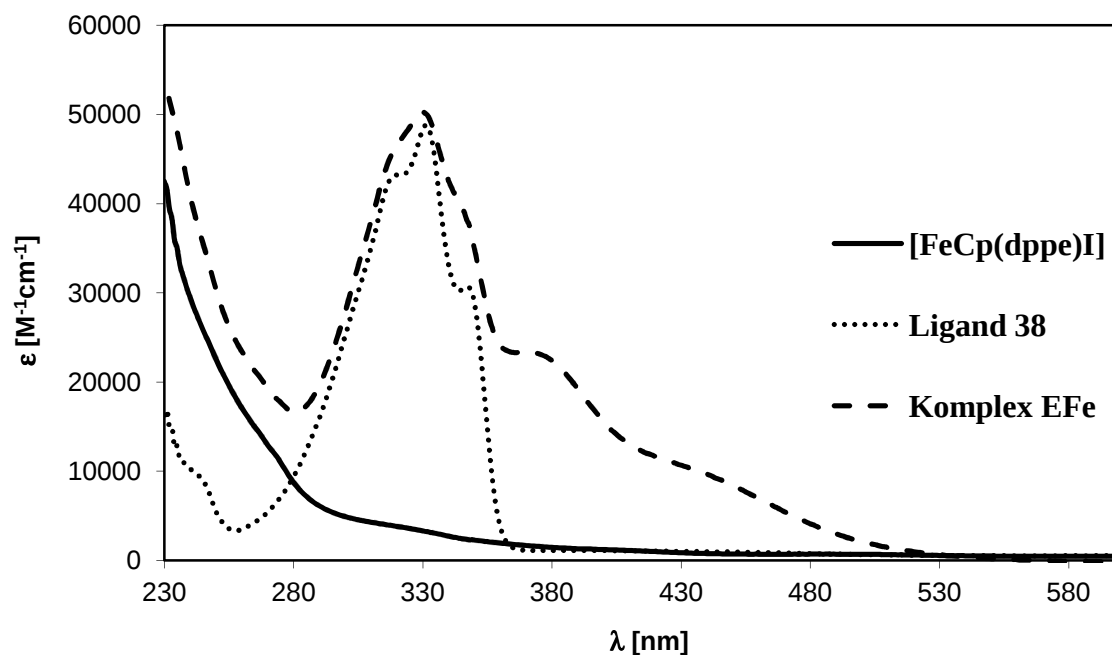


Abbildung 5-23: UV/vis-Spektren des Eisen-Komplexes **EFe**, des freien Liganden **38** sowie des Precursor-Komplexes **37** in Chloroform

Die erste sehr intensive Absorption des organometallischen $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ -Fragments mit ($\text{M} = \text{Ru}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II})$) ist im Bereich zwischen 230 nm bis 250 nm zu finden. Die zweite starke Bande in beiden Spektren im Bereich von 320-350 nm ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der konjugierten Einheit zuzuordnen (ILCT – *Intraligand Charge Transfer*). Die Koordination der Donator-Einheit führt allerdings zum Auftreten von jeweils zwei weiteren energieärmeren Absorptionsbanden im sichtbaren und nahen UV-Bereich, die den MLCT-Übergängen ($\pi_{\text{M}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$) zugeordnet werden und für solche Komplexe typisch sind.^[85]

Hat ein Molekül unterschiedliche Dipolmomente im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand ($\mu_{\text{g}} \neq \mu_{\text{a}}$), so kann die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{\text{ag}}$ anhand von solvatochromen Effekten abgeschätzt werden, die durch Wechselwirkungen des Moleküls mit den Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität zustande kommen.^[184] Man spricht von positiver Solvatochromie, wenn die UV/vis-Absorptionsbanden eines Chromophors mit wachsender Lösungsmittelpolarität bathochrom, also zu größeren Wellenlängen, verschoben werden (Rotverschiebung).

Die positive Solvatochromie wird bei Chromophoren beobachtet, bei denen das Dipolmoment im angeregten Zustand größer als im Grundzustand ist. Durch ein polares Lösungsmittel wird der stark polare Zustand besser stabilisiert und sein Energieniveau stärker herabgesenkt als der weniger polare Zustand. Kommt es in einem polaren Medium zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max} zu kürzeren Wellenlängen (Blauverschiebung), wird dieser Effekt als negative Solvatochromie bezeichnet. Eine ausgeprägte Solvatochromie von Chromophoren weist auf einen möglichen nichtlinear optischen Effekt hin.

Die Chromophore **ERu** und **EFe** zeigen ein moderates solvatochromes Verhalten. In Abbildung 5-24 und 5-25 sind UV/vis-Spektren der Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. In der Tabelle 5-5 sind zugehörigen Daten wiedergegeben.

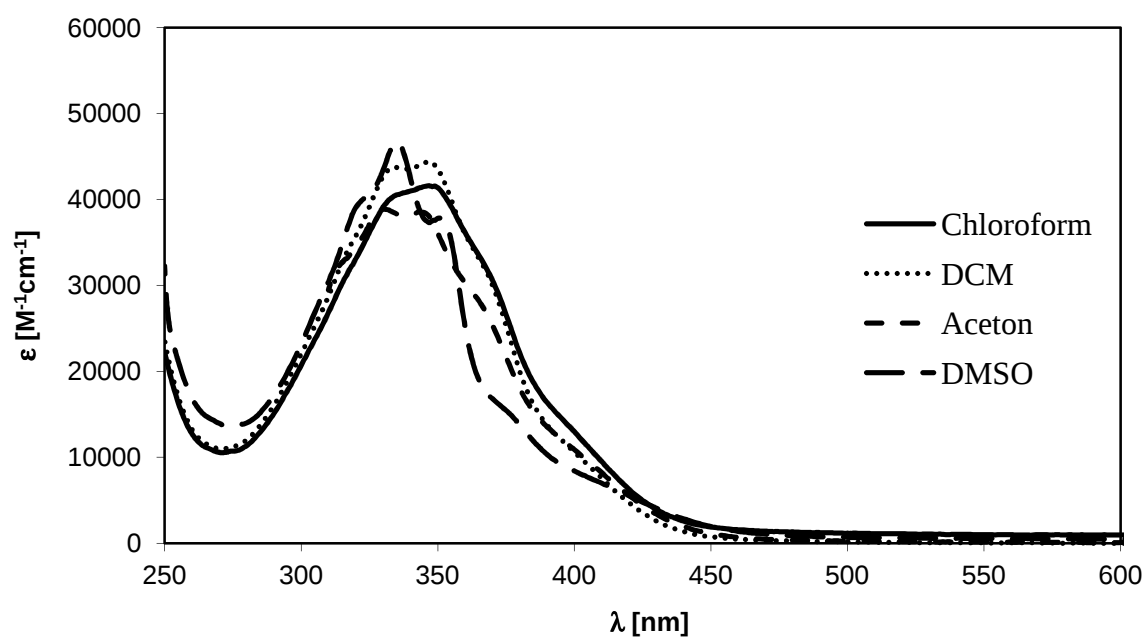


Abbildung 5-24: UV/vis-Spektren von **ERu** in verschiedenen Lösungsmitteln

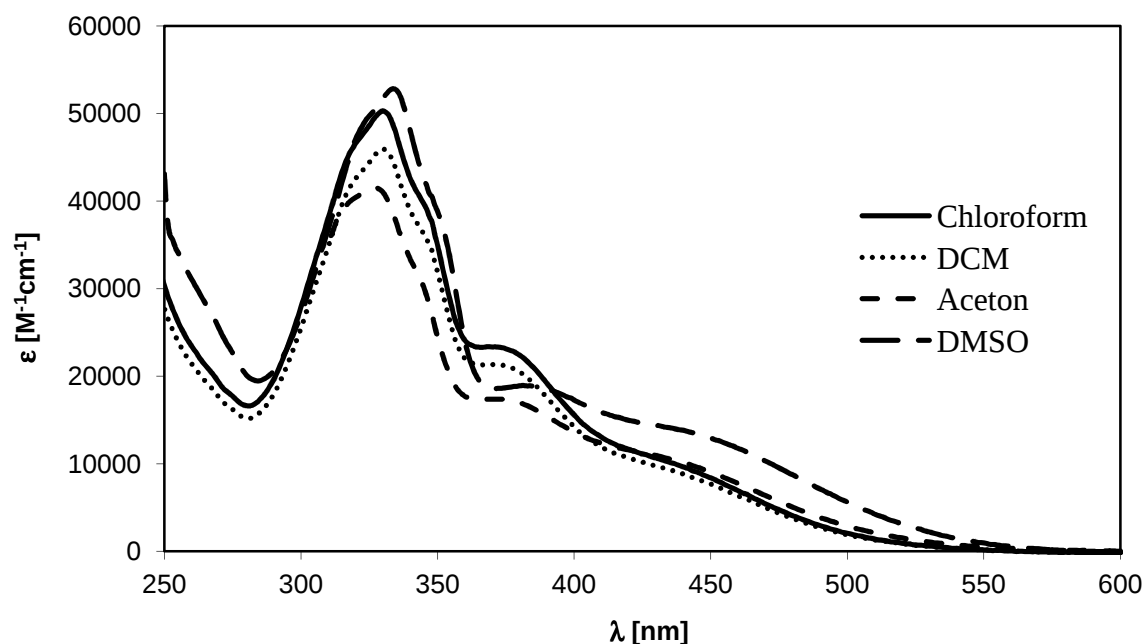


Abbildung 5-25: UV/vis-Spektren von **EFe** in verschiedenen Lösungsmitteln

Für ILCT-Übergang lässt sich kein Trend erkennen. Die MLCT-Banden zeigen hingegen eine bathochrome Solvatochromie. Der energetisch ärmere MLCT-Übergang ist allerdings als breite Bande ohne definiertes Maximum vorhanden. Aus diesem Grund ist eine quantitative Aussage bezüglich des solvatochromen Verhaltens lediglich für die kurzweilige MLCT-Bande möglich. Wie die Abbildung 5-26 zeigt, korreliert die Absorptionsenergie (Wellenzahl) mit den $E_T(30)$ -Werten (empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität nach Reichardt)^[185] linear. Ein Vergleich der Steigungen der Regressionsgeraden ergibt, dass der Effekt bei dem Eisen-Komplex stärker ausgeprägt ist. Wie schon die NMR-Untersuchungen in Kapitel 5.2.2, bestätigt diese Erkenntnis die vorhergesagte bessere Polarisierbarkeit des Eisen-Komplexes **EFe** im Vergleich zum Ruthenium-Komplex **ERu**.

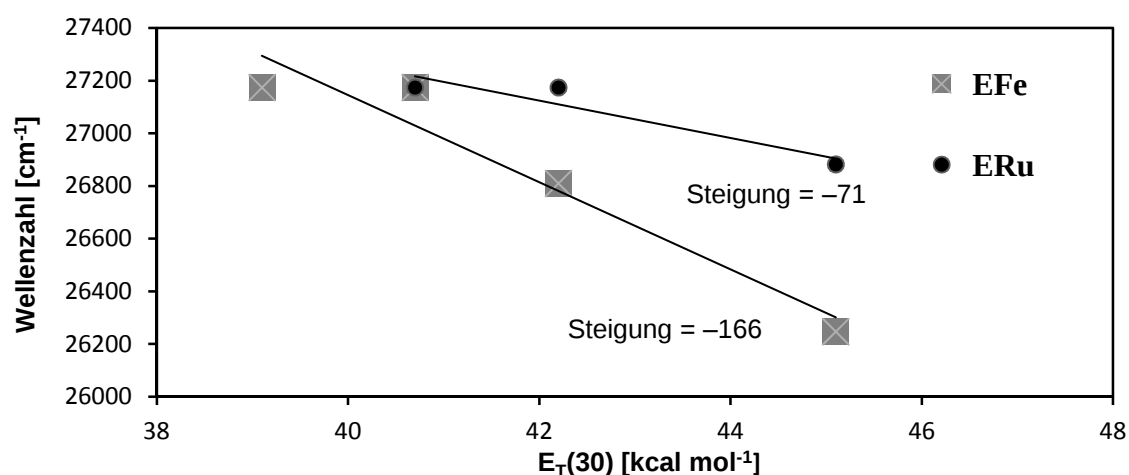


Abbildung 5-26: Solvatochromie der kurzwelligen MLCT-Bande von **ERu** und **EFe**

Tabelle 5-5: UV/vis-spektroskopische solvatochrome Daten von **ERu** und **EFe**

Lösungs- mittel	$E_T(30)^a$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm] / $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])			
		ERu MLCT	ERu ILCT	EFe MLCT	EFe ILCT
Choroform	39.1	b)	347 / 28818 (41585)	368 / 27174 (23369)	330 / 30303 (50298)
DCM	40.7	368 / 27174 (31491)	347 / 28818 (44432)	368 / 27174 (21345)	330 / 30303 (45941)
Aceton	42.2	368 / 27174 (26703)	343 / 29155 (38577)	373 / 26810 (17389)	327 / 30581 (41475)
DMSO	45.1	371 / 26954 (16253)	347 / 28818 (37485)	381 / 26247 (18936)	334 / 29940 (52803)

a) empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität nach *Reichardt* ;

b) Absorptionsbande (Schulter) nicht auflösbar

5.5 Nichtlinear optische Eigenschaften: hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

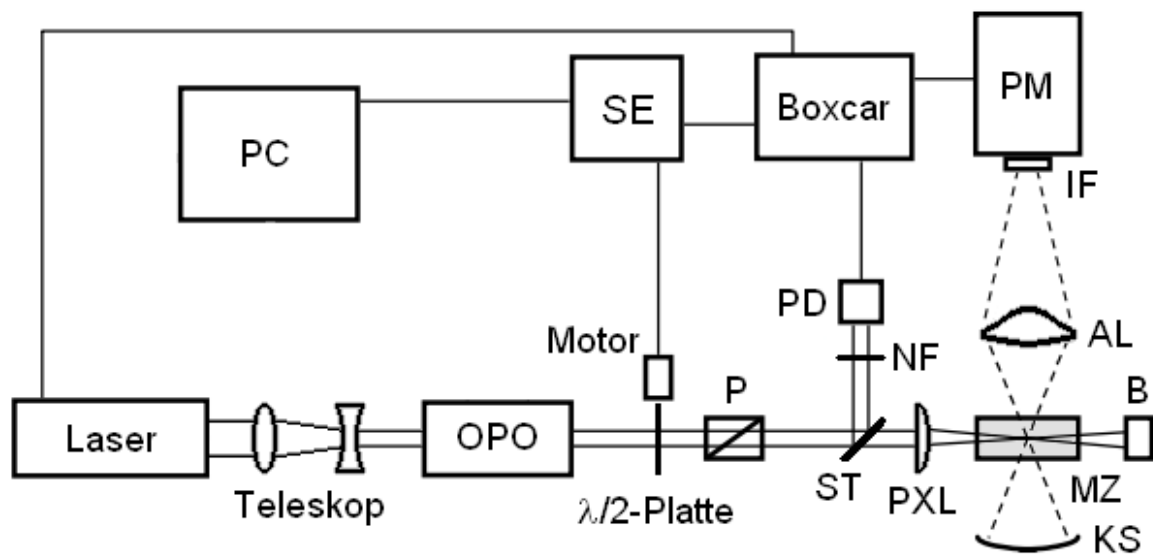
Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sollten anschließend mit Hilfe der HRS-Messungen hinsichtlich deren ersten Hyperpolarisierbarkeit β untersucht werden. Diese Untersuchungen sind im folgenden Kapitel präsentiert. Die theoretischen Grundlagen der HRS-Methode wurden bereits im Kapitel 2.3.1 aufgeführt.

5.5.1 Apparativer Aufbau des HRS-Experiments

Der experimenteller Aufbau (Abbildung 5-27) der im Arbeitskreis *Heck* verwendeten HRS-Anlage entspricht im Wesentlichen dem von *Clays* und *Persoons* entwickelten Aufbau.^[47] Als Strahlungsquelle dient ein Nd:YAG-Laser des Typs Quanta-Ray Lab-Series LAB 150-20 der Firma Newport/Spectra-Physics mit Injektionsseeder. Der verwendete Laser generiert eine Strahlung der Wellenlänge von 1064 nm mit einer Pulsenergie von 225 mJ. Die Pulsdauer, die auf eine Wiederholungsrate von 20 Hz fixiert ist, beträgt 8 bis 10 ns. Des Weiteren enthält das Gerät ein Kaliumdideuteriumphosphat-Kristall (KD*P), der für eine Umwandlung der Laserstrahlung durch Frequenzverdopplung (SHG) der Wellenlänge von 1064 nm in einen Laserstrahl mit $\lambda = 532$ nm sorgt.

Der große Strahlquerschnitt des erzeugten Laserstrahls wird mit Hilfe eines Teleskops auf einen Durchmesser von etwa 4 mm gebündelt. Der schmale Strahl trifft auf den optisch parametrischen Oszillator (OPO) der Firma *LAS*, der zur Erzeugung langwelliger Strahlung mit $\lambda = 1500$ nm dient. Der Strahl trifft anschließend auf eine motorbetriebene Halbwellen-Platte ($\lambda/2$ -Platte), die zusammen mit einem Glan-Taylor-Polarisators (P) die Intensität des anregenden Lichtes nahezu stufenlos regelt. Das Drehen der $\lambda/2$ -Platte um 45° bewirkt eine Drehung der zuvor vertikalen Polarisationssebene des Laserstrahls um 90° . Der angeschlossene Polarisator lässt nur vertikal polarisiertes Licht durch. Um eine relative Messung der austretenden Strahlung zu gewährleisten, wird ein kleiner Teil des Laserstrahls über einen Strahlteiler (ST) zu einer Photodiode (PD) reflektiert. Ein Neutralschichtfilter (NF) vor der Diode schützt diese vor Überlastung, indem er für Abschwächung der Intensität des reflektierten Strahls sorgt. Der nicht-reflektierte Hauptanteil des Strahls wird mittels einer plankonvexen Linse (PXL) auf die Mitte der Messzelle (MZ) fokussiert.

Die radial austretende, frequenzverdoppelte Strahlung (750 nm) wird mit einem Konkavspiegel (KS) reflektiert und auf der anderen Seite mit Hilfe einer asphärischen Linse (AL) auf die Aktivschicht eines Photomultipliers (PM), das Modells 9863B/350 der Firma *Electron Tubes Ltd.*, fokussiert. Der bei einer Spannung von -1.95 kV betriebene Photomultiplier wird durch ein Peltier-Kühlgehäuse auf bis zu -20 °C gekühlt. Ein auswechselbarer Interferenzfilter (IF) vor dem Photomultiplier mit einer Transmission bei 750 nm und einer Halbwertsbandbreite von 4 nm gewährleistet, dass nur die frequenzverdoppelte Strahlung vom Photomultiplier detektiert wird.

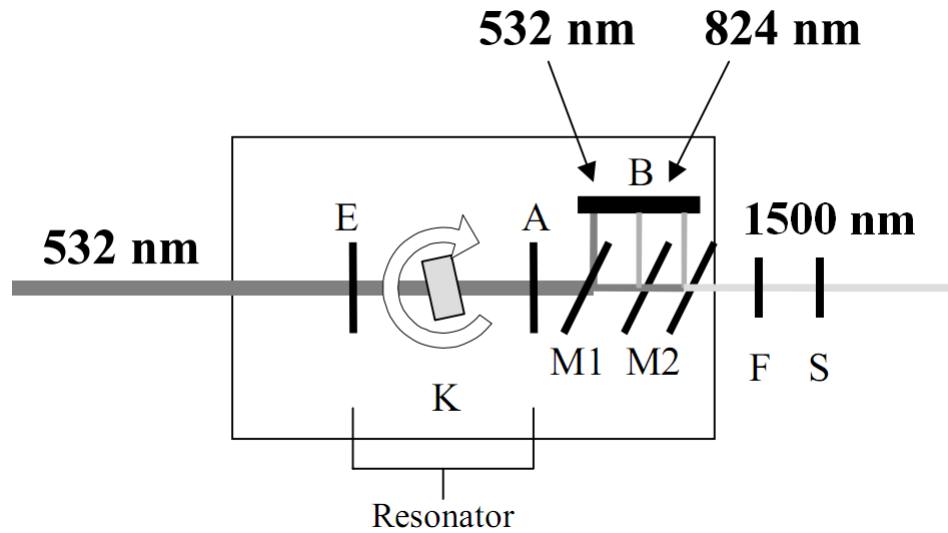


SE: Steuereinheit; P: Glan-Taylor-Polarisator; PD: Photodiode; NF: Neutral-Dichtefilter;
ST: Strahlteiler; PXL: Plankonvex-Linse; PM: Photomultiplier; IF: Interferenzfilter;
AL: Asphärische Linse; MZ: Messzelle; KS: Konkav-Spiegel; B: Beamstop

Abbildung 5-27: Schematischer Aufbau des HRS-Experiments^[112b]

Die eingehenden Signale von der Photodiode und dem Photomultiplier werden in Abhängigkeit von der Zeit von einem „Gated Integrator“ (Messfenster, *engl.* Gate) im Boxcar gemessen und integriert. Über eine Steuereinheit (ST) (Modell KUSB-3100 der Firma *Keithley Instruments Inc.*), die auch den Motor der $\lambda/2$ -Platte steuert, werden die Messwerte an den Computer (PC) weitergeleitet. Über die in *LabView* (ein universelles Programm zur Steuerung und Auswertung von Messgeräten) programmierte Software erfolgt nun die Auswertung und Visualisierung der gesammelten Daten.

Ein schematischer Aufbau des OPO-Geräts entsprechend *Bräuchle et al.*^[186] ist in Abbildung 5-28 dargestellt.



A: Auskoppelspiegel; E: Einkoppelspiegel; K: NLO-Kristall; B: Beamstop;
 M1 und M2: IR-durchlässige Spiegel; F: Grünlichtfilter; S: Siliziumfilter

Abbildung 5-28: Schematischer Aufbau eines optisch parametrischen Oszillators^[112b]

Ein NLO-Kristall (β -Bariumborat – BBO, BaB_2O_4) befindet sich zwischen zwei dichroitischen Spiegeln (E) und (A), wobei die drei optischen Elemente den Resonator bilden. Induziert durch das NLO-aktive Medium, findet ein spontaner Zerfall des anregenden Photons kürzerer Wellenlänge (532 nm) in zwei Photonen längerer Wellenlänge, deren Frequenzen von der Stellung der Kristallachse bezüglich der Strahlrichtung abhängen. Es entsteht ein kurzwelliges (Signal) und ein langwelliges Photon (Idler) entsprechen der Gleichung 5.1:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{Signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Idler}}} \quad (5.1)$$

Das Signal besitzt im durchgeführten HRS-Experiment eine Wellenlänge von 824 nm, der Idler von 1500 nm. Diese Strahlung trifft dann auf drei Spiegel (M1-M2), die infrarotes Licht durchlassen und sichtbares Licht reflektieren. Anschließend wird die restliche Strahlung der Fundamentalwelle (532 nm) durch einen Grünlichtfilter (F) am Ausgang des OPO-Gerätes abgetrennt und der resultierende Laserstrahl geht dann durch einen Siliziumfilter (S), der nur für Strahlung der Wellenlänge größer 1000 nm durchlässig ist.

5.5.2 Auswertung der HRS-Messdaten zur Bestimmung von β

Zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β erhaltener Chromophore wurde die bereits im Kapitel 2.3.1 erwähnte externe Referenzmethode verwendet.^[59] Unter gleichen Bedingungen wird eine Konzentrationsreihe einer Referenzsubstanz mit bekannter Hyperpolarisierbarkeit und eine zweite Reihe der zu bestimmenden Substanz vermessen. Zur Auswertung wird das Verhältnis der Intensitäten $I(2\omega)/I(\omega)$ gegen die Konzentration des Chromophors bzw. der Referenz aufgetragen und aus erhaltenen Steigungen kann ein β -Wert entsprechend der Gleichung 5.2 berechnet werden.

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C = \frac{m_C}{m_R} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_C \quad (5.2)$$

Das Dispersionsrot 1 (**DR1**), dessen Strukturformel in Abbildung 5-29 gezeigt ist, hat sich als Referenzsubstanz für HRS-Messungen bei 1500 nm etabliert.

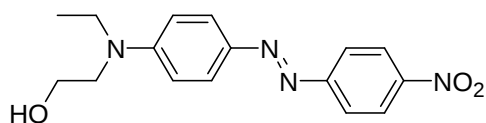


Abbildung 5-29: Strukturformel von Dispersionsrot 1(**DR1**) – einer Referenzsubstanz für HRS-Messungen bei 1500 nm

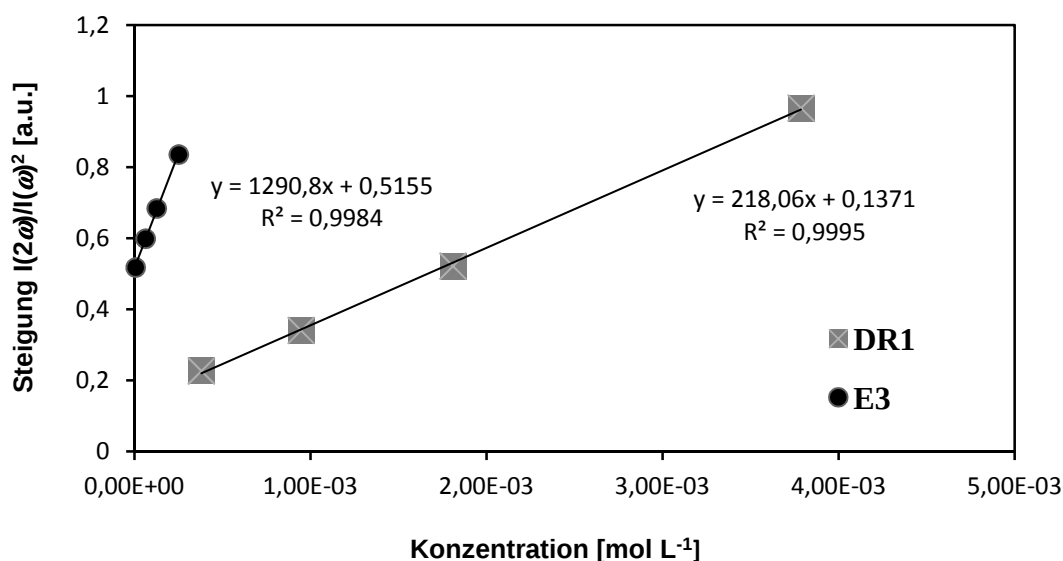


Abbildung 5-30: Vergleich der durch Regression erhaltenen Steigungen von **DR1** und **E3**

Als Referenzwert für die erste Hyperpolarisierbarkeit β von DR1 in Chloroform wurde ein literaturbekannter Wert von 80×10^{-30} esu (B*-Konvention) verwendet, da alle HRS-Messungen im Chloroform durchgeführt wurden. In Abbildung 5-30 ist exemplarisch eine Auftragung der Konzentration von Chromophor **E3** und Referenz **DR1** gegen das Verhältnis der Intensitäten $I(2\omega)/I(\omega)$ dargestellt. Ein Vergleich der Steigungen der entsprechenden Regressionsgeraden ermöglicht die Berechnung von β . In Tabelle 5-6 sind die Untersuchungen zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen zusammengefasst. Des Weiteren sind die ermittelten Werte in der Taylor-Konvention und in Standard-Einheiten (SI) angegeben.

Tabelle 5-6: Messergebnisse aus dem HRS-Experiment zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei Anregung mit 1500 nm in Chloroform und **DR1** als Referenz

Substanz	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\beta_{1500}^{\text{a)}}$ [10^{-30} esu]	$\beta_0^{\text{a)}}$ [10^{-30} esu]	$\beta_{1500}^T{}^{\text{b)}}$ [10^{-50} Cm ³ V ⁻²]	$\beta_0^T{}^{\text{b)}}$ [10^{-50} Cm ³ V ⁻²]
E1a	423	312	196	693	435
E4	430	127	78	283	174
E2b	428	205	127	455	282
D2	427	885	549	1968	1222
E3	485	195	101	433	226
D3	480	605	321	1346	714
ERu	$\sim 368^{\text{c)}$ $\sim 400^{\text{c)}$	107	d)	237	d)
EFe	~ 368 $\sim 440^{\text{c)}$	156	d)	345	d)

a) B*-Konvention; b) Taylor-Konvention; c) Absorptionsbande (Schulter) nicht auflösbar;

d) keine exakte Berechnung möglich

Um den dispersiven Anteil des SHG-Signals zu eliminieren, wird die statische erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 auf der Basis des Zwei-Niveau-Modells entsprechend der Gleichung 2.31 bzw. der folgenden Gleichung berechnet.

$$\beta_0 = \beta \left(1 - \frac{\lambda_{\max}^2}{1500^2} \right) \left(1 - \frac{4\lambda_{\max}^2}{1500^2} \right) \quad (5.3)$$

Eine Berechnung der β_0 -Werte für die organometallischen Chromophore **ERu** und **EFe** ist allerdings problematisch, da laut dem Zwei-Niveau-Modell nur eine Absorptionsbande berücksichtigt wird. Die Komplexe weisen aber zwei CT-Übergänge auf, wobei eine exakte Bestimmung der schulterartigen Absorptionsbanden nicht möglich ist.

Ein weiteres Problem des HRS-Verfahrens stellt die Zweiphotonenabsorption- bzw. die Multiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz (TPF bzw. MPF, Kapitel 2.3.1.1) dar. Um den Einfluss der Fluoreszenz auf die SHG-Werte zu überprüfen, muss der spektrale Inhalt des SHG-Signals genau untersucht werden. Zur Detektion von TPF wird die Breite des Fluoreszenzsignals ausgenutzt. Dazu werden unterschiedliche Interferenzfilter vor dem Strahleingang des Photomultipliers eingebracht, die eine Transmission in der Nähe der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Streustrahlung (750 nm) besitzen. Dabei erhält man ein Emissionsspektrum mit einer sehr geringen, von der Anzahl der verwendeten Interferenzfilter abhängigen, Auflösung. Diese von *Bräuchle et al.* vorgeschlagene relativ einfache Methode erlaubt es, die Fluoreszenz qualitativ zu detektieren.^[59] Neben dem Interferenzfilter mit der Transmission bei 750 nm wurden vier weitere Filter der Transmission 700, 730, 780 und 800 nm.

Für alle untersuchten Verbindungen wurde Multiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz bei Anregung mit 1500 nm festgestellt, so dass eindeutige Identifizierung des HRS-Signals nicht möglich war. Demzufolge ist eine genauere Interpretation der erhaltenen β -Messwerte nicht sinnvoll. Um eine Fluoreszenz-reduzierte Bestimmung des HRS-Signals zu ermöglichen, wären Messungen unter Verwendung von Lasern mit Pulslängen im Femtosekundenbereich nötig^[67] (Kapitel 2.3.1.1).

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese sowie den linearen und nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften dendritischer D- π -A-Trichromophore. Durch Verwendung multifunktionaler, dendritisch strukturierter Chromophore in Polymeren wurden in der Vergangenheit die elektrooptischen (EO) bzw. NLO-Eigenschaften dieser funktionellen Materialien erheblich verbessert. Das Ziel dieser Arbeit war es aufzuklären, ob eine parallele und enge Ausrichtung der dipolaren Chromophore in einem Trichromophor das Auftreten eines kooperativen Effektes bezüglich der SHG-Aktivität (*Second Harmonic Generation*) ermöglicht. Eine zunehmend parallele Anordnung im Dendrimer sollte durch chelatisierende Koordination der drei NLO-Chromophore an ein Metallzentrum erreicht werden.

Die neuartigen dipolaren D- π -A-Einzelstrang-Chromophore, die in den Akzeptor-Funktionen sowie der Länge der π -Brücke variieren, ließen sich ausgehend von kommerziell erhältlichem 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) und dem literaturbekannten 4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) synthetisieren. Die Herstellung der Sulfonyl-substituierten Verbindungen **E1a/E1b** erfolgte über zweifache *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion. Die Darstellung einer dendritischen Struktur durch Verknüpfung dreier dieser Chromophore ist allerdings trotz vieler Variationen der Zentralbausteine nicht in ausreichender Menge gelungen.

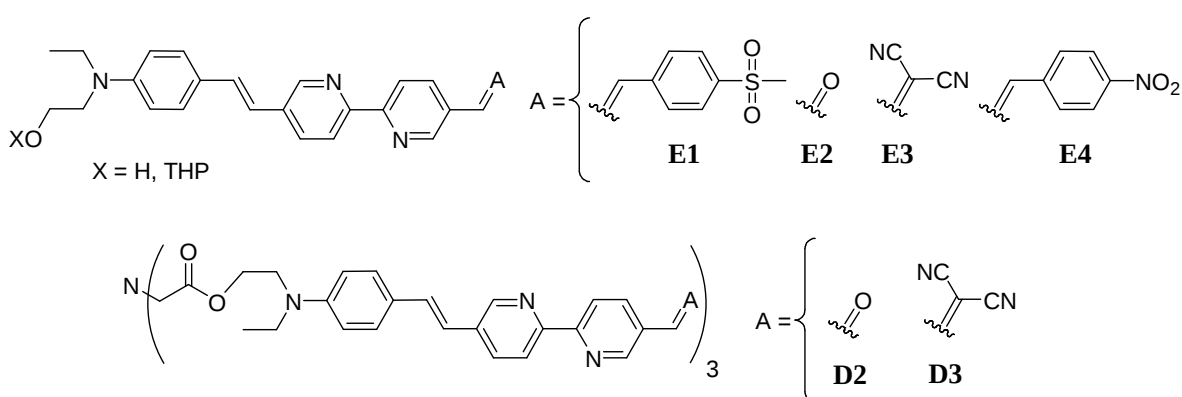


Abbildung 6-1: Dipolare Einzelstrang-Chromophore sowie dendritische Derivate mit unterschiedlichen Akzeptor-Gruppen

Bei der Synthese des Formyl-substituierten Derivates **E2** wurde zunächst eine Doppelbindung mittels einer *Knoevenagel*-ähnlichen Kondensation zwischen einer der beiden Methyl-Gruppen von **1** und dem Aldehyd **2** geknüpft. Die Umwandlung der zweiten Methyl-Gruppe der Bipyridin-Brücke in ein Enamin und dessen anschließende oxidative Spaltung bietet einen eleganten Zugang zur Aldehyd-Funktion (einem mittelstarken Elektronen-Akzeptor), die bei der Synthese analoger dipolarer NLO-Chromophore **E3** und **E4** funktionalisiert wurde. Durch Veresterung der Nitrilotriessigsäure und drei Äquivalenten des Einzelstrang-Chromophors **E2b** gelang schließlich die Darstellung des entsprechenden Dendrimers **D2**, welches als Ausgangsverbindung für das Derivat **D3** diente. Mit der Synthese des neuen tripodalen Tris(2,2'-bipyridin)-Liganden **D2** ist es gelungen, eine Struktur zu erhalten, die sowohl eine Einheit zur Metallkoordination als auch eine mit Komplexbildungsreaktionen kompatible funktionelle Gruppe beinhaltet. Eine erste erfolgreiche Koordination an Ruthenium(II) ermutigt zu weiteren Untersuchungen, wobei neben der Verwendung anderer Metallzentren auch die Einführung unterschiedlicher Akzeptoren interessant wäre.

Neben den konventionellen organischen Donator-Akzeptor-Chromophoren wurden im Rahmen dieser Arbeit auch organometallische D- π -A-Verbindungen synthetisiert. Bei den erhaltenen η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen **ERu** und **EFe** wirkt das an die Nitril-Gruppe koordinierte, kationische $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ Eisen- bzw. Ruthenium-Komplex-Fragment als Donator und die Ester-Gruppe als Akzeptor. Die Bemühungen, eine entsprechende dendritische Struktur darzustellen, führten bisher allerdings nicht zum Ziel.

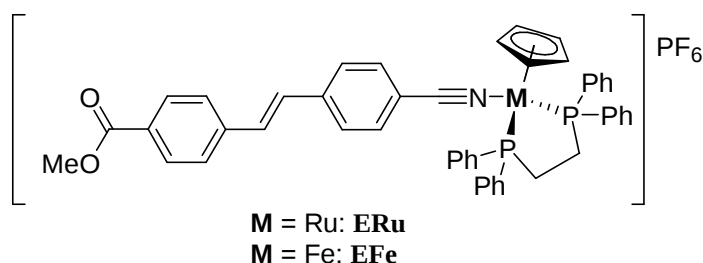


Abbildung 6-2: η^5 -Cyclopentadienyl-Metall-Komplexe **ERu** und **EFe**

Die erhaltenen Zielverbindungen wurden mittels NMR-, IR- und UV/vis-Spektroskopie sowie mit Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Im Fall der

Chromophor-Komplexe **ERu** und **EFe** konnte Einkristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Weiterhin wurde das solvatochrome Verhalten von **ERu** und **EFe** untersucht, das die Polarisierbarkeit der Verbindungen widerspiegelt und somit erste Hinweise bezüglich der NLO-Eigenschaften gibt. Die Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen erfolgte durch die Messung der Frequenzverdopplung des einfallenden Lichts zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β in einer hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)-Anlage. Zur Vermeidung der Resonanzverstärkung sowie der Multiphotonenabsorption-induzierten Fluoreszenz (MPF) wurden die HRS-Experimente mit einer größeren Anregungswellenlänge ausgeführt, wobei mittels eines optischen parametrischen Oszillators (OPO) eine Fundamentalstrahlung von 1500 nm erzeugt wurde. Die anschließende Überprüfung auf die MPF unter Verwendung von Interferenzfilter mit verschiedener Transmission vor der Detektionseinheit ergab, dass bei allen gemessenen Verbindungen das SHG-Signal durch das breite Fluoreszenz-Signal überlagert ist. Da eine Quantifizierung des Fluoreszenzanteils noch nicht durchgeführt wurde, ist eine vergleichende Diskussion der ermittelten β_0 -Werte nicht sinnvoll.

6.1 Summary

The focus of this work is the synthesis of D- π -A-dendritic trichromophores and their linear and non-linear optical properties. Due to application of multifunctional, dendritic structured chromophores in poled polymers, the electrooptical (EO) and NLO-properties of these functional materials have improved considerably during the last years. The aim of this work was to elucidate if the nearly parallel and close alignment of dipolar single-strand chromophore in a trichromophore causes a cooperative effect which calls forth an enhancement of the second harmonic generation activity (SHG). Increasing of the parallel alignment in dendrimers should be achieved by crosslinking the single NLO-chromophores through formation of chelate complexes.

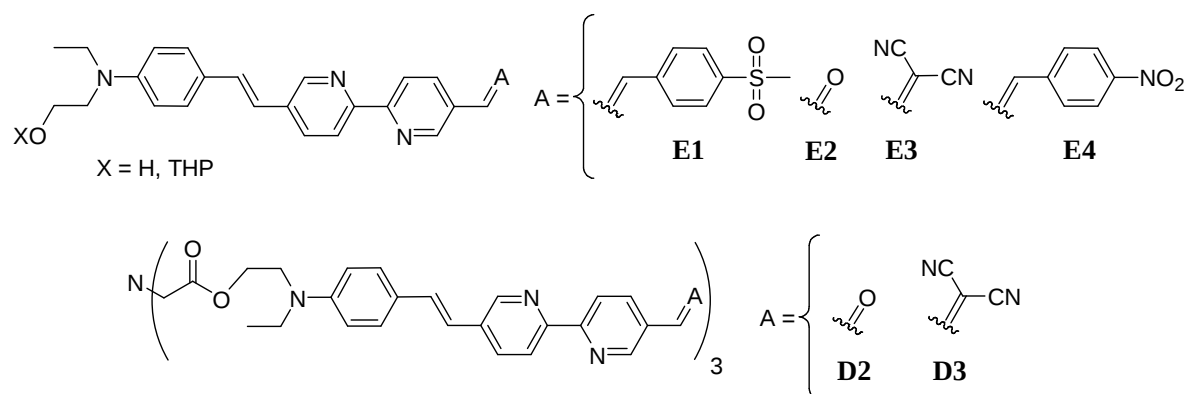


Figure 6-1: dipolar single-strand chromophores and dendritic derivatives with different acceptor groups

A synthetic route to novel dipolar single-strand D- π -A-chromophores with varying electron acceptor and π -linker units has been demonstrated starting with commercially available 5,5'-dimethyl-[2,2']bipyridine (**1**) and 4-{*N*-ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy]ethyl}-amino}benzaldehyde (**2**), which were synthesized according to literature procedure. The preparation of sulfonyl-substituted compounds **E1a/E1b** took place by means of double *Horner-Wadsworth-Emmons* ethenyl bond-formation methodology. However, it has not been possible to synthesise a corresponding three-branched dendritic structure despite attempting various different three-arm precursors.

The formyl-substituted derivate **E2** was succeeded by synthesis strategy, which combined a *Knoevenagel*-type condensation between the bipyridine-bridge (**1**) and aldehyde (**2**) followed by an enamination of second methyl group and transformation of received enamine group into aldehyde *via* an oxidative cleavage. This methodology is an elegant approach to versatile functional aldehyde group (also a medium strong electron acceptor) that can be elaborate on further synthesis, as demonstrated for NLO-chromophores **E3** and **E4**. The corresponding dendrimer **D2**, which was the starting material for the derivate **D3**, was received by the esterification of nitrilotriacetic acid with the chromophore **E2b**.

The modifiable structure of the novel tripodal tris(2,2'-bipyridine) ligand **D2** contains the metal coordination moiety as well a versatile functional group compatible with the building of complexes. The first successful attempt to coordinate this trichromophor on ruthenium(II) ion presents an attractive perspective for further investigations. Especially the applying different metal ions and modifying the electron acceptors is very interesting.

In addition to conventional organic donor-acceptor-chromophores also dipolar organometallic D- π -A-compounds were synthesized and reported in this work. η^5 -cyclopentadienyl metal complexes **ERu** and **EFe** were investigated, wherein the iron and ruthenium half-sandwich complex cationic moiety $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ act as donor groups towards the coordinated nitrile and the ester group as the acceptor. The efforts to prepare a corresponding dendritic structure were not successful yet.

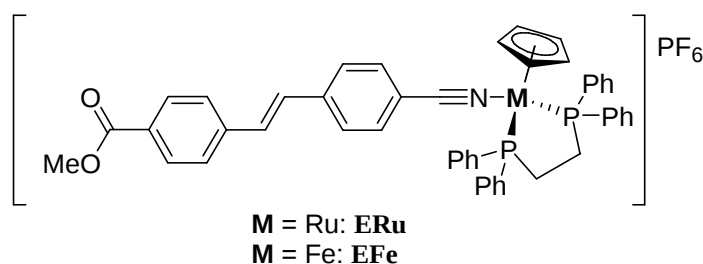


Figure 6-2: η^5 -cyclopentadienyl metal complexes **ERu** and **EFe**

The received compounds were fully characterized by means of NMR-, IR-, UV/vis-spectroscopies, high-resolution mass spectrometry and elemental analyses. In case of complexes **ERu** und **EFe** molecular structure could be determined. Furthermore the solvatochromic behavior of these compounds was investigated, which shows the polarizability of the chromophores and gives a first allusion to NLO-properties.

For the investigation of the non-linear optical properties of the target compounds a hyper Rayleigh scattering (HRS) device was used for measuring the capability of frequency doubling to determine the first hyperpolarizability β . To avoid the resonance enhancement and multiphoton absorption induced fluorescence (MPF) the HRS experiments were performed with longer excitation radiation. The fundamental wavelength of 1500 nm was produced by means of an optical parametrical oscillator (OPO). In order to check the NLO-chromophors for MPF several interference filters of different transmission were introduced in front of the photomultiplier of HRS setup. A bridge multiphoton absorption induced fluorescence signal overlapping the SHG-Signal was determined for every measured compound. As the part of fluorescence on the HRS signal could not be quantified yet, is a discussion of the β_0 -values not reasonable.

7 Experimenteller Teil

Luftempfindliche Synthesen wurden unter Anwendung der Standard-Schlenktechnik unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit einem entsprechenden Trockenmittel in Umlaufapparaturen mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt und mit Stickstoff gespült. Bei Verwendung von Natrium bzw. Kalium als Trockenmittel konnte durch Zugabe von Benzophenon die Entfernung des Wassers indiziert werden.^[187] Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether wurden mit einer Natrium-Kalium-Legierung, Acetonitril, Dichlormethan, und Chloroform mit Calciumhydrid, Aceton mit aktiviertem Molsieb und Toluol mit Natrium getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden beim Trocknen mit Stickstoff gesättigt. Dichlormethan wurde vor der Verwendung in der säulenchromatographischen Reinigung destilliert.

5-Brommethyl-5'-methyl-[2,2']bipyridinyl^[140] (18), 5,5'-Bis(brommethyl)-[2,2']-bipyridin^[142] (21), (5'-Methyl-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl)phosphonsäurediethylester^[141] (4), [5'-(Diethoxy-phosphorylmethyl)-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl]-phosphonsäurediethylester^[131b] (6), Chlorido-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II), $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ ^[176] (42), Iodido(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)eisen(II), $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{I}]$ ^[85] (37) wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert.

7.1 Methoden und Geräte

NMR-Spektroskopie:

Bruker AVANCE 400 (400 MHz)

Varian Gemini-2000BB (200 MHz)

Die Zuordnung der Signale erfolgte über 2-D-NMR-Spektroskopie (H,H-COSY, HMBC, HSQC). Die chemischen Verschiebungen wurden als δ in ppm angegeben und auf die Referenzsubstanz Tetramethylsilan $\delta = 0.00$ ppm kalibriert. Für einige Verbindungen erfolgte die Kalibrierung über die Lösungsmittelsignale. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektren relativ zum protonierten und im ^{13}C -NMR-Spektren relativ zum deuterierten NMR-Lösungsmittelsignal angegeben, wie sie von *Fulmer et al.* veröffentlicht sind.^[188] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Multiplizität der Signale verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sex (Sextett), sep (Septett), m (Multipllett) sowie dd (Dublett eines

Dubletts) für Mehrfachaufspaltungen. In den meisten NMR-Spektren handelt es sich um Spinsysteme höherer Ordnung. Dabei wurden die Spektren, wenn dies der Fall war, nach den Regeln erster Ordnung ausgewertet und mit dem Präfix „m~“ gekennzeichnet.

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden mit einem PMA 50 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Für die Aufnahmen wurden die Substanzen als Kaliumbromid-Presslinge vorbereitet.

UV/vis-Spektroskopie:

UV-vis-NIR-Spektrometer Cary 5E (Varian)

Massenspektrometrie:

VG Analytical 70-250 S (FAB)

Agilent ESI-TOF 6224 (ESI)

Bruker BIFLEX 3 (MALDI-TOF)

Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg.

Elementanalyse:

Carlo Erba EA 1108 CHNS-O

Die Analysen wurden von der Zentralen Elementanalytik an der Universität Hamburg durchgeführt.

Säulenchromatographie:

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

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

Dünnschichtchromatographie (UV-Licht):

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

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

Schmelzpunkte (unkorrigiert):

Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli

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

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Kristalle wurden unter Inertgasatmosphäre aus der Mutterlauge in ein Polyalphaolefin-Öl überführt. Nach der Auswahl eines geeigneten Kristalls mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurde dieser mit einer dünnen Spitze eines Glasfadens aufgenommen und auf den Goniometerkopf eingesetzt. Durch eine Cryostream-Stickstoffstrom-Kühlung erstarrt das Öl und es kann eine Tieftemperaturmessung bis 100 K durchgeführt werden. Die Intensitätsmessungen der Reflexe erfolgten auf einem Einkristalldiffraktometer mit einem Flächenzähler der Firma Bruker (AXS Smart APEX CCD) betrieben mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Ermittlung der Reflexintensitäten aus den aufgenommenen Frames erfolgte mit dem Programm SAINT^[189] und die Absorptionseffekte wurden mit dem Programm SADABS^[190] korrigiert. Für die Auswertung der Messung wurde das Softwarepaket SHELXTL^[191] verwendet. Die Raumgruppe wurde anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP ermittelt. Das Phasenproblem wurde durch das Programm SHELXS-97^[192] mittels Patterson- oder Direkten Methoden gelöst. Zur Strukturverfeinerung wurde SHELXL-97^[193] verwendet. Die Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren. Alle Wasserstoffatome wurden nach dem Reiter-Modell behandelt. Der isotrope Auslenkungs-parameter wurde an die verbundenen Atome gekoppelt, der das 1.2-fache von diesen beträgt. Die Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3^[194] und Mercury 1.1 erzeugt. Die Abstände der besten Ebenen wurden mittels des Programms Mercury 1.1 (CCDC 2001-2002) bestimmt. Die Schwingungsellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt und die Wasserstoffatome zum Teil für eine bessere Übersicht entfernt. Die Diederwinkel und deren Standardabweichung wurden mit dem Programm Diamond ermittelt.^[195] Als Qualitätsmerkmal für das ermittelte Strukturmodell werden die *R*-Werte und der „Goodness of fit“ *GOF* angegeben, die wie folgt definiert sind:^[196]

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_C\|}{\sum \|F_0\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_0^2)}} \quad GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2}{n - p}}$$

7.2 Synthesevorschriften: Teil I

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AVV)

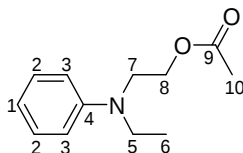
AAV 1: Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat

Es wurden ein HWE-Reagens (1 Äquivalent) und ein entsprechender Aldehyd (1 bis 1.2 Äquivalente) unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem THF gelöst. Zu dieser Lösung oder Suspension wurde eine Lösung von Kalium-*tert*-butanolat (1 bis 1.2 Äquivalente) in wasserfreiem THF innerhalb einer halben Stunde bei RT zugetropft, wobei ein Farbumschlag beobachtet wurde. Die Reaktionslösung wurde für eine bis 12 Stunden bei RT gerührt, dann mit Wasser hydrolysiert und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und der wässrige Rückstand mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Kieselgel, DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 5%). Dann wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

AAV 2: Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion als Phasentransfer-Katalyse

Es wurden ein HWE-Reagens (1.00 Äquivalent) und ein entsprechender Aldehyd (1.01 Äquivalent) in Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde das gleiche Volumen 50%-ige Natronlauge und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Das Zweiphasengemisch wurde unter Rückfluss erhitzt, wobei der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wurde. Anschließend wurde hydrolysiert und der Reaktionsansatz mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde abschließend säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Kieselgel, DCM mit Methanol-Gradient 1% bis 5%).

7.2.1 Synthesen

***N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethylanilin (10)**

Entsprechend der Vorschrift von *Bozec at al.*^[137] wurde in einem Schlenk-Kolben *N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)anilin (10.00 g, 60.52 mmol) und Triethylamin (12.65 mL, 9.19 g, 90.82 mmol) in 100 mL wasserfreiem THF gelöst und auf 10 °C temperiert. Zu der Reaktionslösung wurde tropfenweise Acetylchlorid (4.75 mL, 5.22 g, 66.57 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 35 °C erwärmt und für 15 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit Wasser (60 mL) hydrolysiert und eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingengt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

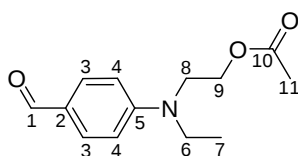
Ausbeute 12.16 g (58.70 mmol), 97%

Aussehen dunkelbraunes Öl

Molekulargewicht 207.27 g/mol (C₁₂H₁₇NO₂)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 7.27 (m~dd, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J* = 8.9 Hz, 2 H, 2-H), 6.80–6.71 (m, 3 H, 1-H, 3-H), 4.27 (t, ³*J*_{8,7} = 6.5 Hz, 2 H, 8-H), 3.59 (t, ³*J*_{7,8} = 6.5 Hz, 2 H, 7-H), 3.45 (q, ³*J*_{5,6} = 7.1 Hz, 2 H, 5-H), 2.09 (s, 3 H, 10-H), 1.22 (t, ³*J*_{6,5} = 7.1 Hz, 3 H, 6-H). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[138] überein.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 170.8 (C-9), 147.4 (C-4), 129.2 (C-2), 116.1 (C-1), 111.8 (C-3), 61.6 (C-8), 48.6 (C-7), 45.1 (C-5), 20.7 (C-10), 12.1 (C-6). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[138] überein.

4-[[*N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethyl]amino]benzaldehyd (11)

Entsprechend der Vorschrift von *Bozec at al.*^[137] wurde zunächst DMF (10 mL) vorgelegt und auf 0 °C temperiert. Im Anschluss wurde tropfenweise Phosphorylchlorid (5.40 mL, 8.53 g, 55.60 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Zu der entstandenen Lösung wurde *N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethylanilin (**10**) (12.08 g, 51.32 mmol) hinzugegeben und die erhaltene braune Reaktionslösung wurde für weitere sechs Stunden bei 70 °C gerührt. Abschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Diethylether (350 mL) versetzt und weiter auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde dann tropfenweise mit Natriumacetat-Lösung (17.00 g, 207.24 mmol in 65 mL H₂O) versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde mit Wasser und einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute erhalten.

Ausbeute quantitativ

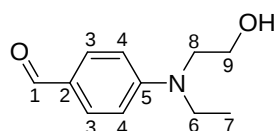
Aussehen orangegelbes Öl

Molekulargewicht 235.28 g/mol (C₁₃H₁₇NO₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 9.72 (s, 1 H, 1-H), 7.71 (m~d, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, 2 H, 3-H), 6.73 (m~d, ³J_{4,3} = 9.0 Hz, 2 H, 4-H), 4.25 (t, ³J_{9,8} = 6.3 Hz, 2 H, 9-H), 3.64 (t, ³J_{8,9} = 6.3 Hz, 2 H, 8-H), 3.51–3.45 (m~q, ³J_{6,7} = 7.2 Hz, 2 H, 6-H), 2.04 (s, 3 H, 11-H), 1.22 (t, ³J_{7,6} = 7.2 Hz, 3 H, 7-H). Es sind keine NMR-Daten den Literaturvorschriften^[137,138] angegeben.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 190.1 (C-1), 170.8 (C-10), 152.2 (C-5), 132.2 (C-3), 125.4 (C-2), 110.9 (C-4), 61.1 (C-9), 48.6 (C-8), 45.5 (C-6), 20.8 (C-11), 12.0 (C-7). Es sind keine NMR-Daten den Literaturvorschriften^[137,138] angegeben.

4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**12**)



Entsprechend der Vorschrift von *Bozec at al.*^[137] wurde eine Lösung aus 4-[[*N*-(2-Acetoxyethyl)-*N*-ethyl]amino]benzaldehyd (**11**) (12.19 g, 51.79 mmol) und Natriumcarbonat (5.49 g, 51.79 mmol) und H₂O/Ethanol-Gemisch (100:300 mL)

hergestellt und 24 Stunden bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeeengt und säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat-Gemisch (4:1) als Eluent gereinigt. Es wurde zunächst eine blasgelbe zähe Flüssigkeit erhalten, die nach und nach als blassgelber Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute 9.64 g (49.788 mmol), 96%^[137]

Aussehen blassgelber Feststoff

Molekulargewicht 193.24 g/mol (C₁₁H₁₅NO₂)

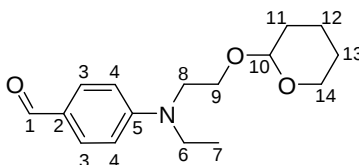
Schmelzpunkt 40-41 °C, es ist kein Schmelzpunkt in den Literaturvorschriften^[137,138] angegeben.

R_f-Wert 0.80 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 9.63 (s, 1 H, 1-H), 7.65 (m~d, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, 2 H, 3-H), 6.72 (m~d, ³J_{4,3} = 9.0 Hz, 2 H, 4-H), 3.86–3.81 (m, 2 H, 9-H), 3.56 (t, ³J_{8,9} = 6.0 Hz, 2 H, 8-H), 3.50 (q, ³J_{6,7} = 7.1 Hz, 2 H, 6-H), 2.62–2.51 (m, 1 H, -OH), 1.20 (t, ³J_{7,6} = 7.1 Hz, 3 H, 7-H). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[138] überein.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 190.2 (C-1), 152.6 (C-5), 132.3 (C-3), 124.8 (C-2), 110.9 (C-4), 59.9 (C-9), 52.1 (C-8), 45.7 (C-6), 11.8 (C-7). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[138] überein.

4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (2)

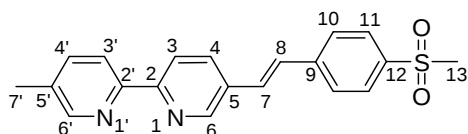


Entsprechend der Vorschrift von *Bozec at al.*^[137] wurde 4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-amino]benzaldehyd (**12**) (4.80 g, 24.89 mmol) in DCM (30 mL) gelöst und mit PPTS (1.25g, 4.98 mmol) und DHP (5.35 mL, 4.83 g, 57.47 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei RT gerührt. Nach Hydrolyse (20 mL Wasser) wurde das Rohprodukt dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: PE/EE 3:1).

Ausbeute 4.96 g (17.88 mmol), 72%; (Lit.: 99%)^[137]

Aussehen	orangebraunes Öl
Molekulargewicht	277.36 g/mol (C ₁₆ H ₂₃ NO ₃)
R_f-Wert	0.50 (Kieselgel; PE/EE 1:2; UV)
¹H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ /TMS): δ [ppm]	= 9.68 (s, 1 H, 1-H), 7.68 (m~d, ³ J _{3,4} = 8.9 Hz, 2 H, 3-H), 6.71 (m~d, ³ J _{4,3} = 8.9 Hz, 2 H, 4-H), 4.57 (m, 1 H, 10-H), 3.94–3.86 (m, 1 H, 9-H), 3.81–3.75 (m, 1 H, 14-H), 3.65–3.56 (m, 3 H, 8-H, 9-H), 3.52–3.45 (m, 3 H, 6-H, 14-H), 1.81–1.74 (m, 1 H, 12-H), 1.72–1.63 (m, 1 H, 11-H), 1.59–1.40 (m, 4 H, 11-H, 12-H, 13-H), 1.20 (t, ³ J _{7,6} = 7.1 Hz, 3 H, 7-H). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten ^[137] überein.
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl ₃ /TMS): δ [ppm]	= 189.98 (C-1), 152.45 (C-5), 132.07 (C-3), 124.83 (C-2), 110.78 (C-4), 99.05 (C-10), 64.68 (C-9), 62.19 (C-14), 50.03 (C-8), 45.60 (C-6), 30.44 (C-11), 25.23 (C-13), 19.29 (C-12), 11.94 (C-7). Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten ^[137] überein.

(E)-5'-[2-(4-Methylsulfonylphenyl)vinyl]-5-methyl-[2,2']bipyridin (5)



Es wurden (5'-Methyl-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl)phosphonsäurediethylester (**4**) (732 mg, 2.29 mmol) und 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (463 mg, 2.52 mmol) in wasserfreiem THF (16 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (282 mg, 2.52 mmol) in THF (8 mL) für eine Stunde nach **AAV 1** umgesetzt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit DCM als Eluent.

Ausbeute	439 mg (1.25 mmol), 55%
Aussehen	hellgelber Feststoff
Molekulargewicht	350.43 g/mol (C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ S)
Schmelzpunkt	223–224 °C
R_f-Wert	0.55 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)
¹H-NMR (400 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ [ppm]	= 8.78 (m~d, ⁴ J _{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.51–8.49 (m, 1 H, 6'-H), 8.44 (m~d, ³ J _{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 8.33 (m~d, ³ J _{3',4'} = 8.1 Hz, 1 H, 3'-H), 8.02 (m~dd, ³ J _{4,3} = 8.4 Hz, ⁴ J _{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.93 (m~d, ³ J _{11,10} = 8.5 Hz, 2 H, 11-H), 7.75 (m~d, ³ J _{10,11} = 8.5 Hz, 2 H, 10-H), 7.65 (m~ddd, ³ J _{4',3'} = 8.1 Hz,

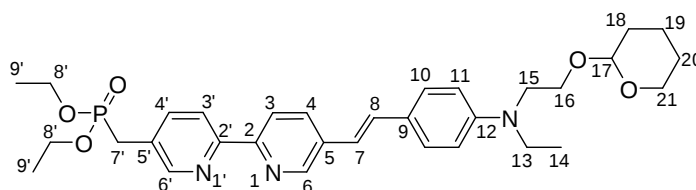
$^4J_{4',6'} = 2.2$ Hz, $^4J_{4',7'} = 0.7$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.42 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.9$ Hz, 2 H, 10-H), 7.31 (AB-System, $\delta_A = 7.32$, $\delta_B = 7.30$, $J_{AB} = 16.6$ Hz, 2 H, 7'-H, 8'-H), 3.06 (s, 3 H, 13-H), 2.40 (s, 3 H, 7'-H).

^{13}C -NMR (^1H - ^{13}C -HSQC, 400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 149.84 (C-6'), 148.74 (C-6), 137.58 (C-4'), 133.86 (C-4), 128.68 (C-7, C-8), 128.04 (C-11), 127.55 (C-10), 120.56 (C-3, C-3'), 44.56 (C-13), 18.36 (C-7').

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053, 3008 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2927 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliphat}}$); 1593, 1542 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1466, 1408 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1377 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$); 1300 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 1146 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 958 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 835 ($\delta(\text{CH})_{1,4\text{-subst. Aromat}}$); 767, 739 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (ESI): $m/z = 351.1167$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 351.1167

(E)-{5'-[2-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl}phosphonsäurediethylester (7)



Zur einer Lösung aus [5'-(Diethoxyphosphorylmethyl)-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl]-phosphonsäurediethylester (**6**) (500 mg, 1.10 mmol) in 5 mL wasserfreiem DME wurde unter Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (31.0 mg, 1.29 mmol) zugegeben und 5 Minuten gerührt. Zu dieser Suspension wurde 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-benzaldehyd (**2**) (373 mg, 1.34 mmol), gelöst in DME (5 mL), tropfenweise gegeben und 16 Stunden unter Rückfluss (85 °C) erhitzt. Zur abgekühlten gelb-grünen Reaktionslösung wurde Wasser (10 mL) gegeben, wobei ein gelber Niederschlag ausgefallen ist. Dieser löste sich bei Zugabe von DCM. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden erst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck weitgehend entfernt.

Der Rückstand wurde mittels Gradienten-Säulenchromatographie (DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 1%), über Kieselgel gereinigt, wobei zwei Spezies isoliert wurden. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert und das gewünschte Produkt **7** und die Verbindung **22** im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 139 mg (0.240 mmol), 22%

Aussehen gelber Feststoff

Molekulargewicht 579.67 g/mol ($C_{32}H_{42}N_3O_5P$)

Schmelzpunkt 89–90 °C

R_f-Wert 0.45 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 8.63 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 8.49 (m~t, ⁴J_{6',4'} = ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1 H, 6'-H), 8.30–8.23 (m, 2 H, 3-H, 3'-H), 7.84 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1 H, 4-H), 7.71 (m~dt, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1 H, 4'-H), 7.34 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, 10-H), 7.08 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.82 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.64 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, 11-H), 4.55–4.51 (m, 1 H, 17-H), 4.04–3.94 (m, 4 H, 8'-H), 3.87–3.72 (m, 2 H, 16-H, 21-H), 3.58–3.46 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.46–3.33 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 3.12 (m~d, ²J_{PH} = 21.7 Hz, 2 H, 7'-H), 1.80–1.69 (m, 1 H, 19-H), 1.69–1.60 (m, 1 H, 18-H), 1.56–1.40 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.20 (m~t, ³J_{9',8'} = 7.1 Hz, 6 H, 9'-H), 1.12 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H).

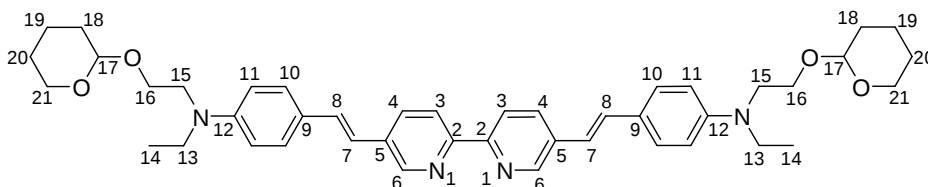
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 154.90 (d, ⁵J_{PC} = 3.8 Hz, C-2'), 153.60 (d, ⁶J_{PC} = 1.6 Hz, C-2), 150.03 (d, ³J_{PC} = 7.4 Hz, C-6'), 148.07 (C-12), 147.74 (C-6), 138.13 (d, ³J_{PC} = 5.8 Hz, C-4'), 134.17 (C-5), 132.73 (C-4), 131.25 (C-8), 128.21 (C-10), 127.65 (d, ²J_{PC} = 9.4 Hz, C-5'), 124.38 (C-9), 120.92 (C-3), 120.65 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz, C-3'), 119.65 (C-7), 111.78 (C-11), 99.25 (C-17), 65.17 (C-16), 62.47 (d, ²J_{PC} = 6.7 Hz, C-8'), 62.39 (C-21), 50.23 (C-15), 45.53 (C-13), 31.07 (d, ¹J_{PC} = 139.3 Hz, C-7'), 30.73 (C-18), 25.50 (C-20), 19.57 (C-19), 16.52 (d, ³J_{PC} = 6.0 Hz, C-9'), 12.35 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941, 2869 (ν(CH)_{Aliph}); 1604, 1581, 1572, 1521 (ν(C=C)_{Aryl}, Pyridin-Ring); 1467 (δ_{as}(CH₃) und (δ(CH₂))); 1381 (δ_s(CH₃)); 1349 (ν(C-N)); 1262 (ν(P=O)_{Phosphon}); 1183 (ν(C-N)), 1138, 1124, 1074 ((ν(C-O)_{Acetal}); 1027 (ν(P-OC)_{Phosphon}); 960 (δ(=CH)_{trans-Stilben}); 850, 836, 796 (δ(CH)_{Aromat}).

HRMS (ESI): m/z = 580.2932 ([M+H]⁺), berechnet 580.2940.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 401 (49794), 296 (20765).

(*E,E*)-5,5'-Bis[2-(4-{*N*-ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin (22)



Ausbeute 232 mg (0.330 mmol), 30%

Aussehen gelber Feststoff

Molekulargewicht 702.92 g/mol (C₄₄H₅₄N₄O₄)

Schmelzpunkt 143–144 °C

R_f-Wert 0.50 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 8.63 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 2 H, 6-H), 8.27 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2 H, 3-H), 7.85 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 2 H, 4-H), 7.35 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 4 H, 10-H), 7.08 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 2 H, 8-H), 6.83 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 2 H, 7-H), 6.64 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 4 H, 11-H), 4.56–4.50 (m, 2 H, 17-H), 3.89–3.73 (m, 4 H, 16-H, 21-H), 3.59–3.47 (m, 6 H, 15-H, 16-H), 3.47–3.35 (m, 6 H, 13-H, 21-H), 1.80–1.70 (m, 2 H, 19-H), 1.70–1.60 (m, 2 H, 18-H), 1.59–1.40 (m, 8 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.13 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 6 H, 14-H).

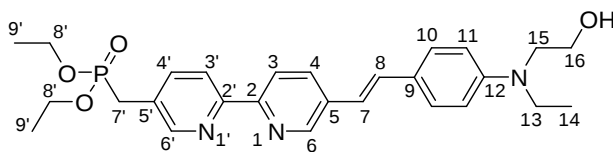
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 153.99 (C-2), 148.06 (C-12), 147.83 (C-6), 133.85 (C-5), 132.70 (C-4), 131.03 (C-8), 128.23 (C-10), 124.25 (C-9), 120.80 (C-3), 119.90 (C-7), 111.84 (C-11), 99.31 (C-17), 65.23 (C-16), 62.45 (C-21), 50.28 (C-15), 45.58 (C-13), 30.77 (C-18), 25.54 (C-20), 19.62 (C-19), 12.40 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3034 (ν(CH)_{Aromat}); 2924, 2867 (ν(CH)_{Aliph}); 1628 (ν(C=C)_{Alken}); 1602, 1583, 1518 (ν(C=C)_{Aryl-, Pyridin-Ring}); 1463 (δ_{as}(CH₃)); 1391, 1374 (δ(CH₃) und δ(CH₂)); 1351 (ν(C-N)); 1273 ((ν(C-O-C))); 1184 (ν(C-N)), 1119, 1062, 1031 ((ν(C-O))); 964 (δ(=CH)_{trans-Stilben}); 828, 806 (δ(CH)_{Aromat}).

HRMS (ESI): m/z = 703.4209 ([M+H]⁺), berechnet 703.4223.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 427 (77955), 295 (27284).

(E)-[5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}vinyl)-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl]phosphonsäurediethylester (23)



Zur einer Lösung aus [5'-(Diethoxyphosphorylmethyl)-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl]-phosphonsäurediethylester (**6**) (2.13 g, 4.66 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF wurde unter Stickstoffatmosphäre Kalium-*tert*-butanolat (800 mg, 7.13 mmol), gelöst in 25 mL THF, zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich nach einer Stunde Rühren von dunkelgelb nach dunkelgrün. Anschließend wurde 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}benzaldehyd (**2**) (1.42 g, 5.13 mmol), gelöst in 5 mL THF, tropfenweise zugegeben und 12 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann unter reduziertem Druck entfernt. Der feste dunkelbraune Rückstand wurde in 50 mL Dichlormethan/Ethanol-Gemisch (1:1) gelöst und mit 9 mL einer 6 M HCl-Lösung versetzt, wobei sich die gelbe Reaktionslösung tiefrot färbte. Die Reaktionslösung wurde 48 Stunden bei RT gerührt und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, wobei sie wieder gelb wurde. Nach Zugabe von weiteren 100 mL DCM wurde dreimal mit Wasser (jeweils 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde dann eingeeengt und säulenchromatographisch mit Dichlormethan/Methanol (100:1) als Eluent gereinigt. Eine Fraktion kristallisierte aus diesem Gemisch in feinen roten Nadeln aus, diese wurde als das disubstituierte Produkt **24** identifiziert. Durch die säulenchromatographische Trennung konnte nur ein Teil des gewünschten Produktes **23** isoliert werden, der Rest wurde zusammen mit einem Teil der Verbindung **24** in einer Mischfraktion erhalten.

Ausbeute 158 mg (0.319 mmol), 7% (isoliert)

Aussehen gelber Feststoff

Molekulargewicht 495.55 g/mol (C₂₇H₃₄N₃O₄P)

Schmelzpunkt 148–149 °C

R_f-Wert 0.34 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.70 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.53 (m~t, ⁴J_{6',4'} = ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1 H, 6'-H), 8.40–8.34 (m, 2 H, 3-H, 3'-H), 7.93 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (m~dt, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, ⁴J_{4',6'} = ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 1 H, 4'-H), 7.42 (m~d, ³J_{10,11} = 8.9 Hz, 2 H, 10-H), 7.17 (AB-System, A-Teil,

[illegible]

Ausbeute	320 mg (0.598 mmol), 13% (isoliert)
Aussehen	hellroter, kristalliner Feststoff
Molekulargewicht	534.69 g/mol (C ₃₄ H ₃₈ N ₄ O ₂)
Schmelzpunkt	229–230 °C
R_f–Wert	0.10 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.70 (m~d, $^4J_{6,4}$ = 2.3 Hz, 2 H, 6-H), 8.38 (m~d, $^3J_{3,4}$ = 8.3 Hz, 2 H, 3-H), 7.93 (m~dd, $^3J_{4,3}$ = 8.3 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.3 Hz, 2 H, 4-H), 7.43 (m~d, $^3J_{10,11}$ = 8.9 Hz, 4 H, 10-H), 7.18 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 2 H, 8-H), 6.94 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 2 H, 7-H), 6.76 (m~d, $^3J_{11,10}$ = 8.8 Hz, 4 H, 11-H), 3.80 (t, $^3J_{16,15}$ = $^3J_{16,17}$ = 5.9 Hz, 4 H, 16-H), 3.50 (t, $^3J_{15,16}$ = 5.9 Hz, 4 H, 15-H), 3.47 (q, $^3J_{13,14}$ = 7.0 Hz, 4 H, 13-H), 1.18 (t, $^3J_{14,13}$ = 7.0 Hz, 6 H, 14-H).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3435 (ν(O-H)); 2929 (ν(CH)_{Aliph}); 1626 (ν(C=C)_{Alken}); 1601, 1581 1518 (ν(C=C)_{Aryl}, Pyridin-Ring); 1466 (δ_{as}(CH₃) und (δ(CH₂))); 1394 (δ(O-H)); 1363 (δ_s(CH₃)); 1244 ((ν(C-O-C))); 1178, 1130 (ν(C-N)), 1077, 1021 ((ν(C-O))); 964 (δ(=CH)_{trans}-Stillben); 836, 809 (δ(CH)_{Aromat}).

HRMS (FAB): m/z = 535.307861 ([M+H]⁺), berechnet 535.307302.

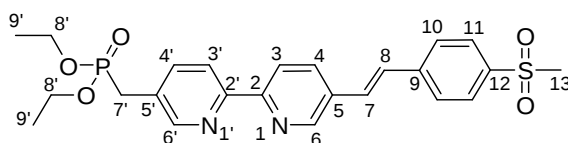
UV/Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 423 (69491), 294 (28800).

Elementaranalyse [%]: C₃₄H₃₈N₄O₄ (+ 0.25 äq. H₂O)

berechnet: C 75.74, H 7.20, N 10.39

gefunden: C 75.70, H 7.10, N 10.42

**(E)-{5'-[2-(4-Methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl}-
phosphonsäurediethylester (8)**



Variante mit Kalium-tert-butanolat:

Es wurden [5'-(Diethoxyphosphorylmethyl)-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl]phosphonsäurediethylester (**6**) (3.15 g, 6.90 mmol) und 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (1.27 g, 6.90 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (800 mg, 7.13 mmol) in THF (40 mL) für 12 Stunden nach **AAV 1** umgesetzt.

Ausbeute 1.21 g (2.49 mmol), 36%

Variante mit Natriumhydrid:

Der Phosphonsäurediethylester **6** (421 mg, 0.922 mmol) und 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (170 mg, 0.923 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem DME

(10 mL) gelöst. Dazu wurde Natriumhydrid (22.1 mg, 0.921 mmol), gelöst in DME (10 mL), tropfenweise gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss (85 °C) erhitzt. Zur abgekühlten braunen Reaktionslösung wurde Wasser (10 mL) gegeben und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden erst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck weitgehend entfernt. Der Rückstand wurde mittels Gradienten-Säulenchromatographie (DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 5%), über Kieselgel gereinigt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 112.7 mg (0.232 mmol), 25%

*Variante mit *n*-Butyllithium:*

Der Phosphonsäurediethylester **6** (538 mg, 1.18 mmol) wurde in wasserfreiem THF (22 mL) gelöst. Dazu wurden nacheinander 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (217 mg, 1.18 mmol), gelöst in wasserfreiem THF (6 mL), und *n*-Butyllithium (0.74 mL, 1.18 mmol) gegeben, wobei ein Farbumschlag von gelb nach braun zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde vier Stunden unter Rückfluss (85 °C) erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser (15 mL) hydrolysiert und fünfmal mit je 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Die Reinigung des Produktes wurde säulenchromatographisch über Kieselgel durchgeführt (Eluent: DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 5%). Das Lösungsmittel wurde anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 108.1 mg (0.222 mmol), 21%

Aussehen hellgelber Feststoff

Molekulargewicht 486.52 g/mol (C₂₄H₂₇N₂O₅PS)

Schmelzpunkt 180–181 °C

R_f-Wert 0.60 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.80 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.59 (m~t, ⁴J_{6',4'} = ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, 1 H, 6'-H), 8.43 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 8.39 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.2 Hz, 1 H, 3'-H), 8.02 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.96 (m~d, ³J_{11,10} = 8.5 Hz, 2 H, 11-H), 7.92 (m~dt, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, ⁴J_{4',6'} = ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, 1 H, 4'-H), 7.73 (m~d, ³J_{10,11} = 8.5 Hz, 2 H, 10-H), 7.28 (AB-System, δ_A = 7.29, δ_B = 7.27,

$J_{AB} = 16.5$ Hz, 2 H, 7'-H, 8'-H), 4.08 (m~dq, $^3J_{PH} = 8.1$ Hz, $^3J_{8',9'} = 7.1$ Hz, 4 H, 8'-H), 3.21 (m~d, $^2J_{PH} = 21.8$ Hz, 2 H, 7'-H), 3.09 (s, 3 H, 13-H), 1.29 (m~t, $^3J_{9',8'} = 7.1$ Hz, 6 H, 9'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 155.73 (d, $^6J_{PC} = 1.6$ Hz, C-2), 154.04 (d, $^5J_{PC} = 3.9$ Hz, C-2'), 150.22 (d, $^3J_{PC} = 7.3$ Hz, C-6'), 148.62 (C-6), 142.34 (C-9), 139.54 (C-12), 138.27 (d, $^3J_{PC} = 6.1$ Hz, C-4'), 133.93 (C-4), 132.07 (C-5), 128.84, 128.76 (C-7, C-8), 128.38 (d, $^2J_{PC} = 9.5$ Hz, C-5'), 128.11 (C-11), 127.42 (C-10), 121.11 (C-3), 121.00 (d, $^4J_{PC} = 2.8$ Hz, C-3'), 62.52 (d, $^2J_{PC} = 6.8$ Hz, C-8'), 44.71 (C-13), 31.15 (d, $^1J_{PC} = 139.2$ Hz, C-7'), 16.56 (d, $^3J_{PC} = 6.0$ Hz, C-9').

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2989, 2917 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1635, 1591, 1546 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl, Pyridin-Ring}}$); 1467 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$); 1385 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$); 1309 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1244 ($\nu(\text{P}=\text{O})_{\text{Phosphon}}$); 1146 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1054, 1026 ($\nu(\text{P-OC})_{\text{Phosphon}}$); 959 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 845, 778 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (ESI): $m/z = 487.1457$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 487.1457.

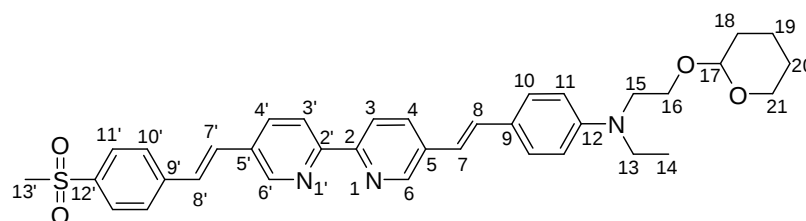
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 424 (1299), 345 (38515).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}$ (+ 0.25 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 57.36, H 5.36, N 5.52, S 6.32

gefunden: C 57.23, H 5.61, N 5.54, S 6.38

(*E,E*)-*N*-Ethyl-[4-(2-{5'-[2-(4-methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-yl}-vinyl)phenyl]-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (E1a)



ausgehend von (*E*)-{5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl}phosphonsäurediethylester (7)

Es wurden der Phosphonsäurediethylester **7** (96 mg, 0.17 mmol) und 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (31 mg, 0.17 mmol) in Toluol (7 mL) gelöst und mit 50%-iger Natronlauge (7 mL) für 8 Stunden nach **AAV 2** umgesetzt.

Ausbeute 43 mg (0.070 mmol), 42%

ausgehend von (E)-{5'-[2-(4-Methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl}-phosphonsäurediethylester (8)

Es wurden der Phosphonsäurediethylester **8** (164 mg, 0.336 mmol) und 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) (103 mg, 0.371 mmol) in Toluol (12 mL) gelöst und mit 50%-iger Natronlauge (12 mL) für 7 Stunden nach **AAV 2** umgesetzt.

Ausbeute 87 mg (0.14 mmol), 42%

Variante mit Kalium-tert-butanolat:

Es wurden der Phosphonsäurediethylester **8** (122 mg, 0.251 mmol) und 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) (83 mg, 0.30 mmol) in wasserfreiem THF (4 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (35 mg, 0.32 mmol) in THF (2 mL) für eine Stunde nach **AAV 1** umgesetzt.

Ausbeute 149 mg (0.244 mmol), 97%

Aussehen orangefarbener Feststoff

Molekulargewicht 609.78 g/mol (C₃₆H₃₉N₃O₄S)

Schmelzpunkt 194–195 °C

R_f-Wert 0.52 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.76 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, 1 H, 6'-H), 8.68 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 8.43 (m~d, ³J_{3,4} = 8.0 Hz, 1 H, 3-H), 8.37 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.2 Hz, 1 H, 3'-H), 7.99 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.94–7.85 (m, 3 H, 4-H, 11'-H), 7.72 (m~d, ³J_{10',11'} = 8.2 Hz, 2 H, 10'-H), 7.39 (m~d, ³J_{10,11} = 8.6 Hz, 2 H, 10-H), 7.28 (AB-System, δ_A = 7.29, δ_B = 7.27, J_{AB} = 16.9 Hz, 2 H, 7'-H, 8'-H), 7.16 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.89 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.70 (m~d, ³J_{11,10} = 8.6 Hz, 2 H, 11-H), 4.59–4.53 (m, 1 H, 17-H), 3.90–3.74 (m, 2 H, 16-H, 21-H), 3.60–3.49 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.48–3.38 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 3.03 (s, 3 H, 13'-H), 1.84–1.72 (m, 1 H, 19-H), 1.70–1.61 (m, 1 H, 18-H), 1.53–1.43 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.16 (t, ³J_{14,13} = 7.1 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 155.84 (C-2'), 153.16 (C-2), 148.51 (C-6'), 148.01 (C-12), 147.72 (C-6), 142.17 (C-9'), 139.27 (C-12'), 134.28 (C-5), 133.64 (C-4'), 132.57 (C-4), 131.53 (C-5'), 131.34 (C-8), 128.81, 128.29 (C-7', C-8'), 128.14 (C-10), 127.93 (C-11'), 127.22 (C-10'), 124.20 (C-9), 120.98 (C-3), 120.77 (C-3'), 119.44 (C-7), 111.66 (C-11), 99.13 (C-17), 65.03 (C-16), 62.27 (C-21), 50.10 (C-15), 45.41 (C-13), 44.54 (C-13'), 30.60 (C-18), 25.36 (C-20), 19.44 (C-19), 12.21 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3034 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2923, 2867 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1604, 1577, 1520 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl, Pyridin-Ring}}$); 1466 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1396 ($\delta(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1352 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1304 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1272 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$); 1185 ($\nu(\text{C}-\text{N})$), 1144 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1086, 1074 ($\nu(\text{C}-\text{O})$); 1022 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 960 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 834, 810 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): m/z = 610.273315 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 610.273954.

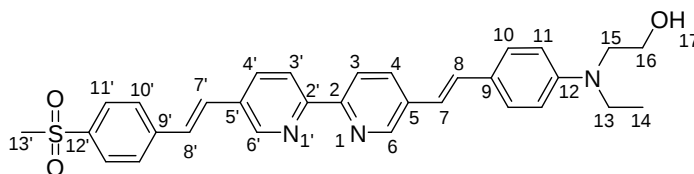
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 423 (50450), 336 (36635).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (+ 0.1 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 70.19, H 6.38, N 6.78, S 5.18

gefunden: C 70.14, H 6.44, N 6.73, S 5.16

(*E,E*)-2-{*N*-Ethyl-*N*-[4-(2-{5'-[2-(4-methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-yl}-vinyl)phenyl]amino}ethanol (E1b**)**



Es wurde (*E,E*)-*N*-Ethyl-[4-(2-{5'-[2-(4-methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']-bipyridin-5-yl}-vinyl)phenyl]-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin **E1a** (803 mg, 1.32 mmol) in 10 mL DCM gelöst und mit 40 mL Ethanol verdünnt. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde dann mit einer 6 M HCl-Lösung (0.40 mL, 2.4 mmol) versetzt, wobei sich diese tiefrot färbte. Die Lösung wurde anschließend unter Rückfluss für 3 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte eingeeengt und der Rückstand mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, wobei ein orangebrauner Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 595 mg (1.13 mmol), 86%

Aussehen orangefarbener Feststoff

Molekulargewicht 525.66 g/mol ($\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$)

Schmelzpunkt 250–260 °C

R_f -Wert 0.41 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.90 (m~d, $^4J_{6',4'} = 2.0$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.79 (m~d, $^4J_{6,4} = 2.0$ Hz, 1 H, 6-H), 8.42 (m~d, $^3J_{3',4'} = 8.4$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.37 (m~d,

$^3J_{3,4} = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 8.26 (m~dd, $^3J_{4',3'} = 8.4$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.0$ Hz, 1 H, 4'-H), 8.12 (m~dd, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.0$ Hz, 1 H, 4-H), 7.93 (AA'BB'-System, $\delta_A = 7.95$, $\delta_B = 7.91$, $J_{AB} = 8.6$ Hz, 4 H, 10'-H, 11'-H), 7.66–7.54 (m, 2 H, 7'H, 8'H), 7.45 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.8$ Hz, 2 H, 10-H), 7.34 (AB-System, A-Teil, $J_{AB} = 16.4$ Hz, 1 H, 8-H), 7.03 (AB-System, B-Teil, $J_{AB} = 16.4$ Hz, 1 H, 7-H), 6.70 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.8$ Hz, 2 H, 11-H), 4.76 (t, $^3J_{17,16} = 5.4$ Hz, 1 H, 17-H), 3.57–3.51 (m, 2 H, 16-H), 3.47–3.37 (m, 4H, 13-H, 15-H), 3.25 (s, 3 H, 13'-H), 1.10 (t, $^3J_{14,13} = 7.0$ Hz, 3 H, 14-H).

^{13}C -NMR (^1H - ^{13}C -HSQC, 400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 134.07 (C-4'), 132.61 (C-4), 131.48 (C-8), 128.73 (C-7', C-8'), 128.34 (C-10), 127.60, 127.27 (C-10', C-11'), 120.15 (C-3, C-3'), 118.70 (C-7), 111.26 (C-11), 58.36 (C-16), 52.05 (C-15), 44.77 (C-13), 43.48 (C-13'), 12.09 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3435 ($\nu(\text{O-H})$); 3035, 3007 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2971, 2926 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1604, 1569, 1519 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-}, \text{Pyridin-Ring}}$); 1463 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1395 ($\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$); 1360 ($\nu(\text{C-N})$); 1302 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 1181 ($\nu(\text{C-N})$), 1146 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 1054 ($\nu(\text{C-O})$); 1020 ($\nu(\text{C-N})$); 964 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 839, 809 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): $m/z = 526.214340$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 526.216439.

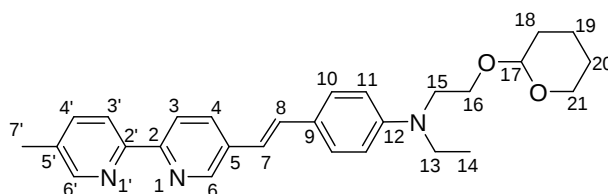
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 417 (46869), 346 (27985).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (+1 äq. $\text{H}_2\text{O}+\text{HCl}$)

berechnet: C 64.18, H 5.91, N 7.24, S 5.53

gefunden: C 64.49, H 5.50, N 7.05, S 5.45

**(E)-N-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-
N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (25)**



Eine Lösung aus Diisopropylamin (4.60 mL, 3.30 g, 32.6 mmol) in 100 mL wasserfreiem THF wurde auf -78°C gekühlt, anschließend wurde 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (20.4 mL, 32.6 mmol) mittels einer Spritze zugetropft und weitere 30 Minuten gerührt. Dann wurde 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) (6.00 g, 32.6 mmol) im Stickstoffgegenstrom portionsweise zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung braun

färbte. Nach 1.5 Stunden Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung aus 4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) (9.12 g, 32.9 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF zugetropft und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die orangebraune Reaktionslösung wurde nun langsam auf RT gebracht und anschließend 12 Stunden gerührt, wobei sie gelb wurde. Die Lösung wurde dann hydrolysiert (60 mL Wasser) und weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und der wässrige Rückstand mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückgebliebene gelb-braune Öl wurde anschließend in 300 mL Toluol gelöst, mit PPTS (0.75 g, 3.0 mmol) versetzt und drei Stunden in einem Wasserabscheider erhitzt, wobei ein Farbumschlag zu dunkelrot beobachtet wurde. Nach Entfernen des Toluols unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Kieselgel, DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 5%). Dann wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 8.68 g (19.6 mmol), 60%

Aussehen gelber Feststoff

Molekulargewicht 443.58 g/mol ($\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$)

Schmelzpunkt 87–88 $^{\circ}\text{C}$

R_f -Wert 0.51 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 8.70 (m~d, $^4J_{6,4} = 2.2\text{ Hz}$, 1 H, 6-H), 8.51–8.49 (m, 1 H, 6'-H), 8.31 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.4\text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 8.28 (m~d, $^3J_{3',4'} = 8.1\text{ Hz}$, 1 H, 3'-H), 7.92 (m~dd, $^3J_{4,3} = 8.4\text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 2.2\text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 7.62 (m~ddd, $^3J_{4',3'} = 8.1\text{ Hz}$, $^4J_{4',6'} = 2.2\text{ Hz}$, $^4J_{4',7'} = 0.6\text{ Hz}$, 1 H, 4'-H), 7.42 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.9\text{ Hz}$, 2 H, 10-H), 7.14 (AB-System, A-Teil, $J_{AB} = 16.3\text{ Hz}$, 1 H, 8-H), 6.90 (AB-System, B-Teil, $J_{AB} = 16.3\text{ Hz}$, 1 H, 7-H), 6.71 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.9\text{ Hz}$, 2 H, 11-H), 4.63–4.59 (m, 1 H, 17-H), 3.95–3.89 (m, 1 H, 16-H), 3.89–3.81 (m, 1 H, 21-H), 3.65–3.54 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.54–3.42 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 2.40 (s, 3 H, 7'-H), 1.88–1.77 (m, 1 H, 19-H), 1.77–1.67 (m, 1 H, 18-H), 1.66–1.48 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.20 (t, $^3J_{14,13} = 7.0\text{ Hz}$, 3 H, 14-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 153.99 (C-2), 153.61 (C-2'), 149.67 (C-6), 148.05 (C-12), 147.66 (C-6'), 137.63 (C-4'), 133.91 (C-5), 133.23 (C-5'), 132.82 (C-4), 131.09 (C-8), 124.48 (C-9), 120.76, 120.57 (C-3, C-3'), 119.78 (C-7), 111.83 (C-11), 99.30 (C-17), 65.21 (C-16), 62.44 (C-21), 50.27 (C-15), 45.58 (C-13), 30.77 (C-18), 25.53 (C-20), 19.62 (C-19), 12.39 (C-14).

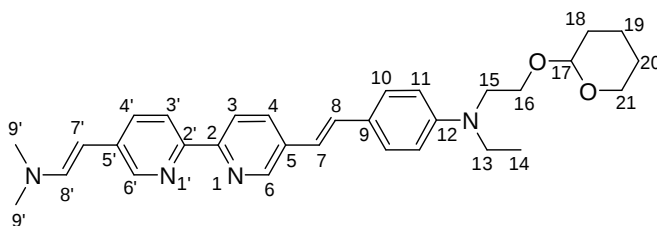
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3035, 3001 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2945, 2923, 2867 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1606, 1581, 1521 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1465 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1393 ($\delta(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1355 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1269 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$); 1186 ($\nu(\text{C}-\text{N})$), 1134, 1121, 1066, 1035 ($\nu(\text{C}-\text{O})$); 952 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 828 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): m/z = 444.265602 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 444.265103.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 395 (39980), 294 (16930).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2$ berechnet: C 75.81, H 7.50, N 9.47
 gefunden: C 75.47, H 7.50, N 9.44

(*E,E*)-[4-(2-{5'-[2-(*N,N*-Dimethylamino)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-yl}vinyl)phenyl]-*N*-ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (26)



Zur einer Lösung aus (*E*)-*N*-Ethyl-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (25) (3.38 g, 7.62 mmol) in 10 mL wasserfreiem DMF wurde *tert*-Butoxy-*N,N,N',N'*-tetramethylmethylenediamine (10.0 g, 57.4 mmol) mittels einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dreimal evakuiert, bis die Lösung deutlich siedete, und mit Stickstoff geflutet. Anschließend wurde sie unter Stickstoff-Atmosphäre bei 150 °C fünf Tage gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde auf RT abgekühlt, mit 200 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck auf ca. 5 mL eingengt. Dieser Rückstand wurde unter starkem Rühren mit 100 mL *n*-Hexan versetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 3.00 g (6.02 mmol), 79%
Aussehen gelber Feststoff
Molekulargewicht 498.66 g/mol ($\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$)
Schmelzpunkt 80–81 °C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 8.66 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.44 (m~dd, ⁴J_{6',4'} = 2.2 Hz, 1 H, 6'-H), 8.26 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 8.18 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.4 Hz, 1 H, 3'-H), 7.89 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.57 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.4 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.2 Hz, 1 H, 4'-H), 7.41 (m~d, ³J_{10,11} = 8.9 Hz, 2 H, 10-H), 7.12 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.90 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 13.8 Hz, 1 H, 8'-H), 6.89 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, 11-H), 5.11 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 13.8 Hz, 1 H, 7'-H), 4.63–4.59 (m, 1 H, 17-H), 3.94–3.88 (m, 1 H, 16-H), 3.88–3.81 (m, 1 H, 21-H), 3.65–3.53 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.53–3.48 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 2.78 (s, 6 H, 9'-H), 1.88–1.77 (m, 1 H, 19-H), 1.77–1.68 (m, 1 H, 18-H), 1.64–1.47 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.20 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 154.47 (C-2), 150.66 (C-2'), 147.95 (C-12), 147.70 (C-6), 145.36 (C-6'), 141.58 (C-8'), 135.81 (C-5'), 133.14 (C-5), 132.63 (C-4), 130.52 (C-8), 129.72 (C-4'), 128.13 (C-10), 124.63 (C-9), 120.83 (C-3'), 120.22 (C-3), 120.04 (C-7), 111.82 (C-11), 99.29 (C-17), 65.22 (C-16), 62.43 (C-21), 50.26 (C-15), 45.56 (C-13), 40.74 (C-9'), 30.76 (C-18), 25.53 (C-20), 19.61 (C-19), 12.39 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927, 2869 (ν(CH)_{Aliph}); 1634 (ν(C=C)_{Alken}); 1603, 1519 (ν(C=C)_{Aryl}, Pyridin-Ring); 1465 (δ_{as}(CH₃)); 1365 (δ(CH₃) und δ(CH₂)); 1270 ((ν(C-O-C))); 1180 (ν(C-N)); 1130 ((ν(C-O))); 1094, 1022 (ν(C-N)), 959 (δ(=CH)_{trans}-Stilben); 834, 807 (δ(CH)_{Aromat}).

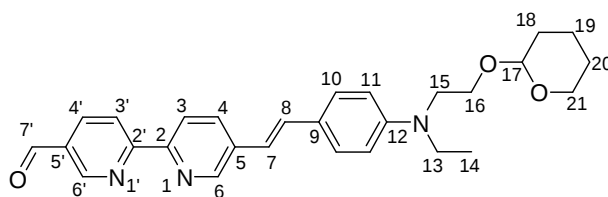
HRMS (FAB): m/z = 499.305702 ([M+H]⁺), berechnet 499.307302.

Elementaranalyse [%]: C₃₁H₃₈N₄O₂ (+ 0.33 äq. CH₂Cl₂)

berechnet: C 71.41, H 7.40, N 10.63

gefunden: C 71.46, H 7.16, N 10.80

(E)-5'-[2-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (E2a)



(*E,E*)-[4-(2-{5'-[2-(*N,N*-Dimethylamino)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-yl}vinyl)phenyl]-*N*-ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (**26**) (3.00 g, 6.02 mmol) wurde in 200 mL THF und 150 mL Wasser gelöst und anschließend mit einer Lösung aus Natriumperiodat (5.10 g, 23.8 mmol) in 50 mL Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wurde 14 Stunden bei RT gerührt und dann filtriert, um den gebildeten farblosen Niederschlag abzutrennen. Der Niederschlag wurde mit THF gewaschen und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck weitgehend eingeeengt. Die zurückgebliebene wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt ([10% H₂O], DCM). Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.47 g (5.41 mmol), 90%

Aussehen orangefarbener Feststoff

Molekulargewicht 457.56 g/mol (C₂₈H₃₁N₃O₃)

Schmelzpunkt 95–96 °C

R_f-Wert 0.77 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 10.16 (s, 1 H, 7'-H), 9.11 (m~dd, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.7 Hz, 1 H, 6'-H), 8.76 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 8.60 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.3 Hz, 1 H, 3'-H), 8.46 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 8.27 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.96 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1 H, 4-H), 7.43 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, 10-H), 7.20 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.91 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.72 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, 11-H), 4.65–4.59 (m, 1 H, 17-H), 3.96–3.81 (m, 2 H, 16-H, 21-H), 3.67–3.55 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.55–3.44 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 1.89–1.77 (m, 1 H, 19-H), 1.77–1.68 (m, 1 H, 18-H), 1.65–1.47 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.21 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 190.78 (C-7'), 160.82 (C-2'), 152.37 (C-2), 151.96 (C-6'), 148.31 (C-12), 148.07 (C-6), 136.89 (C-4'), 135.43 (C-5), 132.79 (C-4), 132.28 (C-8), 130.86 (C-5'), 128.44 (C-10), 124.19 (C-9), 122.27 (C-3), 121.12 (C-3'), 119.32 (C-7), 111.83 (C-11), 99.32 (C-17), 65.20 (C-16), 62.46 (C-21), 50.28 (C-15), 45.60 (C-13), 30.78 (C-18), 25.54 (C-20), 19.62 (C-19), 12.39 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3036 (ν(CH)_{Aromat}); 2941, 2870 (ν(CH)_{Aliph}); 1693 (ν(C=O)); 1606, 1591, 1572, 1522 (ν(C=C)_{Aryl-, Pyridin-Ring}); 1468 (δ_{as}(CH₃)); 1394 (δ(CH₃))

und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1361 ($\nu(\text{C-N})$); 1273 ($\nu(\text{C-O-C})$); 1188 ($\nu(\text{C-N})$), 1121, 1071, 1035 ($\nu(\text{C-O})$); 1024 ($\nu(\text{C-N})$), 954 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 829 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): $m/z = 458.244415$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 458.244367.

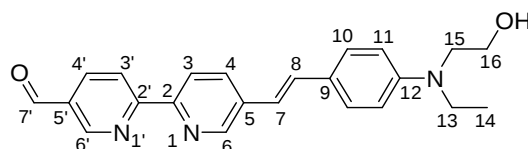
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 433 (49303), 312 (34599).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_3$ (+ 0.1 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 72.49, H 6.73, N 8.99

gefunden: C 72.45, H 6.75, N 9.12

(E)-5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}-vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyde (E2b)



Variante mit LiCl:

Zur einer Lösung aus (E)-5'-[2-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]-amino}phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (**E2a**) (930 mg, 2.03 mmol) und Lithiumchlorid (424 mg, 10.0 mmol) in 20 mL DMSO wurde Wasser (0.36 mL, 20 mmol) mittels einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dreimal evakuiert, bis die Lösung deutlich siedete, und mit Stickstoff geflute. Dann wurde sie unter Stickstoff-Atmosphäre bei 150 °C vier Tage lang gerührt. Die schwarzrote Lösung wurde auf RT abgekühlt und unter starkem Rühren in ein Wasser-Eis-Gemisch (200 mL) pipettiert. Der ausgefallene braune Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Gradienten-Säulenchromatographie (DCM mit Methanol-Gradient 0% bis 1%) über Aluminiumoxid ([5% H_2O]) gereinigt. Der orangebraune Feststoff wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.227 g (0.608 mmol), 30%

Variante mit HCl-Lösung in THF-Wasser-Gemisch:

E2a (458 mg, 1.00 mmol) wurde in 50 mL THF gelöst, mit 50 mL 10%iger HCl-Lösung in Wasser versetzt und eine Stunde bei RT gerührt. Nachdem das THF unter reduziertem Druck eingengt wurde, wurde der ausgefallene orangebraune Niederschlag filtriert und

getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Gradienten-Säulenchromatographie (DCM mit Methanol-Gradient 0% bis 1%) über Alox (Aluminiumoxid [5% H₂O]) gereinigt

Ausbeute 206 mg (0.450 mmol), 45%

Variante mit HCl-Lösung:

E2a (2.44 g, 5.33 mmol) wurde in 10 mL DCM gelöst, mit 150 mL Ethanol verdünnt und mit einer 6 M HCl-Lösung (1.80 mL, 10.6 mmol) versetzt, wobei sich die orangefarbene Reaktionslösung tiefrot färbte. Die Lösung wurde unter Stickstoff-Atmosphäre und unter Rückfluss für zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend auf ca. 50 mL eingengt und der Rückstand wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, dabei fand wieder ein Farbumschlag nach orangebraun statt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck weitgehend eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Gradienten-Säulenchromatographie (DCM mit Methanol-Gradient 0% bis 1%) über Alox (Aluminiumoxid [5% H₂O]) gereinigt, wobei zwei Spezies isoliert wurden. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter reduziertem Druck abdestilliert und das gewünschte Produkt **E2b** und die Verbindung **28** im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.338 g (0.906 mmol), 17%

Aussehen orangebrauner Feststoff

Molekulargewicht 373.45 g/mol (C₂₃H₂₃N₃O₂)

Schmelzpunkt 145–146 °C

R_f-Wert 0.42 (Aox; DCM/Methanol 99:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 10.13 (m~s, 1 H, 7'-H), 9.08 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, 1 H, 6'-H), 8.75 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 8.61 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.3 Hz, 1 H, 3'-H), 8.48 (m~d, ³J_{3,4} = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 8.25 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.97 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.3 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1 H, 4-H), 7.44 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, 10-H), 7.22 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.94 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.76 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, 11-H), 3.84–3.76 (m, 2 H, 16-H), 3.54–3.43 (m, 4 H, 13-H, 15-H), 1.78–1.70 (m, 1 H, -OH), 1.18 (t, ³J_{14,13} = 7.1 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 191.02 (C-7'), 152.80 (C-2'), 152.02 (C-6'), 148.99 (C-2), 148.26 (C-6), 140.87 (C-12), 137.08 (C-4'), 135.56 (C-5'), 133.01 (C-4),

132.25 (C-8), 131.26 (C-5), 128.60 (C-10), 124.91 (C-9), 122.31 (C-3), 121.16 (C-3'), 119.78 (C-7), 111.95 (C-11), 65.57 (C-16), 52.77 (C-15), 45.90 (C-13), 12.16 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3498 ($\nu(\text{O-H})$); 3038 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2974, 2856 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1673 ($\nu(\text{C=O})$); 1604, 1576, 1521 ($\nu(\text{C=C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1464 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1399 ($\delta(\text{O-H})$); 1373 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$); 1355, 1214, 1177 ($\nu(\text{C-N})$); 1052, 1025 ($\nu(\text{C-O})$); 960 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 833, 813 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): m/z = 374.187187 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 374.186852.

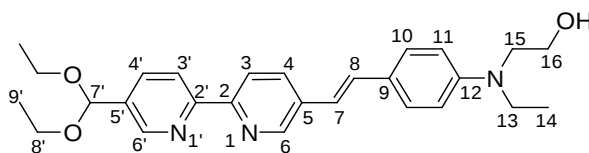
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 428 (30706), 312 (22776).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (+ 0.25 äq. H_2O)

berechnet: C 73.01, H 6.38, N 11.14

gefunden: C 73.09, H 6.27, N 11.12

(E)-2-({4-[2-(5'-Diethoxymethyl-[2,2']bipyridinyl-5-yl)-vinyl]phenyl}-N-ethylamino)ethanol (28)



Ausbeute 1.22 g (2.73 mmol), 51%

Aussehen gelbbrauner Feststoff

Molekulargewicht 447.57 g/mol ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$)

Schmelzpunkt 75–76 °C

R_f -Wert 0.57 (Aox; DCM/Methanol 99:1; UV)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 8.74 (m~d, $^4J_{6',4'} = 2.1$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.63 (m~d, $^4J_{6,4} = 2.1$ Hz, 1 H, 6-H), 8.37 (m~d, $^3J_{3',4'} = 8.3$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.32 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, 1 H, 3-H), 7.91 (m~dd, $^3J_{4',3'} = 8.3$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.1$ Hz, 1 H, 4'-H), 7.85 (m~dd, $^3J_{4,3} = 8.3$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.1$ Hz, 1 H, 4-H), 7.38 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.9$ Hz, 2 H, 10-H), 7.11 (AB-System, A-Teil, $J_{\text{AB}} = 16.3$ Hz, 1 H, 8-H), 6.84 (AB-System, B-Teil, $J_{\text{AB}} = 16.3$ Hz, 1 H, 7-H), 6.69 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.8$ Hz, 2 H, 11-H), 5.61 (s, 1 H, 7'-H), 3.80 (t, $^3J_{16,15} = 5.8$ Hz, 2 H, 16-H), 3.70–3.53 (m, 4 H, 8'-H), 3.47 (t, $^3J_{15,16} = 5.8$ Hz, 2 H, 15-H), 3.39 (q, $^3J_{13,14} = 7.0$ Hz, 2 H, 13-H), 2.90 (bs, 1 H, -OH), 1.26 (t, $^3J_{9',8'} = 7.1$ Hz, 6 H, 9'-H), 1.14 (t, $^3J_{14,13} = 7.0$ Hz, 3 H, 14-H).

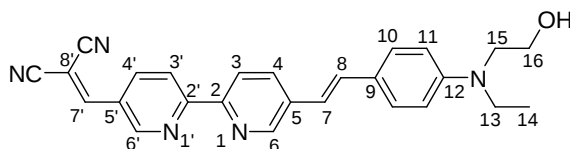
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 156.04 (C-2'), 153.70 (C-2), 148.38 (C-12), 148.07, 147.77 (C-6, C-6'), 135.57 (C-4'), 134.38, 134.19 (C-5, C-5'), 132.87 (C-4), 131.22 (C-8), 128.27 (C-10), 125.02 (C-9), 121.18, 120.53 (C-3, C-3'), 120.02 (C-7), 112.41 (C-11), 99.88 (C-7'), 61.25 (C-8'), 60.27 (C-16), 52.55 (C-15), 45.64 (C-13), 15.30 (C-9'), 12.05 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3413 ($\nu(\text{O-H})$); 3035 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2971, 2930, 2888 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1605, 1578, 1519, ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-}, \text{Pyridin-Ring}}$); 1463 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1394 ($\delta(\text{O-H})$); 1356, 1332, 1180 ($\nu(\text{C-N})$); 1095 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Acetal}}$); 1051, 1022 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Alkohol}}$); 957 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 839, 822 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): m/z = 448.259735 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 448.260017.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$	berechnet:	C 72.46, H 7.43, N 9.39
	gefunden:	C 72.26, H 7.32, N 9.46

(E)-2-[5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}vinyl)-[2,2']-bipyridinyl-5-ylmethyl]malononitril (E3)



Es wurde (E)-5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}vinyl)-[2,2']-bipyridinyl-5-carbaldehyd (**E2b**) (211 mg, 0.565 mmol) und Malonsäuredinitril (45 mg, 68 mmol) in einem Gemisch aus 2 mL Pyridin und 3 mL DCM gelöst und 16 Stunden bei RT gerührt. Die schwarzrote Lösung wurde unter Rühren mit 10 mL Diethylether versetzt und das Gemisch unter Rühren in 20 mL Petrolether gegeben, wobei ein Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde filtriert, schwarze Rückstand mit Petrolether gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute 205 mg (0.486 mmol), 86%

Aussehen rotschwarzes Pulver

Molekulargewicht 421.49 g/mol ($\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$)

Schmelzpunkt 166–167 °C

^1H -NMR (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 8.91 (m-d, $^4J_{6',4'} = 2.3$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.45 (m-d, $^4J_{6,4} = 2.1$ Hz, 1 H, 6-H), 8.61 (m-d, $^3J_{3',4'} = 8.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.54 (m-dd, $^3J_{4',3'} = 8.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.3$ Hz, 1 H, 4'-H), 8.44 (m-d, $^3J_{3,4} = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 7.93

(m~dd, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.1$ Hz, 1 H, 4-H), 7.79 (m~s, 1 H, 7'-H), 7.44 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.9$ Hz, 2 H, 10-H), 7.19 (AB-System, A-Teil, $J_{AB} = 16.3$ Hz, 1 H, 8-H), 6.90 (AB-System, B-Teil, $J_{AB} = 16.3$ Hz, 1 H, 7-H), 6.77 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.9$ Hz, 2 H, 11-H), 3.85 (t, $^3J_{16,15} = 5.8$ Hz, 2 H, 16-H), 3.54 (t, $^3J_{15,16} = 5.8$ Hz, 2 H, 15-H), 3.49 (q, $^3J_{13,14} = 7.0$ Hz, 2 H, 13-H), 1.21 (t, $^3J_{14,13} = 7.0$ Hz, 3 H, 14-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 160.74 (C-2'), 156.81 (C-7'), 152.72 (C-6'), 152.14 (C-2), 148.04 (C-12), 148.37 (C-6), 136.98 (C-4'), 135.91 (C-5), 132.91 (C-4), 132.51 (C-8), 128.65 (C-10), 126.89 (C-5'), 124.73 (C-9), 122.36 (C-3), 121.23 (C-3'), 119.58 (C-7), 113.99 (-CN), 112.99 (-CN), 112.52 (C-11), 91.69 (C-8'), 60.52 (C-16), 52.73 (C-15), 45.86 (C-13), 12.12 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3335 ($\nu(\text{O-H})$); 3035 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2970, 2931 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 2228 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1603, 1568, 1521, ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1467 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1399 ($\delta(\text{O-H})$); 1357, 1180 ($\nu(\text{C-N})$); 1054, 1022 ($\nu(\text{C-O})$); 959 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 831, 808 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): $m/z = 422.196419$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 422.198086.

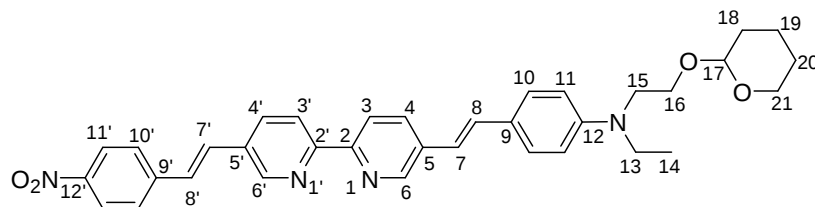
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 485 (21639), 359 (26097).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$ (+ 0.2 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 71.77, H 5.38, N 15.97

gefunden: C 71.94, H 5.66, N 15.91

(*E,E*)-*N*-Ethyl-[4-(2-{5'-[2-(4-nitrophenyl)vinyl]-[2,2']-bipyridin-5-yl}vinyl)phenyl]-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amin (E4)



Es wurden (*E*)-5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}phenyl)-vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (**E2a**) (65 mg, 0.14 mmol) und (4-Nitrobenzyl)-phosphonsäurediethylester (**27**) (46 mg, 0.17 mmol) in wasserfreiem THF (3 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (19 mg, 0.17 mmol) in THF (2 mL) für 12 Stunden nach **AAV 1** umgesetzt.

Ausbeute 892 mg (0.155 mmol), 94%

Aussehen orangeroter Feststoff

Molekulargewicht 576.68 g/mol (C₃₅H₃₆N₄O₄)

Schmelzpunkt 161–162 °C

R_f–Wert 0.70 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.80 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, 1 H, 6'-H), 8.72 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 8.47 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.4 Hz, 1 H, 3'-H), 8.41 (m~d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H), 8.24 (m~d, ³J_{11',10'} = 8.9 Hz, 2 H, 11'-H), 8.03 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.4 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.94 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1 H, 4-H), 7.72 (m~d, ³J_{10',11'} = 8.9 Hz, 2 H, 10'-H), 7.42 (m~d, ³J_{10,11} = 8.9 Hz, 2 H, 10-H), 7.33 (AB-System, δ_A = 7.34, δ_B = 7.32, J_{AB} = 16.5 Hz, 2 H, 7'-H, 8'-H), 7.19 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.92 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.73 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, 11-H), 4.61–4.57 (m, 1 H, 17-H), 3.91–3.78 (m, 2 H, 16-H, 21-H), 3.63–3.53 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.52–3.42 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 1.85–1.75 (m, 1 H, 19-H), 1.74–1.64 (m, 1 H, 18-H), 1.60–1.45 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.19 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 156.27 (C-2'), 153.57 (C-2), 148.96 (C-6'), 148.56 (C-12), 147.02 (C-6), 147.44 (C-12'), 143.73 (C-9'), 134.69 (C-5), 134.10 (C-4'), 132.83 (C-4), 131.95 (C-5'), 131.64 (C-8), 129.83 (C-7'), 128.45 (C-10), 128.35 (C-8'), 127.51 (C-10'), 124.50 (C-11'), 124.47 (C-9), 121.18, 120.94 (C-3, C-3'), 119.61 (C-7), 112.05 (C-11), 99.40 (C-17), 65.35 (C-16), 62.42 (C-21), 50.51 (C-15), 45.78 (C-13), 31.05 (C-18), 25.89 (C-20), 19.85 (C-19), 12.37 (C-14).

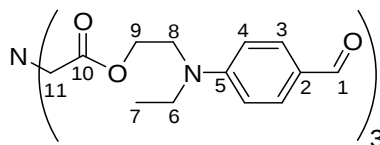
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3071, 3038 (ν(CH)_{Aromat}); 2936, 2869 (ν(CH)_{Aliph}); 1602, 1569 (ν(C=C)_{Aryl}, Pyridin-Ring); 1518 (ν_{as}(NO₂)_{Aryl}), 1465 (δ_{as}(CH₃)); 1397 (δ(CH₃) und δ(CH₂)); 1339 (ν_s(NO₂)_{Aryl}), 1272 ((ν(C-O-C)); 1183 (ν(C-N)), 1133, 1121, 1073 ((ν(C-O)); 1033, 1020 (ν(C-N)); 960 (δ(=CH)_{trans}-Stilben); 839, 807 (δ(CH)_{Aromat}).

HRMS (FAB): m/z = 577.281403 ([M+H]⁺), berechnet 577.281481.

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹cm⁻¹]) = 430 (55165), 371 (40950).

Elementaranalyse [%]: C₃₅H₃₆N₄O₄ berechnet: C 72.90, H 6.29, N 9.72
gefunden: C 72.48, H 6.27, N 9.75

**Tris-{2-[*N*-ethyl-*N*-(4-formylphenyl)amino]ethyl}-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester
(34)**



Es wurde 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**12**) (545 mg, 3.30 mmol) mit Nitrilotriessigsäure (**31**) (192 mg, 1.00 mmol), *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (41 mg, 0.34 mmol) und DCC (722 mg, 3.50 mmol) in 20 mL wasserfreiem DCM gelöst. Dann wurde die Lösung für 16 Stunden bei RT gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag (DCU) ausfiel. Dieser wurde filtriert und mit wenig kaltem DCM gewaschen. Das Filtrat wurde mit gesättigter Kaliumhydrogensulfat-Lösung, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde es unter reduziertem Druck eingeeengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat als Eluent.

Ausbeute 288 mg (0.402 mmol), 40%

Aussehen gelbes, viskoses Öl

Molekulargewicht 716.82 g/mol (C₃₉H₄₈N₄O₉)

R_f-Wert 0.33 (Kieselgel; Ethylacetat; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 9.72 (m~s, 3 H, 1-H), 7.71 (m~d, ³J_{3,4} = 9.0 Hz, 6 H, 3-H), 6.74 (m~d, ³J_{4,3} = 9.0 Hz, 6 H, 4-H), 4.29 (t, ³J_{9,8} = 6.3 Hz, 6 H, 9-H), 3.64 (t, ³J_{8,9} = 6.3 Hz, 6 H, 8-H), 3.50 (s, 6 H, 11-H), 3.50–3.43 (m, 6 H, 6-H), 1.21 (t, ³J_{7,6} = 7.1 Hz, 9 H, 7-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 190.18 (C-1), 170.71 (C-10), 152.36 (C-5), 132.33 (C-3), 125.57 (C-2), 111.07 (C-4), 61.49 (C-9), 54.91 (C-11), 48.47 (C-8), 45.45 (C-6), 12.16 (C-7).

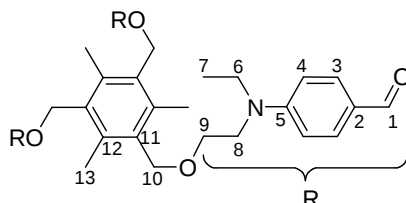
HRMS (FAB): m/z = 717.352707 ([M+H]⁺), berechnet 717.349955.

Elementaranalyse [%]: C₃₉H₄₈N₄O₉ (+ 0.8 äq. CH₂Cl₂)

berechnet: C 63.03, H 6.55, N 7.46

gefunden: C 63.09, H 6.63, N 7.52

**1,3,5-Tris-{2-[*N*-ethyl-*N*-(4-formylphenyl)amino]-ethoxymethyl}-
2,4,6-trimethylbenzen (35)**



Zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung aus 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzaldehyd (**12**) (1.845 g, 11.15 mmol) in 30 mL wasserfreiem THF wurde Natriumhydrid (267 mg, 11.2 mmol) portionsweise zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (**33**) (1.483 g, 3.716 mmol) und der Katalysator Tetrabutylammoniumiodid (412 mg, 1.12 mmol) zugegeben und für weitere 16 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Filtrat unter reduziertem Druck eingengt. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Ethylacetat als Eluent.

Ausbeute 1.285 g (1.746 mmol), 47%

Aussehen farbloses, viskoses Öl

Molekulargewicht 735.95 g/mol (C₄₅H₅₇N₃O₆)

R_f-Wert 0.54 (Kieselgel; Ethylacetat; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 9.72 (m-s, 3 H, 1-H), 7.70 (m-d, ⁴J_{3,4} = 9.0 Hz, 6 H, 3-H), 6.68 (m-d, ³J_{4,3} = 9.0 Hz, 6 H, 4-H), 4.54 (s, 6 H, 10-H), 3.71 (t, ³J_{9,8} = 5.9 Hz, 6 H, 9-H), 3.58 (t, ³J_{8,9} = 5.9 Hz, 6 H, 8-H), 3.48 (q, ³J_{6,7} = 7.1 Hz, 6 H, 6-H), 2.36 (s, 9 H, 13-H), 1.17 (t, ³J_{7,6} = 7.1 Hz, 9 H, 7-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 190.19 (C-1), 152.52 (C-5), 138.27 (C-11), 132.65 (C-12), 132.37 (C-3), 125.12 (C-2), 110.94 (C-4), 68.27 (C-10), 68.04 (C-9), 50.34 (C-8), 45.95 (C-6), 15.95 (C-13), 12.18 (C-7).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2970, 2927, 2869 (ν(CH)_{Aliph}); 2802, 2728 (ν(C(O)-H)); 1682 (ν(C=O)); 1598, 1556, 1572, 1526, (ν(C=C)_{Aryl-Ring}); 1460, 1437, 1405 (δ(CH₃) und (δ(CH₂))); 1354, 1315 (ν(C-N)); 1271, 1240 ((ν(C-O-C))); 1168, 1144 (ν(C-N)); 1100, 1075 ((ν(C-O-C))); 1032, 1005 (ν(C-N)); 818 (δ(CH)_{Aromat}).

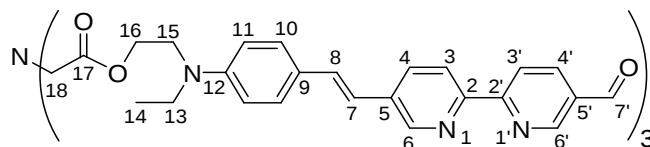
HRMS (FAB): m/z = 736.429657 ([M+H]⁺), berechnet 736.432562.

Elementaranalyse [%]: C₄₅H₅₇N₃O₆ (+ 0.08 äq. CH₂Cl₂)

berechnet: C 72.91, H 7.74, N 5.65

gefunden: C 72.97, H 7.78, N 5.57

(E)-Tris-[2-(N-ethyl-N-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (D2)



Es wurde (E)-5'-(2-{4-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)amino]phenyl}vinyl)-[2,2']bipyridinyl-5-carbaldehyd (**E2b**) (217 mg, 0.581 mmol) zusammen mit Nitrilotriessigsäure (**31**) (36 mg, 0.19 mmol), HBTU (220 mg, 0.581 mmol) und N,N-Dimethyl-4-aminopyridin (7 mg, 0.06 mmol) in 20 mL wasserfreiem DCM suspendiert. Anschließend wurde wasserfreies Triethylamin (0.09 mL, 0.6 mmol) zugetropft und für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde dann auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in einem Soxhlet-Extraktor fünf Stunden mit Acetonitril extrahiert. Der in der Extraktionshülse zurückgebliebene orangefarbene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 136 mg (0.108 mmol), 58%

Aussehen orangefarbenes Pulver

Molekulargewicht 1257.44 g/mol (C₇₅H₇₂N₁₀O₉)

Schmelzpunkt 155–156 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 10.11 (m~s, 1 H, 7'-H), 9.08 (m~dd, ⁴J_{6',4'} = 2.1 Hz, ⁴J_{6',7'} = 0.6 Hz, 1 H, 6'-H), 8.71 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.58 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.3 Hz, 1 H, 3'-H), 8.44 (m~d, ³J_{3,4} = 8.3 Hz, 1 H, 3-H), 8.22 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.3 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.1 Hz, 1 H, 4'-H), 7.91 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.3 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.41 (m~d, ³J_{10,11} = 8.9 Hz, 2 H, 10-H), 7.17 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 6.89 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (m~d, ³J_{11,10} = 8.9 Hz, 2 H, 11-H), 4.26 (t, ³J_{16,15} = 6.2 Hz, 2 H, 16-H), 3.65–3.54 (m, 4 H, 15-H, 18-H), 3.42 (q, ³J_{13,14} = 7.0 Hz, 2 H, 13-H), 1.17 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 190.99 (C-7'), 171.08 (C-17), 160.80 (C-2'), 152.85 (C-2), 150.00 (C-6'), 148.41 (C-12), 148.26 (C-6), 137.05 (C-4'), 135.49 (C-5), 133.01 (C-4), 132.17 (C-8), 131.30 (C-5'), 128.69 (C-10), 125.07 (C-9), 122.32 (C-3), 121.17 (C-3), 119.96 (C-7), 112.31 (C-11), 62.16 (C-16), 55.22 (C-18), 49.00 (C-15), 45.62 (C-13), 12.44 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3037 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2969, 2926 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1745 ($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ester}}$); 1698 ($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Aldehyd}}$); 1605, 1592, 1572, 1520 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1465 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1396 ($\delta(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1360 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1270, 1252 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{O})-\text{O})$); 1184, 1139, 1020 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 958 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 833, 807 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (ESI): m/z = 629.2817 ($[\text{M}+\text{H}]^{2+}$), berechnet 629.2820; 1257.5511 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 1257.5562; 1279.5370 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), berechnet 1279.5381; 1295.5144 ($[\text{M}+\text{K}]^+$), berechnet 1295.5121.

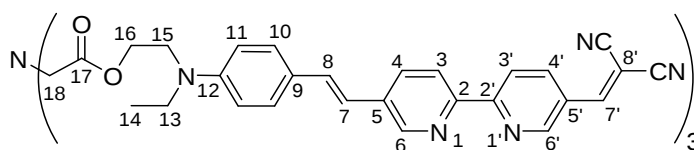
UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 427 (74744), 312 (52802).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{75}\text{H}_{72}\text{N}_{10}\text{O}_9$ (+ 0.25 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 70.75, H 5.70, N 10.93

gefunden: C 70.74, H 5.77, N 10.86

(E)-Tris-{2-[N-(4-{2-[5'-(2,2-dicyanovinyl)-[2,2']bipyridin-5-yl]vinyl}phenyl)-N-ethyl-amino]ethyl}-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (D3)



Es wurde (E)-Tris-[2-(N-ethyl-N-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridinyl-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (**D2**) (30 mg, 0.024 mmol) und Malonsäuredinitril (6 mg, 0.09 mmol) und Pyridin (0.05 mL, 0.6 mmol) in 10 mL DCM gelöst und 16 Stunden bei RT gerührt. Die schwarzrote Lösung wurde etwa auf die Hälfte eingeeengt, unter Rühren mit 5 mL Diethylether versetzt und das Gemisch unter Rühren in 10 mL Petrolether gegossen, wobei ein Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde filtriert, der schwarze Rückstand mit Petrolether gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute 27 mg (0.019 mmol), 80%

Aussehen rotschwarzes Pulver

Molekulargewicht 1401.57 g/mol ($\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_6$)

Schmelzpunkt 110–111 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 8.87 (m~d, $^4J_{6',4'} = 2.3$ Hz, 1 H, 6'-H), 8.66 (m~d, $^4J_{6,4} = 2.2$ Hz, 1 H, 6-H), 8.56 (m~d, $^3J_{3',4'} = 8.7$ Hz, 1 H, 3'-H), 8.47 (m~dd, $^3J_{4',3'} = 8.7$ Hz, $^4J_{4',6'} = 2.3$ Hz, 1 H, 4'-H), 8.38 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.4$ Hz, 1 H, 3-H), 7.84 (m~dd, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.2$ Hz, 1 H, 4-H), 7.77 (m~s, 1 H, 7'-H), 7.38 (m~d, $^3J_{10,11} = 8.9$ Hz, 2 H, 10-H), 7.11 (AB-System, A-Teil, $J_{\text{AB}} = 16.3$ Hz, 1 H, 8-H), 6.82 (AB-System, B-Teil, $J_{\text{AB}} = 16.3$ Hz, 1 H, 7-H), 6.70 (m~d, $^3J_{11,10} = 8.9$ Hz, 2 H, 11-H), 4.26 (t, $^3J_{16,15} = 6.2$ Hz, 2 H, 16-H), 3.62–3.54 (m, 4 H, 15-H, 18-H), 3.45–3.38 (m, 2 H, 13-H), 1.17 (t, $^3J_{14,13} = 7.0$ Hz, 3 H, 14-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 171.08 (C-17), 160.77 (C-2'), 156.80 (C-7'), 152.74 (C-6'), 152.21 (C-2), 148.50 (C-12), 148.41 (C-6), 137.01 (C-4'), 135.88 (C-5), 132.94 (C-4), 132.49 (C-8), 128.76 (C-10), 126.95 (C-5'), 124.96 (C-9), 122.40 (C-3), 121.27 (C-3), 119.80 (C-7), 113.99 (-CN), 113.01(-CN), 112.29 (C-11), 62.15 (C-16), 55.23 (C-18), 48.98 (C-15), 45.59 (C-13), 12.44 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3036 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2972 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 2228 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1743 ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1604, 1568, 1521 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1466 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1398 ($\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$); 1355 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1266 ($(\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{O})-\text{O}))$), 1184, 1138, 1020 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 959 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 833, 808 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (ESI): $m/z = 1401.5767$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 1401.5899.

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 480 (56786), 358 (65296).

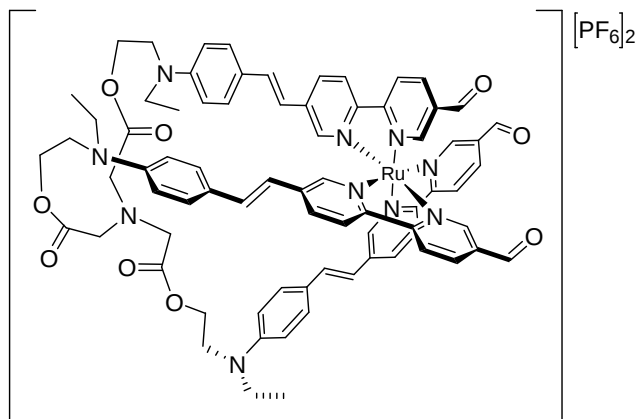
Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_6$ (+ 0.8 äq. CH_2Cl_2)

berechnet: C 69.31, H 5.05, N 15.25

gefunden: C 69.29, H 5.15, N 15.69

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 480 (56786), 358 (65296).

{Tris-[(*E*)-2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridin- κ^2 *N,N'*-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester} ruthenium(II)hexafluorophosphat (RuD2)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Beeston et al.*^[173a] wurde der (*E*)-Tris-[2-(*N*-ethyl-*N*-{4-[2-(5'-formyl-[2,2']bipyridinyl-5-yl)vinyl]phenyl}-amino)ethyl]-2,2',2''-nitrilotriessigsäureester (**D2**) (113 mg, 89.8 μ mol) unter Stickstoffatmosphäre im entgasten Ethanol (270 mL) suspendiert, unter Rückfluss erhitzt und mit dem in 20 mL Ethanol gelösten Komplex Ru(DMSO)₄Cl₂ (44 mg, 90 μ mol) versetzt. Anschließend wurde für weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Der zurückgebliebene rote Feststoff wurde dann mittels Säulenchromatographie an Kationenaustauscher SP Sephadex® C-25 (Na-Form) gereinigt, wobei mit einem Gemisch aus wässriger 0.1 M Natriumchlorid-Lösung und Aceton (5:3) eluiert wurde. Nach Entfernen des Acetons wurde der Komplex aus der erhaltenen dunkelroten, wässrigen Lösung durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat als Hexafluorophosphat ausfällen. Das Produkt wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 21 mg (13 μ mol), 14%

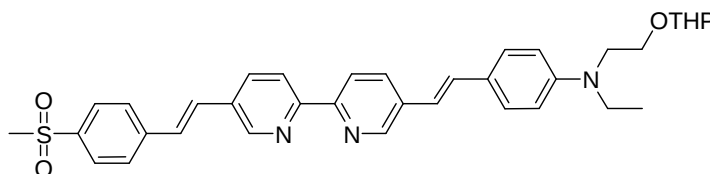
Aussehen dunkelroter, kristalliner Feststoff

Molekulargewicht 1648.43 g/mol (C₇₅H₇₂F₁₂N₁₀O₉P₂Ru)

HRMS (ESI): m/z = 1648.4579 (M⁺), berechnet 1648.3811

7.2.2 Weitere Versuche

Versuche zur Synthese des (*E,E*)-*N*-Ethyl-[4-(2-{5'-[2-(4-methylsulfonylphenyl)vinyl]-[2,2']-bipyridin-5-yl}vinyl)-phenyl]-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amins (**E1a**)

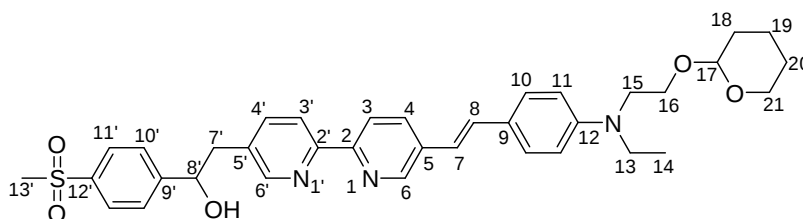


ausgehend von 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**)

Eine Lösung aus Diisopropylamin (0.15 mL, 0.11 g, 1.1 mmol) in 1 mL wasserfreiem THF wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (0.63 mL, 1.0 mmol) mittels einer Spritze zugetropft und weitere 15 Minuten gerührt. Zu dieser frischhergestellten LDA-Lösung wurde eine Lösung aus 5,5'-Dimethyl-[2,2']bipyridin (**1**) (184 mg, 1.00 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung braun färbte. Nach zwei Stunden Rühren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung aus 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (**2**) (277 mg, 1.00 mmol) in 2 mL wasserfreiem THF zugetropft und noch zwei Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die orangebraune und klar gewordene Reaktionslösung wurde nun langsam auf RT gebracht und anschließend 12 Stunden gerührt, wobei sie gelb wurde. Die Lösung wurde dann mit 20 mL Wasser versetzt und weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und der wässrige Rückstand dreimal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückgebliebene gelbbraune Öl wurde anschließend nach der gleichen Vorschrift mit der LDA-Lösung umgesetzt, die aus Diisopropylamin (0.30 mL, 0.22 g, 2.1 mmol) und 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (1.25 mL, 2.00 mmol) hergestellt wurde. Nach zwei Stunden Rühren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde zu dieser Reaktionslösung eine Lösung aus 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (184 mg, 1.00 mmol) in 2 mL wasserfreiem THF zugetropft, dann noch zwei Stunde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 16 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde entsprechend der oben beschriebenen Prozedur hydrolysiert und mit DCM extrahiert. Anschließend wurde das zurückgebliebene gelbbraune Öl in 15 mL Toluol gelöst, mit PPTS (25 mg, 0.10 mmol) versetzt und 3 Stunden in einem Wasserabscheider erhitzt, wobei ein Farbumschlag zu orangerot beobachtet wurde. Nach

entfernen des Toluols unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Kieselgel, DCM mit Methanol-Gradient 0.1% bis 5%). Dann wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck destilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Hauptprodukt dieser Reaktion wurde als Verbindung **17** identifiziert.

(E)-2-{5'-[2-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}phenyl)-vinyl]-[2,2']bipyridinyl-5-yl}-1-(4-methylsulfonylphenyl)ethanol (17**)**



Ausbeute 301 mg (0.479 mmol), 48%

Aussehen orangefarbener Feststoff

Molekulargewicht 627.79 g/mol (C₃₆H₄₁N₃O₅S)

Schmelzpunkt 150–151 °C

R_f-Wert 0.43 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 8.65 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.0 Hz, 1 H, 6-H), 8.43 (m~d, ⁴J_{6',4'} = 2.0 Hz, 1 H, 6'-H), 8.28–8.24 (m, 2 H, 3-H, 3'-H), 7.92–7.87 (m, 3 H, 4-H, 10'-H), 7.59 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.0 Hz, 1 H, 4'-H), 7.55 (m~d, ³J_{11',10'} = 8.3 Hz, 2 H, 11'-H), 7.49 (m~d, ³J_{10,11} = 8.8 Hz, 2 H, 10-H), 7.13 (AB-System, A-Teil, J_{AB} = 16.2 Hz, 1 H, 8-H), 6.87 (AB-System, B-Teil, J_{AB} = 16.2 Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (m~d, ³J_{11,10} = 8.8 Hz, 2 H, 11-H), 5.01 (m~t, 1 H, 8'-H), 4.64–4.58 (m, 1 H, 17-H), 3.95–3.80 (m, 2 H, 16-H, 21-H), 3.66–3.54 (m, 3 H, 15-H, 16-H), 3.54–3.43 (m, 3 H, 13-H, 21-H), 3.09–3.00 (m, 5 H, 7'-H, 13'-H), 1.89–1.77 (m, 1 H, 19-H), 1.77–1.67 (m, 1 H, 18-H), 1.64–1.48 (m, 4 H, 18-H, 19-H, 20-H), 1.20 (t, ³J_{14,13} = 7.0 Hz, 3 H, 14-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 154.79 (C-2'), 153.55 (C-2), 150.19 (C-6'), 150.08 (C-12'), 148.14 (C-12), 147.69 (C-6), 139.80 (C-9'), 138.17 (C-4'), 134.25 (C-5), 132.85 (C-4), 132.79 (C-5'), 131.42 (C-8), 128.29 (C-10), 127.74 (C-10'), 127.00 (C-11'), 124.34 (C-9), 121.01, 120.72 (C-3, C-3'), 119.53 (C-7), 111.82 (C-11), 99.31 (C-17), 74.05 (C-8'), 65.21 (C-16), 62.45 (C-21), 50.26 (C-15), 45.57 (C-13), 44.66 (C-13'), 42.84 (C-7'), 30.76 (C-18), 25.53 (C-20), 19.61 (C-19), 12.38 (C-14).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3468 ($\nu(\text{O-H})$); 2923, 2870 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1603, 1581, 1521 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl, Pyridin-Ring}}$); 1467 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$); 1398 ($\delta(\text{O-H})$ und $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$); 1350 ($\nu(\text{C-N})$); 1320 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1271, 1185 ($\nu(\text{C-N})$), 1149 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon}}$); 1121 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Alkohol}}$); 1087, 1069, 1032 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Acetal}}$); 957 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 834, 810 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).
HRMS (ESI): m/z = 628.2843 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 628.2845.

ausgehend von Verbindung 17

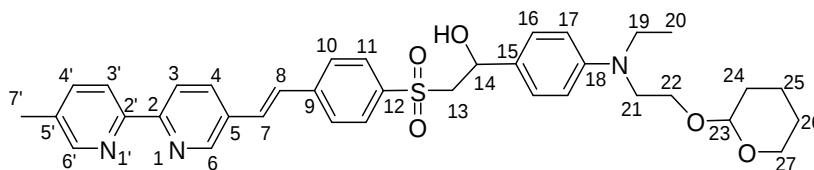
Zur einer Lösung aus Verbindung 17 (300 mg, 0.478 mmol) in 2 mL wasserfreiem Pyridin wurde unter Stickstoffatmosphäre POCl_3 (0.05 mL, 0.08 mg, 0.05 mmol), gelöst in Pyridin (1 mL), tropfenweise gegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Eis versetzt, um das überschüssige POCl_3 zu zerstören. Das Gemisch wurde nach 30 Minuten mit 1 M HCl-Lösung angesäuert (pH = 3 bis 4) und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die wässrige Reaktionslösung wurde anschließend 1 M NaOH-Lösung neutralisiert, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfiel. Dieser wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine Untersuchung des Rohproduktes mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass keine Dehydratisierung an C7'-C8' stattfand.

ausgehend von (E)-5'-[2-(4-Methylsulfonylphenyl)vinyl]-5-methyl-[2,2']bipyridin (5)

Eine Lösung aus Diisopropylamin (0.15 mL, 0.11 g, 1.1 mmol) in 1 mL wasserfreiem THF wurde auf -20°C gekühlt, dann wurde 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (0.63 mL, 1.0 mmol) mittels einer Spritze zugetropft und weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus (E)-5'-[2-(4-Methylsulfonylphenyl)vinyl]-5-methyl-[2,2']bipyridin(5) (353 mg, 1.01 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung braun färbte. Nach zwei Stunden Rühren bei -20°C wurde eine Lösung aus 4-{Ethyl[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}benzaldehyd (2) (280 mg, 1.01 mmol) in 2 mL wasserfreiem THF zugetropft und noch zwei Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde nun langsam auf RT gebracht, dann 12 Stunden gerührt, mit 20 mL Wasser versetzt, wobei ein rötlicher Farbumschlag beobachtet wurde, und weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und der wässrige Rückstand dreimal mit jeweils 25 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Kieselgel, DCM mit Methanol-Gradient 1% bis 5%). Dann wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck destilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet, welches dann als Verbindung **20** identifiziert wurde. Daneben konnte noch das Edukt **5** (20 mg, 0.57 mmol) isoliert werden.

(E)-1-(4-{N-Ethyl-N-[2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}phenyl)-2-{4-[2-(5'-methyl-[2,2']bipyridinyl-5-yl)vinyl]benzonsulfonyl}ethanol (20)



Ausbeute 52 mg (0.083 mmol), 8%

Aussehen cremefarbener Feststoff

Molekulargewicht 627.79 g/mol (C₃₆H₄₁N₃O₅S)

Schmelzpunkt 136–137 °C

R_f-Wert 0.63 (Kieselgel; DCM/Methanol 9:1; UV)

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ [ppm] = 8.78 (m~d, ⁴J_{6,4} = 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 8.51–8.49 (m, 1 H, 6'-H), 8.44 (m~d, ³J_{3,4} = 8.2 Hz, 1 H, 3-H), 8.34 (m~d, ³J_{3',4'} = 8.2 Hz, 1 H, 3'-H), 8.02 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.2 Hz, 1 H, 4-H), 7.91 (m~d, ³J_{11,10} = 8.5 Hz, 2 H, 11-H), 7.74 (m~d, ³J_{10,11} = 8.5 Hz, 2 H, 10-H), 7.65 (m~dd, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, ⁴J_{4',6'} = 2.4 Hz, 1 H, 4'-H), 7.31 (AB-System, δ_A = 7.30, δ_B = 7.33, J_{AB} = 16.4 Hz, 2 H, 7-H, 8-H), 7.09 (m~d, ³J_{16,17} = 8.8 Hz, 2 H, 16-H), 6.63 (m~d, ³J_{17,16} = 8.8 Hz, 2 H, 17-H), 5.09 (m~dd, ³J_{14,13a} = 9.7 Hz, ³J_{14,13b} = 2.1 Hz, 1 H, 14-H), 4.57–4.52 (m, 1 H, 23-H), 3.84–3.74 (m, 2 H, 22-H, 27-H), 3.60–3.41 (m, 5 H, 13-H, 21-H, 22-H, 27-H), 3.39–3.33 (m, 3 H, 13-H, 19-H), 2.40 (s, 3 H, 7'-H), 1.82–1.70 (m, 1 H, 25-H), 1.70–1.60 (m, 1 H, 24-H), 1.59–1.42 (m, 4 H, 24-H, 25-H, 26-H), 1.12 (t, ³J_{20,19} = 7.0 Hz, 3 H, 20-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 156.08 (C-2), 153.09 (C-2'), 149.83 (C-6'), 148.53 (C-6), 147.93 (C-18), 142.29 (C-9), 138.32 (C-12), 137.60 (C-4'), 133.83 (C-4), 133.80 (C-5'), 131.72 (C-5), 128.89, 128.50 (C-7, C-8), 128.69 (C-11), 127.61 (C-15), 127.24 (C-10), 127.06 (C-16), 120.83, 120.79 (C-3, C-3'), 111.67 (C-17), 99.22 (C-23), 68.48 (C-14), 65.03 (C-22), 63.99 (C-13), 62.38 (C-27), 50.19 (C-21), 45.39 (C-19), 30.68 (C-24), 25.44 (C-26), 19.55 (C-25), 18.51 (C-7'), 12.16 (C-20).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3256 ($\nu(\text{O-H})$); 3039 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2922, 2872 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 1609, 1592, 1516 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-, Pyridin-Ring}}$); 1469 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ und ($\delta(\text{CH}_2)$); 1392 ($\delta(\text{O-H})$); 1379 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$); 1351 ($\nu(\text{C-N})$); 1304 ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 1279, 1198 ($\nu(\text{C-N})$), 1140 ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)_{\text{Sulfon.}}$); 1121 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Alkohol}}$); 1087, 1061, 1031 ($\nu(\text{C-O})_{\text{Acetal}}$); 963 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 831 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): m/z = 628.2845 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 628.2845.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ berechnet: C 68.87, H 6.58, N 6.69, S 5.11
 gefunden: C 68.36, H 6.78, N 6.49, S 5.33

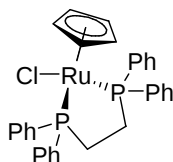
ausgehend von (*E*)-{5'-[2-(4-{*N*-Ethyl-*N*-[2-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)ethyl]amino}-phenyl)vinyl]-[2,2']bipyridin-5-ylmethyl}phosphonsäurediethylester (7)

Der Phosphonsäurediethylester **7** (60 mg, 0.10 mmol) und 4-Methylsulfonylbenzaldehyd (**3**) (19 mg, 0.10 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem DME (7 mL) gelöst. Dazu wurde Natriumhydrid (5.0 mg, 0.21 mmol), gelöst in DME (3 mL), tropfenweise gegeben und 24 Stunden unter Rückfluss (85 °C) erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei kein Umsatz der Edukte festgestellt wurde.

7.3 Synthesevorschriften: Teil II

7.3.1 Synthesen

Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)ruthenium(II) (36)



Für die Synthese wurden Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II) (1.37 g, 1,89 mmol) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (0.89 g, 2.24 mmol) in 50 mL absolutem Toluol gelöst. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die für 19 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss gerührt wurde. Die heiße Lösung wurde filtriert und die rotbraune Lösung zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Die entstandenen Kristalle wurden filtriert und im Vakuum getrocknet,

Ausbeute 0.827 g (1,34 mmol), 71%; (Lit.: 80%)^[177]

Aussehen orangegelber kristalliner Feststoff

Molekulargewicht 600.05 g/mol (C₃₂H₃₂ClP₂Ru)

Schmelzpunkt 232–233 °C

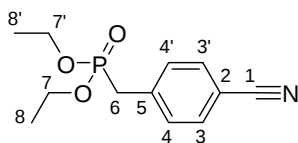
Schmelzpunkt sowie ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten^[177] überein.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 7.90–7.83 (m, 4 H, C₆H₅-dppe), 7.42–7.36 (m, 4 H, C₆H₅-dppe), 7.31–7.23 (m, 6 H, C₆H₅-dppe), 7.19–7.11 (m, 6 H, C₆H₅-dppe), 4.53 (s, 5 H, η^5 -C₅H₅), 2.75–2.55 (m, 2 H, -CH₂-dppe) 2.47–2.29 (m, 2 H, -CH₂-dppe).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 133.9 (C₆H₅, dppe), 131.5 (C₆H₅, dppe), 129.6 (C₆H₅, dppe), 129.0 (C₆H₅, dppe), 128.0 (C₆H₅, dppe), 79.7 (C-Cp), 27.0 (-CH₂-, dppe).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 79.6 .

MS (FAB): m/z = 601.0 ([M+H]⁺), berechnet 601.0.

(4-Cyanobenzyl)phosphonsäurediethylester (40)

4-Bromomethylbenzonitril (12.10 g, 62.36 mmol) und Triethylphosphit (17.0 mL, 99.1 mmol) wurden 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Unter Abspaltung von Ethylbromid entstand nach einer *Michaelis-Arbuzow-Reaktion* das Phosphonat. Anschließend wurde im Vakuum das überschüssige Triethylphosphit und das entstandene Ethylbromid entfernt. Das erhaltene leicht gelbliche, ölige Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Ausbeute 15.47 g (61.12 mmol), 98%; (Lit.: 100%)^[175]

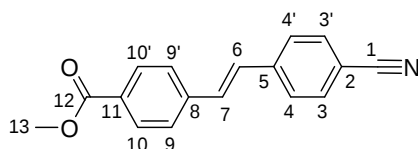
Aussehen blasgelbliches Öl

Molekulargewicht 253.09 g/mol (C₁₂H₁₆NO₃P)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 7.62 (m~d, ³J_{3,4} = 7.7 Hz, 2 H, 3-H, 3'-H), 7.43 (m~dd, ³J_{4,3} = 8.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.5 Hz, 2 H, 4-H, 4'-H), 4.07–4.01 (m, 4 H, 7-H, 7'-H), 3.21 (m~d, ²J_{PH} = 22.3 Hz, 2 H, 6-H), 1.26 (m~t, ³J_{8,7} = 7.1 Hz, 6 H, 8-H, 8'-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 137.6 (C-5), 132.3 (C-4, C-4'), 130.6 (C-3, C-3'), 118.7 (C-1), 110.8 (C-2), 62.4 (C-7, C-7'), 34.8 (C-6), 16.4 (C-8, C-8').

HRMS (FAB): m/z = 254.0958 ([M+H]⁺), berechnet 254.0946.

(E)-4-[2-(4-Cyanophenyl)vinyl]benzoesäuremethylester (38)

Es wurden (4-Cyanobenzyl)phosphonsäurediethylester (**40**) (3.01 g, 11.91 mmol) und 4-Formylbenzoesäuremethylester (1.96 mg, 11.91 mmol) in wasserfreiem THF (60 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (1.74 g, 15.48 mmol) in THF (30 mL) für 12 Stunden nach **AAV 1** umgesetzt.

Ausbeute 2.07 g (7.86 mmol), 66%

Aussehen farbloser, kristalliner Feststoff

Molekulargewicht 263.09 g/mol (C₁₇H₁₃NO₂)

Schmelzpunkt 160–161 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 8.03 (m-d, $^3J_{10,9} = 8.5$ Hz, 2 H, 10-H, 10'-H), 7.69–7.60 (m, 6 H, 3-H, 3'-H, 4-H, 4'-H, 9-H, 9'-H), 7.26 (AB-System, $\delta_A = 7.27$, $\delta_B = 7.25$, $J_{AB} = 16.4$ Hz, 2 H, 6-H, 7-H), 3.90 (s, 3 H, 13-H).

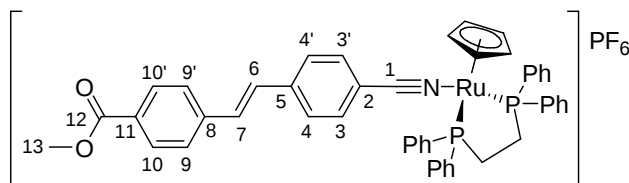
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] = 166.6 (C-12), 141.2 (C-5), 140.7 (C-8), 132.6 (C-3, C-3'), 131.2 (C-6 oder C-7), 130.1 (C-10, C-10'), 129.8 (C-11), 129.1 (C-6 oder C-7), 127.2 (C-4, C-4'), 126.8 (C-9, C-9'), 118.9 (C-1), 111.2 (C-2), 52.2 (C-13).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3072, 3005 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$); 2838 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aliph}}$); 2222 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1716 ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1605, 1568, 1500 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-Ring}}$); 1433, 1416 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1285 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{O})-\text{O})$), 1191, 1175, 1108 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1019 ($\nu(\text{C}-\text{O})$); 959 ($\delta(\text{=CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 850, 824, 766 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$).

HRMS (FAB): $m/z = 264.1015$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 264.1025.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	berechnet:	C 77.55, H 4.98, N 5.32
	gefunden:	C 77.95, H 5.07, N 5.35

{(E)-4-[2-(4-Cyanophenyl- κN)vinyl]benzoesäuremethylester}(η^5 -cyclopentadienyl)-(1,2-bis(diphenylphosphino- $\kappa^2\text{P},\text{P}'$)ethan)ruthenium(II)hexafluorophosphat (ERu)}



Es wurden Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)ruthenium(II) (**36**) (252 mg, 0.42 mmol), (E)-4-[2-(4-Cyanophenyl)vinyl]benzoesäuremethylester (**38**) (121 mg, 0.46 mmol) und Thallium(I)hexafluoridophosphat (160 mg, 0.46 mmol) in absolutem Dichlormethan gelöst und für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Thalliumchlorid wurde mittels einer Schlenkfritte filtriert und zweimal mit 20 mL absolutem Dichlormethan gewaschen. Die erhaltene gelbe Lösung wurde eingeeengt, mit absolutem *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei RT abbewahrt. Das Produkt wurde bei -20°C kristallisiert. Es bildeten sich gelbe Kristalle ausreichender Qualität für die Röntgen-strukturanalyse.

Ausbeute	286 mg (0.294 mmol), 70%
Aussehen	gelbe Kristalle
Molekulargewicht	972.81 g/mol ($\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{Ru}$)
Schmelzpunkt	245–147 $^\circ\text{C}$

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 8.02 (m~d, $^3J_{10,9} = 8.2$ Hz, 2 H, 10-H, 10'-H), 7.87–7.77 (m, 4 H, C₆H₅-dppe), 7.62–7.53 (m, 8 H, 9-H, 9'-H, C₆H₅-dppe), 7.51–7.43 (m, 6 H, C₆H₅-dppe), 7.37 (m~d, $^3J_{4,3} = 8.2$ Hz, 2 H, 4-H, 4'-H), 7.33–7.25 (m, 4 H, C₆H₅-dppe), 7.15 (AB-System, $\delta_A = 7.10$, $\delta_B = 7.20$, $J_{AB} = 16.4$ Hz, 2 H, 6-H, 7-H), 6.45 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, 2 H, 3-H, 3'-H), 4.83 (s, 5 H, η^5 -C₅H₅), 3.89 (s, 3 H, 13-H), 2.72–2.52 (m, 4 H, -CH₂CH₂-dppe).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂/TMS): δ [ppm] = 166.3 (C-12), 141.8 (C-2), 141.2 (C-8), 140.8 (C-5), 140.5 (C-11), 133.1 (C₆H₅-dppe), 132.2 (C-3, C-3'), 131.8 (C-6), 131.1 (C-4, C-4'), 130.8 (C₆H₅-dppe), 130.6 (C₆H₅-dppe), 129.9 (C-10, C-10'), 129.2 (C₆H₅-dppe), 128.6 (C-7), 128.0 (C₆H₅-dppe), 126.8 (C-9, C-9'), 109.2 (C-1), 82.2 (η^5 -C₅H₅), 52.0 (C-13), 27.9 (-CH₂CH₂-dppe). Die ¹³C-Daten wurden aus dem HSQC und dem HMBC entnommen.

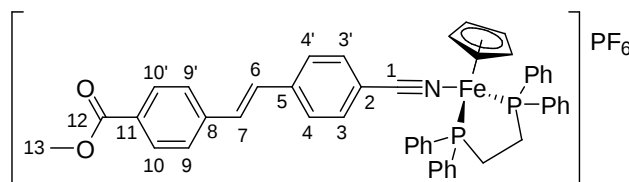
³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂/T): δ [ppm] = 79.41 (s, PPh₂-dppe), -144.43 (hep, $^1J_{P,F} = 711$ Hz, PF₆).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3050 (ν(CH)_{Aromat}, η^5 -C₅H₅); 2947 (ν(CH)_{Aliph}); 2226 (ν(C≡N)); 1721 (ν(C=O)); 1603, 1569, 1482 (ν(C=C)_{Aryl-Ring}); 1435, 1417 (δ_{as} (CH₃)); 1277 ((ν_{as}(C(O)-O)), 1177 (ν(C-N)); 1110, 1098 (δ (CH)_{Aromat}, η^5 -C₅H₅); 1016 (ν(C-O)); 975 (δ (=CH)_{trans-Stilben}); 838, 557 (PF₆).

HRMS (FAB): $m/z = 828.1764$ ([M-PF₆]⁺), berechnet für C₄₈H₄₂NO₂P₂Ru 828.1734

Elementaranalyse [%]: C ₄₈ H ₄₂ F ₆ NO ₂ P ₃ Ru	berechnet:	C 59.26, H 4.35, N 1.44
	gefunden:	C 58.96, H 4.46, N 1.71

{{(E)-4-[2-(4-Cyanophenyl-κN)vinyl]benzoesäuremethylester}(η⁵-cyclopentadienyl)-(1,2-bis(diphenylphosphino-κ²P,P')ethan)eisen(II)hexafluorophosphat (EFe)}



Es wurden Iodido(η⁵-cyclopentadienyl)(1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)eisen(II) (**37**) (190 mg, 0.30 mmol), (E)-4-[2-(4-Cyanophenyl)vinyl]benzoesäuremethylester (**38**) (87 mg, 0.33 mmol) und Thallium(I)hexafluoridophosphat (115 mg, 0.33 mmol) in 15 mL absolutem Dichlormethan gelöst und für 48 Stunden bei unter Rückfluss gerührt.

Das entstandene Thalliumchlorid wurde mittels einer Schlenkfritte filtriert und zweimal mit absolutem Dichlormethan gewaschen. Die erhaltene rote Lösung wurde eingengt, mit absolutem *n*-Hexan überschichtet und über Nacht bei RT abbewahrt. Das Produkt wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Es bildeten sich rote Kristalle ausreichender Qualität für die Röntgen-strukturanalyse.

Ausbeute 231 mg (0.249 mmol), 83%

Aussehen rote Kristalle

Molekulargewicht 927.17 g/mol ($\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}_3$)

Schmelzpunkt 223–125 $^{\circ}\text{C}$

^1H -NMR (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): δ [ppm] = 8.01 (m~d, $^3J_{10,9} = 8.4\text{ Hz}$, 2 H, 10-H, 10'-H), 7.90–7.83 (m, 4 H, C_6H_5 -dppe), 7.62–7.65 (m, 8 H, 9-H, 9'-H, C_6H_5 -dppe), 7.54–7.47 (m, 6 H, C_6H_5 -dppe), 7.38–7.32 (m, 6 H, 4-H, 4'-H, C_6H_5 -dppe), 7.14 (AB-System, $\delta_A = 7.10$, $\delta_B = 7.18$, $J_{AB} = 16.4\text{ Hz}$, 2 H, 6-H, 7-H), 6.39 (m~d, $^3J_{3,4} = 8.4\text{ Hz}$, 2 H, 3-H, 3'-H), 4.48 (t, $^3J = 1.4\text{ Hz}$, 5 H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 3.89 (s, 3 H, 13-H), 2.70–2.54 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-dppe}$), 2.50–2.35 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{-dppe}$).

^{31}P -NMR (162 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{T}$): δ [ppm] = 97.16 (s, $\text{PPh}_2\text{-dppe}$), -144.44 (hep, $^1J_{\text{P,F}} = 711\text{ Hz}$, PF_6).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3071 ($\nu(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 2221 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1720 ($\nu(\text{C}=\text{O})$); 1603, 1482 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Aryl-Ring}}$); 1434, 1417 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$); 1277 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{O})-\text{O})$), 1176 ($\nu(\text{C}-\text{N})$); 1111, 1096 ($\delta(\text{CH})_{\text{Aromat}}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 1015 ($\nu(\text{C}-\text{O})$); 975 ($\delta(=\text{CH})_{\text{trans-Stilben}}$); 839, 557 (PF_6).

HRMS (FAB): $m/z = 782.2040$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$), berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{FeNO}_2\text{P}_2$ 782.2040

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{Ru}$	berechnet:	C 62.15, H 4.56, N 1.51
	gefunden:	C 60.94, H 4.60, N 1.31

8 Anhang

8.1 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien nach GHS:^[197]

Substanz	GHS-Signatur	GHS-Gefahren (H-Sätze)	GHS-Maßnahmen (P-Sätze)	CAS-Nr.
Aceton	02-07	225-319-366 EUH060	210-233-305+351+338	67-64-1
Acetonitril	02-07	225-302+312+332-319	210+305+351+338-403+235	75-05-8
Acetylchlorid	02-05	225-314-EUH014	210-280-301+330+331-305+351+338-309+310	75-36-5
Ammoniumhexafluoridophosphat	05	314	280-305+351+338-310	16941-11-0
<i>n</i> -Butyllithium 1.6 M in <i>n</i> -Hexan	02-05-07-08-09	225-250-304-314-336-361-373-411	210-222-231-261-273-422	109-72-8
Benzophenon	09	410	273	119-61-9
Calciumhydrid	02	260	223-231+232-370+378-422	7789-78-8
Chloroform	07-08	351-302-373-315	302+352-314	67-66-3
Chlorido(η^5 -cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)				32993-05-8
Dichlormethan	08	351	281-308+313	75-09-2
Dicyclopentadien	02-07-09	225-302+332-315-319-335-411	210-273-302+352-304+340-305+351+338	77-73-6
Diethylether	02-07	224-302-336- EUH019-EUH066	210-240-403+235	60-29-7
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran	02-07	225-332-315-319- EUH019	210-223-302-352-305+351+338-403+235	110-87-2
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	02-07-08	360D-226-332-312-319	201-302 +352-305+351+338-308 +313	68-12-2
Ethanol	02	225	210	64-17-5
Ethylacetat	02-07	225-219-336	210-240-305+351+338	141-78-6
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(2-hydroxyethyl)anilin	07	302-315-319-335	261-305+351+338	92-50-2
<i>n</i> -Hexan	02-07-08-09	225-304-315-336-361-373-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235	110-54-3

Kalium	02-05	260-314-EU014	280-301+330+331- 305+351+338-402+404	7440-09-7
Kieselgel			260	7631-86-9
Methanol	02-06-08	225-301-311- 331-370	210-233-280- 302+352-309+310	67-56-1
Natrium	02-05	261-314-EUH014- EUH019-EUH029	280-301+330+331- 305+351+338-402+404	7782-92-5
Natriumacetat-Trihydrat	---	---	---	6131-90-4
Natriumcarbonat	07	319	260-305+351+338	497-19-8
Natriumchlorid	---	---	---	7647-14-5
Natriumhydrogen- carbonat	---	---	---	144-55-8
Natriumhydrid	02	260	223-231+232-370+378	7646-69-7
Natriumhydroxid	05	314-290	280-301+330+331- 305+351+338	1310-73-2
Natriumsulfat	---	---	---	7757-82-6
Petrolether 50-70	02-07	350-340-304-225	210-301+310- 308+313-331	64742-49-0
Phosphoroxidtrichlorid	05-06-08	330-302-314-372- EUH014-EUH029	233-271-280-301+330+ 331-305+351+338	10025-87-3
Pyridin	02-07	225-332-302-312	210-233-302+352	110-86-1
Salzsäure, konz.	05-07	314-335	260-280-305+351+338- 310	7647-01-0
Tetrabutylammonium- bromid	07	315-319-335	261-305+351+338	1643-19-2
Tetrahydrofuran	02-07	225-319-335-EUH019	210-233-243- 305+351+338	109-99-9
Thionylchlorid	05-07	302-314-332 EUH014-EUH029	280-305+351+338	7719-09-7
Toluol	02-07-08	225-361d-304-373- 315-336	210-301+310-331- 302+352	108-88-3
<i>para</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	05	215-218	280-305+351+338	98-59-9
Thalliumhexafluorido- phosphat				60969-19-9
Thalliumchlorid	06-08-09	300-330-373-411	260-284-301+310-320- 405-501	7791-12-0
Triethylamin	02-05-06	225-331-311-302-314	210-280-303+361+353- 305+351+338-310-312	121-44-8

8.2 Kristallographischer Anhang

Tabelle 8-1: Kristallographische Daten der Komplexe **RuMe** und **FeMe**

	ERu	EFe
Summenformel	$C_{48}H_{42}F_6NO_2P_3Ru$	$C_{48}H_{42}F_6FeNO_2P_3$
Molmasse [g/mol]	972.81	927.59
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zellparameter:		
a [pm]	1254.68(2)	1249.64(12)
b [pm]	2338.89(4)	2338.3(2)
c [pm]	1463.84(3)	1449.13(14)
α [°]	90	90
β [°]	96.862(1)	96.302(1)
γ [°]	90	90
Zellvolumen	4.26495(13)	4.1908(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.515	1.470
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.548	0.543
F(000)	1984	1912
Kristallgröße [mm ³]	0.360 x 0.340 x 0.190	0.360 x 0.190 x 0.070
Gemessener θ -Bereich	1.85 bis 33.00	1.86 bis 27.50
Indexbereich	-19 $\leq h \leq$ 19 -35 $\leq h \leq$ 35 -22 $\leq h \leq$ 22	-16 $\leq h \leq$ 15 -30 $\leq h \leq$ 29 -18 $\leq h \leq$ 18

Anzahl gemessener Reflexe	113118	46508
Symmetrieunabhängige Reflexe	16047 ($R_{\text{int}} = 0.0334$)	9547 ($R_{\text{int}} = 0.0411$)
Vollständigkeit	bis $\theta = 33.00^\circ$, 99.7%	bis $\theta = 27.50^\circ$, 99.1%
Transmission (max. und min.)	0.7467 und 0.6923	0.7457 und 0.6856
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate an F^2	kleinste Fehlerquadrate an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	16047 / 12 / 615	9547 / 0 / 551
Goodness-of-fit an F^2	1.035	1.019
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0315$ $wR_2 = 0.0749$	$R_1 = 0.0418$ $wR_2 = 0.0965$
R-Werte für alle Reflexe	$R_1 = 0.0399$ $wR_2 = 0.0798$	$R_1 = 0.0537$ $wR_2 = 0.1037$
Restelektronendichte (max. und min.) [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	1.240 und -0.465	0.039 und -0.824

Tabelle 8-2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **FeMe**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3743(1)	2067(1)	3173(1)	14(1)
C(1)	5836(2)	1807(1)	2372(1)	17(1)
C(2)	6820(2)	1609(1)	2054(2)	17(1)
C(3)	7227(2)	1857(1)	1287(2)	22(1)
C(4)	8137(2)	1623(1)	975(2)	24(1)
C(5)	8654(2)	1145(1)	1397(2)	20(1)
C(6)	8244(2)	911(1)	2178(2)	23(1)
C(7)	7339(2)	1140(1)	2504(2)	22(1)
C(8)	9587(2)	902(1)	994(2)	22(1)
C(9)	10068(2)	409(1)	1258(2)	22(1)
C(10)	10995(2)	144(1)	874(2)	21(1)

C(11)	11442(2)	356(1)	99(2)	22(1)
C(12)	12367(2)	109(1)	-190(2)	21(1)
C(13)	12860(2)	-351(1)	301(2)	20(1)
C(14)	12391(2)	-582(1)	1052(2)	23(1)
C(15)	11455(2)	-341(1)	1323(2)	23(1)
C(16)	13876(2)	-598(1)	13(2)	21(1)
C(17)	15276(2)	-1263(1)	408(2)	34(1)
C(18)	4439(2)	2260(1)	4519(1)	21(1)
C(19)	3342(2)	2104(1)	4531(2)	22(1)
C(20)	2700(2)	2497(1)	3955(2)	23(1)
C(21)	3419(2)	2898(1)	3595(2)	23(1)
C(22)	4475(2)	2752(1)	3945(2)	22(1)
C(23)	3155(2)	1014(1)	1755(1)	17(1)
C(24)	2267(2)	1445(1)	1429(2)	18(1)
C(25)	3356(2)	2433(1)	804(1)	17(1)
C(26)	4315(2)	2741(1)	915(2)	21(1)
C(27)	4745(2)	2964(1)	145(2)	27(1)
C(28)	4221(2)	2882(1)	-735(2)	29(1)
C(29)	3253(2)	2582(1)	-857(2)	25(1)
C(30)	2823(2)	2360(1)	-91(2)	21(1)
C(31)	1562(2)	2622(1)	1783(1)	17(1)
C(32)	564(2)	2422(1)	1989(2)	21(1)
C(33)	-297(2)	2797(1)	2014(2)	25(1)
C(34)	-174(2)	3377(1)	1843(2)	28(1)
C(35)	819(2)	3585(1)	1638(2)	28(1)
C(36)	1674(2)	3209(1)	1603(2)	22(1)
C(37)	4625(2)	664(1)	3338(2)	19(1)
C(38)	4997(2)	267(1)	2726(2)	23(1)
C(39)	5885(2)	-76(1)	3013(2)	29(1)
C(40)	6406(2)	-28(1)	3898(2)	32(1)
C(41)	6044(2)	369(1)	4508(2)	35(1)
C(42)	5160(2)	714(1)	4232(2)	27(1)

C(43)	2357(2)	750(1)	3458(1)	18(1)
C(44)	1465(2)	1041(1)	3724(2)	25(1)
C(45)	576(2)	733(1)	3972(2)	29(1)
C(46)	570(2)	144(1)	3953(2)	28(1)
C(47)	1458(2)	-151(1)	3707(2)	26(1)
C(48)	2342(2)	151(1)	3457(2)	23(1)
F(1)	6513(2)	4467(1)	2557(2)	57(1)
F(2)	6483(1)	3102(1)	2318(1)	35(1)
F(3)	6275(2)	3704(1)	3490(1)	76(1)
F(4)	5252(2)	3793(1)	2123(2)	100(1)
F(5)	6770(3)	3848(1)	1408(1)	92(1)
F(6)	7737(1)	3773(1)	2789(2)	54(1)
N(1)	5036(1)	1925(1)	2644(1)	17(1)
O(1)	14277(1)	-462(1)	-675(1)	29(1)
O(2)	14293(1)	-994(1)	622(1)	29(1)
P(1)	2752(1)	2161(1)	1815(1)	14(1)
P(2)	3473(1)	1131(1)	3008(1)	15(1)
P(3)	6497(1)	3786(1)	2433(1)	25(1)

Tabelle 8-3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **RuMe**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	-1221(1)	7932(1)	8236(1)	11(1)
C(1)	942(1)	8225(1)	7423(1)	16(1)
C(2)	1914(1)	8429(1)	7113(1)	16(1)
C(3)	2331(1)	8170(1)	6372(1)	23(1)
C(4)	3233(1)	8404(1)	6059(1)	25(1)
C(5)	3723(1)	8893(1)	6451(1)	19(1)
C(6)	3301(1)	9141(1)	7205(1)	23(1)
C(7)	2407(1)	8910(1)	7538(1)	22(1)
C(8)	4640(1)	9130(1)	6039(1)	21(1)

C(9)	5120(1)	9626(1)	6279(1)	21(1)
C(10)	6033(1)	9881(1)	5880(1)	21(1)
C(11)	6455(1)	9658(1)	5106(1)	22(1)
C(12)	7374(1)	9897(1)	4804(1)	21(1)
C(13)	7885(1)	10354(1)	5277(1)	19(1)
C(14)	7438(1)	10592(1)	6024(1)	22(1)
C(15)	6514(1)	10363(1)	6309(1)	23(1)
C(16)	8888(1)	10596(1)	4976(1)	20(1)
C(17)	10297(1)	11256(1)	5348(1)	36(1)
C(18)	-546(1)	7691(1)	9665(1)	19(1)
C(19)	-1645(1)	7852(1)	9656(1)	21(1)
C(20)	-2286(1)	7469(1)	9064(1)	23(1)
C(21)	-1577(1)	7062(1)	8717(1)	23(1)
C(22)	-517(1)	7201(1)	9079(1)	20(1)
C(23)	-1833(1)	9000(1)	6768(1)	16(1)
C(24)	-2709(1)	8567(1)	6436(1)	16(1)
C(25)	-1624(1)	7579(1)	5830(1)	15(1)
C(26)	-2167(1)	7642(1)	4940(1)	19(1)
C(27)	-1740(1)	7412(1)	4186(1)	24(1)
C(28)	-769(1)	7120(1)	4315(1)	28(1)
C(29)	-229(1)	7051(1)	5191(1)	26(1)
C(30)	-658(1)	7281(1)	5950(1)	19(1)
C(31)	-3399(1)	7392(1)	6808(1)	16(1)
C(32)	-4375(1)	7592(1)	7057(1)	20(1)
C(33)	-5229(1)	7214(1)	7104(1)	25(1)
C(34)	-5116(1)	6638(1)	6916(1)	27(1)
C(35)	-4151(1)	6435(1)	6664(1)	26(1)
C(36)	-3296(1)	6810(1)	6607(1)	21(1)
C(37)	-359(1)	9361(1)	8342(1)	17(1)\
C(38)	-5(1)	9765(1)	7743(1)	23(1)
C(39)	885(1)	10109(1)	8033(1)	30(1)
C(40)	1413(1)	10054(1)	8912(1)	33(1)

C(41)	1070(1)	9652(1)	9503(1)	35(1)
C(42)	189(1)	9303(1)	9223(1)	26(1)
C(43)	-2620(1)	9267(1)	8460(1)	16(1)
C(44)	-3473(1)	8968(1)	8764(1)	23(1)
C(45)	-4361(1)	9264(1)	9018(1)	29(1)
C(46)	-4406(1)	9856(1)	8966(1)	26(1)
C(47)	-3557(1)	10155(1)	8675(1)	24(1)
C(48)	-2668(1)	9863(1)	8424(1)	20(1)
N(1)	147(1)	8099(1)	7685(1)	15(1)
O(1)	9277(1)	10451(1)	4298(1)	28(1)
O(2)	9318(1)	10995(1)	5571(1)	29(1)
P(1)	-2220(1)	7854(1)	6823(1)	12(1)
P(2)	-1506(1)	8895(1)	8014(1)	13(1)
F(1)	1508(12)	6935(4)	7406(7)	30(1)
F(2)	2768(5)	6229(5)	7722(6)	47(2)
F(3)	1424(3)	6346(2)	8583(2)	35(1)
F(4)	1480(6)	5565(3)	7683(4)	42(1)
F(5)	211(3)	6251(2)	7334(4)	51(1)
F(6)	1549(8)	6136(2)	6446(2)	64(2)
P(3)	1499(4)	6238(2)	7502(2)	21(1)

9 Literatur

- [1] a) K. Clays, *J. Non. Opt. Phys. & Mat.* **2003**, 12, 475–494; b) Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, W. H. Steier, *Science* **2000**, 288, 119–122.
- [2] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195–242.
- [3] G. A. Reider, *Photonik – Eine Einführung in die Grundlagen*, Springer-Verlag, Wien, 2. Aufl., **2005**, S. 305.
- [4] D. Sautter, H. Weinerth (Hrsg.), *Lexikon Elektronik und Mikroelektronik*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2. Aufl., **1993**, S. 256.
- [5] T. Suhara, M. Fujimura, *Waveguide Nonlinear-Optik Devices*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**, S. 283.
- [6] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 21–38.
- [7] M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3511–3514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3363–3366.
- [8] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; b) M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski (Hrsg.), *Non-Linear Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**.
- [9] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik* (Hrsg.: H. Niedrig), de Gruyter, Berlin, 10. Aufl., **2004**.
- [10] J. Jahns, *Photonik: Grundlagen, Komponenten und Systeme*, Oldenbourg, München, Wien, **2001**.
- [11] D. M. Burland, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1–2.
- [12] D. Sautter, H. Weinerth (Hrsg.), *Lexikon Elektronik und Mikroelektronik*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2. Aufl., **1993**, S. 507.
- [13] F. Pockels, *Ann. Phys.* **1889**, 273, 144–172.
- [14] W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1580–1591.
- [15] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493–494.
- [16] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118–119.

- [17] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 690–703.
- [18] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**, S. 24–34.
- [19] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*, Academic press, London, **1992**, S. 39.
- [20] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1977–1979.
- [21] a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664–2668; b) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446–457.
- [22] S. R. Mader, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 804–815.
- [23] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**, S. 39, 134–137.
- [24] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Commun.* **1975**, 13, 164–168.
- [25] a) P. M. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, 2. Aufl., **1996**, S. 585; b) G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12141–12150.
- [26] a) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 99–111; b) J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, 122, 1494–1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1436–1439.
- [27] a) E. Hendrick, K. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3547–3555; b) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 1217–1254.
- [28] a) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358; b) M. S. Paley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 568–574; c) M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt, R. J. Twieg, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3774–3778; d) W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195–206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 177–188.
- [29] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590–7599.
- [30] C. Daniel, M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 171, 209–216.
- [31] a) H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 82–87; b) J. Ridley, M. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1973**, 32, 111–134.
- [32] a) K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3572–3580; b) D. M. Burland, C. A. Walsh, F. Kajzar, C. Sentein, *J. Opt. Soc. B* **1991**, 8, 2269–2281,

- c) L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631–10643.
- [33] F. Würthner, F. Effenberger, R. d. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 305–314
- [34] a) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, 252, 103–106; b) S. R. Mader, C. B. Groman, B. G. Tiemann, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3006–3007; c) C. B. Groman S. R. Mader, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 215–220.
- [35] S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj, *Science* **1994**, 263, 511–514.
- [36] G. Bourhill, J.-L. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2619–2620.
- [37] a) S. M. Risser, D. N. Beratan, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7719–7728; b) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703–10714; c) F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 530–537; d) Y. Sheng, Y. Jiang, X.-C. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 47–52.
- [38] R. A. Huijts, G. L. J. Hesselink, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 209–212.
- [39] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091–1104.
- [40] C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 644–646.
- [41] a) L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631–10643; a) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643–10652.
- [42] H. Meier, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2536–2561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2482–2506.
- [43] a) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–205; b) H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 990–994; c) V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 90–92; d) V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1118–1120; e) V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost,

- Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1747–1750; f) G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4743–4746.
- [44] a) L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **1996**, 10, 226–234; b) U.-S. Choi, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1996**, 17, 61–65.
- [45] a) I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9714–9725; b) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8834–8847.
- [46] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798–3813.
- [47] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285–3289.
- [48] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666–2682.
- [49] W. Liptay, J. Czekalla, *Z. Naturforsch.* **1960**, 15a, 1072–1079.
- [50] C. C. Teng, H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 1734–1736.
- [51] a) P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21–22; b) J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1667–1681.
- [52] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1995**, S. 112, 344.
- [53] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 681–687.
- [54] a) P. D. Maker, *Phys. Rev. A* **1970**, 1, 923–951; b) K. Clays, A. Persoons, L. De Meyer, *Advances in Chemical Physics, Modern Nonlinear Optics, Part 3* (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley & Sons, **1993**, S. 455–498.
- [55] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980–2983.
- [56] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 1445–1453.
- [57] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 675–683.
- [58] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, 363, 58–60.
- [59] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6927–6934.
- [60] M. A. Pauley, H.-W. Guan, C. H. Wang, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7821–7829.
- [61] T. Verbiest, E. Hendrickx, A. P. Persoons, K. J. Clays, *Proceedings of SPIE* **1993**, 1775, 206–212.
- [62] G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1245–1330.

- [63] M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 297–303.
- [64] P. Kaatz, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3918–3929.
- [65] a) T. Meyer-Friedrichsen, Dissertation, Hamburg **1999**; b) M. Malessa, Dissertation, Hamburg **2001**.
- [66] O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3222–3226.
- [67] a) O. F. J. Noordman, N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 253, 145–150; b) G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, *Opt. Lett.* **1999**, 24, 403–405.
- [68] F. Würthner, F. Effenberger, R. d. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 99–108.
- [69] 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.
- [70] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77–105.
- [71] O. Maury, H. L. Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 691–704.
- [72] G. Hennrich, A. Omenat, I. Asselberghs, S. Foerier, K. Clays, T. Verbiest, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4310–4313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4203–4206.
- [73] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton (Hrsg.), *Molecular Materials*, Wiley, West Sussex, **2010**, S. 1–60.
- [74] G. Hennrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5077–5081.
- [75] a) H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349–377; b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291–362; c) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 43, 349–405; d) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 121–217; e) E. Powell, M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 725–756; f) J. P. Morrall, G. T. Dalton, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, 55, 61–136.
- [76] J. Heck, M. Dede in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Hrsg.: P. Štěpnička), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2008**, Kap. *Ferrocene-Based Electro-Optical Materials*, S. 319–392.

- [77] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, 330, 360–362.
- [78] J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tamt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227–7232.
- [79] a) M. F. Ryan, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8611–8619; b) S. P. Gubin, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 179–182.
- [80] a) T. Richardson, G. G. Roberts, M. E. C. Polywka, S. G. Davies, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 231–239; b) T. Richardson, G. G. Roberts, M. E. C. Polywka, S. G. Davies, *Thin Solid Films* **1989**, 179, 405–411.
- [81] A. R. Dias, M. H. Garcia, M. P. Robalo, M. L. H. Green, K. K. Lai, A. J. Pulham, S. M. Klueber, G. Balavoine, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 241–247.
- [82] a) A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, M. L. H. Green, S. M. Kuebler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 241–245; b) M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, A. R. Dias, M. F. M. Piedade, M. T. Duarte, M. P. Robalo, N. Lopes, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 133–144.
- [83] W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. J. Mendes, J. C. Rodrigues, A. R. Dias, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 925–930.
- [84] M. G. Papadopoulos et al. (eds.), *Non-Linear Properties of Matter*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**, S. 571–608.
- [85] M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. F. M. Piedade, A. Galvão, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 252–264.
- [86] M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. T. Duarte, W. Wenseleers, G. Aerts, E. Goovaerts, M. P. Cifuentes, S. Hurst, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics* **2002**, 21, 2107–2118.
- [87] a) I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. J. Costigan, M. G. Humphrey, S. C. Goh, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 193–199; b) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1995**, 14, 3970–3979; c) M. G. Humphrey, I. R. Whittall, *Organometallics* **1996**, 15, 1935–1941.
- [88] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2690–2722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2586–2617.

- [89] a) H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229–239; b) E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1210–1233.
- [90] a) M. Bourgault, K. Baum, H. Le Bozec, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *New J. Chem.* **1998**, 22, 517–522; b) A. Hilton, T. Renouard, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.* **1999**, 2521–2522.
- [91] a) D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10089–10102; b) M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. n. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, A. Thornton, D. W. Bruce, A. K. Kakkar, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1355–1365; c) D. Roberto, R. Ugo, F. Tessore, E. Lucenti, S. Quici, S. Vezza, P. Fantucci, I. Invernizzi, S. Bruni, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *Organometallics* **2002**, 21, 161–170.
- [92] a) J. S. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, D. Kim, N. W. Song, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 279, 243–248; b) S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **1996**, 15, 5266–5268; c) E. Hendrickx, A. Persoons, S. Samson, G. R. Stevenson, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 295–297.
- [93] a) U. Behrens, H. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, J. G. M. v. d. Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 98–103; b) H. Wong, T. Meyer-Friedrichsen, T. Farrell, C. Mecker, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 631–646; c) T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29–36.
- [94] a) G. Rojo, G. de la Torre, J. García-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss, F. Agulló-López, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 27–34; b) E. M. Maya, E. M. García-Frutos, P. Vázquez, T. Torres, G. Martín, G. Rojo, F. Agulló-López, R. I. H. González-Jonte, V. R. Ferro, J. M. García de la Vega, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2110–2117.
- [95] a) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3723–3750; b) L. Karki, F. W. Vance, J. T. Hupp, S. M. LeCours, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2606–2611; c) M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpagel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7143–7150.

- [96] F. Averseng, P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Lenoble, P. Cassoux, K. Nakatani, I. Maltey-Fanton, J. A. Delaire, A. Aukauloo, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 995–1002.
- [97] B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem.* **1999**, *11*, 377–380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 366–369.
- [98] H. Sakaguchi, L. A. Gomez-Jahn, M. Prichard, T. L. Penner, D. G. Whitten, T. Nagamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1474–1476.
- [99] I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux, J. P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. McLean, R. A. Hann, P. F. Gordon, S. Allen, *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 217–230.
- [100] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167–187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 155–173.
- [101] E. Kelderman, W. A. J. Starmans, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, L. Derhaeg, T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 412–417.
- [102] E. D. Rekaï, J.-B. Baudin, L. Jullien, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4395–4402.
- [103] E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1107–1110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1075–1077.
- [104] G. Hennrich, M. T. Murillo, P. Prados, H. Al-Saraierh, A. El-Dali, D. W. Thompson, J. Collins, P. E. Georghiou, A. Teshome, I. Asselberghs, K. Clays, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7753–7761.
- [105] S. Di Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5842–5849.
- [106] a) A. Datta, S. K. Pati, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4961–4969; b) A. Datta, S. K. Pati, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1305–1323.
- [107] T. Yamato, F. Zhang, H. Tsuzuki, Y. Miura, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1069–1075.
- [108] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 1. Aufl., **2007**, S. 12–37.
- [109] a) H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1201–1205; c) Y. V. Pereverzev, O. V. Prezhdo, L. R. Dalton, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 207–212; b) Z. Li, A. Qin, J. W. Y. Lam, Y. Dong, Y. Dong, C. Ye, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1436–1442; c) Y. Okuno, S. Yokohama, S. Mashiko,

- J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2136–2169; d) Y. Yamaguchi, Y. Yokomichi, S. Yokohama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct.* **2001**, *545*, 187–196.
- [110] H. Ma, B. Chem, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 986–987.
- [111] a) H. Le Bozec, T. Le Boudier, O. Maury, A. Bondon, I. Ledoux, S. Deveau, J. Zyss, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1677–1681; b) T. Le Boudier, O. Maury, A. Bondon, K. Costuas, E. Amouyal, I. Ledoux, J. Zyss, H. Le Bozec, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12284–12299.
- [112] a) 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; b) J. Holtmann, *Dissertation*, Hamburg **2009**.
- [113] 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.
- [114] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.
- [115] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277; b) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–834; c) F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1–12.
- [116] a) P. Belser, R. Dux, M. Baak, L. De Cola, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 634–637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 595–598; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062; c) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322; d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; e) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016–3050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892–2926.
- [117] a) G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129–3170; b) N. C. Fletcher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **2002**, 1831–1842.
- [118] G. R. Newkome, A. K. Patri, E. Holder, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 235–254.
- [119] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1–24.
- [120] a) I. Antonini, F. Claudi, G. Cristalli, P. Franchetti, M. Grifantini, S. Martelli, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1181–1184; b) D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org.*

- Chem.* **1983**, 48, 283–289; c) E. C. Constable, K. R. Seddon, *Tetrahedron* **1983**, 39, 291–295; (d) S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2247–2262.
- [121] F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6471–6474.
- [122] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9–21.
- [123] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508–523; b) A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5478–5486.
- [124] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- [125] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821–1823.
- [126] a) J. Uenishi, T. Tanaka, K. Nishiwaki, S. Wakabayashi, S. Oae, H. Tsukube, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4382–4388; b) O. Henze, U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Synthesis* **1999**, 683–687; c) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3373–3376; d) E. C. Constable, C. E. Housecroft, B. M. Kariuki, C. B. Smith, *Supramolecular Chemistry* **2006**, 18, 305–309; e) S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10048–10051; f) A. Lützen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3948–3957; g) U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, 1061–1069.
- [127] B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12–21.
- [128] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499–2505; b) L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3133–3140; c) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 671–675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, Artikel wurde nicht übersetzt.
- [129] R. C. Smith, A. G. Tennyson, M. H. Lim, S. J. Lippard, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3573–3575.
- [130] S. He, S. T. Iacono, S. M. Budy, A. E. Dennis, D. W. Smith, R. C. Smith, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1970–1976.
- [131] a) Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3777–3778; b) Z. Peng, A. R. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4622–4632.
- [132] a) F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1643–1646; b) A. Belbakra, S. b. Goeb, A. De

- Nicola, R. Ziessel, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 839–847.
- [133] a) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738; b) J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87–99; c) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–925.
- [134] L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liquid Crystals* **1996**, *20*, 235–242.
- [135] a) G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616–620; b) W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3046–3049.
- [136] E. M. Kaiser, J. D. Petty, *Synthesis* **1975**, 705–706.
- [137] T. Le Boudier, L. Viau, J.-P. Guégan, O. Maury, H. Le Bozec, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3024–3033.
- [138] M. Mladenova, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6923–6926.
- [139] M. He, R. J. Twieg, U. Gubler, D. Wright, W. E. Moerner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1156–1164.
- [140] B. I. Ipe, K. Yoosaf, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1907–1913.
- [141] L. Zhang, R. J. Clark, L. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2894–2903.
- [142] F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725–1729.
- [143] a) M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, *281*, 1653–1656; b) M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500–9510; c) F. Terenziani, A. Painelli, C. Katan, M. Charlot, M. Blanchard-Desce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15742–15755.
- [144] a) L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2156–2159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2098–2101; b) M. Kröner, Dissertation, Braunschweig **2004**.
- [145] S. Dabek, Dissertation, Hamburg **2001**.
- [146] L. Porrès, B. K. G. Bhatthula, M. Blanchard-Desce, *Synthesis* **2003**, 1541–1544.

- [147] a) P. Dupau, T. Renouard, H. L. Bozec, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7503–7506; b) L. Viau, K. Sénéchal, O. Maury, J.-P. Guégan, P. Dupau, L. Toupet, H. Le Bozec, *Synthesis* **2003**, 577–583.
- [148] a) H. Brederick, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann, P. Grieshaber, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 41–50; b) W. Kantlehner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 418–421.
- [149] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Publishing, Chichester, 5. Aufl., **2010**, S. 7.
- [150] J. Hodčaová, M. Buděšínský, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5641–5643.
- [151] B. Brisig, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1437–1447.
- [152] C.-E. Yeom, Y. J. Shin, B. M. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 103–107.
- [153] N. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3772–3774.
- [154] J. Wang, C. Zhang, Z. Qu, Y. Hou, B. Chen, *J. Chem. Research (S)* **1999**, 294–295.
- [155] G. Maiti, S. C. Roy, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6038–6039
- [156] (a) G. Jones. *Org. React.* **1967**, 15, 204–599; (b) E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 29, 172–174.
- [157] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 1. Aufl., **2007**, S. 38–61.
- [158] a) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155–158; b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117–132; c) G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, V. K. Gupta, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003–2004.
- [159] a) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638–7647; b) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 261–264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 246–248.
- [160] a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4252–4261; b) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4537–4550; c) H. Ihre, A. Hult, J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, 31, 4061–4068.
- [161] a) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1292–1294; b) R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 1149–1162; c) P. Sheldon, W. Errington, P. Moore, S. C. Rawle, S. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

- 1994, 2489–2490; d) N. C. Fletcher, M. Nieuwenhuyzen, R. Prabakaran, A. Wilson, *Chem. Commun.* **2002**, 1188–1189; e) N. C. Fletcher, C. Martin, H. J. Abraham, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1407–1411.
- [162] a) S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1119–1121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 1122–1125; b) R. F. Beeston, S. L. Larson, M. C. Fitzgerald, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4187–4189.
- [163] N. C. Fletcher, R. T. Brown, A. P. Doherty, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6132–6234.
- [164] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 569–583.
- [165] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 556–557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 552–524.
- [166] Y. Kuwada, *Chem. Pharm. Bull.* **1969**, 8, 77–78.
- [167] S. K. Armstrong, S. Clunas, *Synthesis* **2000**, 281–288.
- [168] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 1675–1702.
- [169] R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 864–878.
- [170] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, V. Balzani, S. Campagna, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, 280, 117–214.
- [171] A. Hagefeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 269–277.
- [172] J. G. Vos, J. M. Kelly, *Dalton Trans.*, **2006**, 4869–4883.
- [173] a) R. F. Beeston, W. S. Aldridge, J. A. Treadway, M. C. Fitzgerald, B. A. DeGraff, S. E. Stitzel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4368–4379; b) G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Commun.* **2005**, 2799–2801; c) K. D. Oyler, F. J. Coughlin, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 210–217; d) H. Szelke, H. Wadepohl, M. Abu-Youssef, R. Krämer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 251–260.
- [174] Z. Zhang, Y.-Z. Li, L.-Z. Wu, X.-M. Feng, Z.-L. Wang, *Acta Cryst.* **2006**, E62, o4874–o4876.
- [175] J. F. Hulvat, M. Sofos, K. Tajima, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 366–372.
- [176] M. I. Bruce, N. J. Windsor, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1601–1604.
- [177] G. S. Ashby, M. I. Bruce, I. B. Tomkins, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 1003–1016.
- [178] Offenlegungsschrift 28 35 540, **1980**.

- [179] a) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**, S. 281; b) H. G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 145–166.
- [180] M. H. Garcia, P. J. Mendes, M. P. Robalo, M. T. Duarte, N. Lopes, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2888–2897.
- [181] M. H. Garcia, M. P. Robalo, A. R. Dias, M. T. Duarte, W. Wenseleers, G. Aerts, E. Goovaerts, M. P. Cifuentes, S. Hurst, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics* **2002**, 21, 2107–2118.
- [182] A. Oehlke, A. A. Auer, I. Jahre, B. Walfort, T. Rüffer, P. Zoufalá, H. Lang, S. Spange, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4328–4339.
- [183] F. Chérioux, A. J. Attias, H. Maillotte, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 203–208.
- [184] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 329–351.
- [185] 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.
- [186] 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.
- [187] 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**.
- [188] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [189] SAINT 6.02, Program for data reduction, Bruker Industrial Automation, **2000**.
- [190] SADABS, Program for area detector absorption corrections, Siemens Analytical X-Ray
- [191] G. Sheldrick, *SHELXTL-NT V5.1*, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [192] G. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for crystal structure solution by Patterson and direct

-
- [193] G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [194] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [195] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Version 3.2g, Crystal Impact- K. Brandenburg & H. Putz GbR, 2011.
- [196] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4., überarbeitete Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2005**, 154–155.
- [197] a) Zusammenstellung vom Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin, **Stand: 16.03.2012.**; b) www.sigmaaldrich.com/catalog, **16.03.2012**.