

Die Photochemie stilbenoider Verbindungen und ihre materialwissenschaftlichen Aspekte

Von Herbert Meier*

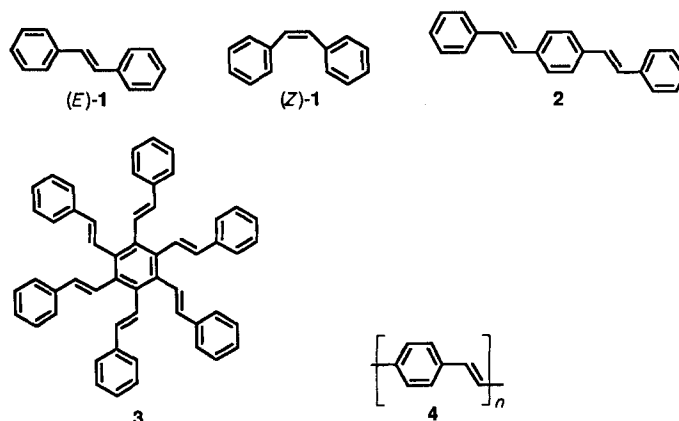
Stilbene und Verbindungen, die aus Stilbenbausteinen aufgebaut sind, bilden die stoffliche Grundlage für eine Vielzahl von Forschungsarbeiten im Bereich der Photophysik und Photochemie. Der einfache synthetische Zugang sowie die hohe thermische und chemische Stabilität rücken diese Substanzklasse auch immer mehr in das Blickfeld materialwissenschaftlicher Untersuchungen über optische, elektrische und optoelektronische Eigenschaften. Um der interdisziplinären Bedeutung der Untersuchungen an Stilbenen gerecht zu werden, versucht dieser Beitrag eine Brücke von molekültheoretischen Berechnungen und photophysikalischen Messungen über präparative Anwendungen bis hin zu Materialeffekten und deren technologischen Anwendungsmöglichkeiten zu schlagen.

1. Einleitung

Stilbene **1** gehören mit Sicherheit zu den am besten untersuchten Verbindungsklassen in der mechanistischen und präparativen Photochemie. Sie sind ein thematischer Schwerpunkt in modernen Photochemie-Lehrbüchern^[1] und Gegenstand zahlreicher Übersichten^[2]. Molekültheoretische Berechnungen und neuere physikalische Methoden, wie die Laserspektroskopie im Pico- und Femtosekundenbereich, Jet(Überschalldüsenstrahlungs)-Studien und photoakustische Messungen, vermitteln dabei immer umfangreichere Kenntnisse der photophysikalischen und photochemischen Grundlagen; sie zeigen aber auch, daß selbst auf den ersten Blick so einfach erscheinende Prozesse wie die *cis/trans*-Isomerisierung (*Z/E*-Isomerisierung) von Stilbenen komplex und im Detail noch wenig verstanden sind. Neue Impulse kommen in jüngster Zeit verstärkt aus dem materialwissenschaftlichen Sektor. Stilbenoide Verbindungen und Licht sind ein Thema für optische Aufheller, Laserfarbstoffe, optische Datenspeicherung, Photoleiter, Photoresists, photovernetzte Polymere, nicht-lineare Optik und vieles mehr. So hat die Photochemie stilbenoider Verbindungen

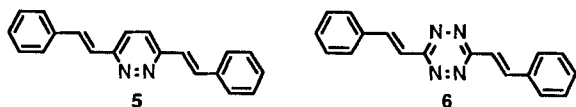
einen interdisziplinären Charakter angenommen, und die Anzahl der pro Jahr erscheinenden Publikationen auf diesem Sektor ist sprunghaft angestiegen.

Unter stilbenoiden Verbindungen versteht man Systeme, die aus Stilbeneinheiten aufgebaut sind – angefangen bei (*E*)- und (*Z*)-Stilben (1,2-Diphenylethen) **1** über Oligbstyrylarene wie **2** und **3** bis hin zu Poly(phenylvinylenen) **4**. Allen vier Verbindungstypen gemeinsam ist die Verbrückung von Benzolringen durch 1,2-Ethendiylgruppen verbunden mit einer intensiven Absorption im UV/VIS-Spektrum für den Elek-



[*] Prof. Dr. H. Meier
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, W-6500 Mainz

tronenübergang von π -Elektronen der konjugierten Ethen-diyldgruppe in ein π^* -Orbital. Substituenten können in diese Chromophore einbezogen werden, solange sie nicht den Verbindungen „ihre eigene Photochemie“ aufzwingen. Der Einbau von Heteroatomen in die Benzolringe ist ebenfalls möglich, wenn nicht – etwa durch N-Atome mit freien Elektronenpaaren – ein ganz neuer photophysikalischer und photochemischer Charakter der Substanzen erreicht wird. So gleicht beispielsweise das fast farblose 3,6-Distyrylpyridazin **5** in seinem photochemischen Verhalten weitgehend dem Kohlenwasserstoff **2**, während das tiefrote 3,6-Distyryl-1,2,4,5-tetrazin **6** die typischen Tetrazineigenschaften aufweist^[3].



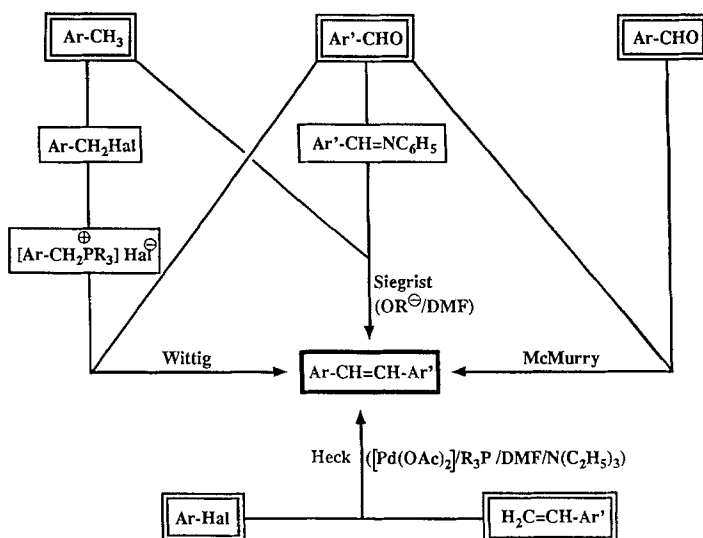
Der Einbau von Heteroatomen oder Substituenten, aber auch bestimmte stilbenoide Grundgerüste selbst können zusätzliche Elektronenübergänge mit intensitätsschwächeren Absorptionen bewirken, die in der Nähe des intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegen und oft von diesem ganz oder teilweise verdeckt werden. Der Einfluß dieser Übergänge ist zu vernachlässigen, wenn sie sich im Spektrum auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums befinden. Selbst wenn ein solcher S_2 -Zustand populiert wird, ist mit einem schnellen, strahlungslosen Übergang $S_2 \rightsquigarrow S_1$ zu rechnen. Viel störender kann der umgekehrte Fall sein, bei dem die intensitätsschwache Bande auf der langwelligen Seite des Hauptmaximums liegt. Durch direkte Anregung des S_1 -Zustandes oder durch strahlungslose Desaktivierung (Internal Conversion) $S_2 \rightsquigarrow S_1$ kommt man dann zu einem elektronisch angeregten Singulettzustand mit anderen photophysikalischen und möglicherweise auch anderen photochemischen Eigenschaften. Bei einer kleinen Energiedifferenz und beim Mischen von S_1 und S_2 kann das allerdings für die Photochemie der Stilbene auch günstig sein (vgl. Abschnitt 4.1). Die Photochemie stilbenoider Verbindungen in reinem Zustand oder in inerten Medien läßt sich in vier Reaktionsklassen einteilen: *Z/E*-Isomerisierungen, Cyclisierungen, Cyclodimerisierungen und Oligomerisierungen.

Sind zusätzliche Komponenten an der Reaktion beteiligt, kann sich diese Auflistung erweitern. Das ist nicht der Fall bei Reaktionen mit reiner Energieübertragung, es trifft teilweise zu bei einem Ladungstransfer, und es ist stets gegeben

bei Photoadditionen oder -cycloadditionen mit anderen Reaktionspartnern. Im Rahmen dieser Übersicht soll auf den letzteren Punkt verzichtet werden^[4]; nach einer kurzen Diskussion der Synthese von stilbenoiden Verbindungen werden die molekültheoretischen und photophysikalischen Grundlagen sowie die einzelnen Reaktionstypen beschrieben. Daran schließt sich die Behandlung der materialwissenschaftlichen Anwendungen der Photophysik und Photochemie stilbenoider Verbindungen an.

2. Synthese von stilbenoiden Verbindungen

Bei der Synthese stilbenoider Verbindungen unterscheidet man zwischen Methoden, bei denen durch Verknüpfung von C-C-Einfach- oder Doppelbindungen die Stilbenbausteine direkt beim Aufbau des Kohlenstoffgerüsts entstehen, und Methoden, bei denen zunächst das Kohlenstoffgerüst aufgebaut und danach die olefinischen Doppelbindungen eingeführt werden. Insgesamt stehen sehr viele Synthesemöglichkeiten zur Verfügung, so daß hier nur auf die Vor- und Nachteile der wichtigsten Verfahren eingegangen werden soll. Strukturtreue und Konfigurationsreinheit sollten bei den Produkten gewährleistet sein, da diese Eigenschaften für materialwissenschaftliche Anwendungen enorm wichtig sind.

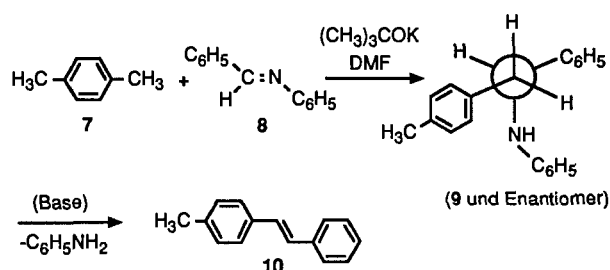


Schema 1. Die wichtigsten Synthesewege für stilbenoide Verbindungen. Hal = Halogen, DMF = Dimethylformamid.

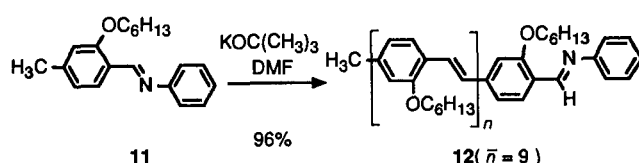


Herbert Meier, geboren am 29. Juli 1939 in Prag, studierte Chemie und Mathematik an der Universität Tübingen und der Freien Universität Berlin und promovierte 1968 bei Eugen Müller in Tübingen. Nach der Habilitation für Organische Chemie und Photochemie (1972) war er Universitätsdozent und ab 1975 Professor in Tübingen. In diese Zeit fällt eine Reihe von Auslandsaufenthalten in USA, England und Rußland. 1982 wechselte er an die Universität Mainz als Nachfolger von L. Horner. Seine Forschungsinteressen liegen auf dem Gebiet der Herstellung und Verwendung von gespannten Carbo- und Heterocyclen, wobei photolytische und pyrolytische Methoden im Vordergrund stehen. Auch die Materialwissenschaft, insbesondere die Untersuchung photosensitiver Materialien, ist ein wesentlicher Schwerpunkt. Darüber hinaus ist H. Meier Coautor eines Lehrbuchs über spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie (der „Hesse, Meier, Zeeh“).

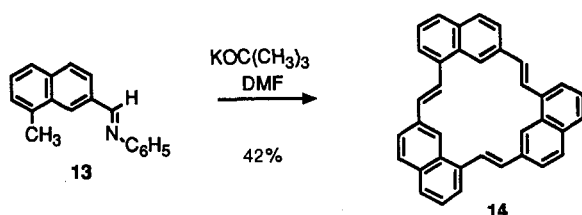
Die C=C-Bindungen in stilbenoiden Verbindungen können beispielsweise mit der Wittig-Horner-Reaktion^[5], der Siegrist-Methode^[6] oder der McMurry-Reaktion^[7] gebildet werden (Schema 1). Mit Methylarenen und/oder aromatischen Aldehyden erhält man in guten Ausbeuten 1,2-Diarylethene. Die Siegrist-Methode ist bezüglich der Gesamtausbeute den beiden anderen Varianten häufig unterlegen – ihr großer Vorteil ist jedoch die außerordentliche Stereoselektivität der Reaktion. Nach unseren Untersuchungen ist beispielsweise bei der Herstellung von **10** (Ar = 4-CH₃C₆H₄, Ar' = C₆H₅) die Selektivität größer als 1000:1 zugunsten des Produkts mit (*E*)-Konfiguration^[8]. Ausschlaggebend dafür ist die *anti*-Eliminierung (E2 oder E1cB) aus der energieärmsten Konformation **9**.



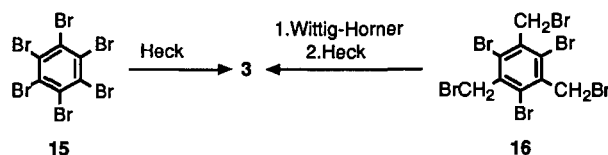
Bei den beiden anderen C=C-Verknüpfungsreaktionen kommt man weder in den stereoselektiven Varianten^[9] noch bei nachträglicher katalytischer *Z/E*-Isomerisierung über den (*E*)-Anteil im thermodynamischen Gleichgewicht hinaus^[10]. Mit allen drei Methoden kann man kettenförmige Verbindungen vom Poly(phenylvinyl)-Typ **4** aufbauen. Wie die Umsetzung **11** → **12** zeigt, bewährt sich die Siegrist-Methode nicht nur aufgrund der Stereoselektivität, sondern auch wegen der nahezu quantitativen Ausbeuten, wenn die Methylgruppe und die Iminfunktion im selben Molekül lokalisiert sind, so daß sich die Acidität der CH₃-Gruppe erhöht^[11].



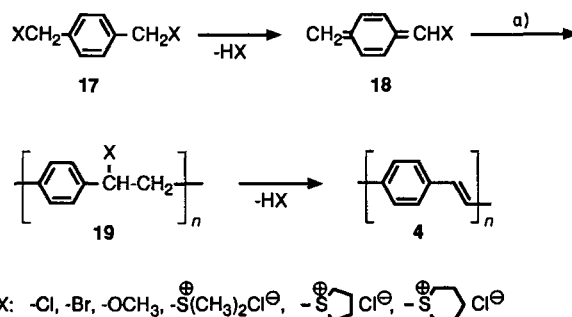
Neben der linearen Polykondensation können auch Cyclokondensationen durchgeführt werden. Auf diese Weise entsteht präparativ sehr einfach eine Reihe von arenkondensierten [18]Annulenen wie **14**, deren Strukturen nicht eben sind, so daß diese Verbindungen prinzipiell stilbenoide Systeme darstellen^[12].



Will man vier oder mehr Styrylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft an ein zentrales Aren binden, so ist dies mit den drei in Schema 1 zusammengestellten Methoden zum Aufbau von C=C-Bindungen nicht möglich. Dagegen gelingt dieses Vorhaben mit der Heck-Reaktion^[13], wenn im letzten Reaktionsschritt vier oder mehr C–C-Bindungen geknüpft werden (siehe Schema 1). So kann Hexastyrylbenzol **3** entweder aus Hexabrombenzol **16** und Styrol^[14] oder aus **16** mit einer dreifachen Wittig-Horner- und einer dreifachen Heck-Reaktion erhalten werden^[15].



Die Heck-Reaktion bewährt sich auch zum Aufbau von linearen Polymeren aus Stilbenbausteinen^[16]. Ein besonderes Problem bei allen mehrfachen Kondensationsreaktionen, die zu relativ steifen Molekülen führen, ist die schlechte Löslichkeit der Produkte, die einen frühzeitigen Abbruch der Reaktion durch Fällung bewirkt. Dem kann man durch Einführung löslichkeitsvermittelnder Reste (Alkyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl usw.) begegnen. Eine andere Möglichkeit besteht im primären Aufbau des Kohlenstoffgerüsts und der nachträglichen Einführung der Doppelbindungen. Häufig wird dieser Weg zur Synthese von Poly(phenylvinylenen) (PPV) **4** über sogenannte Vorläuferpolymere genutzt (Schema 2)^[17, 18]. Sulfoniumreste haben sich als Abgangsgruppen



Schema 2. Synthese von **4** über Vorläuferpolymere. a) Polymerisation.

besonders bewährt^[19, 20]. Mit zunehmender Größe der Reste X und zunehmender Steifigkeit der Präpolymere **19** wächst die Strukturtreue innerhalb der erzeugten PPV-Ketten, während der Ordnungsgrad zwischen den Ketten abnimmt^[20].

3. Stilbenoide Verbindungen im Grundzustand

3.1. Molekülparameter von (*E*)- und (*Z*)-Stilben

(*E*)-Stilben ist nach einer Röntgenstrukturanalyse im Kristall nahezu eben^[21]; eine Elektronenbeugungsuntersuchung im Gaszustand führt zu einer C₂-symmetrischen Struktur mit einem Twistwinkel θ der Phenylgruppen von ca.

32°^[22]. Molekülmechanikrechnungen^[23, 24] kommen zu wesentlich kleineren θ -Werten, zeigen aber, daß der anharmonische Potentialverlauf beim Herausdrehen der Benzolringe aus der Doppelbindungsebene sehr flach ist. Wird überschüssige Schwingungsenergie vernachlässigt, wie bei ultrakalten Jet-Bedingungen, dann kann man von einer quasiplanaren Struktur von (*E*)-1 mit C_{2h} -Symmetrie ausgehen^[21]. (*Z*)-Stilben hat laut Elektronenbeugungsstudien eine propellerartige C_2 -symmetrische Struktur mit einem Twistwinkel $\theta = 43^\circ$ ^[25], den vor allem die MM2'-^[24] und die AM1-Rechnung^[23] gut wiedergeben. Eine gewisse Unsicherheit besteht bezüglich der Torsion an der olefinischen Doppelbindung, die im Gegensatz zum (*E*)-Isomer nicht von vornherein bei der Rechnung vernachlässigt werden kann. Betrachtet man die übrigen Strukturparameter, so fällt die Aufweitung der Bindungswinkel α an den olefinischen C-Atomen auf, die beim (*Z*)-Isomer etwas größer ist als beim (*E*)-Isomer ($\alpha = 129^\circ$ bzw. 126 oder 127°)^[21, 22, 25]. Aus den geometrischen Daten kann man schließen, daß die Elektronendelokalisierung bei (*E*)-1 effizienter sein sollte als bei (*Z*)-1. Beide Isomere haben jedoch durch eine olefinische Brücke verbundene Benzolringe ohne zusätzliche Resonanzstabilisierung^[26–28]; die Resonanzstabilisierungsenergie pro π -Elektron ist damit sogar geringer als bei Benzol^[26, 29].

3.2. Thermische Z/E-Isomerisierung

Im Grundzustand S_0 sind (*E*)- und (*Z*)-1 durch eine hohe Aktivierungsbarriere getrennt (Abb. 1). Die Differentialthermoanalyse zeigt, daß die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung in reiner Phase erst bei ca. 300 °C effizient wird. Das Maximum des Thermogramms liegt bei 385 °C, und die daraus bestimmte Aktivierungsenergie beträgt $192 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[30]. Gasphasenthermolysen^[31–33] führen zu ähnlichen Ergebnissen. Für Isomerisierungen in Lösung sind etwas niedrigere Werte plausibel. Ein schwieriges Problem bei Untersuchungen in Lösung ist der Ausschluß der Spurenkatalyse, da die Z/E -Isomerisierung von stilbenoiden Verbindungen durch eine Fülle von Katalysatoren beeinflusst wird. Die Auswahl an Katalysatoren reicht von Metallen wie Palladium bis zu Nichtmetallen wie Iod. Letzteres wird häufig in präparativen Arbeiten zur Einstellung des Z/E -Gleichgewichts herangezogen, wobei die Iodmoleküle thermisch oder photochemisch gespalten werden können. Das Energieprofil mit den Daten einer von Saltiel et al.^[34] in *tert*-Butylbenzol durchgeführten Z/E -Äquilibrierung ist in Abbildung 1 dargestellt, wobei die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_a einer Messung von Kistiakowsky et al.^[35] entspricht.

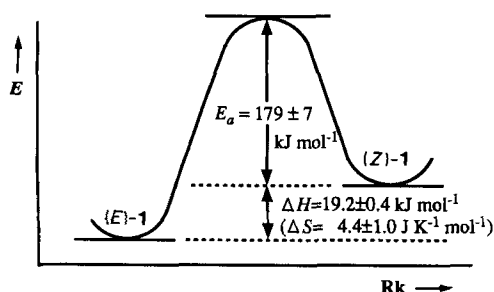


Abb. 1. Energieprofil der thermischen Äquilibrierung von (*Z*)- und (*E*)-Stilben 1 in *tert*-Butylbenzol. Rk = Reaktionskoordinate.

Die publizierten ΔG^0 -Werte schwanken zwischen 10.7 und 23.8 kJ mol^{-1} , wobei die aus den Gleichgewichtskonstanten bestimmten Werte 15.5^[36] und 17.6 kJ mol^{-1} ^[34] zuverlässiger sind als die Daten aus korrigierten Verbrennungswärmen^[37] oder Hydrierungswärmen^[38]. Der Anteil an (*Z*)-Isomer im thermischen Gleichgewicht ist dementsprechend gering; er steigt von unter 0.1 % bei 30 °C in Benzol auf etwas über 1 % bei 188 °C in *tert*-Butylbenzol^[34]. Die allermeisten stilbenoiden Verbindungen liegen im thermischen Gleichgewicht nur in geringem Umfang ($\leq 5\%$) in der (*Z*)-Konfiguration vor. Bei langkettigen PPV-Verbindungen 4 kann aber auch ein kleiner Anteil an Bausteinen mit (*Z*)-Konfiguration an der jeweiligen Doppelbindung zu erheblichen Materialdefekten führen.

4. Stilbenoide Verbindungen in elektronisch angeregten Singulettzuständen

4.1. Elektronenanregung und physikalische Desaktivierungsprozesse

(*E*)- und (*Z*)-Stilben 1 zeigen intensive Absorptionsbanden im UV-Spektrum. Wie in Abbildung 2 zu sehen, ist die langwellige Bande des (*Z*)-Isomers im Vergleich zu der des (*E*)-Isomers etwas intensitätsschwächer und zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei tiefen Temperaturen tritt bei dieser Bande von (*E*)-1 eine ausgeprägte Schwingungsstruktur auf, während die Bande des stärker verdrehten (*Z*)-1 auch dann unstrukturiert bleibt.

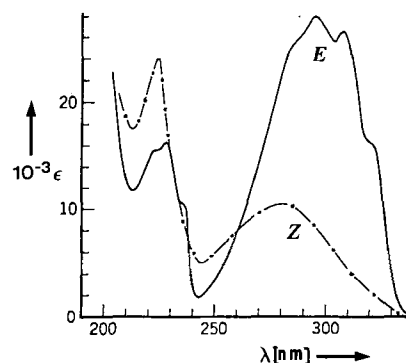


Abb. 2. UV-Spektren von (*E*)- und (*Z*)-Stilben 1 in Hexan bei Raumtemperatur.

Abbildung 3 veranschaulicht den HOMO-LUMO-Elektronenübergang $\pi \rightarrow \pi^*$. Das höchste besetzte Orbital π_7 ist zu einem erheblichen Teil an der olefinischen Doppelbindung lokalisiert. Die Bindungsordnung der C=C-Bindung wird demgemäß bei der elektronischen Anregung des Moleküls erniedrigt, was in der entsprechenden Streckschwingung zum Ausdruck kommt. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt in der Gasphase, wo die C=C-Schwingungsfrequenz beim $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang in (*E*)-1 von 1654 auf ca. 1550 cm^{-1} absinkt; die olefinische Doppelbindung verlängert sich von 136 auf 144 pm, die angrenzenden Bindungen zu den Phenylresten verkürzen sich dagegen von 148 auf 142 pm^[39, 40].

Das Dipolmoment ist bei unsymmetrisch substituierten (*E*)-Stilbenen im S_1 -Zustand größer als im Grundzustand; es

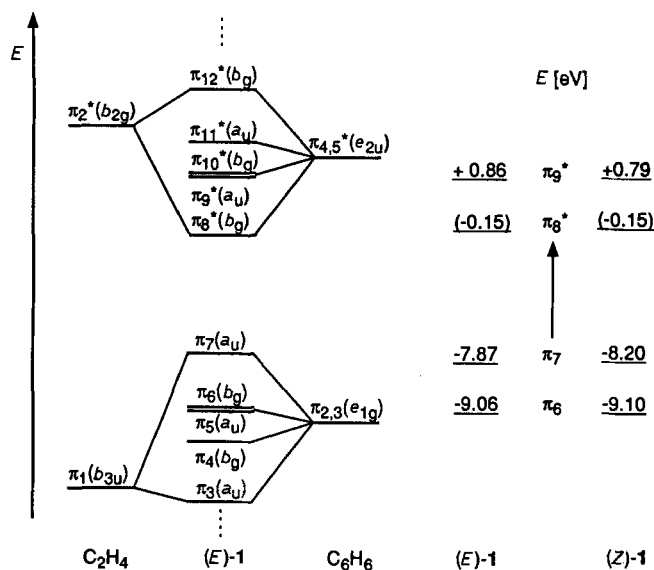
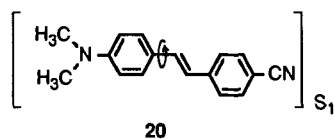


Abb. 3. Korrelationsdiagramm für die höchsten besetzten π - und niedrigsten leeren π^* -Orbitale von (E)-Stilben auf der Basis von Ethen und Benzol und Veranschaulichung der HOMO-LUMO-Elektronenübergänge: (E)-1: $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ (idealisierte Punktgruppe C_{2h}) und (Z)-1: $A \rightarrow B$ (Punktgruppe C_2). Die Orbitalenergien (E) entsprechen photoelektronenspektroskopisch gemessenen Ionisierungsenergien I [41, 42] oder mit Elektronentransmissionsspektroskopie (ETS) bestimmten Elektronenaffinitäten EA [43]. Die in Klammern angegebenen LUMO-Energien sind nach der Pariser-Parr-Pople (PPP)-Methode berechnet [43], da die stabilen Anionen sich infolge $EA > 0$ der ETS-Messung entziehen.

wurde die empirische Beziehung $\mu(S_1) = 3.11 \mu(S_0) - 1.46$ gefunden^[44]. Ein extremer Effekt kann bei Donor-Acceptor-substituierten Stilbenen auftreten; so bildet beispielsweise (E)-4-Dimethylamino-4'-cyanstilben **20** einen TICT-Zustand (twisted intramolecular charge transfer), der zu einer zusätzlichen Fluoreszenzbande führt. Die Verdrehung des 4-Dimethylaminophenylrestes konkurriert dabei im S_1 -Zustand mit der Drehung um die Doppelbindung (Isomerisierung)^[45].



Die physikalische Desaktivierung von S_1 kann durch Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$, durch strahlungslose Desaktivierung (Internal Conversion, IC) $S_1 \rightsquigarrow S_0$ und durch Intersystem Crossing (ISC) $S_1 \rightsquigarrow T_1$ erfolgen. Für (E)-1 wird bei Raumtemperatur eine Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F von 7–8%^[46] gemessen, bei 77 K ist $\phi_F = 0.90$ ^[47], und bei noch tieferen Temperaturen dürfte der Grenzwert von 1.0 erreicht werden. Lange Zeit nahm man an, daß (Z)-1 in Lösung bei Raumtemperatur nicht fluoresziert, sondern nur in Gläsern bei tiefen Temperaturen oder im schwingungsrelaxierten Zustand bei Jet-Experimenten; kürzlich konnte jedoch das Emissionsspektrum in Hexan bei Raumtemperatur gemessen werden^[48]. Die Spinumkehr ISC zum energieärmsten Triplettzustand T_1 spielt bei (E)-1 nur eine ganz untergeordnete Rolle. Aus dem monoexponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensität^[46, 49, 50] von reinem (E)-1 erhält man in Lösung bei Raumtemperatur eine mittlere Fluoreszenzlebens-

dauer τ , die zwischen 80 und 140 ps liegt. Bei 77 K erhöht sich dieser Wert auf 1.2–1.4 ns^[49]. Die Lebensdauer von (Z)-Stilben im S_1 -Zustand ist mit 0.7–1.4 ps erheblich kürzer^[51]. Ganz wesentlich sowohl für (E)- als auch für (Z)-1 ist offensichtlich die chemische Desaktivierung der S_1 -Zustände in Produktkanälen (vgl. Abschnitte 4.2 und 4.3). Die Verteilung der abzuführenden Energie auf physikalische und chemische Desaktivierungsprozesse hängt nicht nur von der Temperatur und dem Medium ab, sondern auch wie Supersonic-Jet-Experimente^[52] zeigen, von der Überschußenergie gegenüber dem Bandenursprung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs. Ein ganz entscheidender Faktor ist dabei die Existenz von Aktivierungsschwellen auf den Reaktionskoordinaten (vgl. Abschnitt 4.2). Energetisch benachbart zu S_1 liegen höher angeregte Singulettzustände S_n . Mit Hilfe der Zweiphotonenspektroskopie, aber auch aufgrund von theoretischen Ableitungen werden bei (E)-1 unterhalb von 50000 cm^{-1} wenigstens sechs weitere angeregte Singulettzustände postuliert^[53]. Ihre Populierung führt nur zum Teil durch IC zu S_1 , da die Zustände direkt in Produktkanäle einmünden können^[54].

Untersucht man Arene mit zwei oder mehr Styrylgruppen, so stellt man fest, daß sich diese Verbindungen in zwei Kategorien einteilen lassen. Abbildung 4 veranschaulicht das am Beispiel zweier typischer Vertreter. (E,E)-1,4-Distyrylbenzol **2** gehört zur ersten Kategorie^[55, 56]. Diese Verbindungen

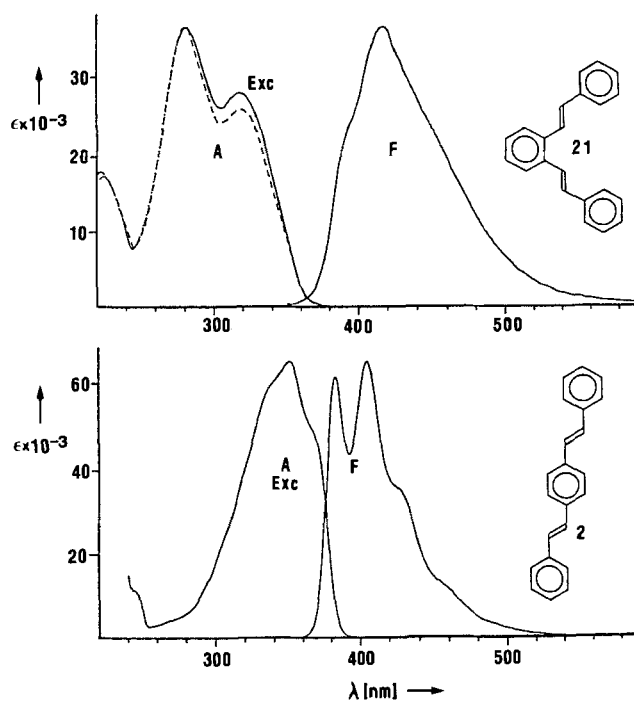
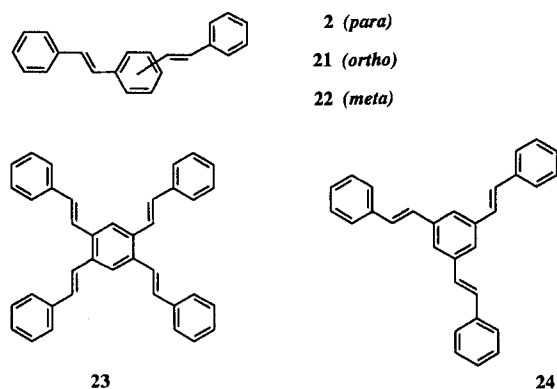


Abb. 4. Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzspektren (A, Exc bzw. F) von (E,E)-1,2- und (E,E)-1,4-Distyrylbenzol **21** bzw. **2** in Ethanol bei Raumtemperatur.

verhalten sich weitgehend analog zur Stammverbindung (E)-Stilben **1**. Man mißt bei **2** eine intensive Absorption ($\lambda_{\max} = 353 \text{ nm}$) im UV-Spektrum, die mit der Fluoreszenzbande im Bereich des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs überlappt. Anregungs- (Exc) und Absorptionsspektrum (A) sind identisch. Bei Raumtemperatur beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute $\phi_F = 62\%$ ^[55, 57]. (E,E)-1,2-Distyrylbenzol **21** ist da-

gegen ein Vertreter der zweiten Kategorie^[55]. Die Absorption von **21** ist im Vergleich zu derjenigen von **2** weniger intensiv und hypsochrom verschoben, das Anregungsspektrum entspricht nicht genau dem Absorptionsspektrum, ϕ_F ist mit 11 % wesentlich kleiner, und zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande ist eine große Stokes-Verschiebung zu beobachten. Der letztere Effekt ist ein besonders einfaches Kriterium, um zwischen den beiden Stilben-Kategorien zu unterscheiden. Die *m*-substituierte Verbindung **22** verhält sich analog zur *o*-Verbindung **21**^[56].



Stilbenoide Verbindungen liegen häufig als Gemisch von Rotameren vor, die sich in ihren photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften unterscheiden können^[2k, 55]. Die Fluoreszenzabklingkurven sind dann nicht immer monoexponentiell. Für (*E,E,E,E*)-1,2,4,5-Tetrastylbenzol **23** können z.B. sieben Rotamere mit einer statistischen Verteilung von 4:4:2:2:2:1:1 theoretisch formuliert werden. Bei der tatsächlichen Population scheiden mindestens drei Konformere von vornherein wegen zu hoher sterischer Energie aus; die restlichen zeigen in Toluol bei Raumtemperatur ein einheitliches Fluoreszenzverhalten mit einer mittleren Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 7.8$ ns^[56]. Ein Gegenbeispiel ist (*E,E,E*)-1,3,5-Tristylbenzol **24**, für das theoretisch und laut Messung zwei Rotamere existieren. Die τ -Werte betragen unter denselben Bedingungen 9.4 und 13.6 ns, bei 50 K in Hexan 16.4 bzw. 43.0 ns (Abb. 5). Ein Vergleich der τ -Werte in den beiden oben angesprochenen Kategorien von stilbenoiden Verbindungen ergibt einen weiteren wichtigen Unterschied, der besonders bei den intrinsischen Lebensdauern $\tau_0 = \tau\phi_F^{-1}$ deutlich wird. Während τ_0 für (*E*)-**1** und die anderen Verbindungen der Kategorie I im Bereich von 1 ns liegt, sind die intrinsischen Lebensdauern in Kategorie II bis zu 300mal länger. Entsprechend unterschiedlich ist das Verhalten in bimolekularen Photoreaktionen (vgl. Abschnitt 4.4). In Kategorie I entspricht die langwellige Absorptionsbande einem erlaubten Elektronenübergang $A \rightarrow B$, in Kategorie II gehört dagegen der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zu dem intensitätsschwachen Typ $A \rightarrow A$. Abbildung 5 zeigt am Beispiel von **24** diesen intensitätsschwachen Übergang auf der „langwelligen Seite“ der intensiven Bande^[56].

Die Unterschiedlichkeit der $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung wird bereits bei einer einfachen MMX-Rechnung von 1,3- und 1,4-Distylbenzol **22** bzw. **2** deutlich (Abb. 6). Die $b_g \rightarrow a_u$ -Elektronenanregung in **2** entspricht dem Übergang $S_0(A_g) \rightarrow S_1(B_u)$, während die $a_2 \rightarrow a_2$ -Anregung in **22** zu

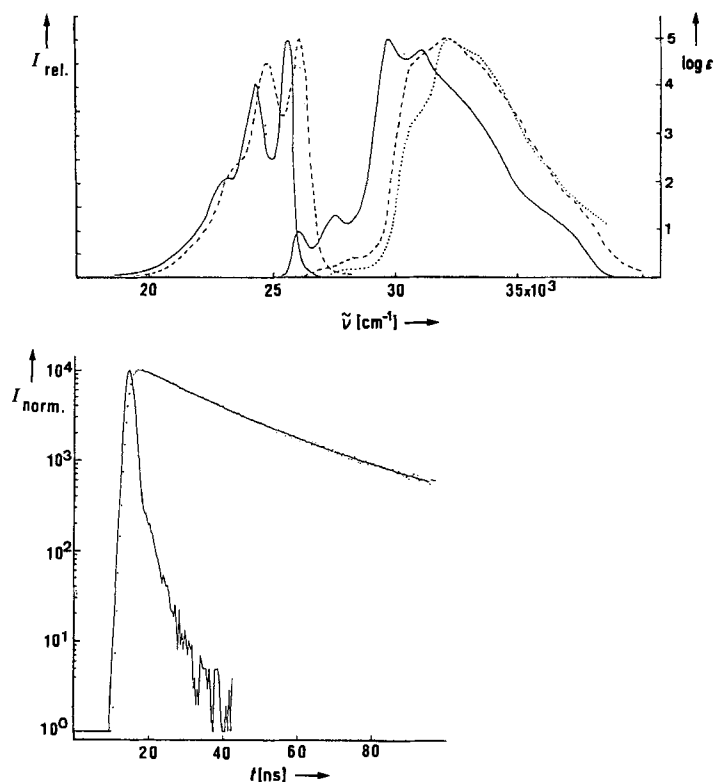


Abb. 5. Oben: Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzspektren von **24** in Hexan [.....A(293 K), ---- Exc, F(293 K), — Exc, F(50 K)] [56]. Unten: Fluoreszenzabklingkurve von **24** in Hexan bei 50 K ($\tau_1 = 16.4$ ns, $\tau_2 = 43.0$ ns mit präexponentiellen Faktoren $A_1 = 0.121$, $A_2 = 0.045$).

dem Übergang $S_0(A_1) \rightarrow S_1(A_1)$ führt. Die Konfigurationswechselwirkung ändert nichts daran, daß der HOMO-LUMO-Übergang jeweils die energieärmste Bande erzeugt. Im Gegensatz zum Übergang $A_g \rightarrow B_u$ ist der Übergang $A_1 \rightarrow A_1$ nur in Richtung der C_2 -Achse, also senkrecht zur Längsausdehnung der Moleküle **22** polarisiert. Messungen des Polarisationsgrades P ermöglichen somit ebenfalls eine Differenzierung zwischen den Kategorien I und II, in die sich die stilbenoiden Verbindungen einteilen lassen. Dem hohen P -Wert der Banden von Substanzen der Kategorie I stehen niedrige P -Werte bei Verbindungen der Kategorie II gegenüber, da absorbierende und emittierende Zustände nicht identisch sind, und ein Winkel zwischen den Richtungen der Übergangsmomente zur Depolarisation führt. Bei teilweise separierten Banden (Abb. 5 oben) ändert sich P an der Schnittstelle^[58].

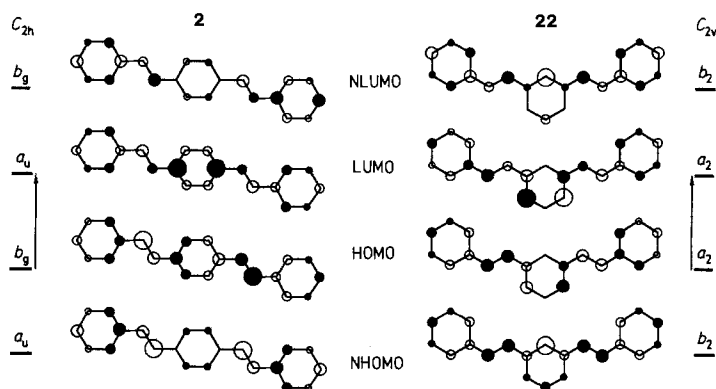


Abb. 6. Grenzorbitale von **2** und **22** und HOMO-LUMO-Elektronenübergänge (ausgewählte Konformere).

In Abbildung 7 sind für einige Styrylbenzole die bei 77 K in Hexan oder Ethanol gemessenen Energien für die $0 \rightarrow 0$ -Übergänge von intensitätsschwacher Absorption A, intensiver Absorption B und Fluoreszenz F zusammengestellt. Charakteristisch für Verbindungen der Kategorie I ist die Reihenfolge der Banden F, B, A, für die der Kategorie II dagegen F, A, B. Diese Theorie läßt auch das einfachste Unterscheidungsmerkmal von I und II, die große Stokes-Verschiebung zwischen intensiver Absorption und Fluoreszenz, in neuem Licht erscheinen. Die Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ ist stets zur Absorption $S_0 \rightarrow S_1$ in Beziehung zu setzen, auch wenn letztere nur als intensitätsschwacher Ausläufer der intensiven Absorption zu erkennen ist oder von dieser sogar ganz verdeckt wird. Verfährt man so, dann ist eine Überlappung der Banden im Bereich des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs gewährleistet (vgl. dazu auch Abb. 5). Generell läßt sich feststellen, daß zur Kategorie II stilbenoide Verbindungen gehören, deren (lineare) Konjugation prinzipiell oder durch sterische Hinderung unterbrochen ist.

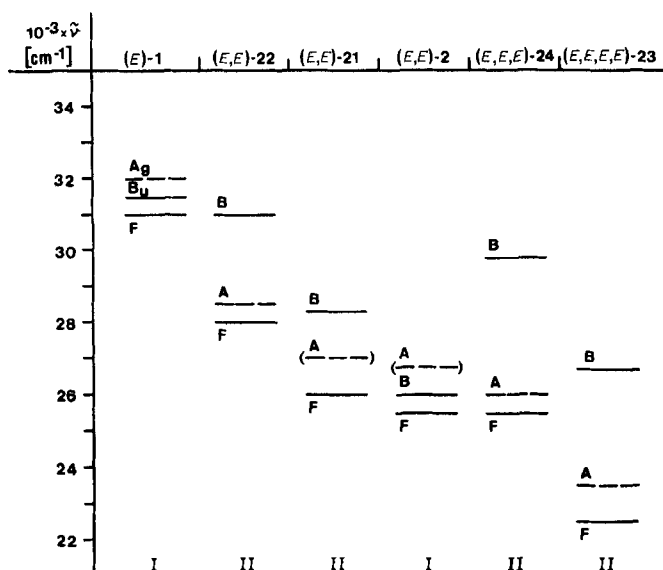
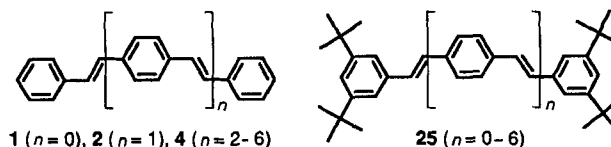


Abb. 7. Schematische Darstellung der Energien für die $0 \rightarrow 0$ -Übergänge von erlaubter (B) und verbotener oder intensitätsschwacher Absorption (A) und Fluoreszenz (F) bei ausgewählten Styrylbenzolen der Kategorien I und II.

Nach der Diskussion von Verbindungen mit sterisch gehinderter oder unterbrochener Konjugation sei hier noch auf besonders ausgedehnte konjugierte Systeme eingegangen. Dazu kann man die Reihe der Verbindungen **1**, **2** und **4** mit all-(E)-Konfiguration betrachten. Die Verbindungen **4** sind bei $n \geq 2$ wegen ihrer schlechten Löslichkeit problematisch zu untersuchen; so ist ein wesentlich besserer Vergleich mit den von K. Müllen et al.^[59] synthetisierten Verbindungen **25** mit *tert*-Butylsubstituenten möglich (Schema 3).

Während bei **4** die Konvergenzgrenze bei $n = 4$ erreicht zu sein scheint, kann man bei **25** von einem zuverlässigeren Limit von $n = 7-10$ ausgehen^[59]. Bei den entsprechenden Monoanionen ist das effektiv konjugierte Kettensegment auch erst bei neun bis zehn Stilbeneinheiten erreicht^[59]. Die effektive Konjugationslänge ist durch die Torsion der Benzolringe grundsätzlich limitiert; in Lösung sollte das noch mehr zutreffen als im Festkörper. Die Oligo- und Poly(phenylvinylene) mit durchgehender (E)-Konfiguration zeigen



	$\lambda_{\max}[\text{nm}](\text{Solvens})^{[60]}$	$\lambda_{\max}[\text{nm}]/\text{Chloroform}^{[58]}$
$n=0$	295 (Hexan)	≈ 309
$n=1$	350 (Hexan)	360
$n=2$	385 (Chloroform)	387
$n=3$	385 (Dioxan, 80°C)	403
$n=4$	388 (Dioxan, 80°C)	412
$n=5$	388 (Dioxan, 80°C)	418
$n=6$	388 (1-Methylnaphthalin, 90°C)	415

Schema 3. Abhängigkeit der Absorption von der Kettenlänge der Verbindungen **1**, **2**, **4** und **25**.

alle eine intensive Fluoreszenzbande, die sich parallel zur Absorptionsbande mit wachsendem n zu längeren Wellen verschiebt. Nach unseren noch nicht vollständig abgeschlossenen Messungen durchläuft ϕ_F dabei ein Maximum (vgl. Abschnitt 6.3).

4.2. Z/E-Isomerisierung

Die *cis/trans*- oder *Z/E*-Photoisomerisierung von Stilbenen ist seit mehr als 80 Jahren bekannt^[61]; in jüngster Zeit fand sie als Modellreaktion für das Studium von ultraschnellen Reaktionskinetiken ganz besondere Beachtung^{[2]j}. Das erste detaillierte Reaktionsmodell wurde 1967/1968 von Saltiel^[62] vorgeschlagen. Die darauf aufbauenden neueren Modelle haben weitgehend eine eindimensionale Reaktionskoordinate übernommen. Die Reduzierung auf die Variation eines einzigen Molekülparameters bei der Untersuchung des Reaktionsablaufs, nämlich des Torsionswinkels θ um die olefinische Doppelbindung, ist zwar eine grobe Vereinfachung, dennoch geben die Schnitte $E(\theta)$ durch die Energiehyperflächen die Grundzüge dieser Photoisomerisierung richtig wieder. Abbildung 8 zeigt das Orlandi-Siebrand-Modell^[63]. Die direkte *E/Z*-Isomerisierung folgt dabei einem nicht-adiabatischen Mechanismus, der durch das (vermeidene) Überkreuzen des untersten elektronisch angeregten Singulettzustandes $S_1(B_u^*$ oder $B^*)$ mit einem doppelt angeregten Zustand $S_2(A_g^*$ oder $A^*)$ gekennzeichnet ist. Ein S_n -Zustand, der einem Zweiphotonenübergang entspricht, konnte auch experimentell nachgewiesen werden^[64]. Nach einer ab-initio-

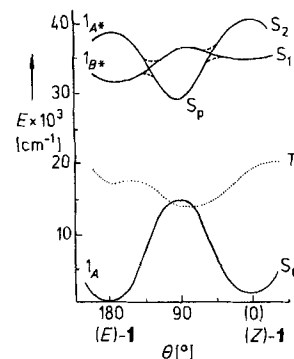


Abb. 8. Schematisches Reaktionsprofil für die *E/Z*-Isomerisierung von Stilben **1**.

Rechnung^[63] steigt im Bereich von $\theta = 180^\circ$ – 90° die Energie von B_u^* an, während die von A_g^* abnimmt. Die durch Schwingung induzierte strahlungslose Desaktivierung IC führt über eine Aktivierungsschwelle zum Energieminimum S_p , das man früher als Phantomsingulett bezeichnete^[62]. Von der (Z)-Konfiguration ($\theta \approx 0^\circ$) aus ergibt sich ein ähnlicher Reaktionsablauf zu S_p . Während aber die Barriere auf der Seite von (E)-1 bis 15 kJ mol^{-1} beträgt, liegt sie auf der Seite von (Z)-1 unter 4 kJ mol^{-1} ^[51, 65, 66]. Der Einfluß der Temperatur auf die Konkurrenz von Fluoreszenz und Isomerisierung^[24] ist also auf der Seite des (E)-Isomers beträchtlich. Auf der Seite des (Z)-Isomers ist die konkurrierende Fluoreszenz viel weniger von Bedeutung als die alternative Photocyclisierung (vgl. Abschnitt 4.3). Die Lebensdauer von S_p liegt unter 150 fs ^[51]. Das Molekül in diesem verdrehten Zustand geht durch einen Funnel (Trichter) sehr schnell in den Zustand über, der der Region des Sattelpunkts auf der Grundzustandshyperfläche S_0 entspricht, und von dort mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit in die Grundzustandskonfigurationen (Z)- und (E)-1. Femtosekunden-Laser-Studien legen dabei ein Isomerisierungsmodell mit raumfester C_2 -Achse nahe^[51, 67].

Im Detail bleibt im Orlandi-Siebrand-Modell noch vieles offen. So ist fraglich, ob das Energieprofil für den $S_1(B_u)$ -Zustand bei $\theta = 90^\circ$ ein Maximum aufweist oder ob ein monotoner Anstieg bis $\theta \approx 0^\circ$ erfolgt^[63]. Letzteres könnte erklären, warum ein kleiner Anteil von 0.16–0.20 % der (Z)-Stilbenmoleküle im S_1 -Zustand nicht auf dem beschriebenen Weg isomerisiert; statt dessen wird in einem adiabatischen Prozeß (E)-1 im S_1 -Zustand gebildet, was sich an der Fluoreszenz von (E)-1 bemerkbar macht^[48]. Eine wichtige Modifikation hat das Orlandi-Siebrand-Modell durch Hohlneicher und Dick^[53] erfahren, die zeigten, daß bei (E)-1 oberhalb von S_1 eine ganze Reihe weiterer elektronisch angeregter Singulettzustände mit A- und B-Symmetrie liegen. Mit einsetzender Verdrehung des Moleküls um den Winkel θ steigt die Energie dieser Zustände an – mit Ausnahme eines A^* -Zustands mit $\pi\pi^*$ -Konfiguration der Ethendiylgruppe, dessen Energie abnimmt. So kommt es je nach Symmetrie der Zustände zum Überkreuzen der Kurven oder zu Wechselwirkungen mit vermiedenem oder schwach vermiedenem Überkreuzen. Die Bildung von S_p über eine Aktivierungsschwelle entspricht danach einem schwach vermiedenen Kreuzen des abfallenden A^* -Zustandes S_5 mit einem ansteigenden A^* -Zustand S_3 ^[53]. Zur Beteiligung eines höher angeregten Singulettzustands haben Sumitani und Yoshihara^[54] ein interessantes Experiment gemacht. (E)-1 wurde durch einen Laserpuls (266 nm) zunächst in den $S_1(B_u)$ -Zustand und nach 90 ps durch einen zweiten Puls (532 nm) in einen $S_n(A_g)$ -Zustand angehoben. Durch den zweiten Puls wird die Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0$ geschwächt, und entsprechend die Isomerisierung verstärkt. Das trifft selbst bei 90 K zu, wo die Einfachanregung nicht mehr zur Isomerisierung führt. Die Aktivierungsbarriere kann also durch die direkte Populierung von $S_n(A_g^*)$ umgangen werden. Ein weiteres Modell für die Z/E-Isomerisierung ist das Konzept von Troe et al.^[68]. Rechnungen auf MNDO-CI-Basis lassen keine Evidenz für die nicht-adiabatische Beteiligung höher angeregter Singulettzustände erkennen. Maßgebliche Ursache für die experimentell nachgewiesene Barriere ist demnach die Veränderung der Konfigurationswechselwirkung in S_1 , die in der (E)-Konfiguration ($\theta = 180^\circ$) größer ist als bei $\theta = 90^\circ$. Das

photostationäre Gleichgewicht bei der direkten Z/E-Isomerisierung läßt sich für monochromatisches Belichten aus den Quantenausbeuten und den Extinktionskoeffizienten gemäß Gleichung (a) berechnen.

$$\frac{[Z]}{[E]} = \frac{\phi_{E \rightarrow Z} \cdot \epsilon_E}{\phi_{Z \rightarrow E} \cdot \epsilon_Z} \quad (a)$$

Da der Quotient der Quantenausbeuten in der Regel ungefähr 1 ist, kann durch geschickte Wahl der Wellenlänge eine hohe Anreicherung eines bestimmten Isomers erzielt werden. So läßt sich beispielsweise (E)-1 bei $\lambda = 313 \text{ nm}$ zu 91.5 % in die (Z)-Konfiguration umwandeln^[69]. Präparativ interessant ist die Methode besonders in den Fällen, in denen eines der beiden Konfigurationsisomere auf andere Weise nicht oder nur schlecht zugänglich ist^[70]. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit hängt für den Teilprozeß (E)-Isomer \rightarrow (Z)-Isomer erheblich vom Medium ab. Die gegenläufige $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung vollzieht sich bei (Z)-1 im ersten elektronisch angeregten Singulettzustand selbst in hoch viskosen Medien in 1–2 ps^[71, 72]. Da auch die Lebensdauer von S_p sehr kurz ist, sind die gebildeten (E)-Stilbenmoleküle "heiß", d. h. nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung^[65]. Die Effekte des Mediums wurden in bezug auf Solvation, Temperatur, Druck und vor allem Viskosität eingehend studiert^[51, 73–82]. Charakteristisch ist die in Alkoholen (polare, protische Medien) gemessene Erniedrigung der Aktivierungsenergie im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen^[75, 78, 82]. Die Anwendung der Theorie von Kramers^[83] für die Erklärung der Viskositätseffekte bei dieser Isomerisierung ist nicht unumstritten, führt aber in den meisten Fällen zu brauchbaren Ergebnissen^[23]. Als wichtiges Argument ist dabei zu berücksichtigen, daß die makroskopische Zähigkeit kein gutes Maß für die mikroskopische Reibung ist. Saltiel et al. haben in diesem Zusammenhang auf der Basis von Diffusionskoeffizienten spezifische Mikroviskositäten definiert^[74]. Substituenten können die Isomerisierungsdynamik drastisch verändern. Abbildung 9 zeigt einen Vergleich der Isomerisierungen von (E)-1 \rightarrow (Z)-1 und (E)-26 \rightarrow (Z)-26 in der Startphase der Belichtung in Cyclohexan bzw. Hexadecan. Das

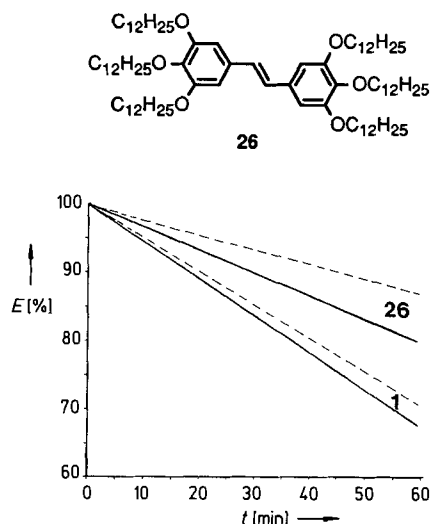
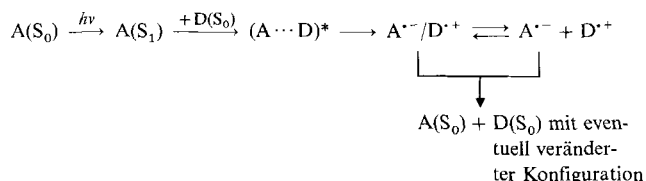


Abb. 9. Abbau der (E)-Konfiguration von (E)-1 und (E)-26 beim Belichten ($\lambda = 313 \text{ nm}$) [84]: --- in Hexadecan, — in Cyclohexan. Der nahezu lineare Verlauf der Startphase mündet in die nicht abgebildete asymptotische Annäherung an das photostationäre Gleichgewicht.

viskosere Medium bremst die Isomerisierung der langkettig substituierten Verbindung **26** erheblich stärker^[84].

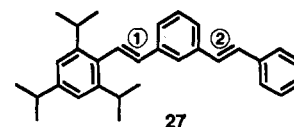
In noch höherem Maß als durch Solvenskäfige werden die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften von Stilbenen bei deren Adsorption an Oberflächen^[85, 86] oder bei deren Einschluß in Hohlräume von Zeolithen^[87] oder Cyclodextrinen^[88] verändert. Die eingeschränkte Moleküldynamik verlangsamt nicht nur die Isomerisierungsgeschwindigkeit, sondern kann auch die Produktverhältnisse verändern. Die Adsorption der Substanzen mit partieller Ionisierung^[85] leitet bereits über zum gezielten Ladungstransfer. Die Photoisomerisierung von Stilbenen kann nämlich auch über einen Elektronentransfermechanismus ablaufen^[89–92]. Belichtet man beispielsweise in Acetonitril den Acceptor (A) 9,10-Dicyananthracen ($E_s = 2.90$ eV) in Gegenwart von (*E*)- oder (*Z*)-**1** als Donor (D), dann bildet sich aus dem angeregten Singulettzustand $A(S_1)$ und $D(S_0)$ über einen Exciplex ein Radikal-Ionenpaar, das aus 9,10-Dicyananthracen-Radikal-Anionen und Stilben-Radikal-Kationen besteht^[89]. Die Oxidationspotentiale betragen 1.95 für (*E*)- und 2.06 eV für (*Z*)-Stilben. Die (*E*)-**1**-Radikal-Kationen haben eine größere Chance als die (*Z*)-**1**-Radikal-Kationen, den Ionenpaarsolvenskäfig zu verlassen. Da aber die *E* → *Z*-Isomerisierung ineffizient ist ($\phi \approx 0.002$), beobachtet man eine konzentrationsabhängige Photoisomerisierung in nur eine Richtung (One-Way-Photoisomerisierung) von (*Z*)- zum (*E*)-Isomer^[89]. Die Quantenausbeute $\phi_{Z \rightarrow E}$ wächst linear mit der Konzentration an (*Z*)-**1** und übersteigt bei ca. 0.2 M den Wert 1^[89]. Der Ablauf der Kettenreaktion schließt vermutlich dimere Strukturen ein und bedarf noch einer genaueren Klärung (Schema 4).



Schema 4. Photoisomerisierung von Stilbenen (Donor D) in Gegenwart eines Acceptors (A) über einen Elektronentransfermechanismus.

Die meisten stilbenoiden Verbindungen verhalten sich gegenüber der direkten *Z/E*-Isomerisierung ähnlich wie die Stammverbindung **1**. Bei Oligostyrylarenen können Schritt für Schritt alle Doppelbindungen beteiligt sein, wobei in unsymmetrischen Fällen sogar die Isomerisierung auf der sterisch ungünstigen Seite bevorzugt sein kann. In **27** ist beispielsweise die Quantenausbeute für die Isomerisierung der Doppelbindung ① wesentlich höher, wenngleich im photostationären Zustand der (*Z*)-Anteil der Doppelbindung ② dominiert^[93] (Schema 5).

Ein Sonderfall sind stilbenoide Verbindungen mit ausgehnter Konjugation. Bereits bei 1,4-Distyrylbenzol **2** stellt man fest, daß die Quantenausbeute für die Photoisomerisierung (*Z,E*)-**2** → (*E,E*)-**2** um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher ist als für die Rückreaktion^[94, 95]. AM1-Rechnungen zeigen, daß bei einem adiabatischen Reaktionsablauf für Hin- und Rückreaktion auf der S_1 -Energiehyperfläche Aktivierungsschwellen von ca. 25 bzw. 51 kJ mol^{−1} zu durchlaufen wären^[96]. Die experimentellen Ergebnisse der Reaktion



$\phi_{E \rightarrow Z}$	①	②	
Photostationäres Gleichgewicht:	0.34	0.026	
	<i>E</i>	<i>E</i>	8 %
	<i>Z</i>	<i>E</i>	20 %
	<i>E</i>	<i>Z</i>	31 %
	<i>Z</i>	<i>Z</i>	41 %

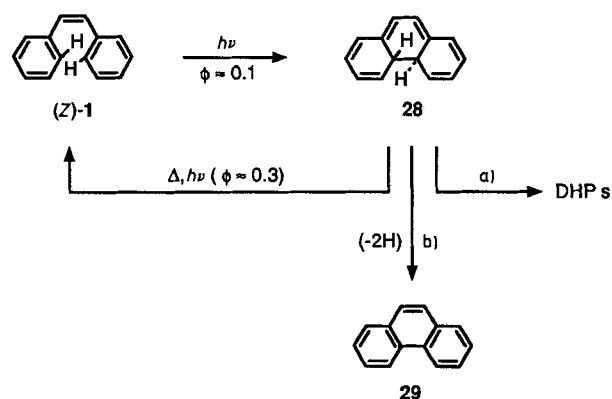
Schema 5. Quantenausbeute für die *E* → *Z*-Isomerisierung von **27** und photostationäres Gleichgewicht in Bezug auf die Doppelbindungen ① und ②.

mit dem Tetra-*tert*-butyl-Derivat **25** ($n = 1$) deuten auf eine Photoisomerisierung, die nur in eine Richtung verläuft, (*Z,Z*) → (*Z,E*) → (*E,E*). Es bleibt zu erklären, ob der Teilschritt der Rückreaktion (*E,E*)-**2** → (*Z,E*)-**2**, der bei der Substitution von **2** mit Methyl- oder Isopropylgruppen etwas effizienter wird^[95], ein Prozeß ist, der über Singulett- oder über Triplettzustände abläuft. (Mit Quantenausbeuten um 1 % ist man im Bereich der ISC-Wahrscheinlichkeit.) Eine Photoisomerisierung in nur eine Richtung wurde von Tokumaru et al.^[97] zunächst an Anthrylolefinen, die aus einem Triplettzustand abreagieren, entdeckt; Becker et al.^[98] fanden solche adiabatische Prozesse auf Singulett- und Triplett-Hyperflächen. Pro absorbiertes Photon kann eine Rotation um mehr als eine Doppelbindung erfolgen. Bei noch größeren Konjugationslängen in den PPV-Verbindungen **4** ließ sich bisher nie eine Isomerisierung beobachten, wenn man von den extrem konfigurationsreinen, mit der Siegrist-Methode (vgl. Abschnitt 2) hergestellten all-(*E*)-Verbindungen ausging.

4.3. Cyclisierung

Die Photocyclisierung von Stilben **1** wurde erstmals in den 30er Jahren von Smakula^[99] beobachtet, die korrekte Produktaufklärung gelang jedoch erst viel später^[100]. Heute ist die oxidative Cyclisierung von stilbenoiden Verbindungen die Methode der Wahl für die Synthese von vielen polykondensierten Arenen^[12f, g, i]. Belichtet man (*Z*)-**1** bei $\lambda = 313$ nm, so erhält man außer dem (*E*)-Isomer ($\phi = 0.35$) in einer Konkurrenzreaktion mit einer Quantenausbeute von rund 10 % das *trans*-4a,4b-Dihydrophenanthren **28**^[101] (Schema 6). Den Orbitalsymmetrieregeln gehorchend, handelt es sich um einen photochemisch erlaubten, conrotatorischen, electrocyclischen Ringschluß mit sechs beteiligten π -Elektronen. (Die Orbitalkoeffizienten des LUMO von (*Z*)-**1** entsprechen an den beteiligten C-Zentren in ihren Vorzeichen den Koeffizienten von 1,3,5-Hexatrien.) **28** ($\lambda_{\max} = 450$ nm) hat in Isopropanol bei Raumtemperatur eine mittlere Lebensdauer von ca. 9 s^[102]. Es reagiert thermisch und photochemisch zurück zu (*Z*)-**1**. Die thermische Umwandlung (*Z*)-**1** ⇌ **28** ist zwar als conrotatorischer Prozeß verboten; dieses Verbot gilt aber nur streng für die Richtung (*Z*)-**1** → **28**, bei der eine Aktivierungsenergie von ca. 220 kJ mol^{−1} aufgebracht werden mußte^[103]. **28** liegt auf der S_0 -Energiehyperfläche von Verbindungen mit der Sum-

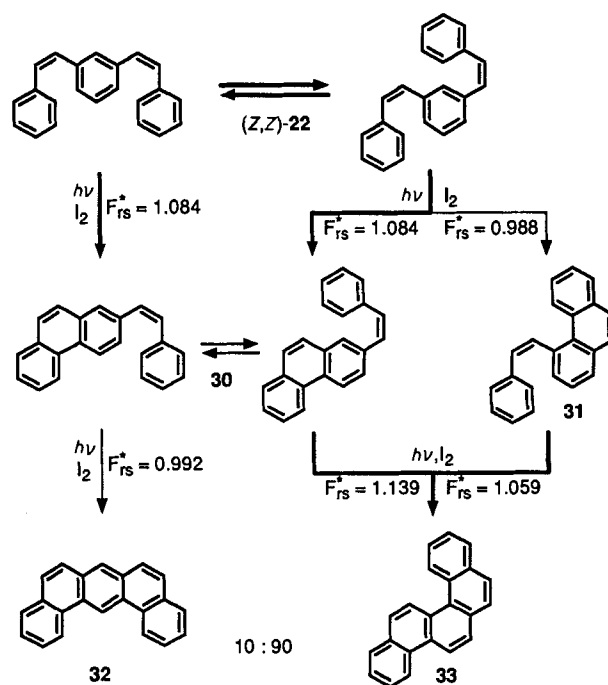
menformel $C_{14}H_{12}$ wesentlich höher als (Z)-1, so daß die Aktivierungsenergie E_a für die Rückreaktion nur etwa 73 kJ mol^{-1} beträgt. Sterische Einflüsse von Substituenten beeinflussen E_a , so daß die Werte für E_a relativ weit im Bereich von 30 bis 125 kJ mol^{-1} streuen^[2f]. Auch die photochemische Rückreaktion kann durch sterische Effekte in der Quantenausbeute stark reduziert werden. Nach der Theorie für das photostationäre Gleichgewicht hängt die Anreicherung von **28** stark von der Belichtungswellenlänge ab. Optimale Bedingungen hat man bei $\lambda \approx 290 \text{ nm}$ (Absorptionsmaximum von **1**), niedriger Temperatur und Ausschluß von Tageslicht. Dihydrophenanthren **28** kann durch Oxidation mit Iod, Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Ganz besonders bewährt sich das kürzlich gefundene Oxidationssystem Iod/Propenoxid^[104]. In einer irreversiblen Reaktion entsteht Phenanthren **29**. Hat man am Kohlenstoffatom 4a eine geeignete Abgangsgruppe (Halogen, OAlkyl, CN, CH_3 , ...), so kann die Reaktion auch unter nicht-oxidativen Bedingungen stattfinden^[2c]. Eine prinzipielle Alternative zur vollständigen Aromatisierung besteht in der partiellen Aromatisierung durch Isomerisierung von 4a,4b-Dihydrophenanthrenen zu 1,2-, 1,4-, 3,4- oder 9,10-Dihydrophenanthrenen^[105]. Die erste mit hoher Ausbeute ablaufende doppelte 1,3-H-Verschiebung war die Bildung von *trans*-9,10-Dihydrophenanthren-9,10-dinitril beim Belichten von 2,3-Diphenylmaleinsäuredinitril^[106]. Pericyclische H-Verschiebungen, selbst suprafacial ablaufende thermische 1,5-Verschiebungen können nur selten mit der Dihydrophenanthren-Ringöffnung konkurrieren, so daß diese Isomerisierungen meist Base- oder Säure-katalysiert ablaufen^[105].



Schema 6. Cyclisierung von (Z)-1. a) Isomerisierung, b) Oxidation; DHP = Dihydrophenanthren.

Grundsätzlich läßt sich dieses Syntheseprinzip auf die Herstellung sehr vieler kondensierter Arene und Heteroarene anwenden. An Stelle der olefinischen Doppelbindung können auch $\text{C}=\text{N}$ -, $\text{N}=\text{NH}$ -, $\text{C}=\text{NH}$ -, $\text{NH}-\text{CO}$ -, $\text{N}=\text{CO}$ -Gruppen, aber auch O-, N- und S-Brücken eingesetzt werden^[2g]. Die Mechanismen beziehen dann Prozesse, die über Triplettzustände verlaufen, ein; der Standardfall der Cyclisierung stilbenoider Verbindungen $(Z)\text{-1} \rightarrow 28 \rightarrow 29$ reagiert jedoch nur über reine Singulettzustände. Nach der Elektronenanregung $S_0 \rightarrow S_1$ wird in Konkurrenz zu $S_1 \rightarrow S_p$ adiabatisch eine Aktivierungsschwelle von $5\text{--}6 \text{ kJ mol}^{-1}$ überschritten^[101, 107], wobei das Verhältnis der beiden Reaktionswege ca. 70:30 ist. Danach erfolgt die Rückkehr in

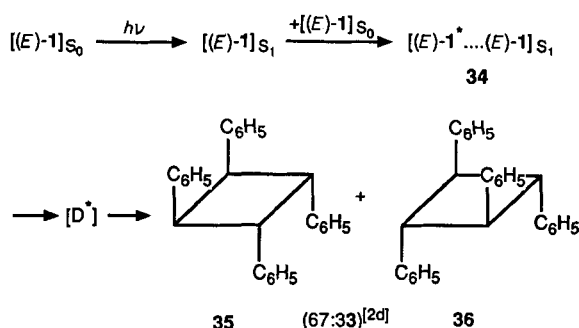
den Grundzustand von **28** bzw. (Z)-1 wieder im Verhältnis 30:70, woraus schließlich eine Quantenausbeuten von rund 10% für die Bildung von Dihydrophenanthren resultiert^[107, 108]. Da während der Belichtung (Z)-1 aus dem Gleichgewicht $(E)\text{-1} \rightleftharpoons (Z)\text{-1}$ stets nachgebildet werden kann, gelingt es, trotz mäßiger Quantenausbeuten gute bis sehr gute Produktausbeuten an Arenen zu erzielen. Phenanthren selbst wird im Medium Cyclohexan/Iod/Luftsauerstoff zu 73% erhalten^[109]. Für Fälle, bei denen unterschiedliche Cyclisierungen möglich sind, hat man schon früh nach Kriterien gesucht, um das bevorzugte Produkt vorherzusagen. Sind F_r^* und F_s^* die freien Valenzen im S_1 -Zustand für die zu verknüpfenden C-Zentren, dann sollte $F_{rs}^* = F_r^* + F_s^*$ möglichst größer als 1 sein. Bei mehreren in Frage kommenden Kombinationen sollte das Paar mit dem größten F_{rs}^* -Wert realisiert werden^[110–113]. Trotz einiger Ausnahmen bewährt sich diese einfache Regel. Als Beispiel seien hier die möglichen Cyclisierungen von 1,3-Distyrylbenzol **22** genannt^[111, 113, 114].



Benzo[c]chrysen **33** entsteht wie erwartet als Hauptprodukt (70%) aus **22**, aber zu 8% erhält man auch Dibenzo[a,j]anthracen **32**^[114, 115]. Substituenten können den Ablauf der Photocyclisierung stark beeinflussen^[115]. Für die Cyclisierung von 1,2-Distyrylbenzol **21** zu Picen und 1,4-Distyrylbenzol **2** zu Dibenzo[c,g]phenanthren und Benzo[g,h,i]perylene ist auf Grund der F_{rs}^* -Werte ein direkter Weg auszuschließen; Laarhoven et al.^[113] vermuten eine indirekte Route über intermediär gebildete Dimere (vgl. Abschnitt 4.4). Bei alternativen Reaktionswegen sollte berücksichtigt werden, daß die Selektivität auch auf der Stufe der thermischen Oxidation erreicht werden kann, da die Cyclisierungen stets reversibel sind^[116]. Schließlich sei vermerkt, daß mit dieser Methode eine Vielzahl von Helicen^[117] erhalten wurde; selbst asymmetrische Synthesen gelingen, wenn man mit polarisiertem Licht^[118], chiralen Substituenten^[119], chiralen Lösungsmitteln^[120] oder cholesterischen LC-Phasen^[121] arbeitet.

4.4. Cyclodimerisierung

Ciamician und Silber^[122], zwei Pioniere der Photochemie, haben bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Photocyclodimerisierung von (*E*)-Stilben **1** entdeckt. Die Strukturklärung des Hauptprodukts **35** gelang erst 45 Jahre später Fulton und Dunitz^[123]; das Nebenprodukt **36** wurde in den 60er Jahren von Shechter et al.^[124] identifiziert. Die stereospezifische [$\pi^2s + \pi^2s$]-Cycloaddition erfolgt aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 über die diffusionskontrollierte Bildung von nicht-fluoreszierenden Singulett-Excimeren. Diese Excimere, die flachen Energieminima entsprechen^[125], lagern sich in das "pericyclische Minimum" D^* eines doppelt angeregten Singulettzustandes um, von wo aus eine schnelle Desaktivierung in den Grundzustand der Produkte erfolgt^[126].



Die geometrischen Parameter eines pericyclischen Minimums lassen den D^* -Zustand lokal eng begrenzt energetisch unter den entarteten S_1 -Zustand der Excimere absinken. Das vermiedene Überkreuzen der Energiehyperflächen ist vermutlich Ursache für eine kleine Energiebarriere im Reaktionsprofil. Excimere und pericyclische Minima bestimmen die Stereochemie und im unsymmetrischen Fall auch die Regiochemie. Eine Vorhersage der Regiochemie ist jedoch schwierig, weil nach der Störungstheorie die Kopf-Kopf-Addukte die stabileren Excimere und die Kopf-Schwanz-Addukte die stabileren pericyclischen Minima ergeben sollten^[126]. Auch die Stereoselektivität der Cycloaddition hängt mit der Bildung der Excimere zusammen. (*Z*)-**1** hat einen viel zu kurzlebigen S_1 -Zustand, beteiligt sich aber auch nicht als Molekül im Grundzustand an der Bildung des Exciplex $[(E)-1 \cdots (Z)-1]S_1$ ^[127]. So dimerisiert (*E*)-**1** in konzentrierten Lösungen beim Belichten zu **35** und **36**, (*Z*)-**1** dimerisiert selbst in reiner flüssiger Form nicht, und eine Mischung von (*Z*)-**1** und (*E*)-**1** gibt kein gemischtes Cycloaddukt. Belichten bei kürzeren Wellenlängen führt zur stereoselektiven Cycloreversion der Vierringe^[128, 129]. So werden **35** und **36** bei $\lambda = 254$ nm und 300 K mit Quantenausbeuten von 84% bzw. 62% zu (*E*)-**1** gespalten. Typisch ist die bevorzugte C-C-Bindungsspaltung bei *cis*-ständigen Resten (*cis*-Effekt)^[128]. Die limitierende Quantenausbeute bei der Dimerisierung in konzentrierter Lösung liegt bei 77%^[12b]. Für Hin- und Rückreaktion können prinzipiell unterschiedliche Mechanismen gültig sein. Während ein intermediäres 1,4-Diradikal bei der Dimerisierung von Stilben keine Rolle spielt^[130], ist seine Beteiligung an der Rückreaktion möglich^[128, 129]; die Stereoselektivität schließt ein kurzlebiges 1,2,3,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyl im Singulettzustand nicht

aus. Ein solches Diradikal wird auch für die Bildung von 1,2,3-Triphenyl-1,2,3,3a-tetrahydroazulen verantwortlich gemacht, das in 10% Ausbeute beim Belichten von 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan entsteht^[131].

Nach einer bestechend einfachen Theorie von Caldwell^[132] kann man das Cyclodimerisierungsverhalten mit Gleichung (b) für die Resonanzintegrale γ im Übergangszustand der zu knüpfenden C–C-Bindungen abschätzen. Je

$$\gamma = (2 E_T - E_S)/c^2 \quad (b)$$

kleiner γ ist, desto effizienter sollte die Cyclodimerisierung sein. Mit der Triplett-Energie $E_T = 205$ kJ mol⁻¹, der Singulett-Energie $E_S = 357$ kJ mol⁻¹ und dem c^2 -Wert von 1.55, der die Summe der Produkte aus den Orbitalkoeffizienten von HOMO und LUMO an den reaktiven Zentren darstellt, ergibt sich für (*E*)-**1** ein extrem günstiger γ -Wert von 34 kJ mol⁻¹^[132]. Der γ -Wert für Styrol beträgt 51, der für einfache Alkene etwa 67 kJ mol⁻¹.

Man darf dabei nicht vergessen, daß (*E*)-**1** effiziente monomolekulare Desaktivierungsprozesse für den S_1 -Zustand aufweist (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2). Die Quantenausbeute der Photocyclodimerisierung nimmt also mit der Konzentration c von (*E*)-**1** auf Kosten der Fluoreszenz und der $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung zu. Für präparative Arbeiten empfiehlt sich $c \geq 0.1$ mol L⁻¹. Bei geringeren Konzentrationen kommt die Dimerisierung zum Erliegen, da die Moleküle im ersten angeregten Singulettzustand nicht mehr innerhalb ihrer Lebensdauer durch Diffusion zu einem Dimerisierungspartner gelangen können. Ausnahmen bilden wässrige oder alkoholische Lösungen, die bis zu 10^{-6} M Stilbenaggregate bilden und damit die Dimerisierung begünstigen^[133, 134]. Die prozentualen Produktanteile einer Belichtung von 5.5×10^{-4} M (*E*)-**1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[133].

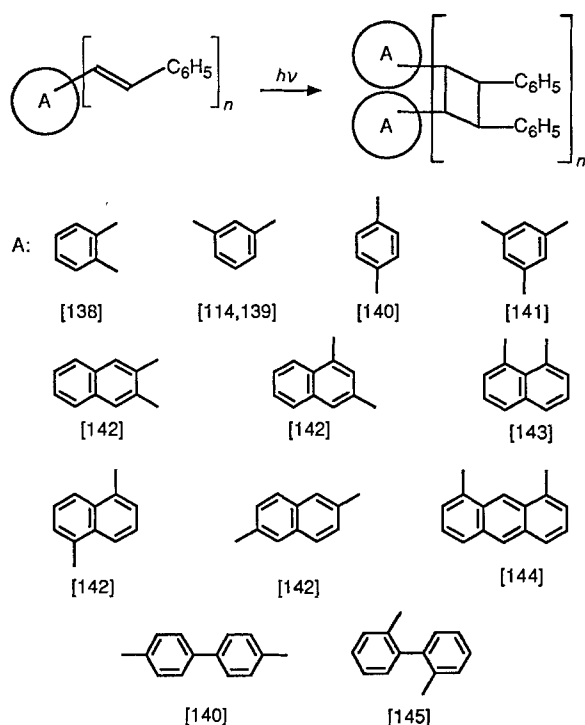
Tabelle 1. Verhältnis der Produkte der Belichtung von (*E*)-**1** (24 h, 5.5×10^{-4} M) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Medium	(<i>E</i>)- 1	(<i>Z</i>)- 1	Cyclisierung	Dimerisierung
Benzol	12	84	4	0
Wasser	33	11	33	22
Wasser/LiCl	27	7	25	42

Zugesetztes Lithiumchlorid beeinflusst die räumliche Orientierung der Wassermoleküle so, daß die Dimerisierung von (*E*)-**1** begünstigt wird. β -Cyclodextrin oder das micellenbildende Natriumdodecylsulfat bilden dagegen hydrophobe Hohlräume, die in Wasser eher eine Stilben-Deaggregation bewirken und so die Dimerisierungstendenz herabsetzen^[133]. In kristalliner Form läßt sich (*E*)-**1** nicht dimerisieren, da der mittlere Abstand von zwei benachbarten Doppelbindungen größer als 420 pm ist^[135]. Bei substituierten Stilbenen kennt man jedoch solche topochemisch kontrollierten Cyclodimerisierungen. Während beispielsweise (*E*)-2,4-Dichlorstilben bei der Photolyse in Lösung je ein Kopf-Kopf- und ein Kopf-Schwanz-Cycloaddukt vom Typ **35** bildet, erhält man im Festkörper eine Excimer-Emission und selektiv nur das Kopf-Kopf-Produkt^[136].

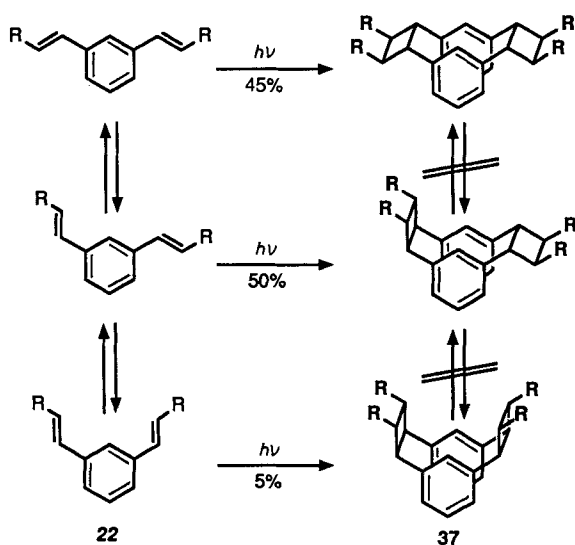
Wird das Prinzip der Photocyclodimerisierung auf Oligostyrylarene übertragen, so bilden sich besondere Cyclophane, deren zentrale aromatische Ringe (Decks) über Vierringe

verbrückt sind^[137] (Schema 7). Konkurrierende intramolekulare Cycloadditionen spielen in konzentrierten Lösungen meist keine Rolle. Eine Ausnahme ist 2,2'-Distyryldiphenyl^[145], bei dem die Cyclophanbildung weitgehend unterdrückt wird. Es sei jedoch angemerkt, daß sich bei der Ad-



Schema 7. Bildung von Cyclophanen durch Photocyclodimerisierung. Die Striche an den Arenen markieren die Positionen der Styrylsubstituenten, die Zahlen in eckigen Klammern geben die entsprechenden Literaturstellen an.

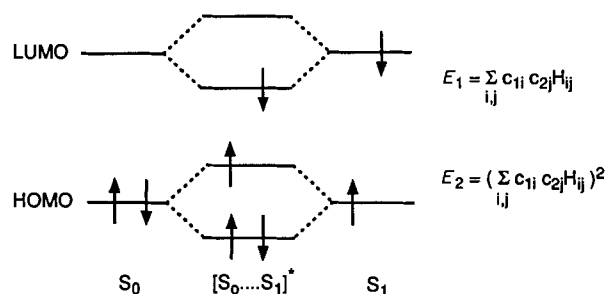
sorption auf Kieselgel die Photochemie von 1,2-Distyrylbenzol **21** beispielsweise vollständig zu Gunsten von monomolekularen Prozessen verändert^[146]. Alle Dimerisierungen zu Cyclophanen des in Schema 7 gezeigten Typs setzen regio-spezifische Kopf-Kopf-Cycloadditionen voraus. Darüber hinaus sind einige der Reaktionen auch hoch stereoselek-



Schema 8. Bildung von drei Cyclophanen aus drei Rotameren der Verbindung **22**.

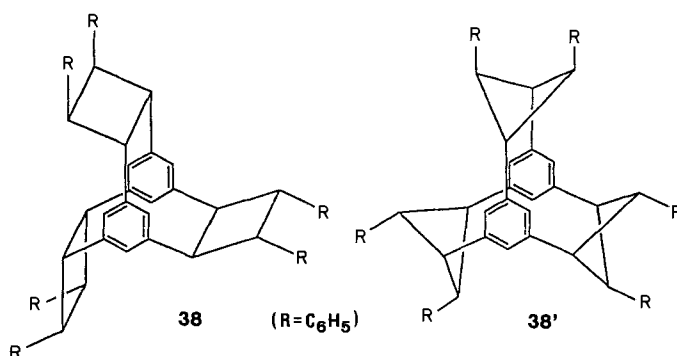
tiv^[142], wobei ein entscheidender Faktor wiederum die Bildung von Excimeren ist. Das sei am Beispiel der doppelten Photocyclodimerisierung von 1,3-Distyrylbenzol **22** ($R = C_6H_5$) erläutert^[114, 139] (Schema 8).

22 kann in Form der in Schema 8 gezeigten drei Rotamere vorliegen, von denen das Rotamer mit den nach oben weisenden Substituenten (Schema 8 unten) wegen der etwas höheren sterischen Energie am wenigsten populiert ist. Alle drei Rotamere führen zu unterschiedlichen *syn*-[2.2](1,3)Cyclophanen. Dabei bleibt nach dem sogenannten NEER-Prinzip (*nonequilibrium of excited rotamers*) die Rotamerenverteilung im S_1 -Zustand erhalten^[147]. Nach der Bildung des ersten Vierrings könnte sie sich im S_0 -Zustand zwar verändern, da die sterischen Verhältnisse jedoch ähnlich sind wie in **22**, bleibt die Rotamerenpopulation weitgehend erhalten. Die thermodynamisch ungünstige *syn*-Stereochemie wird durch die Bildung von Excimeren festgelegt. Die Stabilisierungsenergien E für diese nur im S_1 -Zustand existierenden Komplexe lassen sich mit der Theorie für Störungen erster und gegebenenfalls zweiter Ordnung abschätzen^[142]. Dabei sind die HOMO-HOMO- und die LUMO-LUMO-Wechselwirkungen entscheidend. In den Ausdrücken für E_1 und E_2 wird über alle Paare i, j von sich überlagernden π -Zentren der beiden Moleküle 1 und 2 summiert (Schema 9).



Schema 9. Grenzorbital-Wechselwirkungen bei der Excimerenbildung.

Es zeigt sich, daß bei weitem die größte Stabilisierung durch die maximale Überlappung in einer parallelen Molekülanordnung gegeben ist; die Bildung von *anti*-[2.2](1,3)Cyclophanen scheidet somit aus. Die Kopf-Kopf-Selektivität läßt sich ebenfalls damit erklären. Aus (*E,E,E*)-1,3,5-Tristyrylbenzol **24** entsteht ausschließlich das [2.2.2](1,3,5)Cyclophan **38**, obwohl eine dreifache Kopf-Schwanz-Dimerisierung zu dem sehr viel weniger gespannten [3.3.3](1,3,5)Cyclophan **38'** führen könnte^[141]. E_1 und E_2 nehmen jedoch für letztere Wechselwirkung den Wert 0 an.



Sowohl die Photocyclisierung (vgl. Abschnitt 4.3) als auch die Photocyclodimerisierung werden also nicht durch den Energieinhalt der Produkte gesteuert. **22** und **24** gehören zur Kategorie II von stilbenoiden Chromophoren; die relativ lange Lebensdauer der S_1 -Zustände ermöglicht selbst in verdünnter Lösung ($c \approx 0.5 \times 10^{-3}$ M) noch eine Dimerisierung. Repetitive Photocyclodimerisierungen (Oligomerisierungen) von stilbenoiden Verbindungen sind ein interessantes Prinzip zum Aufbau von Polymeren^[148, 149] (vgl. Abschnitt 6.2).

5. Stilbenoide Verbindungen in Triplettzuständen

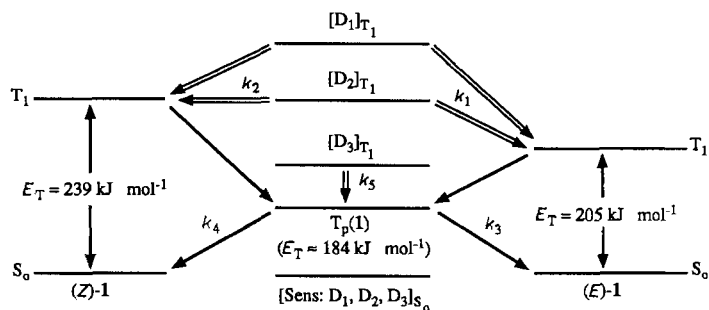
5.1. Populierung und physikalische Desaktivierung

Stilben **1** selbst und die meisten stilbenoiden Verbindungen haben verschwindend kleine Quantenausbeuten ($\phi_{ISC} \approx 0.002$)^[12e] für das Intersystem Crossing $S_1 \rightsquigarrow T_1$. Zur Populierung von T_1 muß ein Energietransfer mit einem Triplett-Sensibilisator vorgenommen werden. Zusätzliche Substituenten wie Nitrogruppen, Halogene oder Aroylreste können allerdings ϕ_{ISC} anwachsen lassen^[150, 151]. So werden beispielsweise bei 4-Nitrostilben in Benzol für die (*E*)-Konfiguration 86 % und für die (*Z*)-Konfiguration 59 % Triplettzustände gebildet^[151, 152]. Bei Chlor- oder Bromsubstituenten liegt ϕ_{ISC} zwischen 0.1 und 0.5, und man beobachtet gleichzeitig Singulett- und Triplett-Prozesse^[2c, 2j]. Die physikalische Desaktivierung des T_1 -Zustands durch Phosphoreszenz ist bei stilbenoiden Verbindungen schwer zu beobachten; so ist $\phi_p \leq 10^{-5}$ bei (*E*)-**1** in Ethanol und 77 K^[153]. Die Emission kann durch den Schweratomeffekt^[154] oder durch Einschränkung der molekularen Beweglichkeit^[153, 155] begünstigt werden. Aber selbst bei (*E*)-4-Nitrostilben in Ethanol emittieren bei 77 K nur rund 0.03 % der ganz überwiegend in den T_1 -Zustand übergegangenen Moleküle Phosphoreszenzstrahlung ($\lambda_{max} = 614$ und 673 nm); die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit $\phi_F = 3 \times 10^{-3}$ immer noch zehnmal höher^[153]. Weitaus am effizientesten ist die strahlungslose Desaktivierung^[151, 156] (vgl. Abschnitt 5.2). Die Lebensdauer der Triplettzustände liegt unter diesen Bedingungen im Bereich von 10 ms, durch Substitution mit Deuterium wird sie verlängert^[156], mit Brom und anderen Schweratomen verkürzt^[153].

5.2. Sensibilisierte *Z/E*-Isomerisierung

Die Pionierarbeiten zur Triplett-sensibilisierten *Z/E*-Isomerisierung von Stilbenen wurden in den 60er Jahren von Hammond et al.^[157] durchgeführt. Sensibilisatoren (Donoren) D_1 mit Triplett-Energien $E_T \geq 255$ kJ mol⁻¹ übertragen diffusionskontrolliert ihre Energie auf (*E*)-**1** und (*Z*)-**1**. Das Modell in Schema 10 geht dabei zunächst von einem Donor-Acceptor-Stoßkomplex aus, der unter Spinerhaltung T_1 -Zustände erzeugt, die vertikalen Übergängen (Erhalt der Grundzustandsgeometrie) entsprechen. Vom Triplettzustand $[(E)-1]_T$ aus findet eine Relaxation statt (Absinken der Energie auf der T_1 -Energiehyperfläche), die zu einem um 90° verdrehten Zustand T_p führt, den man früher Phantomtriplett nannte^[157]. In unmittelbarer Nähe von T_p sollte die Grundzustandshyperfläche S_0 die T_1 -Hyperfläche schneiden oder berühren, so daß der Übergang von T_p nach $[(Z)-1]_{S_0}$

oder $[(E)-1]_{S_0}$ erfolgen kann^[34, 158] (vgl. dazu Abb. 8). Der genaue Potentialverlauf der Isomerisierung ist nicht gesichert. Insbesondere $[(E)-1]_T$ und T_p liegen energetisch relativ dicht beieinander, so daß sich die Reihenfolge der Zustände vertauschen kann und lösungsmittelabhängig unterschiedliche Gleichgewichte gebildet werden^[158]. Bei der Annäherung von der (*E*)-Konfiguration an die Geometrie in T_p ist eine kleine Aktivierungsschwelle anzunehmen, auf der Seite des (*Z*)-Isomers des Energieprofils ist das weniger wahrscheinlich. Im Gegensatz zu $[(Z)-1]_T$ kann T_p seine Triplett-Energie auf Acceptoren übertragen^[24, 159]. Die mittlere Lebensdauer von T_p beträgt bei Raumtemperatur rund 60 ns^[159, 160].



Schema 10. Modell für die Energieübertragung von Donoren D_1 , D_2 und D_3 auf Stilben **1** bei der sensibilisierten *Z/E*-Isomerisierung.

Das photostationäre Gleichgewicht der Triplett-sensibilisierten Reaktion kann durch die Gleichung (c) beschrieben werden. Bei hoher Sensibilisatorenergie ist $k_1 \approx k_2$;

$$\frac{[(Z)-1]}{[(E)-1]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_4}{k_3} \quad (c)$$

$k_4/k_3 = \phi_{E \rightarrow Z}/\phi_{Z \rightarrow E}$ ist in etwa 1, so daß man Gleichgewichte mit 50–60 % (*Z*)-Isomer erhält. Die Benzophenon-sensibilisierte Reaktion ($E_T = 289$ kJ mol⁻¹) hat die Quantenausbeuten $\phi_{Z \rightarrow E} = 0.41$ und $\phi_{E \rightarrow Z} = 0.55$ und führt damit zu dem Verhältnis $[(Z)-1]/[(E)-1] = 58:42$. Die Summe der Quantenausbeuten beträgt 0.96, einem Wert sehr nahe bei 1, was für ein gemeinsames Intermediat T_p spricht. Sinkt die Triplett-Energie des Donors auf 239 kJ mol⁻¹, den Wert von (*Z*)-**1** ab, dann verlangsamt sich als Folge einer kleinen Aktivierungsbarriere der Transfer auf die (*Z*)-Konfiguration erheblich. In diesem Fall D_2 ist aber immer noch eine effiziente Energieübertragung auf (*E*)-**1** gewährleistet. In der Formel für den Gleichgewichtszustand wird der Quotient k_1/k_2 bestimmend und der Anteil am (*Z*)-Isomer wächst an. Nimmt man Sensibilisatoren D_3 , deren Triplett-Energie bei $E_T(E-1) = 205$ kJ mol⁻¹ oder darunter liegt, dann sollte auch der Energietransfer auf (*E*)-**1** zum Erliegen kommen. Tatsächlich beobachtet man aber auch in diesem Bereich noch eine, wenn auch weniger effiziente Energieübertragung^[157, 158]. Abbildung 10 zeigt, daß dann der Anteil an (*E*)-Isomer im Gleichgewicht wieder zunimmt.

Eine naheliegende Erklärung für den Anstieg der Bildung von (*E*)-**1** geht von einer nicht-vertikalen Energieübertragung unter Bildung von T_p ($E \approx 184$ kJ mol⁻¹)^[160] aus, ein Prozeß, der auf der Seite des (*Z*)-Isomers eine kleinere Aktivierungsenthalpie (und eine etwas negativere Aktivierungs-

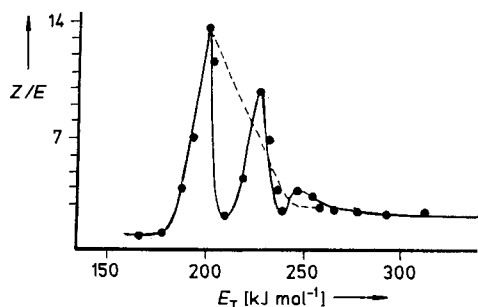
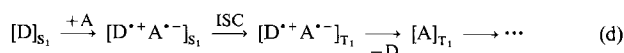
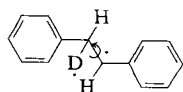


Abb. 10. Z/E-Gleichgewichte bei der Isomerisierung von Stilben 1 mit Triplett-Sensibilisatoren unterschiedlicher Energie E_T [157]. Die gestrichelte Linie gibt den theoretischen Verlauf an, der bei diffusionskontrolliertem Energietransfer unter Beteiligung spektroskopischer Zustände zu erwarten wäre.

entropie) aufweist^[158]. Konsequenterweise erhebt sich die Frage, ob nicht grundsätzlich ein Energietransfer unter Bildung von T_p erfolgt, auch bei D_1 und D_2 ^[158]. Es sei hier vermerkt, daß alternativ zum nicht-vertikalen Energietransfer noch andere Modelle diskutiert werden, die sich auf schwingungsangeregte Moleküle^[161] oder Triplett-Exciplexe^[1a] beziehen. Balzani, Orlandi et al. haben dieses Problem sowohl klassisch als auch quantenmechanisch behandelt^[162]. Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf in Abbildung 10 weisen darauf hin, daß – abgesehen von unterschiedlichen Bestimmungsmethoden – auch sterische Effekte bei der Energieübertragung entscheidenden Einfluß haben können. Ein interessantes Beispiel ist wiederum die Verbindung **27**. Im Gegensatz zur direkten Photolyse ist bei der Benzophenon-sensibilisierten Reaktion die Quantenausbeute für die Isomerisierung $(E,E)\text{-27} \rightarrow (Z,E)\text{-27}$ auf der sterisch gehinderten Seite klein ($\phi = 0.026$) und auf der anderen Seite groß ($\phi = 0.49$). Das quasistationäre Gleichgewicht liegt bei $(E,E):(Z,E):(E,Z):(Z,Z) = 39:8:44:9$ ^[93]. Die ausgedehnte Konjugation in 1,4-Distyrylbenzol **2** führt im S_1 -Zustand zu einer ganz ineffizienten $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung (vgl. Abschnitt 4.2), die Benzophenon-sensibilisierte Reaktion hat dagegen eine Quantenausbeute von 53 %^[95]. Die Triplett-sensibilisierte E/Z-Isomerisierung ist synthetisch besonders dann interessant, wenn die direkte Photolyse versagt. Für präparative Zwecke können auch polymergebundene Sensibilisatoren^[163] oder Sensibilisatoren^[164], die die Bildung des (E)-Isomers im Gleichgewicht begünstigen, eingesetzt werden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die sensibilisierte Z/E-Isomerisierung auch durch einen Elektronentransfer eingeleitet werden kann [Gl. (d)].



Natürlich ist eine Z/E-Isomerisierung auch auf der Stufe von Radikalpaaren oder Ladungstransfer-stabilisierten Exciplexen denkbar. Das leitet über zur Photokatalyse. Schenck et al.^[165] haben diesen Mechanismus schon vor 30 Jahren in die Diskussion eingebracht. Wenn der Donor D



Schema 11. Eine Z/E-Isomerisierung auf der Stufe von Radikalpaaren könnte zur Rotation um die zuvor olefinische C=C-Bindung führen.

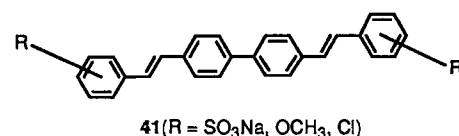
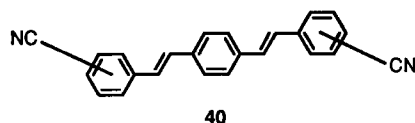
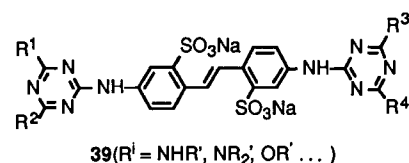
(oder ein Acceptor) eine σ -Bindung zum Stilbensystem bildet, ist Rotation um die zuvor olefinische Bindung möglich (Schema 11). Im Singulettfall gleicht dieser Prozeß der Iod-Katalyse.

6. Materialwissenschaftliche Anwendungen

Stilbenoide Verbindungen und Licht ist ein vielseitiges Thema in der Materialwirtschaft, das in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen hat. Zu den wichtigsten, bereits technisch realisierten oder zukünftig möglichen Anwendungsbereichen zählen optische Aufheller (Weißtöner), Laserfarbstoffe, Szintillatoren, Leuchtdioden, optische Schaltprozesse, optische Datenspeicherung, Photopolymerisationen, Photovernetzungen, Photoinitiatoren, Photore-sists, Photoleiter, nicht-lineare Optik. Hier soll vorrangig auf neuere Entwicklungen eingegangen werden, wobei ein Brückenschlag zwischen der Photophysik und Photochemie der stilbenoiden Verbindungen und der jeweiligen Technologie versucht wird.

6.1. Nutzung der Lichtemission

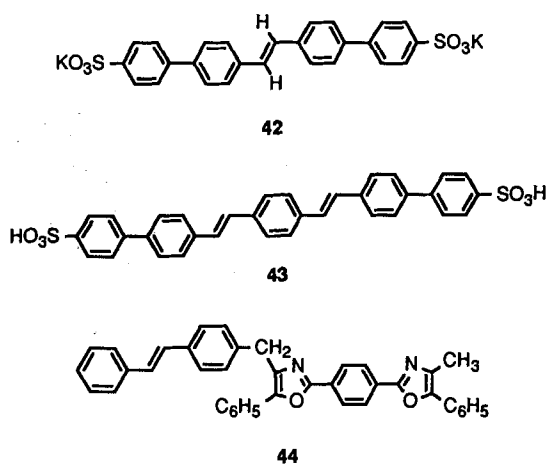
Die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von vielen stilbenoiden Verbindungen hat schon früh zu ihrer Verwendung als Weißtöner (optische Aufheller) geführt. Die ersten brauchbaren, Anfang der 40er Jahre auf dem Markt unter dem Namen Blankophor® erhältlichen Produkte **39** waren Derivate der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure^[166]. Eingebaute heterocyclische Ringe wie 1,3,5-Triazine, 1,2,3-Triazole oder Benzoxazole verbessern die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindung, sind aber prinzipiell von Fluoreszenzfarbstoffen mit rein heterocyclischen Chromophoren zu unterscheiden. Weißtöner vom Typ **39** spielen in der industriellen Fertigung nach wie vor die Hauptrolle, es gibt aber auch technisch interessante Produkte wie **40** und **41** auf stilbenoider Basis mit den Grundkörpern (E,E)-1,4-Distyrylbenzol bzw. (E,E)-4,4'-Distyrylbiphenyl^[167].



Die gemeinsamen physikalischen Charakteristika der Verbindungen **39**–**41** sind eine intensive Absorptionsbande im UV-Spektrum mit einem Maximum zwischen 350 und

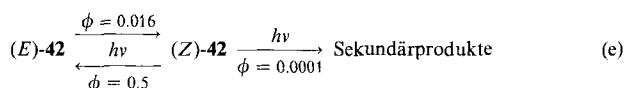
375 nm und eine intensive Fluoreszenzbande (ϕ_F nahe 1) im Bereich von 415 bis 445 nm. Das von den Substanzen aus dem UV-Bereich absorbierte Licht wird auf diese Weise zu violett- bis grünblauem Licht transformiert und kompensiert beim Abstrahlen so den Gelbstich von Textilien, Papier, Kunststoffen etc. Für die Beseitigung des Blaueffekts ist außerdem wichtig, daß sowohl die Absorptionsbande als auch die Fluoreszenzbande auf der langwelligen Seite steil abfallen. Je näher ϕ_F am Wert 1 ist, desto unwahrscheinlicher werden störende Photoreaktionen aus den S_1 - oder T_1 -Zuständen. Das Hauptaugenmerk gilt dabei der Isomerisierung der (*E*)-Konfiguration zur nicht-fluoreszierenden (*Z*)-Konfiguration. Es muß jedoch vermerkt werden, daß bei den Verbindungen **39–41** die Quantenausbeute für die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung insbesondere im adsorbierten Zustand klein ist (vgl. Abschnitt 4.2). Die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, die vom bloßen Kontakt bis zur Stärke von kovalenten Bindungen reicht, spielt dabei eine wichtige Rolle^[168, 169]. Eine weitere Gefahr bei optischen Aufhellern besteht in der Generierung von extrem reaktivem Singulett-Sauerstoff; je nach Substitution können stilbenoide optische Aufheller als Sensibilisatoren oder Quencher für Singulett-Sauerstoff fungieren^[168]. Die guten Fluoreszenzeigenschaften machen stilbenoide Verbindungen auch interessant als Szintillatoren^[170, 171] und Laserfarbstoffe^[172].

Der kontinuierliche Farbstofflaser wurde im Jahre 1970 von Peterson, Tuccio und Snavely^[173] entwickelt. Heute haben Farbstofflaser wegen ihrer Durchstimmbarekeit einen sehr großen Anwendungsbereich, und sie ermöglichen extrem kurze Pulse unter 30 fs^[174]. Die elektronische Anregung des gelösten Fluoreszenzfarbstoffs, das sogenannte optische Pumpen, wird mit einer Blitzlampe oder einem Gaslaser erreicht; besonders häufig verwendet man dazu einen Excimerlaser (Xenonchlorid oder Kryptonfluorid). Ein typischer Fluoreszenzfarbstoff aus der Reihe der stilbenoiden Verbindungen ist das Stilben-1 **42**. Bei Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser erstreckt sich der durchstimmbare Wellenlängenbereich im Violett von 395 bis 435 nm^[175].

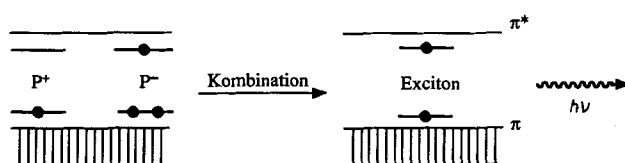


Der typische Farbstofflaser ist ein Vier-Niveau-Laser. Nach der Anregung des Fluoreszenzfarbstoffs von dem S_0 -Zustand in ein Schwingungsniveau des S_1 -Zustands $S_1(v)$ erfolgt die Relaxation in das unterste Schwingungsniveau von S_1 und von dort die spontane oder stimulierte Emission

der Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0(v)$. Die Relaxation zum untersten Schwingungsniveau von S_0 ist sehr schnell; eine niedrige Population von S_1 genügt also bereits für die Populationsumkehr, die für einen Laser maßgeblich ist. Die hohe Fluoreszenzquantenausbeute ist ein wichtiges Kriterium für die Verwendung von Verbindungen als Laserfarbstoffe; so ist es naheliegend, die als optische Aufheller entwickelten stilbenoiden Substanzen als Laserfarbstoffe zu testen^[176–178]. In der Regel wird dabei im violetten bis blauen Emissionsbereich untersucht. Ein erheblicher Nachteil ist das Ausbleichen der Farbstoffe^[175]. Die (*E*)-Konfiguration der Stilbene geht dabei in die nicht-fluoreszierende (*Z*)-Konfiguration über, die sekundäre Photoreaktionen eingeht^[179, 180]. Die partiellen Quantenausbeuten für **42** in sauerstoffhaltigem Ethylenglycol bei $313 \leq \lambda \leq 365$ sind Gleichung (e) zu entnehmen.



Wird als Grundbaustein für den Laserfarbstoff der 1,4-Distyrylbenzol-Chromophor verwendet, dann kann die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung zurückgedrängt werden. Bei **43** beträgt $\phi_{E \rightarrow Z}$ nur noch 1×10^{-5} und der Anteil am (*Z*)-Isomer im photostationären Gleichgewicht sinkt auf 4%^[179]. Stilbene haben noch eine ganz andere Anwendung bei Laserfarbstoffen gefunden, nämlich als Triplett-Quencher, denn ein effizientes Intersystem Crossing $S_1 \rightsquigarrow T_1$ würde die Ausbeute an Fluoreszenzlicht schmälern. Besser als das Zumischen von Triplett-Quenchern bewährt sich die kovalente, nicht-konjugative Anbindung des Triplett-Quenchers. Zum ersten Mal wurde dieses Prinzip an dem Bisoxazol-Laserfarbstoff **44** verwirklicht^[181]. Eine weitere Möglichkeit zur Lichtemission ist bei höhermolekularen stilbenoiden Verbindungen durch die Elektrolumineszenz gegeben. Poly(arylen-vinylene) mit entgegengesetzten Ladungsträgern können Excitonen bilden, die ihre Energie durch Lichtemission abgeben^[20, 182] (Schema 12).



Schema 12. Bildung von Excitonen, die ihre Energie durch Lichtemission abgeben. P^+ , P^- = Polaronen.

Die bei der Wechselwirkung von positiven und negativen Polaronen P erzeugte Aufspaltung der Niveaus in der Bandlücke führt dazu, daß das doppelt besetzte Niveau wieder in das π -Band absinkt, während das leere Niveau zu π^* angehoben wird. Ein Leuchtdiodenmaterial sollte Werte für das Ionisierungspotential und die Elektronenaffinität haben, die eine ausgeglichene Übertragung von positiven und negativen Ladungsträgern von den angelegten Elektroden gewährleisten. Außerdem sollten beide Sorten von Ladungsträgern so weit im Material wandern können, bis eine Excitonenbildung möglich ist. Zur Elektrolumineszenz, die der Fluoreszenz entspricht, stehen die Multiphononen-Emission (Inter-

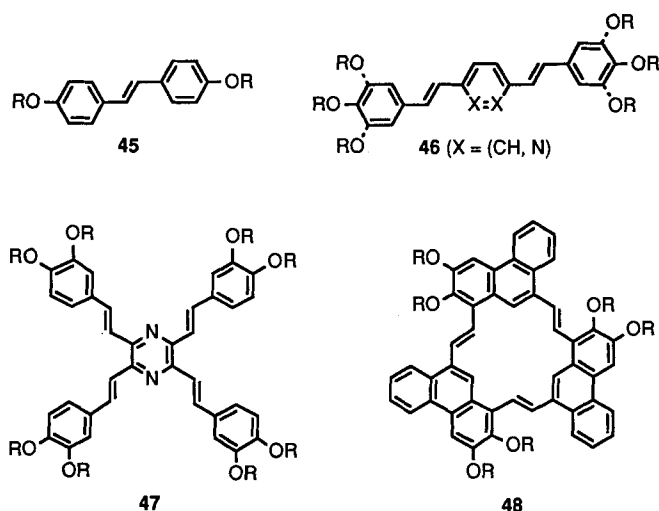
nal Conversion), die Bildung von Triplettzuständen (Inter-system Crossing), die Exciton-Exciton-Annihilierung und schließlich die Exciton-Polaron-/Exciton-Bipolaron-Wechselwirkungen in Konkurrenz. Bipolaronen sind besonders effiziente „Katalysatoren“ für den strahlungslosen Zerfall von Excitonen^[183]. In der Regel ist die Ausbeute an emittierten Photonen pro übertragenem Elektron klein. In einem aufsehenerregenden Experiment^[183] konnte die Ausbeute bei einem PPV-Copolymer von 0.1 auf 3% gesteigert werden, wenn ca. 10% 2,5-Dimethoxy-*p*-phenylvinyl-Einheiten in der Kette enthalten sind. Das Homopolymer der Dimethoxyverbindung hat mit ca. 2.1 eV eine um 0.3 bis 0.4 eV kleinere Bandlücke als PPV, allerdings ist seine Photolumineszenz stark reduziert. Der auf 10% optimierte Anteil im Copolymer schafft lokale Energiesenken in der Kette. Auf diese Weise entstehen Excitonenfallen, die eine höhere Strahlungsemission bewirken^[183]. Mit Calcium an Stelle von Aluminium als Elektrodenmaterial kann die Effizienz sogar auf über 1% gesteigert werden^[184].

6.2. Nutzung photochemischer Transformationen

Während durch Licht ausgelöste Reaktionen bei den materialwissenschaftlichen Anwendungen in Abschnitt 6.1 stören, sind photochemische Prozesse von stilbenoiden Verbindungen gerade die Grundlage der hier behandelten Materialien und Effekte. Ein neues Arbeitsfeld beinhaltet die Lichteinwirkung auf flüssigkristalline Systeme (LC) mit Stilbenchromophoren, die gleichzeitig calamitische oder discotische Mesogene darstellen^[185–187]. Es ist leicht vorstellbar, daß hochgeordnete smektische oder nematische Phasen durch *E* → *Z*-Isomerisierungen, Cyclodimerisierungen oder Polymerisationen so gestört werden, daß die Mesophasen schon weit unterhalb des Klärpunktes in die isotrope Schmelze übergehen. Dabei ist zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen zu unterscheiden. Auf der Basis der mit der Phasenumwandlung verbundenen Änderung der optischen Eigenschaften ist das einerseits für optische Schalter und andererseits für eine permanente optische Datenspeiche-

rung interessant. Flüssigkristalle lassen sich, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, bei ganz unterschiedlichen stilbenoiden Verbindungen beobachten.

(*E*)-Stilbene **45** mit *p*-Alkoxysubstituenten gehörten zu den ersten in der Literatur beschriebenen LC-Systemen^[188]; Stilbenderivate mit Alkyl-, Alkylamino- und Estersubstituenten, aber auch Push-Pull-Verbindungen mit Nitrogruppen sind in großer Zahl hinzugekommen^[189]. Verlängert man das stäbchenförmige Mesogen, wie in den Verbindungen **46**, dann können zusätzlich zur *p*-Substitution noch jeweils eine oder sogar beide *m*-Positionen mit langkettigen Alkoxyresten besetzt sein^[185, 191]. Die calamitischen Systeme gehen dabei in phasmidische^[190] über. Die Verbindungen **47** und **48** sind neuartige Discoten^[12, 191]. Abbildung 11 vermittelt einen Eindruck von einem reversiblen LC-Abbau bei der Belichtung mit UV-Licht^[192].



Minimale Umsätze genügen zur Zerstörung der LC-Phasen, wobei Photocyclodimerisierungen und Photopolymerisationen irreversible Prozesse sind, während die *E* → *Z*-Umlagerung reversibel ist. In den hochviskosen LC-Phasen sind Isomerisierungen der stilbenoiden Verbindungen im Ver-

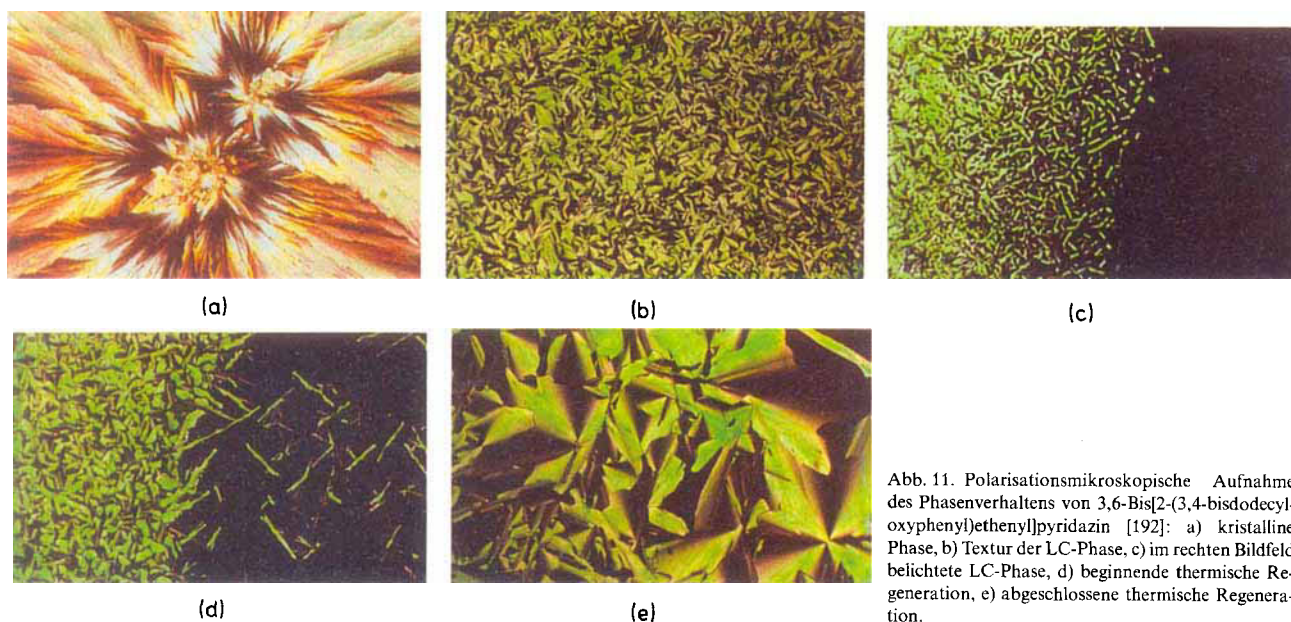
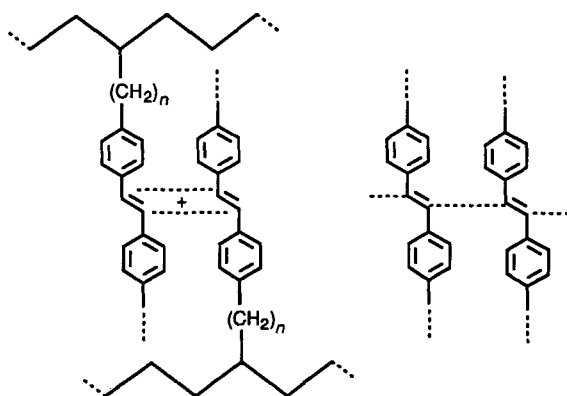


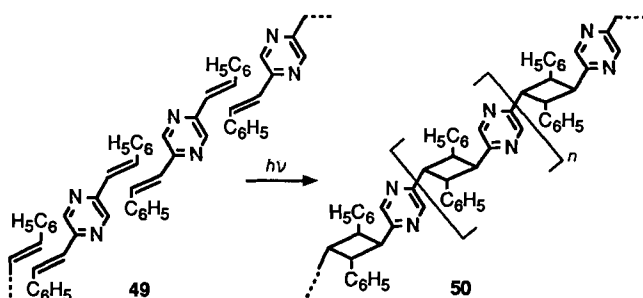
Abb. 11. Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Phasenverhaltens von 3,6-Bis[2-(3,4-bisdodecyloxyphenyl)ethenyl]pyridazin [192]: a) kristalline Phase, b) Textur der LC-Phase, c) im rechten Bildfeld belichtete LC-Phase, d) beginnende thermische Regeneration, e) abgeschlossene thermische Regeneration.

gleich zum Experiment in Lösung erschwert; die Dimerisierungen sind dagegen durch den hohen Ordnungsgrad begünstigt. Es bleibt allerdings bei der Bildung eines Vierrings. Cyclophane konnten in LC-Phasen bisher nicht beobachtet werden (vgl. Abschnitt 4.4). Da bei Reaktionen aus dem S_1 -Zustand stets größere Mengen der Verbindungen irreversibel photochemisch abreagieren, gehen die Forschungsaktivitäten mehr in Richtung Triplett-Sensibilisierung. Die Zielvorstellung ist ein Multikomponentensystem aus einem stilbenoiden Mesogen/Chromophor, einem langwellig absorbierenden Triplett-Sensibilisator und einem Katalysator für die thermische Rückreaktion ($Z \rightarrow E$ -Isomerisierung). Auch die Cyclisierung von Stilbenbausteinen (Abschnitt 4.3) sollte auf diesem materialwissenschaftlichen Sektor interessant sein, wenn es gelingt, Flüssigkristalle mit Helicenstrukturen herzustellen. Schließlich ist zu erwähnen, daß Stilbenbausteine in das Rückgrat oder die Seitenketten von Polymeren eingebaut werden können^[193], die lichtempfindliche LC-Phasen aufweisen. Diese Thematik leitet bereits über zu dem allgemeinen Prinzip der Photovernetzung von Polymeren über Stilbenbausteine^[194] (Schema 13).



Schema 13. Photovernetzung von Polymeren über Stilbenbausteine.

Man spricht von einem negativen Photoresist, wenn ein lösliches Polymer durch Vernetzung unlöslich wird. Obwohl die Vierringbildung bei Photopolymerisationen von stilbenoiden Verbindungen in Lösung häufig postuliert wurde, dominieren nach unserer Erfahrung in der Regel Radikalkettenprozesse, die zu wenig strukturreinen Polymeren führen. Hasegawa et al.^[148] haben früh erkannt, daß in der repetitiven Photocyclodimerisierung im Festkörper ein interessantes Prinzip zum Aufbau von Polymeren steckt^[149]. Die topochemisch kontrollierte Reaktion ist auch hier wieder an eine günstige Anordnung der $C=C$ -Bindungen im Kristallgitter geknüpft (vgl. Abschnitt 4.4); Gitterdefekte können



allerdings für das Fortschreiten der Reaktion eine wichtige Rolle spielen. Während beispielsweise (*E,E*)-1,4-Distyrylbenzol **2** in kristalliner Form photostabil ist, können die Azaanaloge (*E,E*)-1,4-Bis[2-(2-pyridyl)ethenyl]benzol^[195] und (*E,E*)-2,5-Distyrylpyrazin **49** Photopolymere wie **50** bilden^[148].

6.3. Weitere elektrische, optische und optoelektronische Anwendungen

Hier werden einige materialwissenschaftliche Anwendungen stilbenoider Verbindungen zusammengefaßt, bei denen sowohl photochemische Transformationen als auch die Emission von Licht unerwünscht sind. Ursprünglich hatte man erwartet, daß strukturreine Polymere mit vollständig konjugierter Kette elektrische Leiter sind^[196]. Hörhold und Opfermann^[197] konnten am Poly(1,4-phenylenvinyl) **4** zeigen, daß in Wirklichkeit hochohmige Halbleiter mit einer relativ breiten Bandlücke von ca. 2.4 eV vorliegen. Durch oxidative oder reduktive Dotierung steigt die spezifische Leitfähigkeit von $\sigma < 10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$ um viele Zehnerpotenzen an – im Extremfall auf $3 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ ^[17]. Bei dem hier behandelten Thema ist insbesondere die Photoleitfähigkeit der undotierten Poly(arylenvinylene) wichtig. Sowohl bei direkter Belichtung als auch im Triplett-sensibilisierten Fall lassen sich bemerkenswert hohe Photoströme I messen. Die Wellenlängenabhängigkeit $I(\lambda)$ paßt sich bei nicht-sensibilisierter Belichtung der transparenten PPV-Filme der Absorptionskurve an. Die Maxima beider Kurven liegen dicht beisammen im sichtbaren Spektralbereich, je nach Substitution der Verbindungen zwischen 400 und 600 nm. Abbildung 12 zeigt eine typische Kondensatorentladung im Dunkeln und beim Belichten zusammen mit einer wellenlängenabhängigen Empfindlichkeitsmessung.

Zur Erklärung der Photoleitfähigkeit nimmt man eine lichtinduzierte Disproportionierung in Radikal-Ionenpaare an^[17]. Die so erzeugten kurzlebigen Ladungsträger in effek-

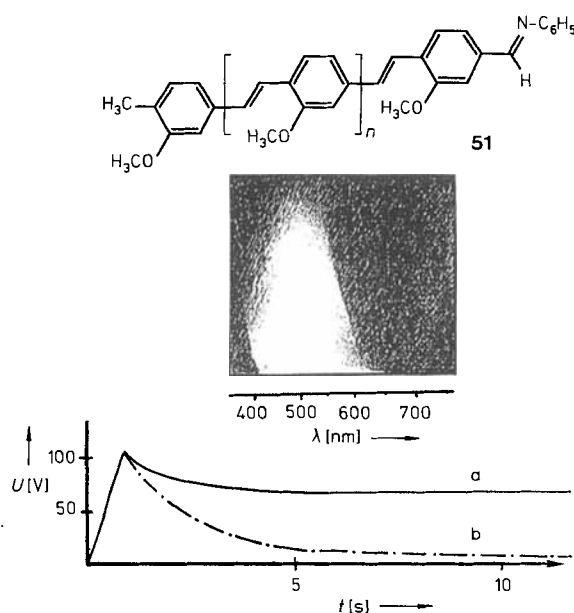
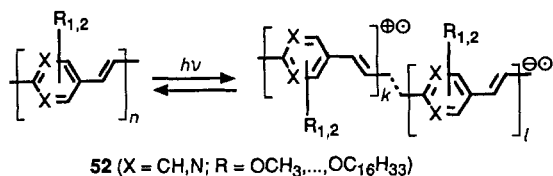


Abb. 12. Messung der Photoleitfähigkeit des PPV-Systems **51** in einer Dispersionschicht [198 b]. Zeitlicher Spannungsabfall $U(t)$ und wellenlängenabhängige Empfindlichkeitsverteilung. a) Messung im Dunkeln; b) beim Belichten.

tiv konjugierten Kettensegmenten (ECS-Theorie^[17]) werden an den Elektroden sicherlich durch Radikationen ergänzt, die durch einen Ladungstransfer auf elektronisch angeregten Teilchen entstehen. Der Leitungsmechanismus ist im Detail wenig verstanden. Man kann bei dem schnellen Ladungs-transport von einem fast aktivierungslosen Transport in der Kette und Elektronen-Hopping-Prozessen zwischen den Ketten ausgehen. Physikalisch-chemische Untersuchungen^[198a] und umfangreiche Variation der Polymerstruktur **52**^[198b] sollen zur Klärung dieser Effekte beitragen.



Die Alkoxygruppen R in **52** verkleinern nicht nur die Bandlücke, sondern sie beeinflussen die Kettenanordnung so, daß bei überschrittener Konvergenzgrenze n (vgl. Abschnitt 4.1) die Photoleitfähigkeit bei Verlängerung der Seitenketten ein Maximum durchläuft. Die Effizienz der lichtinduzierten Ionenbildung wird durch die Fluoreszenz von **52**, aber noch dramatischer durch die Photochemie gestört. Strahlt man monochromatisch ($\lambda = 436 \text{ nm}$) in das langwellige Absorptionsmaximum ein ($\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$), dann konkurriert die Fluoreszenz ($\phi_F \approx 0.2$); selbst Langzeitbelichtungen über mehrere Monate ergeben keine photochemische Veränderung des Materials. Für Cyclodimerisierungen ist die mittlere Lebensdauer der S_1 -Zustände zu kurz (vgl. Abschnitt 4.4), und $E \rightarrow Z$ -Isomerisierungen finden nicht statt, da man bei $n \geq 3$ im Bereich der Isomerisierungen, die nur in $Z \rightarrow E$ -Richtung verlaufen, ist (vgl. Abschnitt 4.2). Belichtet man dagegen im kurzwelligen UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), dann wird **52** relativ schnell in nicht-konjugierte Oligomere mit $\lambda_{\text{max}} \approx 270 \text{ nm}$ übergeführt; gleichzeitig geht die Photoleitfähigkeit verloren^[198]. Die Verwendung in elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren hängt essentiell von der Photostabilität, aber auch von der Resistenz gegenüber Luft-sauerstoff und Bindemittel ab.

Eine weitere, aktuelle materialwissenschaftliche Anwendung von stilbenoiden Verbindungen betrifft die nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften dieser Substanzen. Im elektrischen Feld einer Lichtwelle werden Moleküle polarisiert. Bei der linearen Optik strahlen die induzierten Dipole Wellen der gleichen Frequenz aus. Die Polarisation P ist proportional zur Feldstärke E , entsprechend dem Modell des harmonischen Oszillators. Bei dem besonders für hohe Lichtintensitäten realitätsnäheren Modell des anharmonischen Oszillators wächst P noch monoton, aber nicht mehr linear mit E [Gl. (f)].

$$P = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (\text{f})$$

Zur linearen Polarisierbarkeit α kommen die Tensoren β und γ für die Polarisierbarkeiten 2. und 3. Ordnung, die sogenannten Hyperpolarisierbarkeiten, hinzu. Der sinusförmigen Funktion für den E -Vektor der auftreffenden Lichtwelle entspricht dann eine nicht-sinoidale Polarisation. Die Fourier-Analyse einer solchen periodischen Funktion führt

zu sinusförmigen Komponenten $P(n\omega)$ mit $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Außer dem statischen Anteil $P(0)$ mit dem Effekt der optischen Gleichrichtung und der Grundwelle $P(\omega)$ erhält man $P(2\omega)$, die Second Harmonic Generation (SHG) und $P(3\omega)$, die Third Harmonic Generation (THG)^[199]. In die makroskopische Ebene übertragen gilt Gleichung (g).

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE \quad (\text{g})$$

Zur linearen Suszeptibilität $\chi^{(1)}$ kommen also die nicht-linearen Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ des untersuchten Materials hinzu^[200]. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 13 für ein Stilbenderivat veranschaulicht. Das Stilben ist dabei

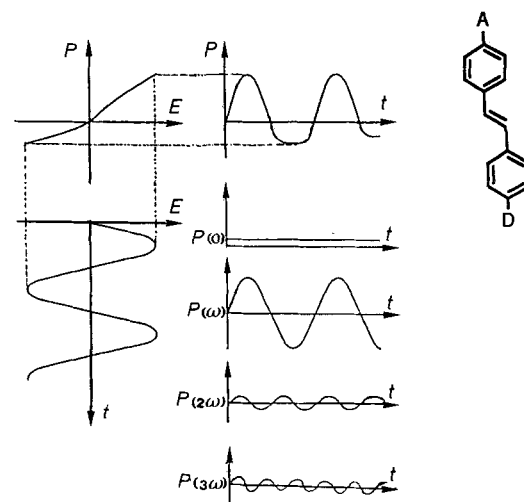
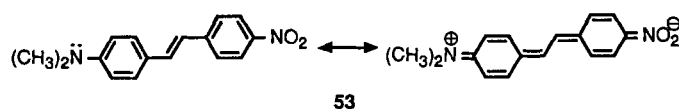


Abb. 13. Polarisation $P(t)$ eines Stilbenderivats durch das oszillierende elektrische Feld $E(t)$ einer Lichtwelle und Zerlegung in die Fourierkomponenten $P(0)$, $P(\omega)$, $P(2\omega)$, $P(3\omega)$.

so orientiert, daß die Lichtwelle die größte Polarisierung in Richtung der Substituenten hervorruft; die Substituenten selbst sind ein Donor-Acceptor-Paar wie in der Struktur **53**.



Die Charge-Transfer-Bande eines solchen Moleküls ist in der Längsrichtung polarisiert. Im Grundzustand spielt die dipolare Grenzstruktur nur eine geringe Rolle; in den elektronisch angeregten Singulettzuständen ist das Dipolmoment erheblich größer (vgl. Abschnitt 4.1). Wären in 4- und 4'-Stellung des Stilbens gleiche Substituenten gebunden, dann hätte das Molekül C_{2h} -Symmetrie mit einem Inversionszentrum als Symmetrieelement. Für zentrosymmetrische Moleküle muß $P(E) = P(-E)$ sein, d. h. die Glieder mit geradzahligem Exponenten in der Potenzreihe für P werden gleich Null. Aus $\beta E^2 = 0$ folgt $\beta = 0$. Im Einkristall kann die Anordnung der Moleküle zentrosymmetrisch sein, auch wenn das einzelne Molekül nicht zentrosymmetrisch ist; d. h. $\chi^{(2)} = 0$ bei $\beta \neq 0$. Push-pull-substituierte Verbindungen neigen zu einer solchen Kristallanordnung, daher bettet man diese Chromophore häufig in Polymermatrices

ein und polt mit einem elektrischen Feld. Die materialwissenschaftliche Herausforderung, Verbindungen mit hohen quadratischen Hyperpolarisierbarkeiten zu erhalten, zielt also auf nicht-zentrosymmetrische Verbindungen, die energetisch tiefliegende intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge aufweisen. (*E*)-Stilbenderivate eignen sich dazu besonders gut^[201]. Mit wachsendem λ_{\max} des längstwelligsten Elektronenübergangs nimmt β zu. Trägt man $\log \beta$ gegen $\log \lambda_{\max}$ auf, dann ergibt sich eine Gerade, deren Steigung größer ist als bei analogen Benzolderivaten^[202]. Obwohl (*E*)-4-Methoxy-3-methyl-4'-nitrostilben nur einen mäßigen β -Wert von $18 \text{ bis } 26 \times 10^{-30} \text{ esu}$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) hat, ist der Pulver-SHG-Wert dieser Verbindung sehr hoch. Bezogen auf Harnstoff ($\chi^{(2)} = (3.4 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ esu}$), der häufig als Standard dient, ist der Wert 1250mal höher^[202, 203]. Die relevanten $\chi^{(2)}$ -Werte organischer Verbindungen liegen im Bereich von 10^{-9} bis ca. 10^{-5} esu . Stilbazoliumverbindungen sind dabei an der oberen Grenze des Wertebereichs. Anstelle der bereits angesprochenen Wirt-Gast-Beziehung von NLO-Chromophoren und Polymeren können die NLO-aktiven Verbindungen auch direkt in photochemisch polymerisierbare und vernetzbare Systeme eingebaut werden. Auf diese Weise wird eine hohe Dichte an NLO-aktiven Komponenten erreicht^[204]. Eine weitere interessante Entwicklung besteht in der Herstellung von NLO-aktiven Verbindungen, die thermotrope Flüssigkristalle bilden^[205].

Im Gegensatz zu Verbindungen mit optischer Nichtlinearität 2. Ordnung stellen NLO-aktive Systeme 3. Ordnung weniger strukturelle Anforderungen, da das Symmetriekriterium wegfällt. Unsubstituiertes (*E*)-Stilben hat γ (THG)-Werte von $27 \text{ und } 18 \times 10^{-36} \text{ esu}$ bei $\lambda = 1064 \text{ bzw. } 1907 \text{ nm}$ ^[206]. In der Reihe der stilbenoiden Verbindungen sind die Poly(phenylvinylene) am vielversprechendsten. Die größte Komponente des γ -Tensors liegt dabei in der Richtung der ausgedehnten Konjugation. Parallel orientierte Ketten in gestreckten Polymeren dieses Typs sollten besonders große $\chi^{(3)}$ -Werte liefern. Untersuchungen des Anisotropieverhaltens haben das bestätigt^[207]. Der in der Streckrichtung eines uniaxialen PPV-Filmes gemessene $\chi^{(3)}$ -Wert liegt bei $1.2 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ($\lambda = 602 \text{ nm}$)^[208]. Das 2,5-Dimethoxyderivat mit kleinerer Bandlücke ergibt bei dieser Wellenlänge in einem Vier-Wellen-Mischungsexperiment im Subpicosekundenbereich $\chi^{(3)} = 4 \times 10^{-9} \text{ esu}$ ^[209]. Für nicht-orientierte PPV-Filme wird ein $\chi^{(3)}$ -Wert von $(1.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ esu}$ bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ gefunden^[210]. Bei den hohen Lichtintensitäten der verwendeten Laser sind besondere Anforderungen an die Photostabilität der NLO-Materialien zu stellen. Man vermeidet nach Möglichkeit den direkten Resonanzfall, sollte dabei aber auch echte Zwei-Photonen-Übergänge ausschließen.

7. Ausblick

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß stilbenoide Verbindungen auch in Zukunft ein Schwerpunktthema der Photochemie sein werden. Aus dem theoretisch-physikalischen Blickwinkel sollte die Blitzspektroskopie bis hinab in den Femtosekundenbereich weitere Aufschlüsse über die Natur der reaktiven Spezies auf den einzelnen durch Lichtabsorption oder Energieübertragung beschrifteten Reaktionskoordinaten geben. Der synthetisch-materialwissenschaftliche

Bereich kann und wird davon neue Impulse erhalten, die – je nach Anwendung – noch gezielter dabei helfen, störende Lichteinflüsse zu vermeiden und erwünschte Photoreaktionen zu fördern. Der Weg von neuen Substanzen mit interessanten Eigenschaften zu technisch brauchbaren Materialien ist oft weit und steinig. Die Stilbene sind auf einigen industriellen Sektoren schon recht erfolgreich, und ihr Anwendungsbereich wird sich sicherlich noch stark erweitern.

Eingegangen am 30. März 1992 [A 883]

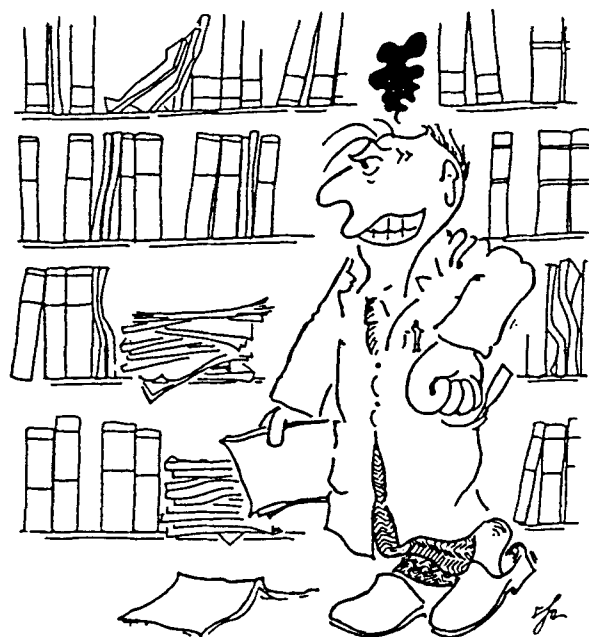
- [1] a) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, USA, 1978; b) M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1989; c) J. Michl, V. Bonacic-Koutecky, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, 1990; d) H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991; e) G. von Bülow, T. Wolff, *Photochemie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, VCH, Weinheim, 1987; f) J. Kopecký, *Organic Photochemistry: A Visual Approach*, VCH, Weinheim, 1992; g) A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Technologie Photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1986.
- [2] Neuere Übersichtsartikel zu einzelnen Teilbereichen: a) J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton, O. C. Zafirov, *Org. Photochem.* 1983, 3, 1–113; b) J. Saltiel, D. W. L. Chang, E. D. Megarity, A. D. Rousseau, P. T. Shannon, B. Thomas, A. K. Uriarte, *Pure Appl. Chem.* 1975, 41, 559–579; c) H. Meier, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 1975, Band IV, 5a, 1, S. 511–538; d) G. Kaupp, *ibid.* 1975, Band IV, 5a, 1, S. 326–347, 360–369; e) J. Saltiel, J. L. Charlton in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Band 3 (Hrsg.: P. DeMayo), Academic Press, New York, 1980, S. 25ff.; f) K. A. Muszkat, *Top. Curr. Chem.* 1980, 88, 89–143; g) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* 1983, 30, 1–456; h) F. D. Lewis, *Adv. Photochem.* 1986, 113, 165–235; i) W. H. Laarhoven, *Org. Photochem.* 1987, 9, 129–224; j) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* 1991, 91, 415–436; k) U. Mazzucato, F. Momicchioli, *ibid.* 1991, 91, 1679–1719.
- [3] H. Meier, T. Lifka, unveröffentlicht; siehe: U. Mazzucato, *Gazz. Chim. Ital.* 1987, 117, 661–665.
- [4] Eine Zusammenfassung dazu befindet sich in Lit. [2h].
- [5] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* 1983, 109, 85–164; H. Pommer, P. C. Thieme, *ibid.* 1983, 109, 165–188.
- [6] A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* 1967, 50, 906–957; vgl. auch H. Meier, F. Kosteyn, N. Hanold, H. Rau, G. Gauglitz, *Chem. Ber.* 1992, 125, 889–892, zit. Lit.
- [7] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 405–411.
- [8] H. Meier, unveröffentlicht.
- [9] E. G. McKenna, B.-J. Walker, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 485–488, zit. Lit.
- [10] Die (Z)-Anteile liegen zwar in der Regel unter 5%, aber bei der Herstellung strukturtreuer Materialien kann das dennoch störend sein, insbesondere wenn pro Molekül viele C-C-Verknüpfungen stattfinden.
- [11] H. Kretzschmann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5059–5062.
- [12] H. Meier, H. Kretzschmann, H. Kolshorn, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [13] R. F. Heck, *Org. React.* 1981, 27, 345–390.
- [14] A. deMeijere, Universität Göttingen, persönliche Mitteilung.
- [15] N. Hanold, H. Kalbitz, H. Meier, unveröffentlicht.
- [16] A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1988, 9, 581–588.
- [17] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* 1987, 27, 126–137, zit. Lit.
- [18] H.-H. Hörhold, *Z. Chem.* 1972, 12, 41–52.
- [19] R. A. Wessling, R.-G. Zimmermann (Dow Chemical Co.), US-A 3401 152, 1968; *Chem. Abstr.* 1968, 69, P 877 35q.
- [20] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature*, 1992, 356, 47–49, zit. Lit.
- [21] A. Hoekstra, P. Meertens, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1975, 31, 2813–2817.
- [22] M. Traetteberg, E. B. Frantsen, F. C. Mijlthoff, A. Hockstra, *J. Mol. Struct.* 1975, 26, 57–68.
- [23] M. Müller, G. Hohlneicher, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1273–1274.
- [24] S. Tsuzuki, K. Tanabe, Y. Nagawa, H. Nakanishi, *J. Mol. Struct.* 1989, 212, 45–52.
- [25] M. Traetteberg, E. B. Frantsen, *J. Mol. Struct.* 1975, 26, 69–76.
- [26] A. Moyano, J. C. Paniagua, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 2250–2257.
- [27] W. C. Herndon, H. Hosoya, *Tetrahedron* 1984, 40, 3987–3995.
- [28] Vgl. W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2499–2521.
- [29] B. A. Hess, Jr., L. A. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 305–310.
- [30] A. V. Santoro, E. J. Barrett, W. H. Hoyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 4545–4546.

- [31] W. W. Schmiegell, F. A. Litt, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3334–3335.
- [32] Vgl. auch C. L. Hickson, H. McNab, *J. Chem. Res. Synop.* **1989**, 176–177.
- [33] An (Z)/(E)-1,3-Distyrylbenzol haben wir bezogen auf die (E,E)-Konfiguration einen ΔG^* -Wert von $210 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemessen.
- [34] J. Saltiel, S. Ganapathy, C. Werking, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2755–2758.
- [35] G. B. Kistiakowsky, W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 638–642.
- [36] G. Fischer, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1156–1158.
- [37] E. L. Eliel, E. Brunet, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1902–1904.
- [38] R. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1395–1404.
- [39] T. Urano, H. Hamaguchi, M. Tasumi, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 559–563; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 3884–3894; T. Urano, M. Maegawa, K. Yamanouchi, S. Tsuchiya, *J. Phys. Chem.* **1989**, *89*, 3459–3465.
- [40] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, W. M. van Herpen, W. L. Meerts, *Z. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6–8.
- [41] G. Hohlneicher, M. Müller, M. Demmer, J. Lex, J. H. Penn, L. X. Gann, P. D. Lösel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4483–4494.
- [42] H. Güsten, L. Klasinc, I. Novak, M. Šanjek, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1230–1234.
- [43] P. D. Burrow, J. A. Michejda, K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 9–24.
- [44] L. A. Shmulevich, A. N. Shepavov, R. M. Basaev, F. P. Cheruyakovskii, *Zh. Fiz. Khim.* **1983**, *57*, 225–226; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 125326r.
- [45] W. Rettig, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1991**, *39*, 398–406; vgl. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969–986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971–990; E. Gilabert, R. Lapouyade, C. Rulliere, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 262–268; vgl. auch W. Rettig, J. Majenz, *ibid.* **1989**, *154*, 335–341; H. Gruen, H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7144–7152.
- [46] C. H. Pyun, T. A. Lyle, H. G. Daub, S. M. Park, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 48–52, zit. Lit.
- [47] H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1826–1832.
- [48] J. Saltiel, A. Waller, Y. P. Sun, D. F. Sears, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4580–4581, zit. Lit.
- [49] H. P. Good, U. P. Wild, E. Haas, E. Fischer, E. P. Resewitz, E. Lippert, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 126–129.
- [50] Vgl. auch P. E. Brown, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1217–1220.
- [51] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041–1053.
- [52] A. Amirav, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 295–300.
- [53] G. Hohlneicher, B. Dick, *J. Photochem.* **1984**, *27*, 215–231.
- [54] M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 738–740.
- [55] D. Oelkrug, K. Rempfer, E. Prass, H. Meier, *Z. Naturforsch. A* **1988**, *43*, 583–590.
- [56] H. Meier, R. Zertani, K. Noller, D. Oelkrug, G. Krabichler, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1716–1724.
- [57] Vgl. auch T. E. Bush, G. W. Scott, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 144–146; R. Erckel, H. Frühbeis, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1472–1480.
- [58] T. Damerau, Technische Universität Clausthal, unveröffentlicht.
- [59] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492–493; vgl. R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634–2647; B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3191–3197; B. Tian, G. Zerbi, K. Müllen, *ibid.* **1991**, *95*, 3198–3207.
- [60] H.-H. Hörhold, *Z. Chem.* **1972**, *12*, 41–52.
- [61] R. Störmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 4865–4871.
- [62] J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1036–1037; *ibid.* **1968**, *90*, 6394–6400.
- [63] G. Orlandi, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *30*, 352–354; G. Orlandi, P. Palmieri, G. Poggi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3492–3497; G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Mol. Struct.* **1986**, *138*, 185–191; F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5124–5128; F. Negri, G. Orlandi, *ibid.* **1991**, *95*, 748–757.
- [64] T. M. Stachalek, T. A. Pazoha, W. M. McClain, R. P. Drucker, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4540–4543.
- [65] R. J. Sension, S. T. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 9185–9188.
- [66] V. Sundström, T. Gillbro, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 538–543.
- [67] R. J. Sension, S. T. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2946–2948.
- [68] J. Troe, K. M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7030–7039.
- [69] H. Meier, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl.) **1975**, Band IV, 5a, 1, S. 191.
- [70] 2,3-Diaryl-2-hydroxyacrylsäurederivate sind in der Regel nur in der chelatisierten (Z)-Konfiguration zu erhalten; in jüngster Zeit konnten wir aus den (Z)- durch Belichtung die (E)-Isomere herstellen. M. Buß, H. Meier, unveröffentlicht.
- [71] S. A. Abrash, S. T. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041–1053.
- [72] D. C. Todd, J. M. Jean, S. J. Rosenthal, A. J. Ruggerio, D. Yang, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8658–8668.
- [73] J. Schröder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voss, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2393–2404.
- [74] Y. P. Sun, J. Saltiel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8310–8316; J. Saltiel, Y. P. Sun, *ibid.* **1989**, *93*, 6246–6250.
- [75] N. Sivakumar, E. A. Hoburg, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem.* **1989**, *90*, 2305–2316.
- [76] M. Lee, J. N. Haseltine, A. B. Smith III, R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5044–5051.
- [77] N. S. Park, D. H. Waldeck, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 943–952.
- [78] S. K. Kim, S. H. Courtney, G. R. Fleming, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 543–548.
- [79] J. M. Hicks, M. T. Vandersall, E. V. Sitzmann, K. B. Eiseenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 413–420.
- [80] J. Lee, S. B. Zhu, G. W. Robinson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4273–4277.
- [81] J. Schröder, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4215–4216.
- [82] V. Sundström, T. Gillbro, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 222–226; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 538–543.
- [83] H. A. Kramers, *Physica* **1940**, *7*, 284.
- [84] H. Meier, K. Müller, unveröffentlicht.
- [85] D. Oelkrug, G. Krabichler, W. Honnen, F. Wilkinson, C. J. Willsher, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3589–3594.
- [86] T. W. Scott, J. Liu, C. Doubleday, Jr., *J. Chem. Phys.* **1990**, *146*, 327–342.
- [87] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, D. F. Eaton, J. S. Kauffman, C. Dybowski, *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, *51*, 259–263; F. Gessner, A. Olea, J. H. Loubough, L. J. Johnston, J. C. Scavano, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 259–261.
- [88] M. S. Symala, S. Devanathan, V. Ramamurthy, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 219–229; G. L. Duveneck, E. V. Sitzmann, K. B. Eiseenthal, N. J. Turro, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7166–7170.
- [89] F. D. Lewis, A. M. Bedell, R. E. Dykstra, J. E. Elbert, J. R. Gould, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8055–8064; F. D. Lewis, R. E. Dykstra, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *49*, 109–119; Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 253–256; I. K. Lednev, M. V. Alifimov, Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *63*, 201–209, zit. Lit.
- [90] J. L. Courtneidge, A. G. Davies, P. S. Gregory, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1527–1532.
- [91] A. I. Kruppa, O. I. Mikhailovskaya, T. V. Leshina, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 65–71.
- [92] Vgl. S. Angel, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 713–717.
- [93] Y. Ito, T. Dote, Y. Uozo, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 141–142; Y. Ito, Y. Uozo, T. Dote, M. Ueda, T. Matsuura, *ibid.* **1988**, *110*, 189–198.
- [94] G. Gauglitz, D. Oelkrug, Universität Tübingen, persönliche Mitteilung.
- [95] Vgl. Y. Ito, Y. Uozo, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3493–3496.
- [96] K. Sandros, M. Sundahl, O. Wennerström, U. Norinder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3082–3086; vgl. auch M. Sundahl, O. Wennerström, K. Sandros, T. Arai, K. Tokumaru, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6731–6734.
- [97] T. Arai, T. Karatsu, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2873–2876; T. Arai, T. Karatsu, H. Misowa, Y. Kuriyama, H. Okamoto, T. Hiresaki, H. Furuuchi, H. Zeng, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 989–998, zit. Lit.; K. Tokumaru, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *65*, 1–13, zit. Lit.
- [98] K. Sandros, H.-D. Becker, *J. Photochem.* **1987**, *39*, 301–315.
- [99] A. Smakula, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1934**, *25*, 90–98.
- [100] C. O. Parker, P. E. Spoerri, *Nature* **1950**, *166*, 603; R. E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1040–1041.
- [101] T. Wisnonski-Knittel, G. Fischer, E. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 1930–1940.
- [102] P. Takach, A. C. Testa, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 347–354.
- [103] K. A. Muszkat, W. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 1195–1207.
- [104] L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769–3775.
- [105] J. B. Somers, A. Couture, A. Lablache-Combier, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1387–1394.
- [106] M. V. Sargent, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5544–5552.
- [107] K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 662–678; H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, J. H. Frederick, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7539–7543.
- [108] J. H. Frederick, Y. Fujiwara, J. H. Penn, K. Yoshihara, H. Petek, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2845–2858.
- [109] F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094–3102; C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373–3377.
- [110] M. Scholz, F. Dietz, M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 329–338; *Tetrahedron Lett.* **1967**, 665–668.
- [111] F. Dietz, M. Scholz, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 6845–6849.
- [112] W. H. Laarhoven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 185–204, 241–254; W. H. Laarhoven, T. H. J. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, *ibid.* **1968**, *87*, 687–698.
- [113] W. H. Laarhoven, T. H. J. M. Cuppen, R. J. F. Nivard, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1069–1083.
- [114] R. Zertani, H. Meier, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1704–1715, zit. Lit.
- [115] K. Noller, F. Kosteyn, H. Meier, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1609–1615.
- [116] W. H. Laarhoven, Universität Nijmegen, persönliche Mitteilung.
- [117] Übersichtsartikel: G. Oremek, U. Seiffert, A. Janecka, *Chem. Ztg.* **1987**,

- 111, 69–75; R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 727–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 649–669.
- [118] A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan, G. Tsoucaris, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2353–2354.
- [119] Y. Cochez, J. Jaspers, V. Libert, K. Mislow, R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 1033–1036.
- [120] W. H. Laarhoven, T. Cuppen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 47; *Perkin Trans. 2* **1978**, 315–318.
- [121] M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1978**, 863–864.
- [122] G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 4128–4131.
- [123] J. D. Fulton, J. D. Dunitz, *Nature* **1947**, *160*, 161–162; J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 1–13.
- [124] H. Shechter, W. J. Link, G. V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1601–1605.
- [125] Stilben-Excimer sind experimentell schwierig nachzuweisen; zu einem Experiment mit γ -Strahlung vgl. B. Brocklehurst, D. C. Bull, M. Evans, P. M. Scott, G. Stanney, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2977–2978; vgl. auch F. D. Lewis, D. E. Johnson, *J. Photochem.* **1977**, *7*, 421–423; F. D. Lewis, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 152–158.
- [126] V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170–189.
- [127] H. Stegemeyer, *Chimia* **1965**, *19*, 535, 536.
- [128] G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 741–742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 817–818; G. Kaupp, M. Stark, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3084–3110.
- [129] H. Shizuka, I. Seki, T. Morita, T. Iizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2074–2078.
- [130] F. D. Lewis, T. L. Field, M. Sabat, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 277–281.
- [131] M. Sauerbier, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 551–552.
- [132] R. A. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4004–4007.
- [133] M. S. Symala, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3712–3715.
- [134] Vgl. auch Y. Ito, T. Kajita, K. Kunitomo, T. Matsuura, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 587–591.
- [135] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647–678; M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 439–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 386–394.
- [136] M. D. Cohen, B. S. Green, Z. Ludmer, G. M. J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 486–490; B. S. Green, L. Heller, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 196–201.
- [137] H. Meier, J. Juriew, W. Winter, *J. Photochem.* **1981**, *17*, 92.
- [138] E. Müller, H. Meier, M. Sauerbier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1356–1363; T. E. M. Van den Hark, P. T. Beurskens, W. H. Laarhoven, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1974**, *4*, 227–242.
- [139] H. Meier, E. Praß, K. Noller, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1637–1641.
- [140] Dominierende Photoreaktion ist die Polymerisation; das Cyclophan und dimere Kopf-Schwanz-Addukte entstehen nur in Spuren.
- [141] J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushew, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 285–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 269–270; W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkushew, J. Juriew, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2452–2463.
- [142] H. Meier, E. Praß, R. Zertani, H.-L. Eckes, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2139–2146.
- [143] J. Meinwald, J. W. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 725–731.
- [144] K. Müllen, H. Meier, unveröffentlicht.
- [145] W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2074–2079.
- [146] A. J. W. Tol, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1663–1668.
- [147] H. J. C. Jacobs, E. Havinga, *Adv. Photochem.* **1979**, *11*, 305–373.
- [148] M. Hasegawa, Y. Suzuki, *Polymer Lett.* **1967**, *5*, 813–815; H. Iguchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa, *J. Polym. Sci. Part A* **1968**, *6*, 1055–1057; H. Nakanishi, K. Ueno, M. Hasegawa, Y. Sasada, *Chem. Lett.* **1972**, 301–304; M. Hasegawa, M. Harashina, S. Kato, K. Saigo, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1276–1278; M. Hasegawa, T. Katsumata, Y. Ito, K. Saigo, *ibid.* **1988**, *21*, 3134–3138.
- [149] Übersichtsartikel: G. Wegner, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 443–454; W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 1–47; M. Hasegawa, *ibid.* **1983**, *83*, 507–518; *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1179–1188.
- [150] D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 12–18, 3907–3918.
- [151] D. Schulte-Frohlinde, H. Görner, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 279–297, zit. Lit.
- [152] H. Görner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1199–1208; H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, *ibid.* **1978**, *82*, 1102–1107; *ibid.* **1984**, *88*, 1208–1216.
- [153] H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1826–1832.
- [154] J. Saltiel, G. E. Khalil, K. Schanze, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 233–235; *ibid.* **1980**, *73*, 199.
- [155] T. Ikeyama, T. Azumi, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5332–5333; *ibid.* **1988**, *92*, 1383–1384; V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1097–1100.
- [156] G. Heinrich, G. Holzer, H. Blume, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 496; G. Heinrich, H. Güsten, F. Mark, G. Olbrich, D. Schulte-Frohlinde, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 103–108.
- [157] G. S. Hammond, J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4983–4984; G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *ibid.* **1964**, *86*, 3197–3217; D. Valentine, Jr., G. S. Hammond, *ibid.* **1972**, *94*, 3449–3464; L. M. Stephenson, G. S. Hammond, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 279–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 261–270.
- [158] J. Saltiel, A. D. Rousseau, B. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7631–7637; J. Saltiel, G. R. Marchand, E. Kirkor-Kaminska, W. K. Smothers, W. B. Müller, J. L. Charlton, *ibid.* **1984**, *106*, 3144–3151, zit. Lit.
- [159] C. V. Kumar, S. K. Chattopadhyay, P. K. Das, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 431–436.
- [160] J. A. Lavilla, J. L. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 149–153.
- [161] V. Ramamurthy, R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2935–2942; P. J. Wagner, B. J. Schewe, *ibid.* **1977**, *99*, 2888–2892; K. Sandros, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3021–3032; A. Farmilo, F. Wilkinson, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 575–580.
- [162] V. Balzani, F. Boletta, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2152–2163; G. Orlandi, S. Monti, F. Barigelletti, V. Balzani, *J. Chem. Phys.* **1980**, *52*, 313–319.
- [163] R. Martínez-Utrilla, F. Catalina, R. Sastre, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1703–1711.
- [164] R. Searle, J. L. R. Williams, D. E. DeMeyer, J. C. Doty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1165; J. A. Mercer-Smith, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2620–2625.
- [165] G. O. Schenck, R. Steinmetz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1962**, *71*, 781–800.
- [166] B. Wendt (IG Farbenindustrie), DE-A 752677, **1940**.
- [167] Übersichtsartikel: A. E. Siegrist, C. Eckhardt, J. Kaschig, E. Schmidt, *Ullmanns Encycl. Ind. Chem. A* **1991**, *18*, 153–176; H. Gold, *Environ. Qual. Saf. Suppl.* **1975**, *4*, 25–46; *Chem. Abstr.* **1975**, *85*, 110066p; A. Dorlars, C.-W. Schellhammer, J. Schröder, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 693–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 665–679.
- [168] R. S. Davidson, G. M. Ismail, D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.* **1988**, *104*, 86–93 (*Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 24167e); *ibid.* **1987**, *103*, 261–264 (*Chem. Abstr.* **1987**, *108*, 39502p).
- [169] Zum Einfluß von funktionellen Gruppen am Stilbengerüst vgl. R. P. Hurd, B. M. Reagan, *J. Soc. Dyers Colour.* **1990**, *106*, 49–54; W. R. Findley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 679–683; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 223499u.
- [170] L. Pichat, P. Pesteil, J. Clément, *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 26–41; C. H. Pyun, S. M. Park, *Anal. Instrum.* **1984**, *13*, 159–171; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 38818v.
- [171] Vgl. auch R. Hofstadter, *Naturwiss. Rundsch.* **1984**, *37*, 45–52.
- [172] Neuerer Übersichtsartikel: R. Raue in *Ullmanns Encycl. Ind. Chem. A* **1990**, *15*, 151–164.
- [173] O. G. Peterson, S. A. Tuccio, B. B. Snively, *Appl. Phys. Lett.* **1970**, *17*, 245–247.
- [174] P. W. Smith, A. M. Weiner, *IEEE Circuits and Devices* **1988**, *4*, 3.
- [175] W. Hüfner, R. Schieder, H. Telle, R. Raue, W. Brinkwerth, *Opt. Commun.* **1979**, *28*, 353–354.
- [176] W. Majewski, J. Krasinski, *Opt. Commun.* **1976**, *18*, 255–259.
- [177] H. Telle, U. Brinkmann, R. Raue, *Opt. Commun.* **1978**, *24*, 33–37.
- [178] J. Kuhl, H. Telle, R. Schieder, U. Brinkmann, *Opt. Commun.* **1978**, *24*, 251–254.
- [179] G. Gauglitz, R. Goes, W. Stooß, R. Raue, *Z. Naturforsch. A* **1985**, *40*, 317–323.
- [180] G. Gauglitz, R. Goes, W. Schmid, *J. Photochem.* **1986**, *34*, 339–348.
- [181] B. Liphardt, B. Liphardt, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2997–3010; *Opt. Commun.* **1981**, *38*, 207–210.
- [182] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. D. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [183] D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, A. Kraft, *Proceedings IWEPP* **1991**, Kirchberg.
- [184] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982–1984.
- [185] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 889–896; W. E. Haas, K. F. Nelson, J. A. Adams, G. A. Dir, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1667–1669.
- [186] Vgl. auch F. Kosteyn, G. Zerban, H. Meier, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 893–897.
- [187] H. Menzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 636–647.
- [188] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 4527–4540.
- [189] W. R. Young, A. Aviram, R. J. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3976–3981; W. R. Young, I. Haller, A. Aviram, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* **1972**, *15*, 311–327; C. Fouquey, J.-M. Lehn, J. Malthête, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1424–1426.
- [190] Vgl. J. Malthête, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L875.
- [191] G. Zerban, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.
- [192] H. Meier, *Chem. Ind. (Frankfurt)* **1992**, 44–46.
- [193] M. Suzuki, J.-C. Lim, T. Tagusa, *Makromolecules* **1990**, *23*, 1574–1579; W. Memeger, Jr., *ibid.* **1989**, *22*, 1577–1588; V. Percec, T. Dimitris, *Polymer* **1990**, *31*, 1658–1662; W. Heitz, U. Kampschulte, W. Brüggling, H. W. Schmidt (Bayer AG), DE-A 3719578 A₁, **1988**.
- [194] Vgl. F. A. Stuber, H. Ulrich, D. V. Rao, A. A. R. Sayigh, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 2247–2255, und die zahlreiche, neuere Patentliteratur.

- [195] Ersetzt man den 2-Pyridylrest durch den 3- oder 4-Pyridylrest, versagt die Methode.
- [196] Vgl. M. Becher, H. F. Mark, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 641–646.
- [197] H.-H. Hörhold, J. Opfermann, *Makromol. Chem.* **1970**, 131, 105–132.
- [198] a) P. Strohrriegel, D. Haarer, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 44, 85–95; M. Gailberger, A. Greiner, H. Bässler, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 1269–1272; S. Rentsch, J. P. Yang, M. Lenzner, H. Bergner, *ibid.* **1991**, 41–43, 1369–1372, zit. Lit.; b) H. Meier, H. Kretschmann, M. Lang, W. Fraß, C. Albrecht, K. März, unveröffentlicht.
- [199] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690–703.
- [200] β und $\chi^{(2)}$ sind Tensoren der dritten Stufe, deren funktioneller Zusammenhang nicht trivial ist, da er die Transformation von Molekülkoordinaten auf die Koordinaten der makroskopischen Probe voraussetzt. Einfachere Spezialfälle sind uniaxiale Symmetrien ($C_{\infty v}$) und Langmuir-Blodgett-(Mono-)Schichten. Analoge Überlegungen gelten für den Zusammenhang von γ und $\chi^{(3)}$.
- [201] J. L. Qudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446–457; A. Dulcic, C. Flytzanis, C. L. Tang, D. Pépin, M. Fétizon, Y. Hoppilliard, *ibid.* **1981**, 74, 1559–1563.
- [202] W. Tam, L.-T. Cheng, J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang, A. E. Feiring, G. R. Meredith, D. F. Eaton, J. C. Calabrese, G. L. J. A. Rikken in *Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), ACS, Washington, **1991**, S. 158.
- [203] W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, S. H. Stevenson, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 93–96.
- [204] D. R. Robello, C. S. Willand, M. Scozzafava, A. Ulman, D. J. Williams in *Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), ACS, Washington, **1991**, zit. Lit.
- [205] C. Fouquey, J.-M. Lehn, J. Malthête, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1424–1426.
- [206] J. W. Perry in *Materials for Nonlinear Optics* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), ACS, Washington, **1991**, S. 67.
- [207] B. P. Singh, P. N. Prasad, F. E. Karasz, *Polymer* **1988**, 29, 1940–1942; D. McBranch, M. Sinclair, A. J. Heeger, A. O. Patil, S. Shi, S. Askari, F. Wudl, *Synth. Met.* **1989**, 29, E85–E90.
- [208] F. E. Karasz, P. N. Prasad, unveröffentlicht.
- [209] J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, F. E. Karasz, M. Drury, P. Glatoski, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 892; J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, C. Lee, unveröffentlicht.
- [210] G. Bubeck, A. Kaltbeitzel, R. W. Lenz, D. Neber, J. D. Stenger-Smith, G. Wegner in *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers* (NATO ASI Series) (Hrsg.: J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, D. Ulrich) Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 143; vgl. auch T. Kaino, K. Kubodera, S. Tomaru, T. Kurihara, S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito, *Electron. Lett.* **1987**, 23, 1095.

WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt



Tel. (06201) 6022 16, Fax (06201) 602328
Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim