

- P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 209–218; c) H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2826–2828.
- [23] H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzenoid Aromatics*, Vol. 2 (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**; für neueste Anwendungen siehe Lit. [22].
- [24] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Bret, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1222–1227.
- [25] Die berechnete ASE von Benzol nimmt ab, wenn die Länge des als Referenz verwendeten offenkettigen Polyens zunimmt: Aus der homodisotischen Gleichung $3 \times (\text{trans-Butadien} - \text{Ethen}) = \text{Benzol}$ ergibt sich eine Benzol-ASE von $-21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (siehe Lit. [22c]).
- [26] Die Beziehung für Benzol war $y_{\text{exp}} = 19.9 + 0.96x$ (Becke3LYP/6-311+G**).
- [27] Die Standardbildungswärmen $\Delta H_f(298 \text{ K})$ sind $-(2.7 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ für *trans*-2-Buten, $(19.8 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ für Benzol und $(26.3 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ für *trans*-Butadien; siehe: J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1986**. Die Becke3LYP/6-311+G**-Gesamtenergien (korrigiert für 298 K) sind -230.89237 für **1**, -157.16078 für *trans*-2-Buten, -232.20578 für Benzol und -155.95047 für *trans*-Butadien.

Merocyaninfarbstoffe im Cyaninlimit: eine neue Chromophorklasse für photorefraktive Materialien**

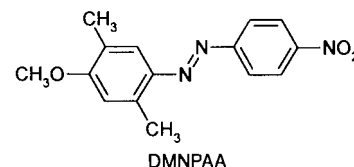
Frank Würthner,* Rüdiger Wortmann,* Ralf Matschiner, Katarzyna Lukaszuk, Klaus Meerholz,* Yessika DeNardin, Reinhard Bittner, Christoph Bräuchle und Rüdiger Sens

Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Informations- und Kommunikationstechnologien („Multimedia“) weckt den Wunsch nach schnelleren Methoden der Übertragung, Speicherung und Verarbeitung von Daten.^[1] Nachdem die Datenfernübertragung bereits in großem Umfang auf der Basis von Lichtwellenleitern erfolgt, ist es ein Anliegen der Optoelektronik, auch in Speicher- und Schaltvorgängen von der höheren Geschwindigkeit von Photonen gegenüber Elektronen Gebrauch zu machen. Als neue vielversprechende Methode zur reversiblen Speicherung von Informationen bietet sich der photorefraktive (PR-)Effekt an, dessen „paralleler Charakter“ die Verarbeitung großer Datenmengen in Form von Hologrammen gestattet.

Organische Materialien für die Erzeugung photorefraktiver Effekte sind erst seit wenigen Jahren bekannt.^[2] Die For-

schung ist hier mit der schwierigen Aufgabe konfrontiert, ein komplexes funktionelles Material mit der Fähigkeit zur Photoleitung und zur Brechungsindexmodulation in Form homogener, optisch transparenter Filme hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit bereitzustellen. Die derzeit verwendeten Materialien sind Mehrkomponentensysteme aus Ladungstransportverbindungen (z. B. Triarylamin- oder Carbazol-Photoleiter^[3]), elektrooptischen (EO-)Chromophoren mit hohen Hyperpolarisierbarkeiten β ,^[4] geringen Mengen an Sensibilisatoren sowie variablen Anteilen an Additiven (Weichmachern, Polymeren).

Unter den Chromophoren nimmt der Azofarbstoff 2,5-Dimethyl-(4-nitrophenylazo)anisole (DMNPAA) wegen seiner herausragenden Kompatibilität mit Carbazol-Ladungstransportpolymeren eine dominierende Stellung ein.^[5] Mit DMNPAA wurden erstmals PR-Polymere hergestellt, in die holographische Gitter mit nahezu 100% Beugungseffizienz eingeschrieben werden konnten. Hierzu sind allerdings hohe Chromophorkonzentrationen von bis zu 50 Gew.-% sowie hohe Feldstärken von $50\text{--}100 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ erforderlich. Für anwendungstechnisch akzeptable Materialien werden eindeutig bessere Chromophore benötigt, mit denen bei geringerem Chromophorgehalt und niedrigeren Feldstärken gearbeitet werden kann. Wir stellen hier eine in ihrer Konzeption vollkommen neue Farbstoffklasse vor, mit der dieses Ziel erreicht wird.



Ausgangspunkt für unsere Arbeiten war die Erkenntnis, daß in organischen PR-Materialien mit niedriger Glastemperatur aufgrund der Reorientierbarkeit^[6] der Chromophore nicht wie in anorganischen Kristallen der Pockels-, sondern der Kerr-Effekt für die Brechungsindexmodulation entscheidend ist.^[7a] Daraus ergibt sich ein verändertes Profil von Anforderungen an die EO-Chromophore, das in guter Näherung durch die in Gleichung (1) definierte Gütezahl F_0 erfaßt wird.^[7,8]

$$F_0 = [9\mu_g\beta_0 + 2\mu_g^2\alpha_0/(kT)]/M \quad (1)$$

Dabei sind M die molare Masse, μ_g das Dipolmoment und α_0 und β_0 Zweiniveaunäherungen für die statischen Polarisierbarkeiten erster bzw. zweiter Ordnung des Chromophors.^[8] Für viele „eindimensionale“ Chromophore mit jeweils einer Donor- und einer Acceptorgruppe an den terminalen Positionen eines konjugierten Systems können die Polarisierbarkeiten α_0 und β_0 anhand des Übergangsdipols μ_{ag} , der Wellenlänge λ_{ag} und der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ zwischen Grund- (g) und Anregungszustand (a) approximiert werden [Gl. (2) bzw. (3)].

$$\alpha_0 = 2\mu_{ag}^2\lambda_{ag}^2/(hc) \quad (2)$$

$$\beta_0 = 6\mu_{ag}^2\Delta\mu\lambda_{ag}^2/(hc)^2 \quad (3)$$

Abschätzungen für typische NLO-Chromophore zeigen, daß der α -Term („Doppelbrechungsbeitrag“) gegenüber dem β -Term („elektrooptischer Beitrag“) in Gleichung (1) deutlich dominiert.^[7a] Designstrategien für PR-Chromophore

[*] Dr. F. Würthner

Abteilung Organische Chemie II der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm
Telefax: Int. + 731/502-2840

E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de

Priv.-Doz. Dr. R. Wortmann, Dipl.-Phys. R. Matschiner,

Dipl.-Chem. K. Lukaszuk
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Jakob-Welder-Weg 11, D-55099 Mainz

Telefax: Int. + 6131/392980

E-mail: rwortmann@imdmz.zdv.uni-mainz.de

Dr. K. Meerholz, Dipl.-Chem. Y. DeNardin, Dipl.-Chem. R. Bittner,
Prof. Dr. C. Bräuchle

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-80333 München

Telefax: Int. + 089/590-2290

E-mail: kmeerhol@olymp.phys.chemie.uni-muenchen.de

Dr. R. Sens

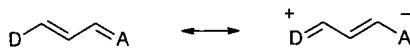
BASF, Farbenlaboratorium ZDT/N-C13

D-67056 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF, der Volkswagen-Stiftung und der Deutsch-Israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung unterstützt. F. W. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie und dem BMBF für ein Liebig-Stipendium für den Bereich „Neue Materialien“. Y. D. N. dankt der Fondazione „Ing. A. Gini“ für ein Stipendium.

sollten sich daher auf die Optimierung des α -Terms konzentrieren – im Gegensatz zu früher etablierten Ansätzen. Modellbetrachtungen in einem Zweizentren-Ladungstransfer-Modell zeigen, daß der Doppelbrechungsterm optimiert wird, wenn Grund- und Anregungszustand die gleiche Ladungstrennung aufweisen.^[7a,d] In diesem *Ladungsresonanzlimit* ist die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und damit nach Gleichung (3) auch β_0 Null, während der Übergangsdipol μ_{ag} und damit nach Gleichung (2) auch α_0 maximal werden. Die erfolgreiche Verwendung von Chromophoren im Ladungsresonanzlimit in PR-Polymeren wurde kürzlich erstmalig beschrieben.^[7a-c]

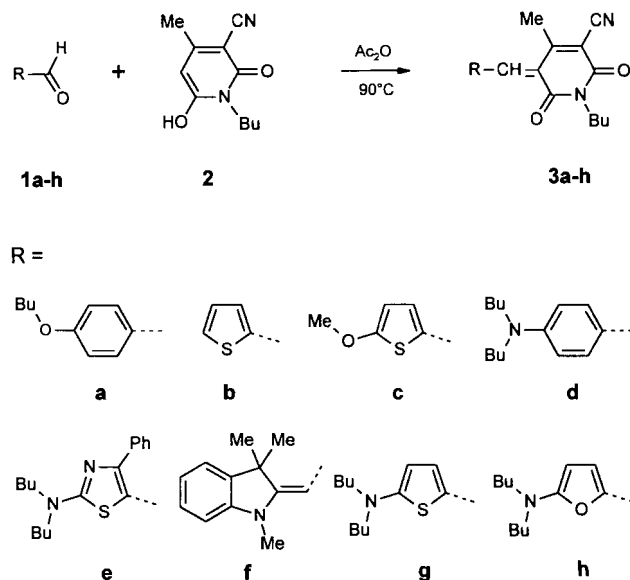
Nach den Arbeiten von Dähne et al.^[9] und Marder et al.^[10] ist ein solcher Grenzfall („Cyaninlimit“) bei Merocyaninen durch einen jeweils 50proz. Beitrag der unpolaren und der polaren Resonanzstruktur (Schema 1) erreichbar und damit eine maximale Konjugation entlang der Polymethinkette gegeben. Damit verbunden sind große Werte von μ_g und α , wohingegen β Null wird.^[9,10] In diesem Sinne optimierte Neurocyaninfarbstoffe erschienen uns daher hervorragend für photorefraktive Materialien geeignet.



Schema 1.

Im Gegensatz zu den kationischen Cyanin- und den anionischen Oxonolfarbstoffen ist über den idealen Cyaninzustand in ungeladenen Merocyaninfarbstoffen nur wenig bekannt. Aufbauend auf unseren Erfahrungen mit NLO-^[11] und Thermotransferfarbstoffen^[12] erschien uns die Verknüpfung elektronenreicher Donorarene mit heterocyclischen Acceptoren über eine Methinbrücke erfolversprechend. Die Synthese der Farbstoffe **3** gelang durch Kondensation der formylierten Donoren **1** mit 1-Butyl-4-methyl-2,6-dioxo-1,2,5,6-tetrahydropyridin-3-carbonitril **2**^[13] in Ausbeuten von über 80% (Schema 2).^[14]

Bereits mit den UV/Vis-Absorptionsdaten (Tabelle 1 und Abb. 1) ist eine Klassifizierung der Merocyanine **3** in polyenartige und cyaninartige Chromophore möglich. So beobachtet man mit zunehmendem Donorpotential eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längeren Wellenlängen, eine Zunahme der Intensität des Übergangs sowie für die besten Donoren **3f–h** die für Cyaninfarbstoffe charakteristische Scharfbandigkeit.^[15] Derartig intensive und schmale Banden treten nur im *Cyaninlimit* auf, wo der optische Übergang wegen der Gleichbeteiligung der beiden mesome-



Schema 2.

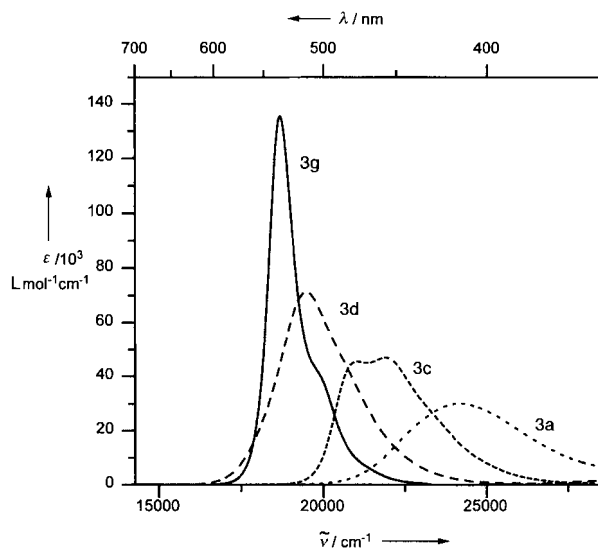


Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektren der Merocyaninfarbstoffe **3a, c, d, g** in Dioxan.

ren Grenzstrukturen für den Grund- und den Anregungszustand ohne signifikante Änderungen in den Kernkoordinaten erfolgt.

Tabelle 1. Optische [a] und elektrische [b] Eigenschaften der Chromophore **3a–h** und von DMNPAA, bestimmt durch UV/Vis- und elektrooptische Absorptionsmessungen in Dioxan, und berechnete PR-Gütezahlen F_0 [c].

Verb.	λ_{ag} [nm]	ϵ_{max} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	μ_{ag} [D]	μ_g [D]	$\Delta\mu$ [D]	α_0 [10 ⁻⁴⁰ C V ⁻¹ m ³]	β_0 [10 ⁻⁵⁰ C V ⁻² m ³]	F_0 [10 ⁻⁷⁴ C ² V ⁻² m ⁴ kg ⁻¹ mol]
3a	415	30100	7.4	6.9	9.7	26	52	0.21
3b	412	32700	7.5	6.6	6.0	26	32	0.22
3c	457	47100	8.4	8.4	5.0	36	42	0.49
3d	514	68000	9.5	10.8	9.1	52	122	0.87
3e	529	68900	8.9	10.0	4.0	47	51	0.54
3f	520	118000	10.2	12.8	1.9	61	31	1.38
3g	536	139000	9.6	14.0	1.8	55	27	1.40
3h	539	141000	9.7	14.6	1.1	57	17	1.62
DMNPAA	391	23000	7.0	6.4	13.0	22	56	0.20

[a] Absorptionsmaximum λ_{ag} , Extinktionskoeffizient ϵ_{max} und Übergangsdipolmoment μ_{ag} . [b] Grundzustandsdipolmoment μ_g (1 D = 3.335 × 10⁻³⁰ Cm), Dipolmomentänderung $\Delta\mu = \mu_a - \mu_g$, und nach Gl. (2) und (3) berechnete statische Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung α_0 bzw. β_0 . Die Vergleichsverbindungen *p*-Nitroanilin und 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen [11] haben unter den gleichen Meßbedingungen β_0 -Werte von 16 bzw. 105 × 10⁻⁵⁰ C V⁻² m³. [c] Berechnet nach Gl. (1).

Um einen genaueren Einblick in die Elektronenstruktur dieser Chromophore zu erhalten, bestimmten wir die Dipolmomente im Grund- und im Anregungszustand mit elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM)^[16] (Tabelle 1) und berechneten die Gütezahlen der PR-Chromophore nach Gleichung (1)–(3).

Nach den in Tabelle 1 gegebenen Daten liegen mit den Merocyaninen **3a–d** eher polyenartige Verbindungen vor, die beim optischen Übergang große Dipolmomentänderungen erfahren. Solche Verbindungen zeigen eine ausgeprägte positive Solvatochromie^[17] und eignen sich aufgrund ihrer hohen β -Werte für NLO-Anwendungen.^[11] Die höchste Dipolmomentänderung (und damit verbunden auch der höchste β -Wert) für den Dialkylaminophenylldonor (**3d**) macht deutlich, daß der angestrebte Cyaninzustand mit benzoiden Donoren nicht erreichbar sein wird. Der Grund besteht in der hohen Aromatisierungsenergie des Benzols, welche der Konjugation entlang der Methinkette entgegenwirkt.

Der Übergang zu cyaninartigen Chromophoren wird deshalb erst mit weniger aromatischen Heterocyclen möglich, wobei der graduelle Übergang von polyen- zu cyaninartig in der Reihe der Fünfring-Heteroarene **3b–3c–3e–3g–3h** besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Mit einer verschwindend kleinen Dipolmomentänderung $\Delta\mu < 2$ D liegen mit **3f–h** optimal konjugierte Cyaninfarbstoffe vor. Ihre nach Gleichung (1) berechneten Gütezahlen F_0 übertreffen die von DMNPAA um fast das zehnfache, was hohe Photorefraktivitäten erwarten läßt.

Um die Gültigkeit unseres Designkonzepts und die Eignung der neuen Chromophore unter Anwendungsbedingungen zu demonstrieren, wurden von uns PR-Composits aus den Farbstoffen **3e** und **3g**, dem Ladungstransportpolymer Poly(*N*-vinylcarbazol) (PVK), dem IR-Sensibilisator (2,4,7-Trinitro-9-fluorenylid)-malonsäuredinitril (TNFM) und dem Weichmacher *N*-Ethylcarbazol (ECZ) hergestellt. Dabei erwiesen sich beide Chromophore trotz ihrer hohen Dipolmomente als hervorragend mit PVK kompatibel, so daß Chromophorgehalte bis zu 50% ohne Phasenseparationsprobleme hergestellt werden konnten. Die PR-Eigenschaften von 105 μm dicken Proben wurden durch Zweistrahlkopplungs- und entartete Vierwellen-Mischexperimente bei 790 nm untersucht. Im ersten Experiment wird der asymmetrische Energietransferkoeffizient Γ zwischen den beiden das holographische Gitter erzeugenden Schreibstrahlen gemessen, im zweiten Experiment die Beugungseffizienz η eines Lesestrahls an einem durch die beiden Schreibstrahlen erzeugten holographischen Gitter.^[5,7] Bei diesen Messungen offenbarte sich ein weiterer Vorteil derartiger Cyaninchromophore gegenüber den bisher eingesetzten NLO-Chromophoren: Wegen ihrer nach längeren Wellenlängen viel steiler abfallenden Absorptionsbanden (vgl. **3d** und **3g** in Abb. 1) kann die Laserwellenlänge deutlich näher an den optischen Übergang herangebracht werden, wodurch eine dispersive Verstärkung erzielt wird.

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der holographischen Untersuchungen für ein mit dem Thiophenchromophor **3g** (20 Gew.-%) hergestelltes PR-Composit. Die feldabhängige Beugungseffizienz steigt zunächst an und erreicht bei etwa 68 $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$ ein Maximum. Dieses entspricht intern gesehen der kompletten Beugung des Auslesestrahls ($\eta_{\text{int}} \approx 1$), extern ist dieser Wert aufgrund der verbleibenden Restabsorption des Composites bei der Laserwellenlänge von 790 nm auf ca. $\eta \approx 0.3$ limitiert.^[18] Für noch höhere Feldstärken nimmt η_{int} wieder ab, was auf die \sin^2 -Abhängigkeit der Beugungseffizienz von

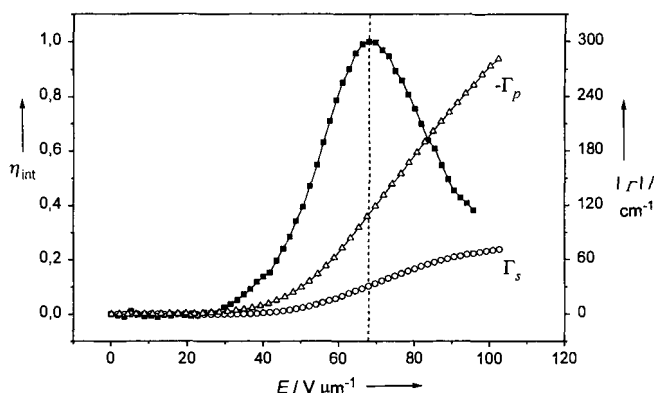


Abb. 2. Abhängigkeit der internen Beugungseffizienz η_{int} für s-polarisierte Schreibstrahlen ($I_1 \approx I_2 = 0.1 \text{ W cm}^{-2}$) und p-polarisierten Auslesestrahl ($I_s \ll I_1, I_2$) (■) sowie Absolutwert der Verstärkungskoeffizienten Γ_s (○) und Γ_p (Δ) für s- bzw. p-polarisierte Schreibstrahlen ($I_1 = 100 \times I_2$) in Abhängigkeit vom extern angelegten elektrischen Feld E . Die Zusammensetzung des verwendeten PR-Materials ist 20% **3g**, 45% PVK, 33% ECZ und 2% TNFM. Die Experimente wurden in gekippter Geometrie (Kippwinkel $\psi_{\text{ext}} = 60^\circ$) durchgeführt. Der Winkel zwischen den Schreibstrahlen betrug $2\theta_{\text{ext}} = 20^\circ$.

der Brechungsindexmodulation Δn zurückzuführen ist.^[19] Die maximal erzielte Indexmodulation beträgt $\Delta n \approx 5.2 \times 10^{-3}$ bei 95 $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$. Der Γ -Koeffizient wächst mit steigendem Feld monoton an und erreicht $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$ für p-polarisierte Schreibstrahlen bzw. 75 cm^{-1} für s-polarisiertes Licht. Hierbei handelt es sich um die größten bislang berichteten Γ -Werte in PR-Polymeren, insbesondere wenn man die Wellenlänge von 790 nm berücksichtigt. Die Ansprechzeit des Gitteraufbaus betrug ca. 2800 ms (bei 68 $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$).

Zum Vergleich wurden Messungen unter identischen Bedingungen an einem Composit mit 50 Gew.-% DMNPAA^[5] durchgeführt. Hier wurde die vollständige Beugung erst bei 75 $\text{V}\mu\text{m}^{-1}$ beobachtet. Unter Annahme einer quadratischen Abhängigkeit von Δn von der angelegten Feldstärke^[6] bedeutet dies, daß Δn im **3g**-Composit bei gleicher Spannung um den Faktor 1.3 höher ist, obwohl ein erheblich geringerer Farbstoffgehalt vorliegt.

In Abbildung 3 sind die zum Erreichen einer vollständigen internen Beugung erforderlichen Feldstärken in Abhängigkeit vom Gehalt der Chromophore **3e**, **3g** und DMNPAA aufgetragen. Dabei fällt zunächst der nahezu parallele Kurvenverlauf bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen auf, der die Gütezahlen F_0 aus den elektrooptischen Messungen

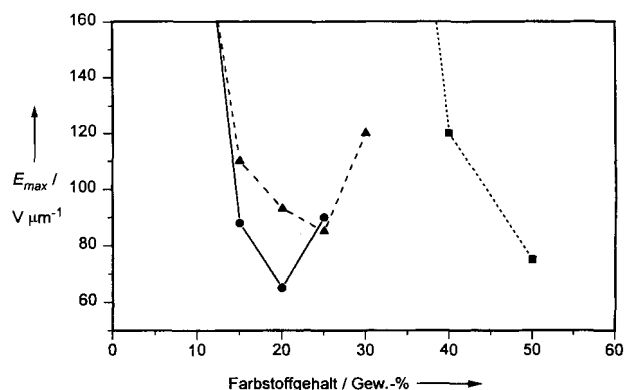


Abb. 3. Auftragung der für eine vollständige interne Beugung benötigten Feldstärke E_{max} in Abhängigkeit von der Konzentration der Chromophore **3g** (●), **3e** (▲) und DMNPAA (■). Durch Variation des PVK:ECZ-Verhältnisses wurde die Glasübergangstemperatur in allen Fällen auf ca. 25 °C eingestellt.

widerspiegelt, nach denen Thiophen **3g** besser als Thiazol **3e** und dieses wiederum deutlich besser als der Vergleichs-chromophor DMNPAA ist. Geht man jedoch zu höheren Chromophorgehalten über (≈ 50 Gew.-%), so ist lediglich für DMNPAA noch eine Reduzierung der für eine vollständige Beugung notwendigen Feldstärken gegeben, während für den besten Chromophor der Reihe, Thiophen **3g**, bereits bei einem Chromophorgehalt von 25% eine deutliche Abnahme des PR-Effekts beobachtet wird. Bei > 40 Gew.-% wird für **3g** und **3e** schließlich überhaupt kein Effekt mehr gemessen.

Um das volle Potential der Methinchromophore **3** aus-schöpfen zu können, versuchen wir diese Problematik auf-zuklären. Möglicherweise kommt es zur Bildung von Farb-stoffaggregaten mit antiparallel orientierten Chromophoren, die sich im elektrischen Feld nicht mehr ausrichten lassen. Wir versuchen deshalb, sterisch anspruchsvolle Substituenten am Chromophor einzuführen, die einer Aggregation entgegen-wirken sollten.

Abschließend wollen wir aber festhalten, daß bereits mit nur 20% **3g** ein leistungsfähiges und anwendungstechnisch interessantes Material vorliegt. Mit den hier vorgestellten Merocyaninfarbstoffen im Cyaninlimit konnte die Optimie-rung von PR-Chromophoren nach Gleichung (1) auf ein-drucksvolle Weise demonstriert werden. Auf der Grundlage dieses Designkonzepts dürfen neue interessante Chromopho-re erwartet werden, die das Arbeitsgebiet organischer PR-Materialien weiter voranbringen werden.

Eingegangen am 1. August 1997 [Z10764]

Stichwörter: Chromophore • Donor-Acceptor-Systeme • Ho-lographie • Merocyanine • Photorefraktive Materialien

- [1] a) M. Emmel, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445; b) W. A. Gambling, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 8–10.
- [2] a) K. Meerholz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 981–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 945–948; b) O. Zobel, S. Schlöter, D. Haarer, *Phys. Bl.* **1997**, *53*, 331–334; c) W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127–155; d) Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, M. K. Casstevens, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 111.
- [3] a) H. Bässler, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 662–665; b) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486.
- [4] Mehrere Übersichtsartikel: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1–278.
- [5] a) K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature* **1994**, *371*, 497–500; b) O. Zobel, M. Eckl, P. Stroehriegel, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 911–914.
- [6] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, *371*, 497.
- [7] a) R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637–10647; b) D. M. Burland, R. G. DeVoe, C. Geletneky, Y. Jia, V. Y. Lee, P. M. Lundquist, C. R. Moylan, C. Poga, R. J. Twieg, R. Wortmann, *Pure Appl. Opt.* **1996**, *5*, 513–520; c) P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, *Science* **1996**, *274*, 1182–1185; d) B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, S. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4559–4560.
- [8] Bei genauerer Betrachtung ist die dispersive Verstärkung der Polarisier-barkeiten α und β bei der Frequenz ω des verwendeten Lasers zu berück-sichtigen und anstelle der Polarisierbarkeit α_0 entlang der langen Mole-külachse die Differenz (Anisotropie) $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ der Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Molekülachse einzusetzen [7a]. h ist die Planck-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit; für β wurde die Taylor-Reihen-Konvention verwendet. Für eine Übersicht verschiedener gebräuchlicher β -Konventionen siehe A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- [9] a) S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288–296; b) S. Dähne, K.-D. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1056–1057.
- [10] S. R. Marder, C. B. Gorman, J. F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *263*, 511–514.
- [11] a) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305–314; b) F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 719–721.

- [12] G. Seybold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 392–396.
- [13] J. Guareschi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 4 (Referate, Patente, Nekrologe)* **1896**, *29*, 654–656.
- [14] Alle Methinfarbstoffe **3a–h** wurden durch ^1H -NMR-Spektren und korrek-te Elementaranalysen charakterisiert; Bu = *n*-Butyl.
- [15] Siehe z. B. C. Reichardt, H.-D. Engel, R. Allmann, D. Kucharczyk, M. Krestel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 565–581.
- [16] a) W. Liptay in *Excited States, Vol. 1* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, 129–229; b) R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724.
- [17] Die Solvatochromie (= Lösungsmittelabhängigkeit der Lage von Absorp-tionsbanden) ist eine direkte Folge der mit dem optischen Übergang verbundenen Dipolmomentänderung. Folgerichtig beobachtet man für **3d** ($\Delta\mu = 9$ D) eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums um 23 nm in Dimethylformamid gegenüber Dioxan, während **3g** in beiden Lösungsmitteln bei derselben Wellenlänge absorbiert.
- [18] Die vergleichsweise hohe Absorption führen wir auf eine Komplexbildung zwischen **3g** und TNFM zurück. Durch Reduzierung der TNFM-Menge oder die Verwendung eines anderen Sensibilisators sollten erheblich geringere Absorptionsverluste möglich werden.
- [19] H. Kogelnik, *Bell System Tech. J.* **1969**, *48*, 2909–2947.

Selbstorganisation mehrerer Komponenten zu einem hoehenantioselektiven Ti-Katalysator für Carbonyl-En-Reaktionen**

Koichi Mikami,* Satoru Matsukawa, Thorsten Volk und Masahiro Terada

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die asymmetrische Katalyse organischer Reaktionen hat in neuerer Zeit eine enorme Bedeutung erlangt.^[1] Berrisford, Bolm und Sharpless haben kürzlich die Bedeutung der Beschleunigung durch chirale Liganden bei der asymmetrischen Katalyse hervorgehoben.^[2] Eine „ligandenbeschleunigte Katalyse“ liegt dann vor, wenn man aus einem achiralen Komplex, der eine bestimmte Reaktion katalysiert, durch Austausch eines achiralen gegen einen chiralen Liganden [Reaktion (1)] einen noch wirksameren chiralen Katalysator erhält, so daß die Reaktion hoehenantioselektiv verlaufen kann.^[2] Unter Umständen erfolgt auch beim Zusammen-bringen einer achiralen Katalysator-Vorstufe mit mehreren chi-ralen Liganden oder Ligandenbestandteilen (L^1 , L^2 , ...) quasi-kombinatorisch eine selektive Assoziation zum aktiv-sten und enantioselektivsten unter den chiralen Katalysato-ren, die aus den vorgegebenen Komponenten gebildet werden [Reaktion (2)].^[3,4] Hill und Zhang haben kürzlich die Ergeb-nisse einer eleganten Untersuchung beschrieben, bei der eine solche „intelligente Selbstorganisation“ zur Entstehung eines achiralen „unsterblichen Katalysators“ führte.^[5] Wir berich-ten hier über den ersten Fall einer Bildung eines chiralen Katalysators aufgrund des Zusammenwirkens mehrerer chi-raler Liganden und eines achiralen Komplexes in einer derartigen „intelligenten Selbstorganisation“. Bei der Ver-wendung dieses Katalysators zur asymmetrischen Kata-

[*] Prof. Dr. K. Mikami, Dr. S. Matsukawa, Dr. T. Volk, Dr. M. Terada
Department of Chemical Technology, Faculty of Engineering
Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2776
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften gefördert (Postdoc-Stipendium für T. V.).