

gen berücksichtigt werden; andernfalls liegen sie ungefähr 1 eV unterhalb  $E_F$ . Folglich ist Quecksilber ein relativistischer Supraleiter. Zum anderen haben die flachen Bänder derart winzige Ausdehnungen, daß die Identifizierung dieser Zustände mit dem Auftreten von Supraleitung geradezu an die Suche nach einer Stecknadel im Heuhaufen erinnert.<sup>[21]</sup>

Eingegangen am 3. September 1997 [Z10888]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Extended-Hückel-Rechnungen • Quecksilber • Supraleitung

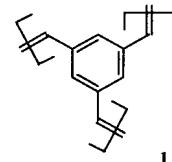
- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1788.
- [2] V. B. Geskenbein, L. B. Ioffe, A. I. Larkin, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 3173; J. Ranninger, J. M. Robin, *Physica C* **1995**, *253*, 279; R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Modern Phys.* **1990**, *62*, 113; A. S. Alexandrov, J. Ranninger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 1796; *ibid.* **1981**, *24*, 1164; J. Ranninger in *Polarons and Bipolarons in High-T<sub>C</sub> Superconductors and Related Materials*, (Hrsg.: E. K. H. Salje, A. S. Alexandrov, W. Y. Liang), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, S. 67.
- [3] H. Krebs, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, *9*, 269.
- [4] K. H. Johnson, R. P. Messmer, *Synthetic Metals* **1983**, *5*, 151.
- [5] H. Kamerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen (Amsterdam)* **1911**, *14*, 113.
- [6] Selbstkonsistente „First-principles-linear-muffin-tin-orbital“-Methode, O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob in *Electronic Band Structure and its Applications* (Hrsg.: M. Yussouff), Springer, Berlin, **1986**, S. 1–57.
- [7] Korrekturen<sup>[8]</sup> zur „Atomic-sphere“-Approximation (ASA) wurden eingesetzt, um genauere Ein-Elektronen-Hamilton-Operatoren und Überlappungs-Matrizen zu erhalten. Im Rahmen der lokalen Dichte-Näherung (LDA) der Dichtefunktionaltheorie wurde das Austausch-Korrelationspotential nach Barth und Hedin berechnet.<sup>[9]</sup> Zur Berücksichtigung skalar-relativistischer Effekte innerhalb der Atomkugeln wurde die Ein-Teilchen-Dirac-Gleichung anstelle der Schrödinger-Gleichung gelöst. Alle  $k$ -Raum-Integrationen wurden mit der Tetraeder-Methode<sup>[10]</sup> unter Verwendung von 4237 irreduziblen  $k$ -Punkten durchgeführt. Der zugrundeliegende Basissatz bestand aus 6s-, 6p-, 5d- und 5f-Orbitalen, wobei letztere („down-folded“<sup>[11]</sup>) ladungsbefestigt sein können, jedoch keinen Einfluß auf die Hamilton-Operatoren und Überlappungs-Matrizen haben. Dies führt zur Verkürzung der Rechenzeit und vermeidet Störungen der Phasenverschiebungen durch höhere Partialwellen oder gar die Entstehung von Geisterbändern. Zur Vermeidung einer zu großen Überlappung der Atomshären (1.6842 Å) wurde eine Leerkugel mit einem Radius von 0.8924 Å in (0,0,0.8832) eingesetzt. Damit enthält der benutzte Basissatz zusätzlich 1s- und 2p-Orbitale (down-folded) innerhalb der Leerkugel.
- [8] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.
- [9] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1971**, *4*, 2064.
- [10] P. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223.
- [11] W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2439.
- [12] Die Gruppengeschwindigkeit des Elektrons ist als  $v(k) = (1/\hbar)\nabla_k E(k)$  definiert; hier wird die Geschwindigkeit als Skalar  $v(k) = \sqrt{v(k) \cdot v(k)}$  behandelt.
- [13] S. Deng, MPI-FKF, Stuttgart **1997**.
- [14] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.
- [15] G. A. Landrum, YAeHMOP: Another EHMO package, Cornell University, Ithaca, NY (USA), **1997**.
- [16] Die Rechnungen wurden mit den Strukturdaten  $a = 2.986 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 70.743^\circ$ , Raumgruppe  $R\bar{3}m$  in der primitiven anstelle der rhomboedrischen Elementarzelle durchgeführt. Die Symbole für die speziellen  $k$ -Punkte in der BZ und das kartesische System wurden der Aufstellung von Bradely und Cracknell entnommen.<sup>[17]</sup> EH-Parameter:  $H_{ii}$  [eV] (Koeffizienten  $\varsigma_1$ ) für Hg: 6s – 13.68 (2.649), 6p – 8.47 (2.631), 5d – 17.50 (6.436); Doppel- $\varsigma$ -Funktionen: 5d C<sub>1</sub> 0.6438,  $\varsigma_2$  3.032 und C<sub>2</sub> 0.5215.
- [17] C. J. Bradely, A. P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*, Clarendon, Oxford, **1972**.
- [18] S. C. Keeton, T. L. Loucks, *Phys. Rev.* **1966**, *146*, 429; *ibid.* **1966**, *152*, 548; *ibid.* **1968**, *168*, 672.
- [19] G. B. Brandt, J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **1966**, *148*, 644.
- [20] F. London, *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 947.
- [21] Die Überprüfung unserer Kriterien für das Auftreten von Supraleitung an den polymorphen Modifikationen des Quecksilbers wäre wichtig, ist jedoch wegen der lückenhaften Kenntnis der Strukturen nicht möglich.

## Stilbenoide Dendrimere\*\*

Herbert Meier\* und Matthias Lehmann

Stilbenoide Verbindungen haben eine interessante Photophysik und Photochemie und eignen sich daher für vielfältige materialwissenschaftliche Anwendungen.<sup>[1]</sup> Neben den etablierten Einsatzgebieten, z.B. bei optischen Aufhellern, ergeben sich verstärkt neue Anwendungen, z.B. in lichtemittierenden Dioden (LED), in der nicht-linearen Optik (NLO) und in optischen Abbildungs-, Speicherungs- und Schalttechniken.

Mit dem Einbau von stilbenoiden Chromophoren in Dendrimere,<sup>[2]</sup> deren Design aus materialwissenschaftlicher Sicht ebenfalls sehr reizvoll ist, stellen wir ein neues Strukturkonzept **1** vor. Die konvergenten, für die einzelnen Generationen gekoppelten Synthesen sind in Schema 1 und 2 wiedergegeben. Die (E)-konfigurierten Doppelbindungen werden dabei durch die Wittig-Horner-Reaktion aufgebaut. Als Initiatorkern wird der einfach zugängliche Benzoltris(methanphosphonsäurediethylester) **3**<sup>[3]</sup> verwendet. Zum Aufbau der Arme dienen der Aldehyd **8**<sup>[4]</sup> und das Bisphosphonsäurederivat **7**<sup>[5]</sup> mit geschützter Aldehydfunktion; über **7** werden dann die höheren Aldehyde **9**<sup>[6]</sup> und **10**<sup>[7]</sup> erhalten (Schema 1). Die drei Dendrimergenerationen **1a–c** werden dann durch Reaktion von **3** mit **8**, **9** bzw. **10** (Schema 2) synthetisiert. An der Peripherie sind stets Tris(dodecyloxy)-phenylreste angebracht, die die Löslichkeit erhöhen und – wie unten ausgeführt – zur Bildung von Flüssigkristallphasen (LC) führen. Die *trans*-Selektivität der Wittig-Horner-Reaktion reicht in der stilbenoiden Reihe völlig aus, um innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen zu konfigurationsreinen all-*trans*-Isomeren **1a–c** zu kommen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegen die dreizählige Symmetrie der Dendrimere **1a–c**. Die chemischen Verschiebungen sind innerhalb dieser Verbindungsreihen sehr ähnlich (Tabelle 1).

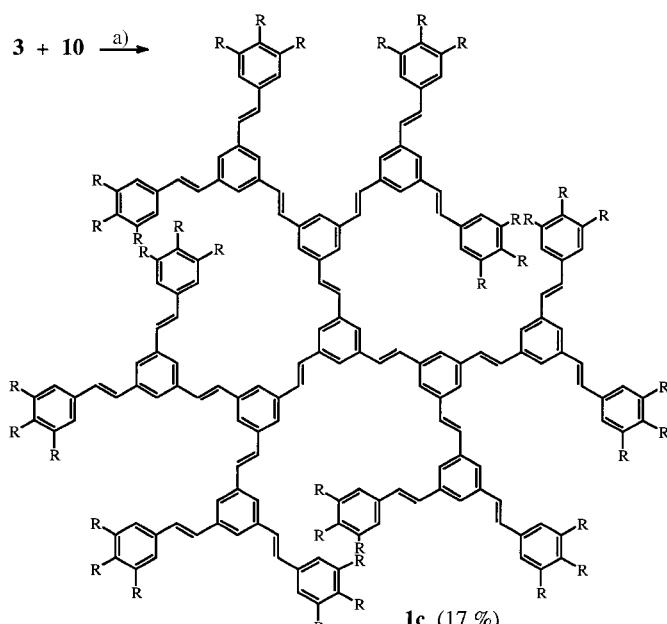
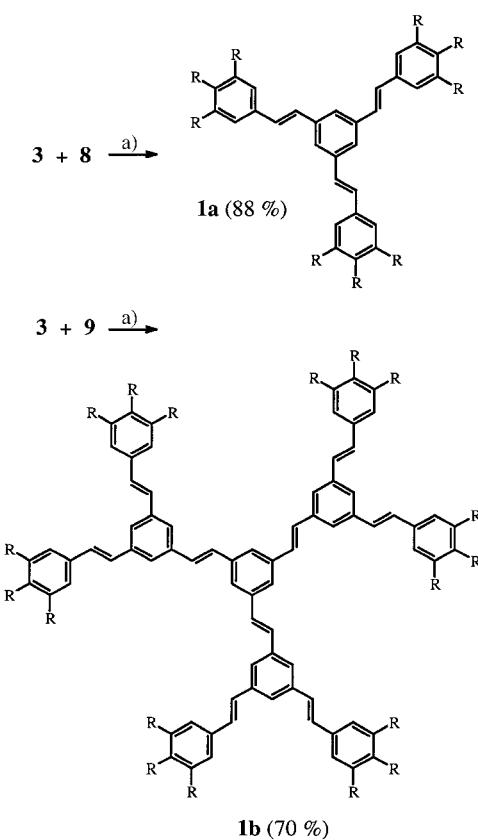
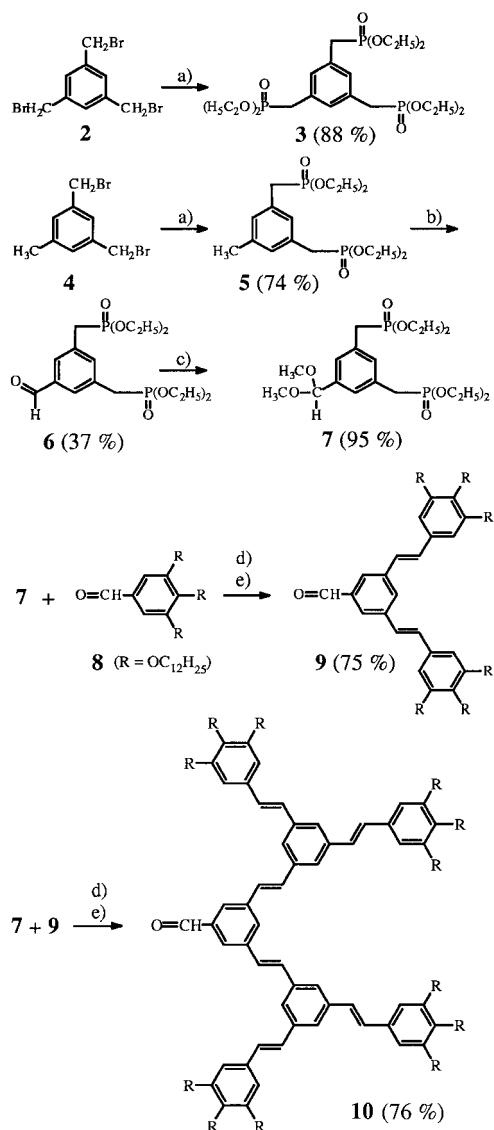


1

Die MALDI-TOF-Technik eignet sich hervorragend zur Bestimmung der Molekülmassen von **1a–c**. Die gemessenen

[\*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. M. Lehmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J. Becherweg 18–22, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/395396  
E-mail: hmeier@mzdmza.zdv.uni-mainz.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. Synthese der Dendrimervorstufen. a)  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $160^\circ\text{C}$ ; b)  $\text{NBS} (\text{CCl}_4)$ ,  $\text{Fe} (\text{H}_2\text{O})$ ,  $100^\circ\text{C}$ ; c)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ , Dowex 50W-X8; d)  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  (THF); e)  $\text{HCl} (\text{CHCl}_3)$ .

*m/z*-Werte weichen dabei von den theoretischen nur um maximal eine Einheit ab; z.B. wird für **1c** mit  $\text{C}_{606}\text{H}_{996}\text{O}_{36}$  der Wert 8859.6 erhalten, der berechnete Mittelwert der Molekülionengruppe  $M^+$  beträgt 8858.6. Die im Schema 2 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf dendritisch reine Substanzen, deren Bildung durch die konvergente Synthese gewährleistet wird. Lediglich bei **1c** lassen sich in der Rohsubstanz mit Hilfe der MALDI-TOF-Methode geringe Anteile der „zweiarmigen“ Verbindung nachweisen, bei der **3** nur mit zwei Molekülen **10** reagiert hat.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1a–c** ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard)

1	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$p\text{-OCH}_2$	$m\text{-OCH}_2$	peripherie arom. H	übrige arom. H	peripherie olef. H <sup>[a]</sup>	übrige olef. H <sup>[b]</sup>
<b>a</b>	0.85	1.1–1.9	3.96	4.02	6.72 (6H)	7.49 (3H)	7.00, 7.10	-
<b>b</b>	0.85	1.2–1.9	3.96	4.02	6.74 (12H)	7.55 (9H), 7.62 (3H)	7.02, 7.11	7.23 (6H)
<b>c</b>	0.83	1.1–1.8	3.7–4.0		6.69 (24H)	7.53 (6H), 7.55 (12H) 7.62 (3H), 7.69 (6H) 7.71 (3H)	6.97, 7.07	7.27 (12H), 7.34 (6H)

[a] AB,  $^3J = 16.1 \pm 0.1$  Hz. [b] Singulets.

Besonders interessant ist die Aggregation der stilbenoiden Dendrimere. In reiner Form bilden **1a** und **1b** jeweils zwei Flüssigkristallphasen ( $D_{hd}$ : diskotisch hexagonal ungeordnete Phase;  $D_{rd}$ : diskotisch rechteckig ungeordnete Phase;  $D_{ob}$ : diskotisch verzerrte Phase). Aus differentialkalorimetrischen Messungen (DSC) erhält man für die beiden Dendrimere folgende Phasenübergänge:

**1a:**  $k - 11^{\circ}\text{C}/59 \text{ kJ mol}^{-1} - D_{hd} - 31^{\circ}\text{C}/4 \text{ kJ mol}^{-1} - D_{rd} - 61^{\circ}\text{C}/8 \text{ kJ mol}^{-1} - i$

**1b:**  $k - 0^{\circ}\text{C}/52 \text{ kJ mol}^{-1} - D_{hd} - 32^{\circ}\text{C}/4 \text{ kJ mol}^{-1} - D_{ob} - 99^{\circ}\text{C}/17 \text{ kJ mol}^{-1} - i$

Angegeben sind für die zweite Heizkurve die Onset-Temperaturen der Phasenübergänge und die entsprechenden Enthalpieänderungen  $\Delta H_0$ . Im DSC-Diagramm von **1c** sieht man bei  $-36^{\circ}\text{C}$  nur das Aufschmelzen der Ketten. Die sterische Behinderung ist bei **1c** im peripheren Bereich vermutlich zu hoch, um eine LC-Phase zu bilden.

Die Mesophasen von **1a** und **1b** wurden durch Polarisationsmikroskopie und Röntgenstreuung charakterisiert. Abbildung 1 zeigt das Texturbild der  $D_{ob}$ -Phase von **1b**, die

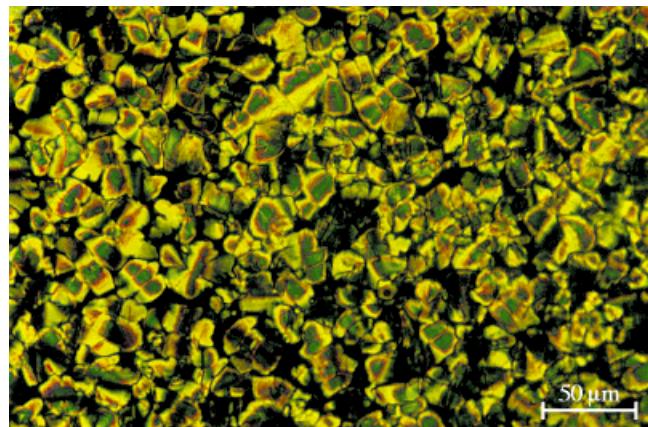


Abb. 1. Textur der  $D_{ob}$ -Phase des Dendrimers der zweiten Generation **1b**: Polarisationsmikroskopische Aufnahme im Abkühlprozeß bei  $45.9^{\circ}\text{C}$ .

entsprechenden Parameter der Röntgenstreuung sind in Tabelle 2 angegeben.

Zur genauen Charakterisierung der Selbstorganisation sind Untersuchungen der Elektronenbeugung und Modellrech-

Tabelle 2. Parameter der Röntgenstreuung bei der  $D_{ob}$ -Phase von **1b** (aufgenommen bei  $86^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung:  $a = 42.0 \text{ \AA}$ ,  $b = 38.0 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 115^{\circ}$ ).

$h$	Bragg-Reflexe		$d [\text{\AA}]$	
	$k$	$l$	gemessen	berechnet
1	0	0	38.0	38.0
0	1	0	32.4	32.6
0	-1	0	32.4	32.4
1	1	0	21.0	20.8
2	-1	0	21.0	20.7
2	0	0	19.2	19.0
-1	2	0	18.1	18.0
0	2	0	16.6	16.3
2	2	0	16.1	16.2

nungen im Gang. Vermutlich kommen die LC-Eigenschaften durch die Segmentbeweglichkeit bei zunehmender Zahl der Stilbenbausteine zum Erliegen; pro Doppelbindung verdoppelt sich prinzipiell die Anzahl der Konformeren, wobei allerdings aus Symmetriegründen die Maximalzahl von  $2^n$  (z.B.  $2^{21}$  für die dritte Generation) nicht erreicht werden kann.

Die Tendenz zur Aggregation in Cyclohexan nimmt von **1a** über **1b** nach **1c** zu. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1b** in  $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ . Während das Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  normal

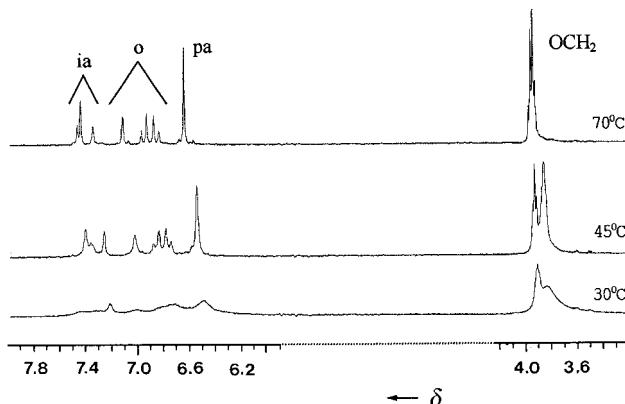


Abb. 2. Temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **1b** in  $4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ : ia: innere aromatische Protonen; o: olefinische Protonen; pa: aromatische Protonen an den peripheren Benzolringen.

aufgelöste Signale zeigt, bewirkt die Aggregation in Cyclohexan eine starke Linienverbreiterung, die auf die Behinderung der Segmentbeweglichkeiten zurückgeht. Bei **1c** ist der Effekt so stark ausgeprägt, daß in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  auch durch Erwärmen kein scharf aufgelöstes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehr erhalten wird.

Die Aggregation in unpolaren Medien läßt sich temperatur- und konzentrationsabhängig auch in den Fluoreszenzspektren verfolgen. So zeigt Verbindung **1b** in  $10^{-8} \text{ M}$  Lösung in Cyclohexan zwei Fluoreszenzmaxima bei  $\lambda = 399$  und  $\lambda = 419 \text{ nm}$ ; in  $10^{-4} \text{ M}$  Lösung erhält man dagegen eine breite Bande mit einem einzigen langwellig verschobenen Maximum bei  $424 \text{ nm}$ . In Chloroform oder Dichlormethan ist die Fluoreszenzbande dagegen konzentrationsunabhängig. Die Wechselwirkung insbesondere zwischen den elektronenreichen peripheren Benzolringen und Lösungsmittelmolekülen mit Akzeptoreigenschaften ist in diesen Lösungsmitteln offensichtlich so groß, daß die Dendrimermoleküle keine Aggregate mehr bilden. Alle drei Dendrimere **1a–c** zeigen in Dichlormethan eine UV-Absorption mit  $\lambda_{\text{max}} = 329 \text{ nm}$ , die bei Belichtung abgebaut wird. Besonders rasch verläuft der Abbau im aggregierten Zustand in Cyclohexan.<sup>[8]</sup>

Die Dendrimere **1a–c** sind strukturell am ehesten mit steifen Dendrimeren aus Tolan-Bausteinen<sup>[9, 10]</sup> zu vergleichen. Allerdings sind bisher weder die bei den stilbenoiden Dendrimeren beobachtete Form der Aggregation, noch das Phasenverhalten oder die Photochemie dieser Verbindungen in ähnlicher Form bei den Tolan-Systemen gefunden worden.<sup>[11]</sup> Was das photochemische Verhalten betrifft, war dies auch nicht zu erwarten. Weitere Untersuchungen zur kon-

formativen Beweglichkeit, Ladungs- und Energieübertragung in stilbenoiden Dendrimeren sind im Gang.

Eingegangen am 4. August,  
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1997 [Z10772]

**Stichwörter:** Aggregationen · Dendrimere · Flüssigkristalle · Stilbene · Supramolekulare Chemie

- [1] Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399.
- [2] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*. VCH, Weinheim, **1996**; b) J. M. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1399.
- [3] L. Y. Malkes, N. P. Kovalenko, *Zh. Organ. Khim.* **1966**, *2*, 297 [*Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 2188a].
- [4] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 889.
- [5] **7**: Öl,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$  (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.09 (d,  $^2J(\text{H}, \text{P}) = 22.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.25 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.95 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.31 (s, 1H, CH), 7.16 (m, 1H, 2-H), 7.23 (d, 2H, 4-H, 6-H).
- [6] **9**: Schmp.  $66^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40–1.85 (m, 120H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.01 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.72 (s, 4H, arom. H), 7.00/7.13 (AB,  $^3J = 16.2$  Hz, 4H, olef. H), 7.80 (t, 1H, 4-H), 7.85 (d, 2H, 2-H, 6-H), 10.04 (s, 1H, CHO).
- [7] **10**: Schmp.  $106^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (m, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24–1.86 (m, 240H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.03 (t, 16H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.74 (s, 8H, arom. H), 7.24/7.29 (AB,  $^3J = 16.1$  Hz, 4H, olef. H), 7.55 (m, 6H, arom. H), 7.88 (t, 1H, 4-H), 7.94 (d, 2H, 2-H, 6-H), 10.09 (s, 1H, CHO).
- [8] Der Abbau der Stilbenchromophore ist nahezu vollständig, d. h. die C-C-Doppelbindungen verschwinden durch die Ausbildung von intermolekularen C-C-Einfachbindungen. Bei den 21 Doppelbindungen von **1c** und den 9 Doppelbindungen von **1b** sind das Prozesse, die zu sehr komplexen Strukturen führen; bei **1a** lassen sich zwei diastereoisomere Dimere mit jeweils drei Vierringen isolieren; vgl. dazu: J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 269.
- [9] Z. Xu, B. Kyan, J. S. Moore, *Advances in Dendritic Macromolecules* **1994**, *1*, 69.
- [10] P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- [11] Kurz nach Einreichen dieser Arbeit erschien die Veröffentlichung von Pesak und Moore<sup>[12]</sup> über dendritische kolumnare Flüssigkristalle aus Tolan-Bausteinen; flüssigkristalline Dendrimere auf anderer molekularer Basis wurden z. B. von Percec,<sup>[13]</sup> Mühlaupt und Frey,<sup>[14]</sup> Wendorff<sup>[15]</sup> und Lattermann<sup>[15, 16]</sup> beschrieben. Anmerkung bei der Korrektur (19. Januar 1998): Kürzlich wurde ein Dendrimersystem mit Stilben-Bausteinen beschrieben: S. K. Deb, T. D. Maddux, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9079.
- [12] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1636.
- [13] a) V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441; b) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *ibid.* **1996**, *118*, 9855; c) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *ibid.* **1997**, *119*, 1539.
- [14] K. Lorenz, D. Holter, B. Stuhn, R. Mühlaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- [15] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1858.
- [16] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.

## Polaritoneninduzierte Variation der Absorptionswellenlänge dünner Farbstoffsichten\*\*

Lars Dähne,\* Erwin Biller und Helmut Baumgärtel

Die Kontrolle der Lichtabsorption funktionaler Farbstoffsysteme<sup>[1]</sup> ist entscheidend für ihre technische Anwendung in photographischen Materialien,<sup>[2]</sup> Laserdruckern, Kopierern<sup>[3]</sup> und elektrooptischen Bauelementen.<sup>[1, 3]</sup> Die Absorptionsenergie organischer Farbstoffe hängt einerseits von der Ausdehnung und der Delokalisation des molekularen  $\pi$ -Elektronensystems<sup>[4]</sup> und andererseits von den Wechselwirkungen des Farbstoffes mit dem umliegenden Medium ab.<sup>[1, 5]</sup> Da Farbstoffe zumeist als Festkörper angewendet werden, ist die Aufklärung und Nutzung derartiger Wechselwirkungen von außerordentlicher Bedeutung. Bisher sind drei intermolekulare Einflüsse auf die Absorptionsenergie von Farbstoffsystemen gut bekannt:

1. Polare Farbstoffe zeigen Solvatochromie, da das Lösungsmittel die Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems beeinflusst.<sup>[5]</sup>
2. Zwischen Molekülen ungleicher Elektronendichte kommen Charge-Transfer-Übergänge vor. Die resultierenden Banden sind meist breit und wenig intensiv.<sup>[5]</sup>
3. In Aggregaten und Kristallen von Farbstoffen treten Übergangsdipolwechselwirkungen auf, die zu sehr schmalen, bathochrom (J-Aggregate) oder hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden (H-Aggregate) führen.<sup>[6, 7]</sup>

Weiterhin kann die Absorptionswellenlänge in anisotropen Farbstoffkristallen durch die Richtungsdispersion von Polaritonen variieren,<sup>[9]</sup> was bisher kaum bekannt ist. Polaritonen unterscheiden sich von Excitonen (elektronische Anregungen im Festkörper) dadurch, daß die Wechselwirkung der Excitonen mit der aus der optischen Anregung resultierenden Polarisation des Festkörpers eingeschlossen wird.<sup>[8]</sup> Bei schwach absorbierenden Materialien ist der Unterschied gering, führt jedoch bei dichter Packung von Farbstoffmolekülen zu ungewöhnlichen optischen Eigenschaften, die mit Excitonen allein nicht beschrieben werden können. Die Wechselwirkung von Polarisation und Exciton führt zu unterschiedlichen Energien von transversalen ( $E_T$ ) und longitudinalen Excitonen ( $E_L$ ), wobei die Aufspaltung  $\Delta E = E_L - E_T$  entsprechend der Lyddane-Teller-Sachs-Beziehung (a)<sup>[8]</sup> von der Größe des Übergangsdipolmomentes  $M$  und der Dichte  $N$  der Moleküle abhängt.

$$(E_L^2 - E_T^2)/E_T^2 \sim |M|^2 \cdot N \quad (\text{a})$$

Innerhalb des Energiebereiches  $\Delta E$  können sich elektromagnetische Wellen im Kristall nicht ausbreiten, so daß Licht

[\*] Dr. L. Dähne, E. Biller, Prof. H. Baumgärtel  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8386612  
E-mail: daehne@chemie.fu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.