

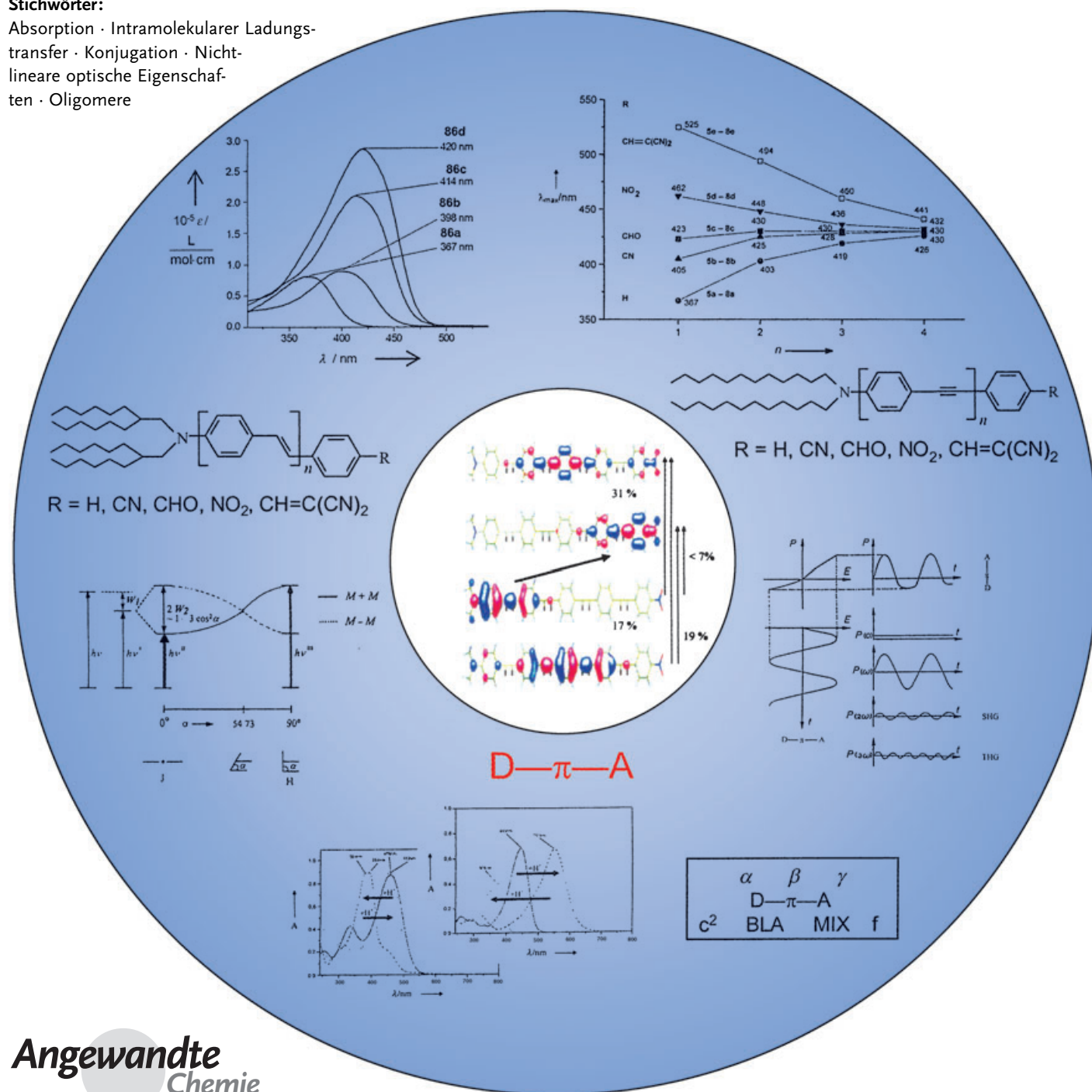
Konjugierte Oligomere

Konjugierte Oligomere mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution

Herbert Meier*

Stichwörter:

Absorption · Intramolekularer Ladungs-
transfer · Konjugation · Nicht-
lineare optische Eigenschaften · Oligomere

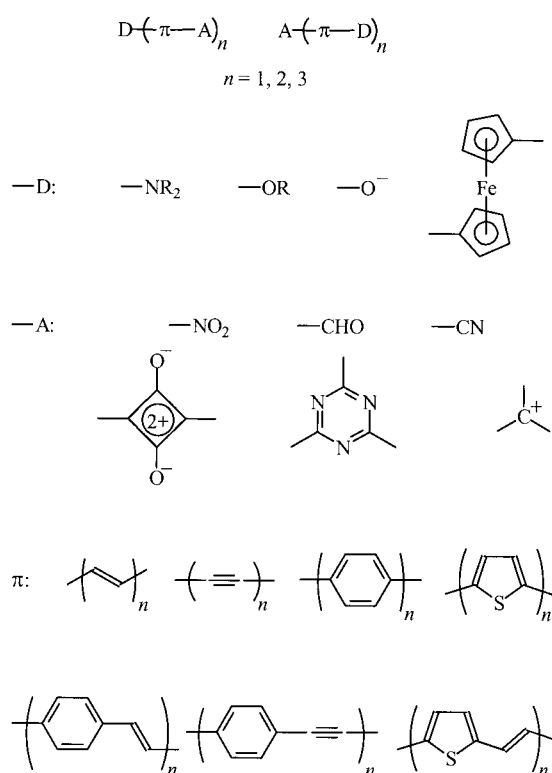


Konjugierte Oligomere sind in theoretischer, präparativer und materialwissenschaftlicher Hinsicht eine prominente Substanzklasse. Die Push-pull-Substitution durch einen Elektronendonator an einem Ende und einen Elektronenacceptor am anderen Ende verleiht den Verbindungen D- π -A besondere optische und elektronische Eigenschaften. Der vorliegende Aufsatz schildert die grundsätzlichen Strategien zur Synthese solcher Oligomerenreihen mit n Wiederholungseinheiten ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) und die für ihre linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften (Absorption, Frequenzverdoppelung und -verdreifachung) geltenden Gesetzmäßigkeiten. Aus den chemischen, physikalischen und theoretischen Aspekten der push-pull-substituierten konjugierten Oligomere soll sich ein interdisziplinäres Bild dieser Verbindungsklasse zusammenfügen.

1. Einleitung

Konjugierte Oligomere sind wegen ihrer interessanten elektronischen, optischen und optoelektronischen Eigenschaften Zielverbindungen für zahlreiche materialwissenschaftliche Anwendungen und sind gleichzeitig Modellverbindungen für die entsprechenden konjugierten Polymere.^[1] Im Zusammenhang mit den Phänomenen der nichtlinearen Optik und der Elektrolumineszenz haben insbesondere Donor-Acceptor-substituierte π -Systeme, bei denen die „ π -Elektronen-Brücke“ aus konjugierten Oligomeren besteht,

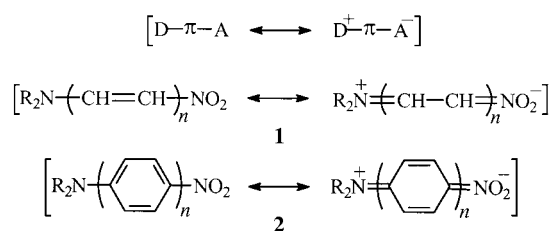
an Aufmerksamkeit gewonnen. Diese Verbindungen können entweder linear oder sternförmig aufgebaut sein; Schema 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Strukturtypen. Der Push-pull-Effekt dieser Verbindungsklasse hängt von der Stärke des Donors und des Acceptors ab, aber auch von dem konjugierten π -System, an dem eine zwitterionische Resonanzstruktur beteiligt sein soll (Schema 2). Für den Energie-



Schema 1. Aufbau von Donor-Acceptor-substituierten konjugierten Oligomeren aus Donorgruppen (D), π -Elektronen-Brücke und Acceptorgruppen (A); ausgewählte Beispiele.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2537
2. Langwellige Elektronenübergänge in konjugierten Oligomeren	2538
3. Push-pull-substituierte Oligomere: Synthesekonzepte und Absorptionsverhalten	2540
4. Nichtlineare Optik in Reihen von Oligomeren mit Donor-Acceptor-Substitution	2550
5. VB- und MO-Modelle von D- π -A-Systemen	2553
6. Zusammenfassung und Ausblick	2556



Schema 2. Beteiligung zwitterionischer Resonanzstrukturen: Veranschaulichung des Push-pull-Effektes in konjugierten Oligomeren.

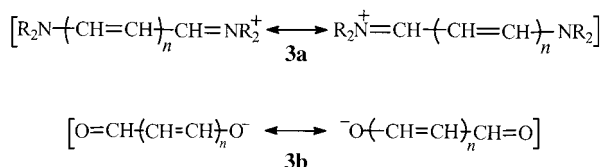
inhalt der dipolaren Grenzstruktur ist nicht nur die Ladungstrennung, sondern auch die Veränderung des π -Systems maßgeblich: Bei einer Oligoen-Kette (1) fällt diese Veränderung wesentlich weniger ins Gewicht als bei Wiederholungseinheiten aus aromatischen Ringsystemen (2), deren zwitterionische Resonanzstruktur p -chinoiden Charakter hat.

Eine Reihe von Parametern wie BLA,^[2-5] MIX^[6] oder c^2 ^[7-9] wurde zur Quantifizierung zwitterionischer Grenzstrukturen vorgeschlagen, die in Abschnitt 5 diskutiert werden sollen. Es sei allerdings hier schon vermerkt, dass das

[*] Prof. Dr. H. Meier
Johannes Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14
55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-5396
E-mail: hmeier@mail.uni-mainz.de

„Gewicht“ der jeweiligen Resonanzstrukturen von externen Faktoren wie dem Lösungsmittel oder einem elektrischen Feld abhängt.

Ein spezieller Fall, auf den im Weiteren nur gelegentlich Bezug genommen werden soll, wird durch die symmetrischen, geladenen, all-*E*-konfigurierten Polymethine **3a** und **3b** repräsentiert (Schema 3). Dabei gilt zu erwägen,^[10] ob bei größte-



Schema 3. Symmetrische geladene Polymethine (Cyanine).

rem n (jenseits der so genannten Cyanin-Grenze) die Mesomerie nicht durch ein schnelles Gleichgewicht (Automerisierung) zu ersetzen ist, sobald die C_{2v} -Symmetrie zugunsten einer C_s -Symmetrie aufgegeben wird.^[10–16]

Ein besonderer Aspekt bei Reihen von konjugierten Oligomeren ist, dass bestimmte Eigenschaften $P(n)$ mit wachsender Zahl n von Wiederholungseinheiten gegen einen Grenzwert P_∞ streben oder zumindest ihre Ableitungen $dP(n)/dn$ gegen P'_∞ konvergieren sollten. Der langwellige Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ ist ein Beispiel für den ersten Fall $[\lambda_{\max}(n) \rightarrow \lambda_\infty]$,^[17–22] die Hyperpolarisierbarkeit 2. Ordnung γ ein Beispiel für den zweiten Fall $[d\gamma(n)/dn \rightarrow \gamma'_\infty]$.^[23] In den meisten Fällen wächst $\lambda_{\max}(n)$ monoton mit n und erreicht den Grenzwert λ_∞ bei der so genannten effektiven Konjugationslänge n_{ECL} ,^[1a,18] die Steigung der Funktionen $\gamma(n)$ und $\log \gamma(n)$ nimmt dagegen mit wachsendem n ab.^[23,24]

Vor kurzem wurde nun bekannt, dass bestimmte konjugierte Oligomere mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution mit zunehmender Zahl der Wiederholungseinheiten n einen monoton abnehmenden Wert für λ_{\max} aufweisen können;^[25] das Verhalten der Hyperpolarisierbarkeiten β und γ solcher Reihen war bis dato ungeklärt. Auf beide Effekte wird in den Abschnitten 3 und 4 eingegangen; in Abschnitt 5 schließen sich quantenmechanische Modelle für D- π -A-Systeme an.



Herbert Meier wurde 1939 in Prag geboren, studierte Chemie und Mathematik an der Universität Tübingen und der Freien Universität Berlin und promovierte 1968 bei Prof. E. Müller in Tübingen. Nach der Habilitation 1972 in organischer Chemie und Photochemie wurde er Universitätsdozent und 1975 außerplanmäßiger Professor. 1982 erhielt er den Ruf auf den Lehrstuhl von Prof. L. Horner an der Universität Mainz. Er befasst sich mit organischen Verbindungen mit materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften und Heterocyclen mit möglichem Wirkungsspektrum und ist Coautor des Lehrbuchs „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“.

2. Langwellige Elektronenübergänge in konjugierten Oligomeren

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, erwartet man bei konjugierten Oligomeren eine Konvergenz der niedrigsten Elektronen-Anregungsenergien $E(n)$ gegen einen bestimmten Grenzwert E_∞ für $n \rightarrow \infty$. Für Polyene scheint eine Hyperbelfunktion gemäß Gleichung (1) geeignet zu sein,

$$E(n) = c + f\left(\frac{1}{n+1}\right) \quad (1)$$

die einfache HMO-Theorie liefert aber einen Grenzwert von null [Gl. (2)]. Erst bei Berücksichtigung der Störungstheorie

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(n) = c = 0 \quad (2)$$

erster oder zweiter Ordnung ergibt sich ein von null verschiedener Grenzwert [Gl. (3)].^[26] $\Delta\beta$ ist dabei die Differenz

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E(n) = \frac{4}{\pi} \Delta\beta > 0 \quad (3)$$

der Resonanzintegrale benachbarter Bindungen. Die Störung beruht auf der Tatsache, dass Polyene alternierende Einfach- und Doppelbindungen mit unterschiedlicher Länge und demgemäß unterschiedlichen β -Werten haben.

Auf der Basis der Elektronengastheorie^[27,28] wurden von Wenz, Wegner et al.^[29] Funktionen wie Gleichung (4) mit

$$E(n) = c + f\left(\frac{1}{n+0.5}\right) \quad (4)$$

einem Grenzwert $c \neq 0$ abgeleitet.^[29] Wurzelgesetze für die Wellenlänge der Maxima langwelliger Absorptionen, wie die von Drefahl^[30] verwendete Gleichung (5), und entsprechende

$$\lambda_{\max}(n) = c + b\sqrt{n} \quad (5)$$

Funktionen für λ^2 wurden von Lewis und Calvin^[31] auf der Basis von Modellen gekoppelter Oszillatoren vorgeschlagen, von Hirayama^[32,33] zu Gleichung (6) modifiziert und von Dähne und Radeaglia^[34] revidiert. Wegen $a < 1$ ergibt Gleichung (6) einen endlichen Grenzwert. Gleichung (5)^[30] und

$$\lambda_{\max}^2(n) = c + b a^n \quad (6)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_{\max} = \sqrt{c} \quad (7)$$

die verwandte Gleichung (8)^[23] sind grundsätzlich zur Interpolation, nicht aber zur Extrapolation ($n \rightarrow \infty$) geeignet. Zum Ziel könnte schließlich die Determinanten-Methode von Pade führen [Gl. (9)]^[35].

$$E(n) = E(1) n^{-\nu} \quad (8)$$

$$E_\infty = \frac{\begin{vmatrix} E(1) - E(2) & E(1) \\ E(2) - E(n) & E(2) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} E(1) - E(2) & 1 \\ E(2) - E(n) & 1 \end{vmatrix}} \quad (9)$$

Es zeigte sich aber, dass für Oligomerenreihen mit hoher Zahl n von Wiederholungseinheiten all diese Verfahren das

„Sättigungsphänomen“ nicht korrekt wiedergeben. Als Beispiel sei hier die OPV-Reihe **4**^[18,19,36] angeführt. Abbildung 1 demonstriert, dass eine lineare Funktion vom Typ (1) zwar für die Anfangsglieder ($n=1-8$) geeignet ist, nicht jedoch für

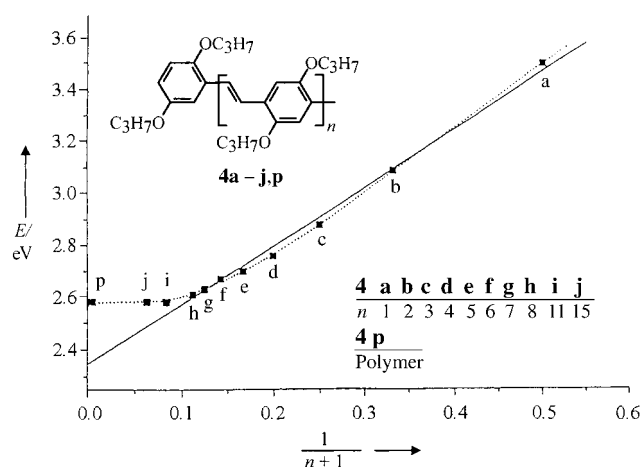


Abbildung 1. Energien der Maxima der langwelligen Absorptionen von **4a-j** und **4p** in Chloroform und ihre exponentielle Näherungsfunktion (gepunktete Linie), die gegen den Wert für das Polymer **4p** konvergiert. Die lineare Funktion von $(n+1)^{-1}$ liefert dagegen einen falschen Grenzwert.

höhere Oligomere ($n=11,15$) und für die Extrapolation zur (unendlich langen) Polymerkette. Für einen solchen Fall bieten sich Exponentialfunktionen für $E(n)$ oder $\lambda_{\max}(n)$ gemäß den Gleichungen (10) und (11) als natürliche Wachstumsfunktionen an.^[18,19] Die effektive Konjugationslänge ergibt sich dann aus Gleichung (12).

$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty})e^{-a(n-1)} \quad (10)$$

$$\lambda_{\max}(n) = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1)e^{-b(n-1)} \quad (11)$$

$$n_{\text{ECL}} = \frac{\ln(\lambda_{\infty} - \lambda_1)}{b} + 1 \quad (12)$$

Insbesondere bei UV/Vis-Messungen höherer Oligomere ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Aggregation stattfindet; dementsprechend sollte man eine Verdünnungsreihe in einem guten Lösungsmittel messen. Besonders gut bewährt haben sich vergleichende Messungen mit einem konstanten Produkt aus molarer Konzentration und Schichtdicke: $cd = (10^{-1} \text{ c})(10 \text{ d}) = (10^{-2} \text{ c})(100 \text{ d})$. Schon ein geringer Einfluss der Aggregation macht sich dann in abweichenden Absorptionskurven bemerkbar. Tückisch sind vor allem Aggregate, deren Absorptionen sich wenig von der Monomerabsorption unterscheiden. Abbildung 2 zeigt die Änderung der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ bei Aggregation, wobei zur Vereinfachung angenommen wird, dass die Übergangsmomente M von aggregierten Molekülen in deren Längsachse liegen. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung W_1 führt zu einem Energieniveau, das einer Davidov-Aufspaltung W_2 unterliegt. Der erlaubte Übergang entspricht der Summe

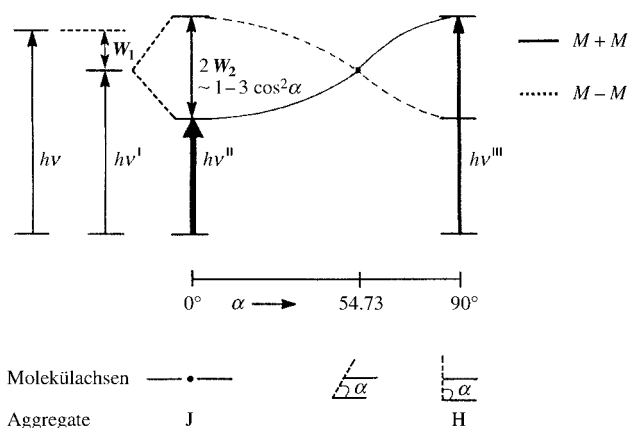


Abbildung 2. Elektronenübergänge in Aggregaten, veranschaulicht an Zweieraggregaten, deren Übergangsmomente M in der Längsachse des Moleküls liegen. Die Energien des erlaubten (—) und des verbotenen Übergangs (----) hängen vom Stapelungswinkel α ab. Bei $\alpha=0^\circ$ spricht man von Jelly-Aggregaten (J) mit bathochromer Verschiebung ($\nu'' < \nu$), bei $\alpha=90^\circ$ von H-Aggregaten (H) mit hypsochromer Verschiebung ($\nu''' > \nu$).

$M+M$, der verbotene Übergang der Differenz $M-M=0$. Die Übergangsenergie E hängt von der Orientierung der Moleküle im Aggregat ab: E ist am niedrigsten beim reinen J-Aggregat ($\alpha=0^\circ$) und am höchsten beim reinen H-Aggregat ($\alpha=90^\circ$). Die Funktion $W_2(\alpha)$ in Abbildung 2 besagt, dass W_2 beim magischen Winkel ($\alpha=54.73^\circ$) null ist, also keine erkennbare Energieänderung vorliegt. Die Aggregation kann aber auch zu einem sterischen Effekt führen, wenn die Moleküle durch die Aggregation weniger tordiert sind und folgerichtig bei größerer Wellenlänge absorbieren.

Die Ausdehnung der Konjugation bei Erhöhung von n führt normalerweise zu einer monoton abnehmenden und gegen E_{∞} konvergierenden Anregungsenergie $E(n)$,^[18,37] wobei der Exponent a in Gleichung (10) die Geschwindigkeit der Konvergenz bestimmt. Vor einiger Zeit haben wir nun konjugierte Oligomerenreihen mit einem monotonen hypsochromen Effekt gefunden.^[25,38-41] Ein solches Verhalten ist typisch für bestimmte π -Brücken (siehe Abschnitt 3.1) mit starken Donoren D und starken Acceptoren A in den terminalen Positionen. Die Konvergenz kann dann ebenfalls durch eine Gleichung der Form (10) oder (11) erfasst werden. Die Energie $E_{\text{DA}}(n)$ [Gl. (13)] für den Elektronenübergang in D- π -A-Systemen lässt sich in zwei Anteile aufspalten; der erste Anteil $E_{\text{S}}(n)$ [definiert durch Gl. (14)] berücksichtigt die Ausdehnung der Konjugation an dem rein Donor- oder rein Acceptor-substituierten^[42] System; der zweite Term ΔE_{DA} [definiert durch Gl. (15)] ist ein Korrekturterm für den Push-pull-Effekt in Reihen mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution.^[25]

$$E_{\text{DA}}(n) = E_{\text{S}}(n) - \Delta E_{\text{DA}}(n) \quad (13)$$

$$E_{\text{S}}(n) - E_{\infty} = [E_{\text{S}}(1) - E_{\infty}]e^{-a(n-1)} \quad (14)$$

$$\Delta E_{\text{DA}}(n) = [E_{\text{S}}(1) - E_{\text{DA}}(1)]e^{-\Delta a(n-1)} \quad (15)$$

$[E_S(n) - E_\infty]$ lässt sich mit einer monoton fallenden und $-\Delta E_{DA}(n)$ mit einer monoton steigenden Anpassungsfunktion beschreiben. Beide streben für wachsende Zahlen n von Wiederholungseinheiten gegen null – das gilt selbstverständlich dann auch für ihre Summe $[E_{DA}(n) - E_\infty]$. Abbildung 3

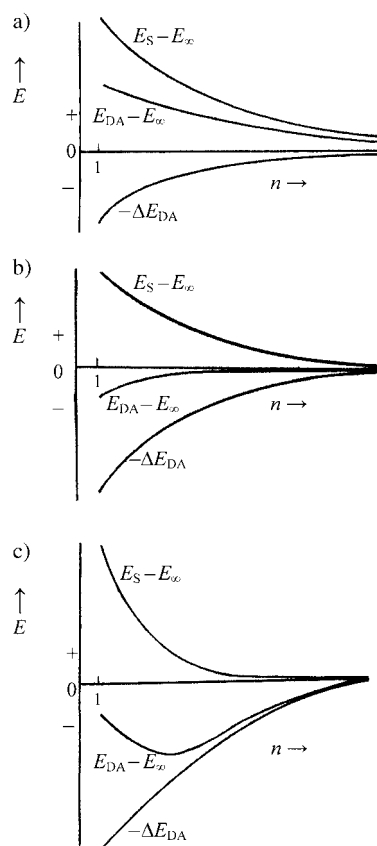


Abbildung 3. Varianten für die Konvergenz der Anregungsenergien $E_{DA}(n) \rightarrow E_\infty$ des langwelligen Elektronenübergangs in Reihen von push-pull-substituierten, konjugierten Oligomeren: a) einheitlich bathochromes Verhalten, b) einheitlich hypsochromes Verhalten, c) hypsochrome Konvergenz nach dem Durchgang durch ein Minimum von $E_{DA}(n)$.

zeigt verschiedene Fälle der Summation. Bei Typ (a) resultiert ein monoton fallendes $E_{DA}(n)$, d. h., eine solche Oligomerenreihe zeigt einen einheitlich bathochromen Effekt: $E_{DA}(n) \geq E_{DA}(n+1) \geq E_\infty$. Bei Typ (b) hat man eine Oligomerenreihe mit einem einheitlich hypsochromen Effekt: $E_{DA}(n) \leq E_{DA}(n+1) \leq E_\infty$. Der Grenzfall (a)/(b) zwischen (a) und (b) ist gegeben, wenn $E_{DA}(n) \approx E_\infty$ ist, d. h., wenn die Energie des Elektronenübergangs weitgehend unabhängig von n (von der Größe des Chromophors) ist. Ein schnell mit wachsendem n abnehmender Term $[E_S(n) - E_\infty]$ kann jedoch auch dazu führen, dass $E_{DA}(n)$ ein Minimum durchläuft, bevor es gegen E_∞ strebt (Typ (c)). Beispiele von Reihen von D- π -A-Oligomeren für die genannten Fälle sind in den folgenden Abschnitten gegeben; der theoretisch auch denkbare Fall, dass $E_{DA}(n)$ durch ein Maximum geht, ist meines Wissens bisher nicht eindeutig experimentell nachgewiesen.

3. Push-pull-substituierte Oligomere: Synthesekonzepte und Absorptionsverhalten

3.1. Lineare Oligomere D- π -A

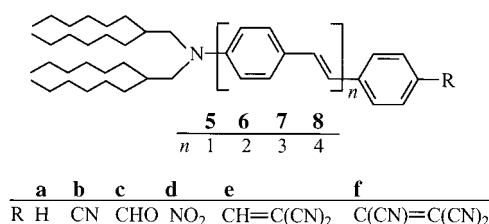
Der Push-pull-Effekt in konjugierten Oligomeren mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution übt einen starken Einfluss auf die langwelligen Elektronenübergänge aus (siehe Abschnitt 5). Tabelle 1 zeigt als Beispiel die *trans*-Stilbene

Tabelle 1: Absorption in CHCl_3 und Kristallfarbe der *trans*-Stilbene **5a–f**.^[a]

5	R	λ_{max} [nm]	Kristallfarbe
a ^[21, 25]	H	366	farblos
b ^[21, 25]	CN	401	gelb
c ^[21, 25]	CHO	423	orange
d ^[21, 25]	NO_2	461	rot
e ^[39]	$\text{HC}=\text{C}(\text{CN})_2$	525	dunkelrot
f ^[39]	$\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$	670	blau

[a] Da für sehr viele der in diesem Artikel behandelten UV/Vis-spektroskopischen Daten keine ϵ -Werte bekannt sind, wird auf deren Angabe vollständig verzichtet.

5a–f (Schema 4) mit einer verzweigten Dialkylaminogruppe in 4-Stellung und unterschiedlichen Substituenten R in 4'-Stellung.^[21, 25, 39] Im Vergleich zu **5a** mit R=H weisen die

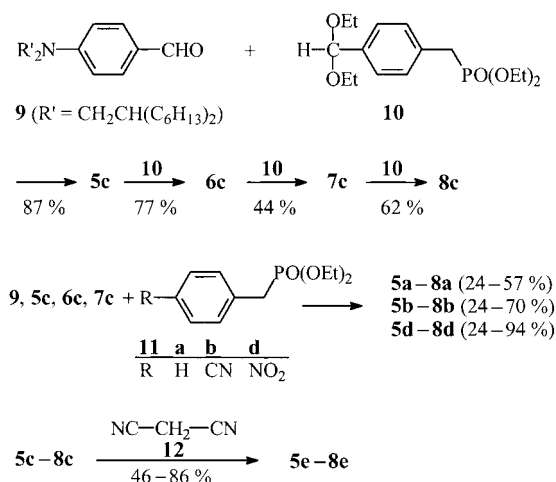


Schema 4. Push-pull-substituierte Oligo(1,4-phenylvinylene) (OPV) **5–8/b–f** und die Vergleichsreihe **5a–8a**.

Verbindungen mit Acceptorgruppen R eine bathochrome Verschiebung auf, deren Ausprägung mit der Stärke des Acceptors zunimmt. Da die entsprechende Anregung $S_0 \rightarrow S_1$ mit einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT) verbunden ist, nennt man die Bande im langwelligen Bereich des Spektrums eine Charge-Transfer-Bande.

Eine spannende Frage ist, wie sich der intramolekulare Ladungstransfer verändert, wenn die Distanz zwischen Donor- und Acceptorgruppen größer wird, d. h., wenn die Zahl n der Wiederholungseinheiten in der π -Brücke erhöht wird. Da langkettige Dialkylamino-Reste gute Solubilisierungseigenschaften haben, konnte eine systematische Studie mit den Oligo(1,4-phenylvinylene) (OPV) **5a–e**, **6a–e**, **7a–e** und **8a–e** durchgeführt werden.^[21, 25]

Ausgehend von **9** wurde zunächst mithilfe der Wittig-Horner-Reaktion und einer einfachen Schutzgruppentechnik die Reihe **5c–8c** aufgebaut (Schema 5), wobei das Phosphonat **10** als „Verlängerungsreagens“ fungierte. Nach der basischen Kondensation erfolgte unmittelbar bei der sauren Aufarbeitung die Entschützung der von **10** eingebrachten



Schema 5. Gekoppelte, konvergente Synthesestrategie für die OPV-Verbindungsreihen **5-8/a-e**.

Formylgruppe, sodass eine freie Aldehydfunktion für den nächsten Verlängerungsschritt zur Verfügung stand. Um zu den Reihen **5a-8a**, **5b-8b** und **5d-8d** zu gelangen, wurden **9**, **5c**, **6c** und **7c** jeweils in einem „End-capping-Prozess“ mit den Phosphonaten **11a,b,d** umgesetzt.^[21,25] Für die Reihe **5e-8e** empfiehlt sich als „end capping“ die Kondensationsreaktion der Aldehyde **5c-8c** mit Malonsäuredinitril (**12**).^[39] Mit dieser gekoppelten, konvergenten Synthesestrategie gelang es, die fünf Oligomerenreihen über eine Minimalzahl von Synthesestufen zu erhalten.

Abbildung 4 zeigt die in Chloroform gemessenen Maxima der langwelligen Absorption der OPV-Reihen **5-8/a-e**. Man erkennt einen ausgeprägten bathochromen Effekt bei **5a-8a**,

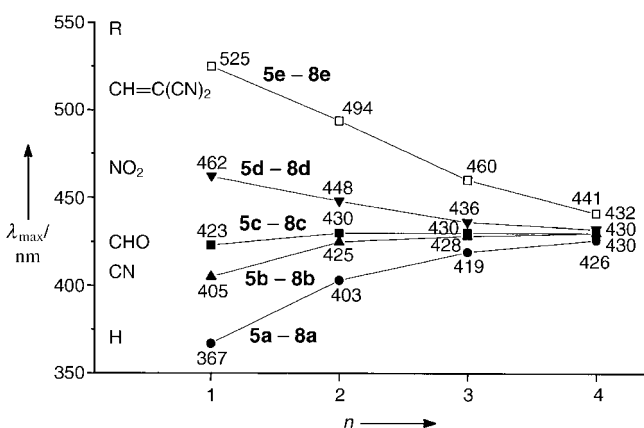


Abbildung 4. Maxima der langwelligen Absorption der OPV-Reihen **5-8/a-e** in CHCl_3 .

einen reduzierten bathochromen Effekt bei **5b-8b**, eine weitgehende Unabhängigkeit der λ_{max} -Werte von der Größe des Chromophors bei **5c-8c** sowie einen hypsochromen Effekt bei **5d-8d** und (noch stärker ausgeprägt) bei **5e-8e**.

Die Auswertung gemäß den Gleichungen (13)–(15) ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Die Ausdehnung der Konjugation führt zu einer bathochromen Verschiebung, die mit

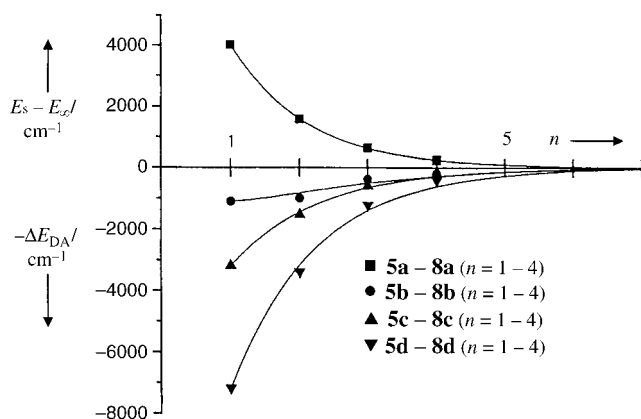


Abbildung 5. Aufschlüsselung der Energien für den Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ in einen Term ($E_S - E_x$), der die bathochrome Verschiebung durch Konjugationsausdehnung wiedergibt, und einen Term $-\Delta E_{\text{DA}}$, der die Abnahme des ICT und ihre Auswirkung auf die Absorption berücksichtigt. Zugrunde gelegt sind die in Abbildung 4 enthaltenen Messdaten von **5-8/a-d** in CHCl_3 .^[43]

abnehmender Differenz $E_S - E_\infty$ für die Reihe **5a-8a** gezeigt ist. Die push-pull-substituierte OPV-Reihe **5b-8b** mit dem relativ schwachen Acceptor $\text{R} = \text{CN}$ ist durch einen Korrekturterm $-\Delta E_{\text{DA}}$ gekennzeichnet, der die bathochrome Verschiebung lediglich abschwächt. In der Reihe **5d-8d** mit der Nitrogruppe als starkem Acceptor wird der Term ($E_S - E_\infty$) durch den Term $-\Delta E_{\text{DA}}$ überkompensiert, woraus ein insgesamt hypsochromer Effekt resultiert. Bei **5c-8c** (Formylreihe) heben sich beide Terme weitgehend gegenseitig auf, sodass die Absorptionsmaxima von der Länge des Chromophors nahezu unabhängig sind.^[43]

Die Verbindungen **5-8/a-e** zeigen ausnahmslos positive Solvatochromie-Effekte, zurückzuführen auf den intramolekularen Ladungstransfer (ICT). Sobald der Push-pull-Effekt durch Protonierung der Aminogruppe mit CF_3COOH aufgehoben wird, verstärkt sich die bathochrome Verschiebung in der Reihe **5b-8b**, und die hypsochrome Verschiebung in der Reihe **5d-8d** kehrt sich in eine bathochrome Verschiebung um (Abbildung 6). Der gesamte Absorptionsbereich liegt bei Wegfall des ICT allerdings stets bei wesentlich höherer Energie (siehe Abschnitt 5).

Bei push-pull-substituierten OPVs tritt also durch Ausdehnung der Konjugation zwar eine bathochrome Verschiebung auf, der jedoch eine hypsochrome Verschiebung entgegenwirkt, die durch die ICT-Abnahme und ihren Einfluss (siehe Abschnitt 5) auf die Absorption begründet ist. Ist der Donor eine NR_2 -Gruppe, resultiert je nach Stärke des Acceptors ein Nettoeffekt mit bathochromer oder hypsochromer Verschiebung – das schließt den Fall mit ein, dass sich beide Effekte gegenseitig aufheben. Mit schwächeren Donoren wie Alkoxygruppen wurden bisher bei OPV-Brücken nur bathochrome Effekte gefunden; Beispiele dafür sind die Verbindungen **13**^[44-46] und **14**^[46,47] in Schema 6. Von den in Abbildung 3 gezeigten Varianten $E(n)$ sind bei den push-pull-substituierten OPVs also die Fälle (a) und (b) sowie der Grenzfall (a)/(b) realisiert.

Bei den Donor-Acceptor-substituierten Oligo(1,4-phenylenethynylenen) (OPE) **15-18/a-e** in Schema 7 ist die *trans*-

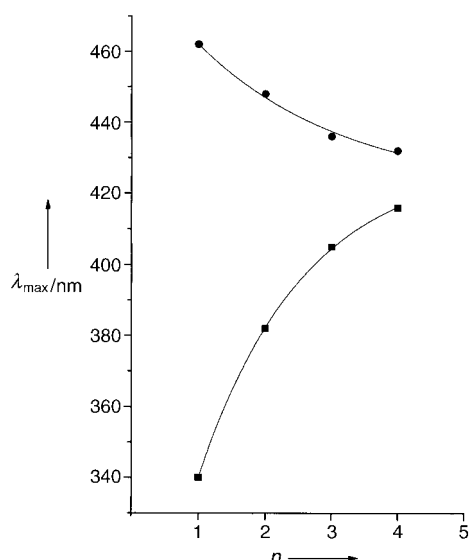
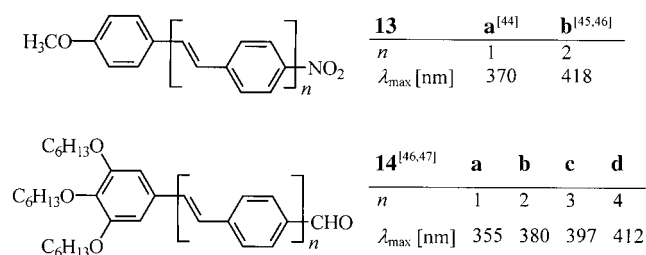
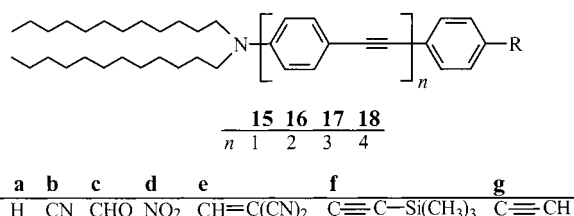


Abbildung 6. Absorptionsmaxima in der OPV-Reihe **5d–8d** ($n=1–4$); obere Kurve: Messung in CHCl_3 , untere Kurve: Messung in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ (10:1).

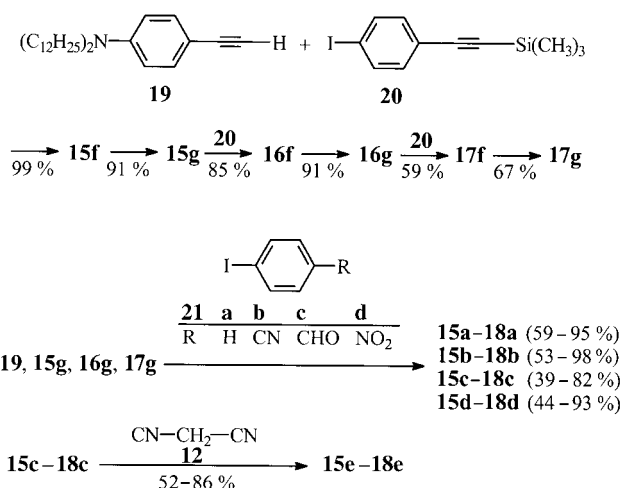


Schema 6. Push-pull-substituierte OPVs mit Alkoxygruppen als Donoren; Absorptionsmaxima in CHCl_3 .



Schema 7. Push-pull-substituierte OPE-Reihen **15–18/b–e**, Vergleichsreihe **15a–18a** und Vorstufen **15f–17f** und **15g–17g**.^[41,48]

konfigurierte Doppelbindung der Wiederholungseinheit, wie sie bei **5–8/a–e** zu finden war, durch eine Dreifachbindung ersetzt, und die Didodecylaminogruppe fungiert als solubilisierende Donorfunktion.^[41] Die Herstellung der Oligomerenreihen **15–18/a–e** erfolgte wiederum nach einer gekoppelten, konvergenten Synthesestrategie. Die Sonogashira-Hagihara-Reaktion und eine einfache Schutzgruppentechnik bildeten die präparative Basis:^[41] Aus **19** und **20** wurden zunächst die „Hilfsreihen“ **15f–17f** und **15g–17g** hergestellt (Schema 8). Das „Verlängerungsreagens“ **20** wurde dabei zur Pd-katalysierten C–C-Kupplung eingesetzt; danach wurde alkalisch



Schema 8. Gekoppelte, konvergente Synthesestrategie für die OPE-Verbindungsreihen **15–18/a–e** mit den Vorstufenreihen **15f–17f** und **15g–17g**.

entschützt, um die Ethynylkomponente für den nächsten Verlängerungsschritt freizulegen. Zum „end capping“ wurde dann die Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit dem jeweiligen Iodbenzol, das den gewünschten *p*-Substituenten *R* enthält (*R* = H, CN, CHO, NO₂) verwendet.^[41] Die OPE-Reihe **15e–18e** konnte durch Kondensation von **15c–18c** mit Malonsäuredinitril synthetisiert werden.^[46]

Die Daten der langwelligen Absorption der Verbindungen **15–18/a–e** sind in Tabelle 2 zusammengefasst.^[41] Die Auswertung der UV/Vis-Spektren ist bei der OPE-Reihe etwas schwieriger als bei der OPV-Reihe, da die Bande des energiearmen Elektronenübergangs *S*₀→*S*₁ von der Bande

Tabelle 2: Langwellige UV/Vis-Absorption der OPE-Verbindungen **15–18/a–e** in CHCl_3 .

Verb.	<i>n</i>	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}]	λ _{max} [nm]
15a	1	29.33 ± 0.07	341
16a	2	26.74 ± 0.07	374
17a	3	26.28 ± 0.18	379 ^[a]
18a	4	26.16 ± 0.30	378 ^[a]
15b	1	25.84 ± 0.07	387
16b	2	25.84 ± 0.07	387
17b	3	25.97 ± 0.18	384 ^[a]
18b	4	26.09 ± 0.30	379 ^[a]
15c	1	25.00 ± 0.06	400
16c	2	25.64 ± 0.06	390
17c	3	26.00 ± 0.20	382 ^[a]
18c	4	26.02 ± 0.25	388 ^[a]
15d	1	23.15 ± 0.06	432
16d	2	24.81 ± 0.06	403
17d	3	26.15 ± 0.30	380 ^[a]
18d	4	26.15 ± 0.30	382 ^[a]
15e	1	20.45 ± 0.05	489
16e	2	22.62 ± 0.07	442
17e	3	24.75 ± 1.00	384 ^[a]
18e	4	26.80 ± 0.30	373 ^[a]

[a] Bedingt durch die Überlagerung der Banden differieren in diesen Fällen die λ_{max}-Werte etwas von 1/ $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ der separierten Bande im langwelligen Bereich des Spektrums.

des energiereicheren Elektronenübergangs $S_0 \rightarrow S_2$ überlagert wird (Abbildung 7 zeigt das am Beispiel von **16d**). Eine Auftrennung der Banden kann z.B. mit einem auf Gauß-Funktionen beruhenden Algorithmus durchgeführt werden.^[49] Da auch nichtüberlappende Banden langwelliger Absorptionen in diesen Reihen leicht unsymmetrisch sind, bewährten sich Exponentialfunktionen des Typs (16).

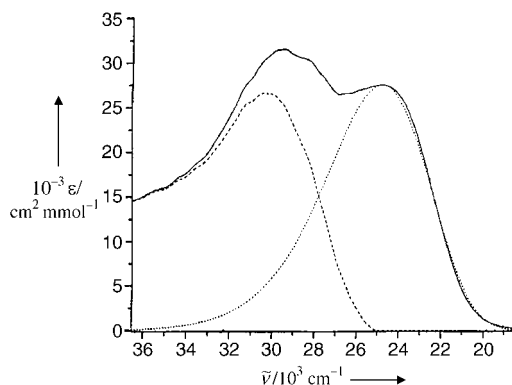


Abbildung 7. UV/Vis-Spektrum von **16d** in CHCl_3 (—) und seine Zerlegung in zwei Banden gemäß den Gleichungen (16)–(18).^[41]

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{\max} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu}_{\max}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max})}{\tilde{\nu} \Delta \tilde{\nu}} \right) \right] \quad (16)$$

$$\text{mit } \Delta \tilde{\nu} = |0.5(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)| \quad (17)$$

$$\text{und } \varepsilon(\tilde{\nu}_1) = \varepsilon(\tilde{\nu}_2) = \varepsilon_{\max} e^{-1} \quad (18)$$

Die Auswertung der Daten von **15–18/a–d** ist in Abbildung 8 veranschaulicht; sie entspricht weitgehend der Abbildung 5 für die analogen Donor-Acceptor-substituierten OPV-Systeme **5–8/a–d**.^[50] Abbildung 8 lässt sich analog zu Abbildung 5 interpretieren. In der NO_2 -Reihe **15d–18d** wird der bathochrome Effekt durch die Ausdehnung der Konjugation von dem hypsochromen Effekt, der durch die Abnahme des

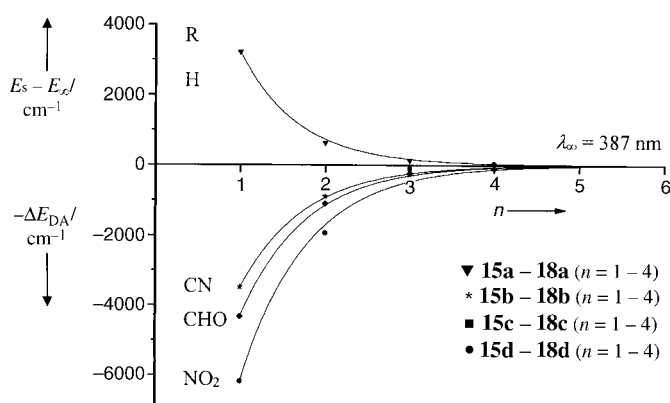
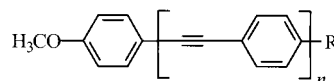


Abbildung 8. Aufschlüsselung der Energien für den Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ von **15–18/a–d** in einen Term $(E_S - E_{S'})$, der die bathochrome Verschiebung durch Konjugationsausdehnung wiedergibt, und einen Term $-\Delta E_{\text{DA}}$, der die Abnahme des ICT und seine Auswirkung auf die Absorption berücksichtigt.

ICT bedingt ist, übertroffen; in der CHO-Reihe **15c–18c** ist das in abgeschwächter Form ebenso der Fall; bei der CN-Reihe **15b–18b** heben sich beide Effekte weitgehend gegenseitig auf. Insgesamt ist die OPE-Brücke also noch etwas mehr geneigt als die OPV-Brücke, mit wachsendem n den ungewöhnlichen hypsochromen Effekt zu zeigen.^[51] Dies führt unter anderem dazu, dass schon Methoxygruppen (als schwächere Donoren) in der Kombination mit einem starken Acceptor, z.B. der NO_2 -Gruppe, keine Rotverschiebung bewirken. Als Beispiele seien hier die Verbindungen **22** und **23** in Schema 9 angeführt. Während $\lambda_{\max}(2) - \lambda_{\max}(1)$ bei **22a/**




	R	n	λ_{\max} [nm]
22a	CN	1	323
23a	CN	2	339
22b	NO_2	1	368
23b	NO_2	2	365

Schema 9. Maxima langwelliger Absorptionen von push-pull-substituierten OPEs mit Methoxygruppen als Donoren und CN- oder NO_2 -Gruppen als Acceptoren (CHCl_3 als Solvens).

23a noch +16 nm beträgt, findet man bei **22b/23b** schon einen Wert von –3 nm.^[46] In der Reihe **15g–17g** mit der Ethinylgruppe als sehr schwacher Acceptorgruppe bewirkt auch die Dialkylaminogruppe als starker Donor keine Umkehrung der Rotverschiebung.

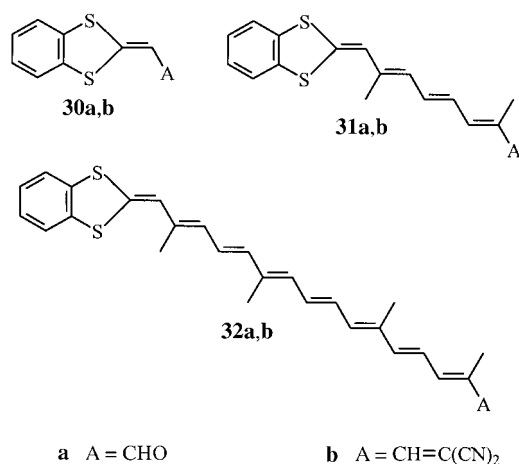
Push-pull-substituierte Oligoene (OE) vom Typ **1** (Polymethinfarbstoffe) oder **24a,b–29a,b** ($n = 1, 2, 3, \dots$) sind nur als Einzelbeispiele bekannt; eine Ausnahme bilden die Aldehyde **24c–29c** ($\text{R} = \text{CH}_3$),^[52a–c] die auf der Basis von Zincke-Aldehyd über Kettenverlängerungen mit Grignard-Reagentien und Hydrolyse der entsprechenden Cyanine hergestellt wurden (Schema 10).^[52a]

		24–29		a	b	c		
		A	CH=C(CN) ₂		CN	CHO		
R ₂ N								
		R = Alkyl						
		(n = 1, 2, 3, ...)						
			24c	25c	26c	27c	28c	29c
n		1	2	3	4	5	6	
λ_{max} [nm]		283	362	422	462	492	513	

Schema 10. Push-pull-substituierte Oligoene: Maxima der langwelligsten Absorptionen in CH_2Cl_2 .

Die in Dichlormethan gemessenen Absorptionsspektren von **24c–29c** zeigen eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung bei Zunahme der Zahl n der Wiederholungseinheiten. Selbst der stärker elektronenziehende Dicyanvinyl-Rest ändert nichts an diesem Effekt, auch dann nicht, wenn die

trans-Doppelbindungen durch den Einbau in Ringe transoid fixiert sind.^[52d] Bathochrome Effekte beobachtet man auch in den von Lehn, Blanchard-Desce, Zyss und anderen untersuchten Reihen **30a–32a** und **30b–32b**, die als π -Brücken carotinoide Einheiten aufweisen (Schema 11). Die Synthese



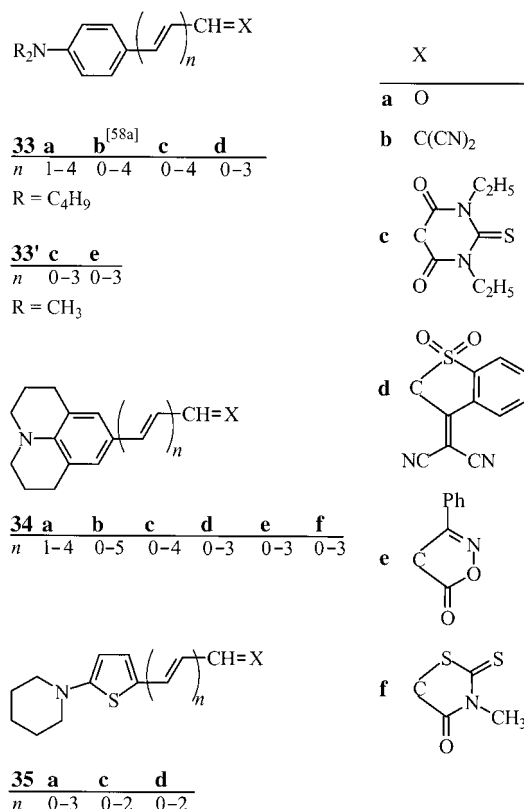
	30a	31a	32a		30b	31b	32b
λ_{\max} [nm]	372	456	500	λ_{\max} [nm]	446	562	588

Schema 11. Carotinoide Push-pull-Verbindungen und die Maxima ihrer langwelligeren Absorptionen in CHCl_3 .^[53, 54, 55]

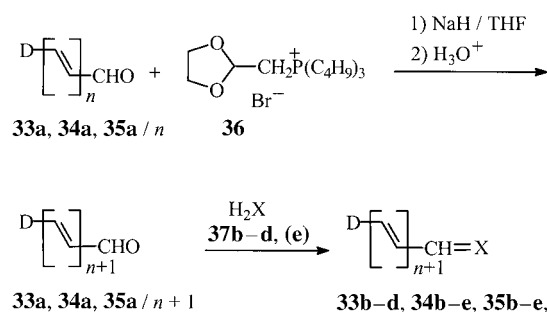
dieser Verbindungen erfolgte durch „einseitige“ Wittig- oder Wittig-Horner-Reaktion der carotinoiden Dialdehyd mit den entsprechenden Phosphorreagentien von 1,3-Benzodithiol und nachfolgende Kondensation der noch vorhandenen Aldehydfunktion mit Malonsäuredinitril.^[53,54]

Die bathochrome Verschiebung mit zunehmender Länge des Chromophors findet man auch in den von Blanchard-Desce, Barzoukas, Marder und anderen untersuchten Verbindungsreihen **33–35**, die am Donorende einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring in die π -Brücke einbeziehen (Schema 12).^[3,56,57] Die Synthesestrategie für **33–35** ist in Schema 13 wiedergegeben. Die Aldehydreihen **33a**, **34a** und **35a** mit den entsprechenden Donoren D fungierten als „zentrale Reihen“, die mithilfe der Wittig-Reaktion und dem Verlängerungsreagens **36** aufgebaut wurden. Für das anschließende „end capping“ wurde die Kondensationsreaktion mit den aktiven Methylenkomponenten **37b–e** gewählt.^[57] Die Maxima der langwelligen Absorption einer Auswahl der Verbindungen **33–35** sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei konstantem n ist der λ_{max} -Wert umso größer, je höher die Donor- und die Acceptor-Stärke sind; innerhalb jeder Reihe ist stets $\lambda_{\text{max}}(n+1) > \lambda_{\text{max}}(n)$. An Verbindungsreihen mit 1,3-Benzodithiol-Donoren und carotinoiden Brücken, die am Acceptorende einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring (4-Nitrophenyl, 4-Cyanphenyl, 4-Pyridyl) enthalten, wurden analoge bathochrome Effekte gemessen.^[53,55]

Push-pull-substituierte Oligoeine mit aromatischen Ringen an beiden Kettenenden^[53, 55, 58b, 59] zeigen einen abgeschwächten bathochromen Effekt. Charakteristisch ist ein Vergleich der Reihen **38a–41a** und **38b–41b** (Sche-



Schema 12. Oligoene mit einem (hetero)aromatischen Ring am Donorende sowie unterschiedlichen Acceptoren.

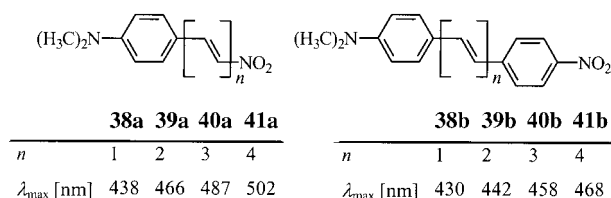


Schema 13. Synthesestrategie für die Verbindungsreihen **33–35**.^[57]

Tabelle 3: Maxima der langwelligen Absorptionen λ_{max} [nm] der Oligoene **33 b** ($n=0-4$), **33 d** ($n=0-3$), **34 a** ($n=1-4$), **34 b** ($n=0-5$), **34 f** ($n=0-3$) und **35 c** ($n=0-2$) in CHCl_3 .

n	33b ^[56]	33d ^[57]	34a ^[56]	34b ^[56]	34f ^[56]	35c ^[57]
0	443	603		458	494	512
1	507	695	413	531	542	619
2	540	773	446	572	556	710
3	571	826	469	594	566	
4	586		486	606		
5				613		

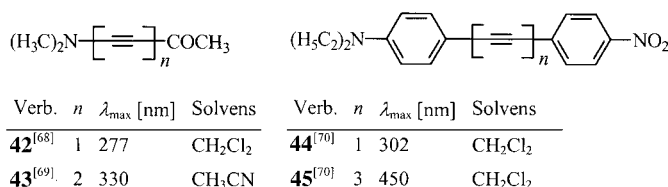
ma 14).^[46, 58b, 59] Die zu **38b–40b** analogen Verbindungen mit einer CN-Gruppe anstelle der NO₂-Gruppe wurden im Zusammenhang mit der dualen Fluoreszenz und TICT-Zu-



Schema 14. Maxima langwelliger Absorptionen von Oligoenen mit terminaler Dimethylamino-/Nitro-Substitution, die auf der Donorseite (**38a–41a**) bzw. auf der Donor- und der Acceptorseite (**38b–41b**) einen Benzolring in die π -Brücke einbezogen haben; Messung in CHCl_3 .

ständen (twisted intramolecular charge transfer)^[60–66] untersucht; eine Diskussion dieser Zustände geht aber über den Rahmen dieses Aufsatzes hinaus.

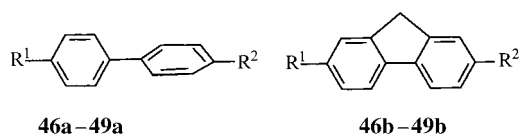
Push-pull-substituierte Oligoene (OI) sind bis dato noch sehr spärlich in der Literatur vertreten.^[67] Als Beispiele können hier die Aminoketone **42** und **43** sowie die Amino-Nitro-Verbindungen **44** und **45** aufgeführt werden (Schema 15). Benzolringe an den Enden der π -Brücke be-



Schema 15. Maxima langwelliger Absorptionen von Oligoenen mit Push-pull-Substitution.^[68–71]

wirken weder bei push-pull-substituierten Oligoenen noch bei den entsprechenden Oligoenen einen hypsochromen Effekt – ganz anders als bei den entsprechend substituierten OPV- und OPE-Systemen.

Oligo(1,4-phenylene) (OP) unterscheiden sich von den bisher diskutierten OPVs, OPEs, OEs und OIs durch eine starke Verdrillung der Benzolringe entlang der Kette – man kann von Torsionswinkeln zwischen 30 und 40° ausgehen, die einen erheblichen Einfluss auf die Konjugation und den ICT ausüben.^[71,72] Da die Resonanzintegrale nicht nur von den unterschiedlichen Atomabständen in der π -Brücke, sondern auch von der Verdrillung der p-Orbitale abhängen, ist grundsätzlich eine Beschleunigung der Konvergenz $E(n) \rightarrow E_\infty$ für größer werdende Verdrillungswinkel zu erwarten. Wenn die 1,4-Phenylene-Kette durch anellierte Fünfringe weitgehend eingeebnet wird, wirkt sich das in Form einer bathochromen Verschiebung aus;^[71–73] Tabelle 4 zeigt dazu einen Vergleich der Biphenyle **46a–49a** mit den Fluorenen **46b–49b** (Strukturen siehe Schema 16).



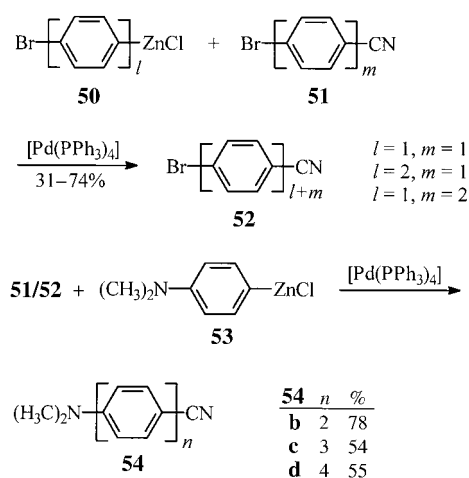
Schema 16. Einebnung des Torsionswinkels von Biphenyl-Einheiten in Fluorenen (R^1 , R^2 siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Maxima der langwelligsten Absorptionen der Biphenyle **46a–49a** und der entsprechenden Fluorene **46b–49b**.^[71,73]

R^1	R^2	Biphenyl-Derivat	λ_{\max} [nm]	Fluoren-Derivat	λ_{\max} [nm]
H	H	46a	252 ^[a]	46b	262 ^[a]
H	NO_2	47a	304 ^[a]	47b	328 ^[a]
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	48a	301 ^[b]	48b	310 ^[b]
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NO_2	49a	390 ^[b]	49b	417 ^[b]

[a] Messung in 1,4-Dioxan. [b] Messung in CHCl_3 .

Die Synthesestrategie der Oligo(1,4-phenylene) basiert auf gängigen Pd-katalysierten Aryl-Aryl-C-C-Kupplungen wie der Suzuki-, der Negishi-, der Stille-, der Yamamoto- oder der Kumada-Reaktion.^[1k] Als Beispiel sei hier die Synthese der Reihe **54** mit $\text{D} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{A} = \text{CN}$ beschrieben (Schema 17). Zunächst wurde über eine Negishi-



Schema 17. Synthesestrategie zum Aufbau der Donor-Acceptor-substituierten OPs **54**.^[74]

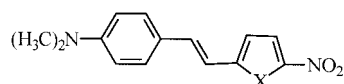
Kupplung von **50** + **51** die „Hilfsreihe“ **52** aufgebaut, wobei die primäre Insertion des Pd in die C-Br-Bindung von **51** entscheidend ist. Die Verbindungen **51** oder **52** wurden dann mit **53** in einer Kreuzkupplung umgesetzt.^[74]

Da die „Reichweite“ des ICT erheblich kürzer ist als die der Konjugation (siehe Abschnitt 5), können die fortlaufenden Torsionen entlang einer Oligo(1,4-phenylene)-Kette zu einem schnellen Absinken von $E_D(n) - E_\infty$ führen (siehe Abbildung 3c). Dadurch kann die Energie $E_{\text{DA}}(n)$ für den Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ durch ein Minimum und $\lambda_{\max}(n)$ demgemäß durch ein Maximum laufen (Typ (c), Abbildung 3) – besonders dann, wenn der Korrekturterm ΔE_{DA} des ICT groß ist, d. h., wenn ein Push-pull-Effekt von einem starken Donor und einem nicht zu schwachen Acceptor vorliegt. Das ist der Fall bei **54** und **55** (Tabelle 5), wobei jeweils für $n = 2$ der maximale λ_{\max} -Wert gefunden wird, was allerdings auch vom Lösungsmittel abhängen kann. Ersetzt man die Aminofunktionen durch den weniger starken Donor OCH_3 , dann erhält man sowohl in der Reihe mit $\text{A} = \text{NO}_2$ als auch in der Reihe mit $\text{A} = \text{CN}$ Verschiebungen zu größeren Wellenlängen mit wachsendem n (Typ (a), Abbildung 3).

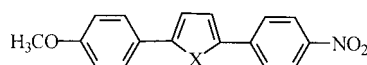
Tabelle 5: Maxima der langwelligen Absorptionen von Donor-Acceptor-substituierten Oligo(1,4-phenylenen) D-[C₆H₄]_n-A: **54a–d**^[75], **55a–d**^[71, 76], **56a–c**^[71] und **57a–c**^[46, 77, 78].

Verb.	A	D	<i>n</i>	λ_{max} [nm]	Solvens
54a	CN	N(CH ₃) ₂	1	290	CCl ₄
54b			2	342	CCl ₄
54c			3	332	CCl ₄
54d			4	314	CCl ₄
55a	NO ₂	NH ₂	1	373	EtOH
55b			2	378	EtOH
55c			3	358	EtOH
55d			4	340	EtOH
56a	NO ₂	OCH ₃	1	302	1,4-Dioxan
56b			2	332	1,4-Dioxan
56c			3	340	1,4-Dioxan
57a	CN	OCH ₃	1	247	DMSO
57b			2	292	DMSO
57c			3	302	DMSO

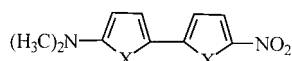
Baut man Thiophen- oder Furanringe anstelle von Benzolringen in die π -Brücke ein, verschieben sich die Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen (Schema 18 zeigt



X	λ_{max} [nm] ^[71]
58 S	492 CHCl ₃
59 O	478 CHCl ₃
38b CH=CH	430 CHCl ₃



X	λ_{max} [nm] ^[71]
60 O	400 CHCl ₃
56c CH=CH	340 CHCl ₃

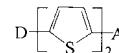


X	λ_{max} [nm] ^[79]
61 S	466 (<i>n</i> -Hexan)
62 CH=CH	375 (<i>n</i> -Hexan)

Schema 18. Rotverschiebung der Bande der langwelligen Absorption beim Austausch der Benzolringe in der π -Brücke gegen Thiophen- oder Furanringe.

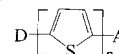
einige Beispiele).^[71] Push-pull-substituierte Oligomere, deren π -Brücken ausschließlich aus Fünfring-Heterocyclen bestehen, wurden insbesondere in der Thiophenreihe untersucht. In Tabelle 6 sind Bithiophene mit unterschiedlichen Donoren und Acceptoren gegenübergestellt; man erkennt, dass vor allem die Kombination von 1-Pyrrolidinrest und Nitrogruppe eine starke Rotverschiebung der CT-Bande bewirkt. Demgemäß ist bei den von Effenberger, Würthner et al.^[79–81] untersuchten push-pull-substituierten Oligothiophenen [OT, Oligo(2,5-thienylene)] ein interessanter Effekt für die Absorption in Abhängigkeit von *n* zu erwarten. Tabelle 7 gibt einen Vergleich der Methoxy-Nitro-Reihe **66a–d** (*n* = 1–4) mit der 1-Pyrrolidinyl-Nitro-Reihe **67a–d** (*n* = 1–4). Während

Tabelle 6: Maxima der langwelligen Absorptionen von Donor-Acceptor-substituierten Bithiophenen in *n*-Hexan^[79, 80]



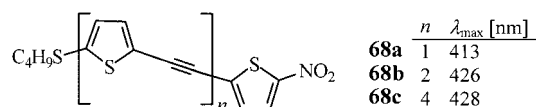
Verb.	D	A	λ_{max} [nm]
63	OCH ₃	CHO	372
64	N(CH ₃) ₂	CHO	421
65	SCH ₃	NO ₂	391
66b	OCH ₃	NO ₂	408
61	N(CH ₃) ₂	NO ₂	466
67b		NO ₂	499

Tabelle 7: Maxima der langwelligen Absorptionen der Oligothiophene **66a–d** und **67a–d** in *n*-Hexan^[79–81]

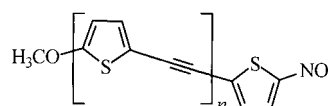


Verb.	D	A	<i>n</i>	λ_{max} [nm]
66a	OCH ₃	NO ₂	1	340
66b			2	408
66c			3	442
66d			4	454
67a		NO ₂	1	408
67b			2	499
67c			3	505
67d			4	497

man mit zunehmendem *n* bei **66a–d** eine monotone bathochrome Verschiebung findet, durchläuft λ_{max} bei **67a–d** ein Maximum bei *n* = 3.^[82] Diese Oligomerenreihe gehört somit zum Typ (c) in Abbildung 3 und gleicht den entsprechenden OPs **54a–d** und **55a–d**. D- π -A-Reihen mit Wiederholungseinheiten aus Thiophenringen und C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen gibt es bis dato nur wenige.^[83] Es sind in diesem Kontext Oligo(2,5-thienylenvinylene) (OTV) zu nennen, die 4-Diethylaminophenylgruppen als Donor und NO₂-, CHO- oder CH=C(CN)₂-Gruppen als Acceptor enthalten; in allen Fällen handelt es sich um „bathochrome Reihen“ (Typ (a)).^[83a, b] Des Weiteren sind die jüngst mit der Sonogashira-Hagihara-Methode hergestellten Oligo(2,5-thienylenethinylene) (OTE) **68a–c** und **69a–d** zu erwähnen (Schema 19).^[46] Die Reihe **68a–c** gehört zum Typ (a) in



<i>n</i>	λ_{max} [nm]
68a 1	413
68b 2	426
68c 4	428

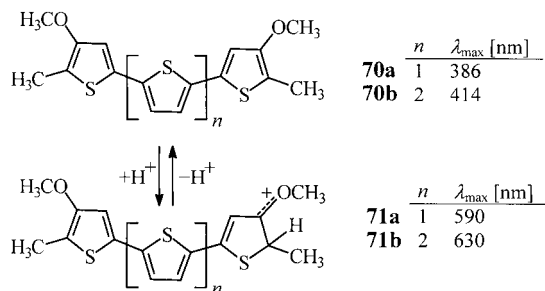


<i>n</i>	λ_{max} [nm]
69a 1	431
69b 2	430 ± 5
69c 3	430 ± 5
69d 4	430 ± 10

Schema 19. Maxima der langwelligen Absorptionen der Donor-Acceptor-substituierten Oligo(2,5-thienylenethinylene) **68a–c** und **69a–d** (Messung in CHCl₃).^[46]

Abbildung 3, und die Reihe **69a–d** hat einen von der Länge des Chromophors unabhängigen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang.

Am Ende dieses Abschnitts bleibt zu erwähnen, dass man D- π -A-Systeme auch durch Protonierung geeigneter D- π -D-Systemen herstellen kann. Dabei kommt nicht nur die Protonierung von terminalen Aminogruppen infrage, sondern, wie Schema 20 zeigt, auch die des Thiophenrings. Die Protonierung von **70a,b** in CD_2Cl_2/CF_3COOH führt zu einer Verschiebung zu größeren Wellenlängen von mehr als 200 nm.^[84]



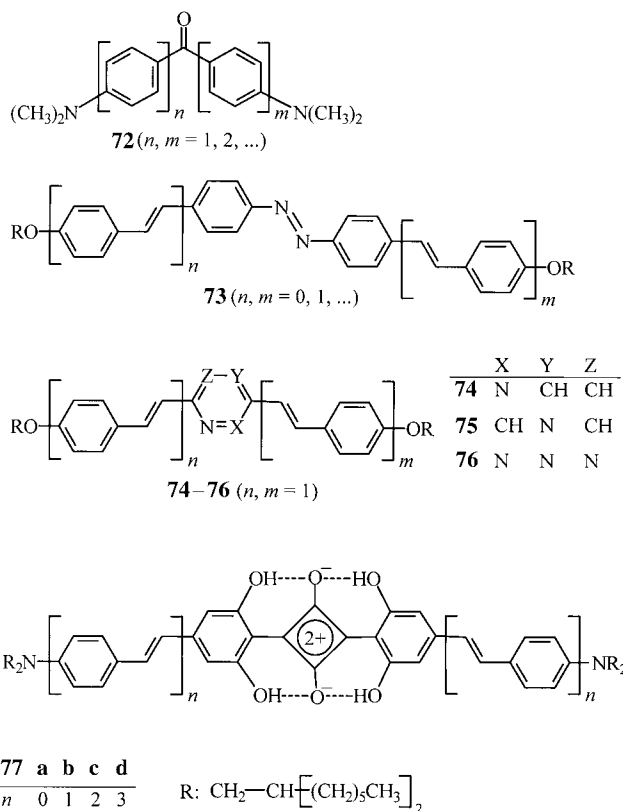
Schema 20. Protonierung von symmetrischen Oligothiophenen zur Generierung von D- π -A-Systemen.

3.2. Oligomere mit D- π -A- π -D- oder A- π -D- π -A-Struktur

Konjugierte Oligomere mit Donor-Acceptor-Donor-Struktur setzen zweibindige Acceptorgruppen im Molekülzentrum voraus. Carbonylgruppen und verwandte Gruppen führen dort zu einer gekreuzten Konjugation. Beispiele sind Michlers Keton (**72**, $m = 1$) und seine höheren „Homologen“ (Schema 21), über die allerdings wenig bekannt ist.^[85] Für linear konjugierte D- π -A- π -D-Verbindungen gibt es einzelne Beispiele bei Azobenzolen (**73**),^[46,86–88] Pyridazinen (**74**),^[89] Pyrazinen (**75**)^[90] und 1,2,4,5-Tetrazinen (**76**);^[46,91] eine systematische Reihenuntersuchung fand nur bei den Squarainen **77a–d**^[92] statt (Schema 21).

Die durch Kupplung der entsprechenden Resorcine mit Quadratsäure gebildeten Verbindungen **77** zeigen eine Absorption mit einer starken Rotverschiebung beim Gang von $n = 0$ nach $n = 1$; aus dem blauen Farbstoff **77a** wird dabei der NIR-Farbstoff **77b**.^[92] Der bei **77a** überwiegend im Squarainring lokalisierte Elektronenübergang^[93] wird zum Übergang einer push-pull-substituierten stilbenoiden Verbindung, der dann für $n = 2, 3$ einen ausgeprägten hypsochromen Effekt zeigt.^[92] Dies gilt allerdings nur für Messungen in organischen Lösungsmitteln wie $CHCl_3$ (Abbildung 9) – wählt man ein acides Medium wie CF_3COOH , werden die Aminogruppen protoniert und verlieren damit ihren Donor-Charakter; die gebildeten Ionen haben dann eine A- π -A- π -A-Struktur und zeigen die erwartete bathochrome Verschiebung ($n = 0–3$).

Die auf die intramolekularen H-Brücken zurückgehende, weitgehende Einebnung des Chromophors in **77** ist eine wesentliche Voraussetzung für einen wirksamen Push-pull-Effekt. Abbildung 10 zeigt am Beispiel von **78**, wie durch Zusatz von Ethanol als H-Brücken-Donor die Absorption aus dem NIR-Bereich bis hinein in den UV-Bereich verschoben



Schema 21. Beispiele von D- π -A- π -D-Systemen.

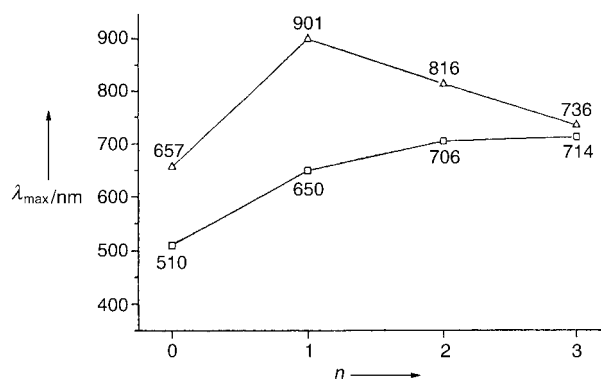


Abbildung 9. Maxima der langwelligen Absorptionen der Squaraine **77a–d** ($n = 0–3$) in $CHCl_3$ (Δ) und in CF_3COOH (□).

wird ($\Delta\lambda_{max} > 450$ nm).^[94] Sobald intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildet werden können, drehen sich die Benzolringe aus der Ebene des Squarainrings heraus.

Verbindungen des Typs A- π -D- π -A erfordern zweibindige Donoren wie O, S oder NH. Bis dato existiert keine Oligomerenreihe dieses Typs. Aus der Reihe **79** (Schema 22) mit Ferrocen als starkem Donor in der zentralen Position wurden kürzlich die beiden Anfangsglieder ($n = 1, 2$) untersucht; sie zeigen bathochromes Verhalten: $\lambda_{max}(2) > \lambda_{max}(1)$.^[95]

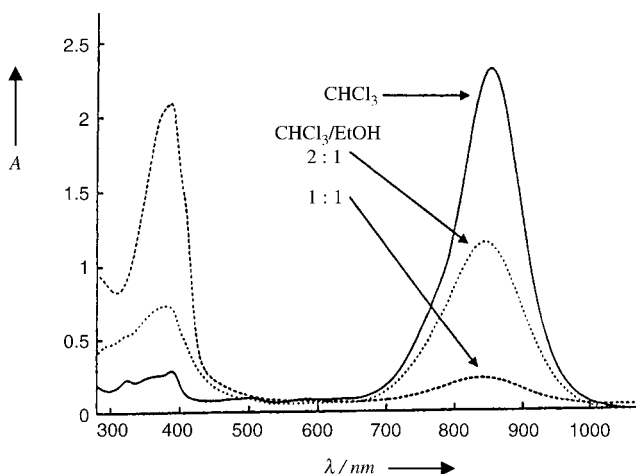
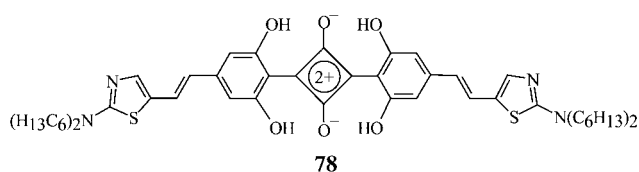
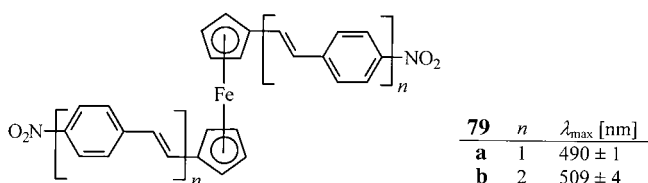


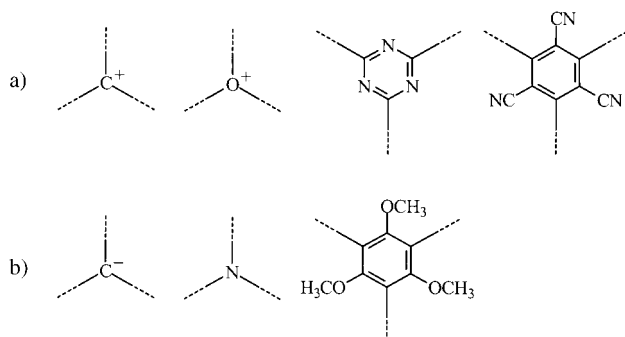
Abbildung 10. Absorption von Squarain **78** in CHCl_3 und $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ -Gemischen.



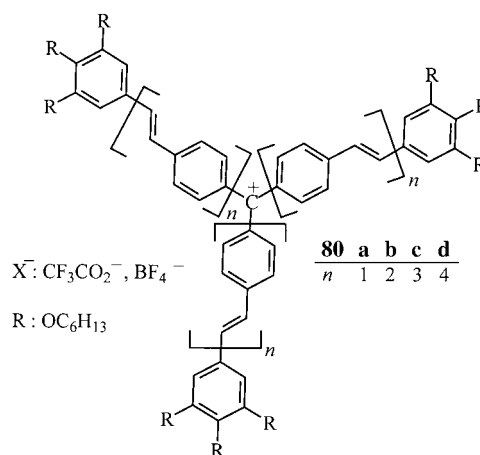
Schema 22. Maxima der langwelligen Absorptionen von A- π -D- π -A-Verbindungen mit Ferrocen als zentralem Donor (Messung in CHCl_3).

3.3. Sternverbindungen A-(π -D)₃ und D-(π -A)₃

Außer den in Abschnitt 2.3 beschriebenen zweibindigen zentralen Acceptoren oder Donoren kommen vor allem noch dreibindige „Kerne“ in Frage. Schema 23 zeigt einige zentrale Bausteine. Verwirklicht wurde die Reihe der Methyliumsalze **80a–d** (Schema 24), die als höhere Homologe der gängigen



Schema 23. Zentrale Bausteine für dreiarmlige konjugierte Oligomere: a) Acceptoren für Sternverbindungen A-(π -D)₃, b) Donoren für Sternverbindungen D-(π -A)₃.



Schema 24. Methyliumsalze mit OPV-Ketten, die terminale Donorgruppen tragen.

Triphenylmethan-Farbstoffe aufzufassen sind.^[96] Die Synthese von **80a–d** erfolgte aus den entsprechenden Carbinolbasen, deren Behandlung mit Säuren zur Eliminierung der am zentralen C-Atom gebundenen OH-Gruppe führte.^[96] Die Kationen **80a–d** zeigen, genau wie ihre Carbinolbasen, monoton mit *n* wachsende λ_{max} -Werte, allerdings durch den Push-pull-Effekt vom UV/Vis-Bereich in den Vis/NIR-Bereich verschoben (Abbildung 11). Dasselbe gilt für Methyliumionen, die über Polyen-Ketten $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ mit Ferrocen als terminalem Donor verbunden sind; von *n* = 2 bis 14 steigt λ_{max} von 618 bis 1187 nm.^[97]

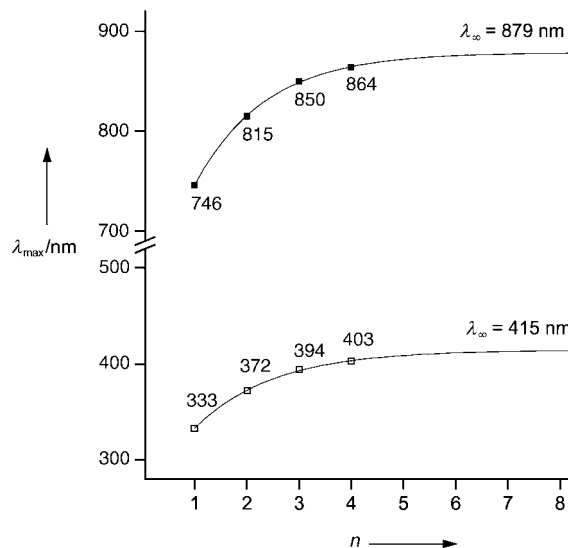
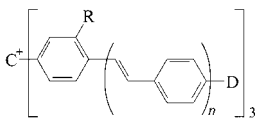


Abbildung 11. Maxima der langwelligen Absorptionen der Trifluoracetate **80a–d** (*n* = 1–4) in $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 7:3 und der entsprechenden Carbinole (untere Kurve) in CHCl_3 . Extrapolation zu λ_{∞} mit Gleichung (11).

Im Unterschied zu den wenig pH-abhängigen alkoxy-substituierten Farbsalzen **80a–d** und **81a,b** zeigen die Dialkylamino-Verbindungen **82a,b** und **83a–c** (Tabelle 8) Absorptionen, die sehr stark von der Konzentration der H^+ -

Tabelle 8: Langwellige Absorption der Farbsalze **81 a,b**, **82 a,b** und **83 a–c**.



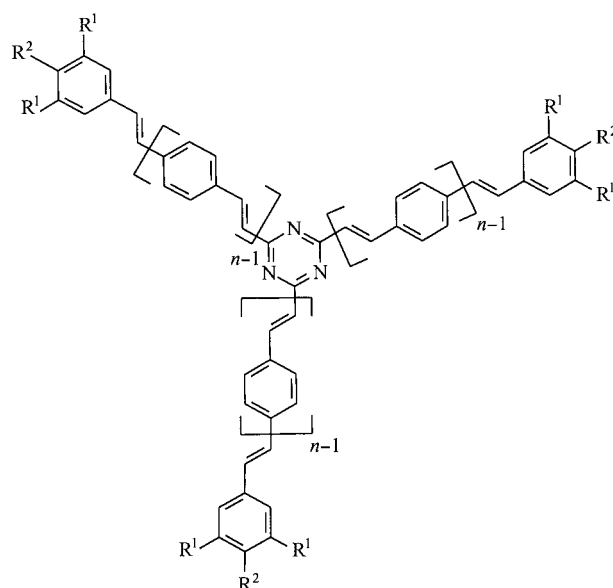
Verb.	R	D	n	$\lambda_{\text{max}}^{[a]}$ [nm]
81 a ^[97]	H	OCH ₃	1	718
81 b ^[99]	CH ₃	OCH ₃	1	733
82 a ^[97]	H	N(CH ₃) ₂	1	609
82 b ^[99]	CH ₃	N(CH ₃) ₂	1	615
83 a ^[100]	H	N[CH ₂ -CH(C ₆ H ₁₃) ₂] ₂	1	622
83 b ^[100]	H	N[CH ₂ -CH(C ₆ H ₁₃) ₂] ₂	2	740
83 c ^[100]	H	N[CH ₂ -CH(C ₆ H ₁₃) ₂] ₂	3	790

[a] Endwerte von λ_{max} bei hohem Überschuss an CF₃COOH.

Ionen abhängen.^[98–101] Die Bildung der Kationen aus den Carbinolen oder ihren Ethern bei der Einwirkung starker Säuren führt zunächst zu weit im NIR-Gebiet liegenden Absorptionsmaxima. Für **82 b** wird ein λ_{max} -Wert von 1003 nm gefunden;^[100] bei weiterer Zugabe von CF₃COOH verliert diese Bande mehr und mehr an Intensität und zeigt eine geringfügige Blauverschiebung. Gleichzeitig tritt bei $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm eine neue Bande auf, die stark anwächst und sich bei hohem Überschuss an CF₃COOH zu 615 nm rotverschiebt.^[100] Tabelle 8 gibt die λ_{max} -Werte am „Endpunkt dieser Titration“ an, an dem alle drei endständigen Aminogruppen von **82 b** protoniert vorliegen. Der Push-pull-Charakter in den drei Ästen ist damit verloren gegangen. So ist es zu verstehen, dass bei $n=1$ die λ_{max} -Werte der Methoxy-Verbindungen **81 a,b** höher sind als die der Dialkylaminoverbindungen **82 a,b** und **83 a**.

Von den in Schema 21 aufgeführten, zentralen Acceptor für Dreistern-Oligomere sind noch die 1,3,5-Triazine hervorzuheben. Durch alkalische Kondensation von 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin mit den entsprechenden Aldehyden konnten die Alkoxy-substituierten Verbindungen **84–86** und die Dialkylamino-substituierten Verbindungen **87** und **88** hergestellt werden (Schema 25).^[101] Beim Vergleich mit dem unsubstituierten 2,4,6-Trityryl-1,3,5-triazin mit $\lambda_{\text{max}} = 327$ nm erkennt man bei **84** und noch stärker bei **87** den Einfluss des Push-pull-Effekts. Die Reihe **86 a–d** zeigt bei Verlängerung der konjugierten Arme eine Rotverschiebung der Absorption, die relativ schnell ($n_{\text{ECL}} = 7$) gegen den Grenzwert $\lambda_{\infty} = 427$ nm konvergiert (Abbildung 12). Interessant ist das „Indikator-Verhalten“ von **87**: Bei Zugabe von Trifluoressigsäure wird unerwarteterweise zunächst der Triazinring protoniert, obwohl z. B. *N,N*-Dimethylanilin eine höhere Basizität hat als 1,3,5-Triazin. Die gelbe Lösung in Chloroform färbt sich dabei tief violett ($\lambda_{\text{max}} = 549$ nm). Bei weiterer Zugabe von CF₃COOH werden auch die terminalen Aminogruppen protoniert, und die Lösung entfärbt sich ($\lambda_{\text{max}} = 365$ nm).^[102] Die primäre Rotverschiebung geht auf eine Verstärkung des Push-pull-Effekts zurück. Sobald aber die Aminofunktionen auch protoniert werden, geht ihr Donor-Charakter verloren, und man hat ein A-(π -A)₃-System.

Da der protonierte 1,3,5-Triazinring ein starker Acceptor ist und die Aminogruppe ein starker Donor, sollte man bei



Verbindung	R ¹	R ²	n	λ_{max} [nm]
84	H	OCH ₃	1	356
85a	H	OC ₆ H ₁₃	1	361
85b	H	OC ₆ H ₁₃	2	400
86a	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	1	367
86b	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	2	398
86c	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	3	414
86d	OC ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	4	420
87	H	N(CH ₃) ₂	1	427
88a	H	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	1	445
88b	H	N(C ₁₂ H ₂₅) ₂	2	458

Schema 25. 1,3,5-Triazine mit Donor-substituierten OPV-Ketten und die Maxima ihrer langwelligen Absorptionen (Messung von **84–86** in CH₂Cl₂, von **87** und **88** in CHCl₃).^[101]

Ausdehnung des Chromophors einen hypsochromen Effekt beobachten. Genau das haben wir beim Vergleich von **88 a** und **88 b** gefunden (Abbildung 13). Bei schwachem Ansäuern zeigt **88 a** wie **87** eine Rotverschiebung, bei stärkerem Ansäuern danach eine Blauverschiebung. Das höhere Homologe **86 b** verhält sich gerade umgekehrt: Auf die primäre Blauverschiebung folgt eine Rotverschiebung. Die schlüssige Erklärung lautet wie folgt: Die Ausdehnung des Chromophors bewirkt bei **88** selbst eine bathochrome Verschiebung (445→458 nm); bei den am 1,3,5-Triazinring protonierten Spezies hat man einen viel stärkeren Push-pull-Effekt, und die Ausdehnung des Chromophors führt zu einer hypsochromen Verschiebung (551→394 nm); bei den vollständig protonierten Verbindungen liegt kein Push-pull-Effekt mehr vor, und die normale Konjugationsausdehnung bewirkt dann eine bathochrome Verschiebung (368→459 nm).^[103]

Von den in Schema 23 aufgeführten zentralen Donoren ist wohl das Benzolsystem am interessantesten; bisher sind damit allerdings nur wenige Vertreter, z. B. **89 a,b** (Schema 26), hergestellt und untersucht worden.^[104] Die Verbindungen **89** und analoge Benzolderivate mit drei Ac-

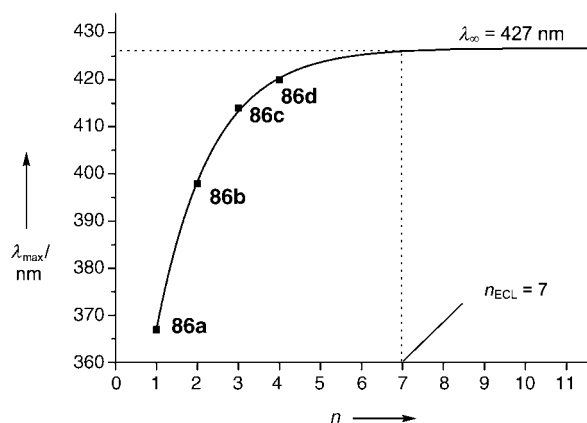
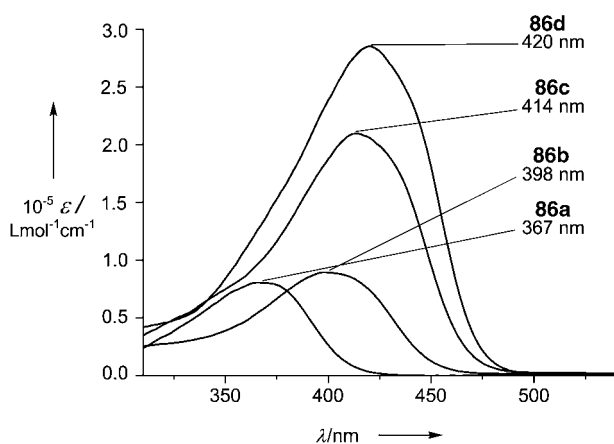
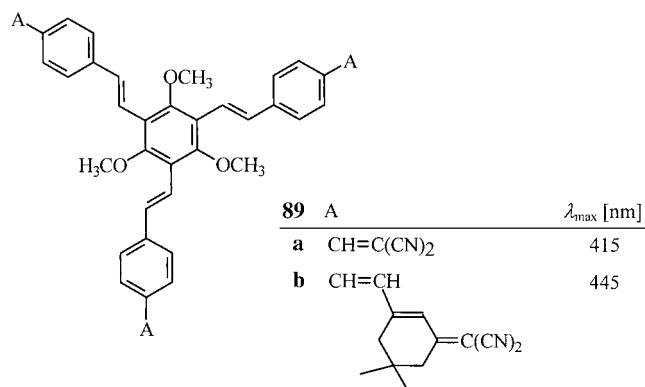


Abbildung 12. Oben: Banden der langwelligen Absorptionen der 1,3,5-Triazine **86a–d** ($n=1–4$) in CH_2Cl_2 ; unten: Extrapolation der λ_{max} -Werte nach Gleichung (11) und Bestimmung der effektiven Konjugationslänge nach Gleichung (12).



Schema 26. Dreistern-Verbindungen **89a,b** mit zentralem Donor und terminalen Akzeptorgruppen (Absorptionsmaxima in CHCl_3).

ceptorgruppen und drei terminal Donor-substituierten, konjugierten „Ästen“ (siehe Schema 23) kann man als Grundkörper von hexasubstituierten Benzolderivaten **91** mit octupolarem Charakter ansehen, die für die nichtlineare Optik besondere Bedeutung haben.^[70] Schema 27 zeigt einen präparativen Zugang zu **91** auf der Basis von Alkintrimerisierungen. Reihen von konjugierten Verbindungen des Typs **91**

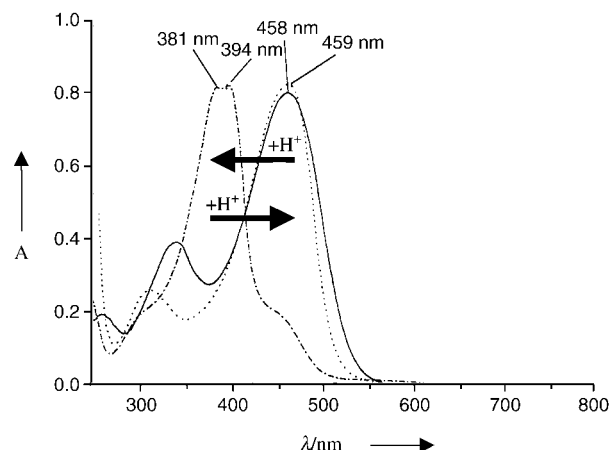
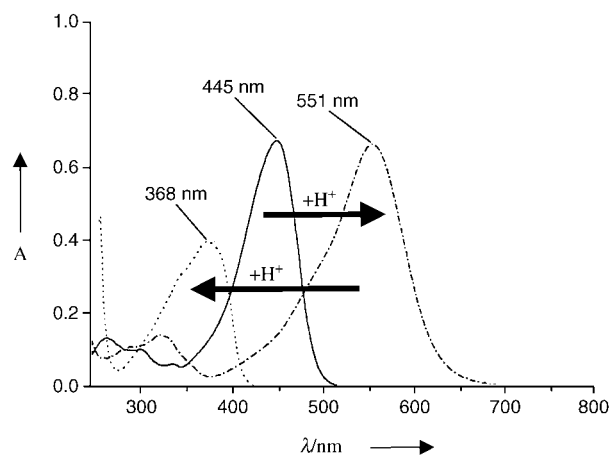
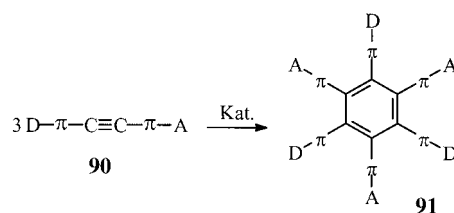


Abbildung 13. Oben: Bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande von **88a** (—) bei Protonierung am 1,3,5-Triazinring (---) und nachfolgende hypsochrome Verschiebung bei vollständiger Protonierung (....); Medium: $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$; unten: hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande von **88b** (—) bei Protonierung am 1,3,5-Triazinring (---) und nachfolgende bathochrome Verschiebung bei vollständiger Protonierung (....); Medium: $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$.



Schema 27. Octupole mit Benzolkern (**91**) durch Cyclotrimerisierung von Alkinen mit Push-pull-Charakter (**90**).

mit systematisch verlängerten π -Brücken sind meines Wissens bisher nicht bekannt.

4. Nichtlineare Optik in Reihen von Oligomeren mit Donor-Acceptor-Substitution

Nichtlineare optische Eigenschaften (NLO) organischer Materialien sind für optische Datenspeicherung, Datenverar-

beitung und Datenübertragung von großem Interesse,^[1p,105] und konjugierte NLO-Chromophore mit einem ausgeprägten Push-pull-Charakter haben dabei einen besonderen Stellenwert. Abbildung 14^[106] gibt dafür eine Erklärung: Trifft Licht auf eine Verbindung aus D- π -A-Molekülen, dann bewirkt der

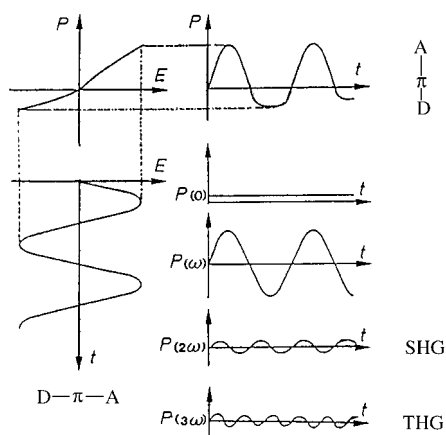


Abbildung 14. Nichtlineare Optik bei D- π -A-Systemen (SHG: Frequenzverdopplung, second harmonic generation; THG: Frequenzverdreifung, third harmonic generation).^[106]

E -Vektor eine hohe Polarisierung $P(E)$. Die Periodizität von $E(t)$ der Lichtwelle entspricht der Periodizität $P(t)$; die Funktion $P(t)$ ist jedoch keine Sinusfunktion. Ihre Fourier-Transformation führt zur Reihenentwicklung (19) mit den optischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung $\chi^{(n)}$. Auf das einzelne Molekül übertragen, entspricht dem die Gleichung (20) für das induzierte Dipolmoment.

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) \quad (19)$$

$$\mu_{\text{ind.}} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (20)$$

Neben der linearen Polarisierbarkeit α gibt es die um viele Größenordnungen kleineren Hyperpolarisierbarkeiten β und γ (von erster bzw. zweiter Ordnung). Da β und γ sehr klein sind (Faktor 10^{10} , 10^{17}), braucht man die hohe Lichtintensität eines Lasers, um die Frequenzverdopplung und -verdreifung messen zu können. Der Vorzug von Donor-Acceptor-substituierten konjugierten π -Systemen besteht darin, dass die Verschiebung von Elektronen in der Richtung vom Donor zum Acceptor besonders wirksam ist (Abbildung 14), was sich vor allem in den β -Werten bemerkbar macht. D- π -A-Moleküle sind zwar selbst nicht zentrosymmetrisch, sie können aber in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. Die Zentrosymmetrie muss dann auch für die Funktion $P(E)$ gelten [Gl. (21)]. In den Reihenentwicklungen (19) und (20) bedeutet dies $\chi^{(2)} = \beta = 0$. Leider kristallisieren viele Verbindungen mit Donor-Acceptor-Substitution in einer zentrosymmetrischen Kristallklasse. Sternsysteme vom Typ **89** oder **91** weichen dem aus.^[70]

$$P(-E) = -P(E) \quad (21)$$

Der Einfluss der Substitution, besonders der Push-pull-Substitution, auf β und γ wird an den *trans*-Stilbenderivaten in Tabelle 9 deutlich. Starke Donoren und starke Acceptoren vergrößern die β - und γ -Werte – analog zum Dipolmoment μ . Einen direkten Zusammenhang zwischen μ und β oder γ gibt es allerdings nicht, wie der Vergleich von **13a** und **96** in Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9: Dipolmomente μ und Hyperpolarisierbarkeiten β und γ von *trans*-Stilben und seinen Derivaten mit einer Donorgruppe in 4'-Stellung und/oder einer Acceptorgruppe in 4'-Stellung.^[107]

Verb.	Solvens	4-R	4'-R	$10^{18} \mu$ [esu] ^[a]	$10^{30} \beta$ [esu] ^[a]	$10^{36} \gamma$ [esu] ^[a]
92	CHCl ₃	H	H	0	0	26
93	1,4-Dioxan	N(CH ₃) ₂	H	2.1	10	64
94	1,4-Dioxan	H	NO ₂	4.2	11	61
38b	CHCl ₃	N(CH ₃) ₂	NO ₂	6.6	73	225
95	CHCl ₃	NH ₂	NO ₂	5.1	40	147
13a	CHCl ₃	OCH ₃	NO ₂	4.5	34	93
96	CHCl ₃	SCH ₃	NO ₂	4.3	34	100
97	CHCl ₃	N(CH ₃) ₂	CN	5.7	36	125
98	CHCl ₃	OCH ₃	CN	3.8	19	54

[a] esu: elektrostatische Einheiten; μ : $10^{-30} \text{ Cm} = 0.2998 \times 10^{-18} \text{ esu} = 0.2998 \text{ D}$; β : $10^{-50} \text{ Cm}^3 \text{ V}^{-2} = 2.694 \times 10^{-30} \text{ esu}$; γ : $10^{-60} \text{ Cm}^4 \text{ V}^{-3} = 8.078 \times 10^{-36} \text{ esu}$.

Da durch eine Verstärkung des Push-pull-Effekts auch die CT-Bande zu größeren λ_{max} -Werten verschoben wird (siehe Abschnitt 3.1), war die Beschreibung durch ein Potenzgesetz $\beta \sim \lambda_{\text{max}}^k$ oder $\log \beta \sim \log \lambda_{\text{max}}$ naheliegend.^[107] Die 2. Hyperpolarisierbarkeit γ der *trans*-Stilbene skaliert mit β .^[107] Die Push-pull-Verbindungen *N,N*-Dimethyl-4-nitroanilin und (*E*)-4-Dimethylamino-4'-nitrostilben [DANS] (**38b**) sind häufig verwendete NLO-Standards.

Baut man anstelle der *trans*-Doppelbindung eine Dreifachbindung in **38b** ein, verkleinern sich β und γ erheblich, und auch μ wird ein wenig kleiner. Für *N,N*-Dimethyl-4-[(4-nitrophenyl)ethinyl]anilin wurden $\beta = 46 \times 10^{-30} \text{ esu}$, $\gamma = 151 \times 10^{-36} \text{ esu}$ und $\mu = 6.1 \times 10^{-18} \text{ esu}$ (CHCl₃) erhalten.^[71] Auch eingebaute Benzolringe erweisen sich als ungünstig gegenüber gleich langen π -Brücken aus olefinischen Doppelbindungen (Schema 28).

		$10^{30} \beta_0$ [esu]
<chem>CN(C)c1ccc(cc1)/C=C/C=C/[N+](=O)[O-]</chem>	39a	100
<chem>CN(C)c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem>	49a	40
<chem>CN(C)c1ccc(cc1)/C=C/C=C/C=O</chem>	99	66
<chem>CN(C)c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)C=O</chem>	100	19

Schema 28. Vergleich der β_0 -Werte von D- π -A Verbindungen mit gleicher Länge der π -Brücke, aber unterschiedlicher Zahl von Benzolringen.^[58b]

Die z. B. mit der EFISHG- Methode (electric field induced second harmonic generation) erhaltenen β -Werte hängen leicht von der verwendeten Wellenlänge ab. Auf der Basis des Zwei-Zustände-Modells,^[108,109] das für D- π -A-Systeme wegen der Dominanz der CT-Übergänge anwendbar ist, kann aber eine einfache Korrektur zu wellenlängenunabhängigen, so genannten statischen β_0 -Werten vorgenommen werden.^[110]

Die als Folge der Torsion schon in den λ_{\max} -Werten zum Ausdruck kommende Verschlechterung der Konjugation in Oligo(1,4-phenylenen) (OPs) macht sich auch bei den Hyperpolarisierbarkeiten β bemerkbar. Tabelle 10 zeigt dazu einen Vergleich von Biphenylen mit den entsprechenden, weitgehend ebenen Fluorenen. Für die γ -Werte ist der Zusammenhang wesentlich komplexer, wie der Vergleich von **47a,b** und **56a,b** zeigt.

Bei der Verlängerung der π -Brücke in D-OP-A-Systemen kann sich eine Erhöhung der β -Werte ergeben,^[71,111,112] ähnlich wie bei $\lambda_{\max}(n)$ ist allerdings auch der Gang durch ein Maximum von $\beta(n)$ möglich. Der erste Fall tritt bei **56a-c** (D = OCH₃/A = NO₂) auf, der zweite bei **55a-d** (D = NH₂/A = NO₂). Die γ -Werte nehmen stets mit n zu. In jedem Fall sind die Effekte viel schwächer ausgeprägt als bei den Oligoenen **101** und **102** (Tabelle 11) – selbst dann, wenn die Oligoe an einem oder beiden Enden der π -Brücke Benzolringe tragen. Folgerichtig stehen Oligoe im Mittelpunkt der NLO-Untersuchungen an push-pull-substituierten Oligomeren.^[3,53,54,56,57,58a,b,71,113–119] Einige Beispiele sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Analoge Befunde wurden auch für die OEs mit carotinoiden Brücken erhalten (siehe Abschnitt 3.1).^[54,113,115,116,117,119] Fünfringheterocyclen, z. B. Furan oder Thiophen, in der π -Brücke liefern bei vergleichbarer Brückenlänge höhere Hyperpolarisierbarkeiten β als die entsprechenden Benzolsysteme, aber niedrigere als die analogen Verbindungen mit Dien-Bausteinen. Tabelle 13 enthält dazu die Vergleiche der Verbindungen **52/61**, **38b/59/58** und **56c/60/66c/102b**.

Für die Hyperpolarisierbarkeiten β und γ wurden auf der Basis der Messdaten immer wieder empirische Gesetzmäßigkeiten aufgestellt, die den Einfluss von Substituenten^[71] und bei Oligomeren den Einfluss von n ^[54,56,57,110,112,116,129] wiedergeben sollten, z. B. gemäß den Gleichungen 22 und 24.

$$\beta_0 \sim n^k \text{ oder } \log \beta_0 \sim \log n \quad (22)$$

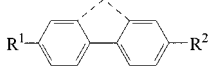
$$\text{z. B. } k = 1.9,^{[56]} 2.0,^{[110]} 2.4^{[54]} \quad (23)$$

$$\gamma \sim n^\ell \text{ oder } \log \gamma \sim \log n \quad (24)$$

$$\text{z. B. } \ell = 4.2,^{[56]} 2.7^{[116]} \quad (25)$$

Außerdem gibt es Potenzgesetze auf theoretischer oder halbtheoretischer Basis.^[23] Der seltene Fall, dass β nicht monoton mit n zunimmt, wie in der OP-Reihe **55a-d**, ist mit

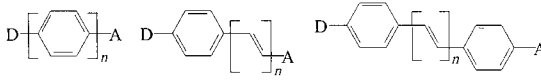
Tabelle 10: Vergleich der Dipolmomente μ sowie der Hyperpolarisierbarkeiten β und γ von Biphenylen und den entsprechenden Fluorenen.^[71]



R ¹	R ²	Biphenyle ^[a]	10 ¹⁸ μ [esu]	10 ³⁰ β [esu]	10 ³⁶ γ [esu]	Fluorene ^[a]	10 ¹⁸ μ [esu]	10 ³⁰ β [esu]	10 ³⁶ γ [esu]
H	H	46a	0	0	10	46b	0	0	
H	NO ₂	47a	3.8	4.1	15	47b	4.1	5.1	29
OCH ₃	NO ₂	56a	4.5	9.2	39	56b	4.7	11	28
N(CH ₃) ₂	NO ₂	49a	5.5	5.0	130	49b	6.0	55	

[a] Messung von **46a,b**, **47a,b**, **56a,b** in 1,4-Dioxan, von **49a,b** in CHCl₃

Tabelle 11: Hyperpolarisierbarkeiten β und γ bei push-pull-substituierten Oligo(1,4-phenylenen) (**55**, **56**) und Oligoenen mit einem (**101**) oder zwei terminalen Benzolringen (**102**).^[3,71]



Verb.	D	A	n	Solvens	10 ³⁰ β [esu]	10 ³⁶ γ [esu]
56a	OCH ₃	NO ₂	1	1,4-Dioxan	5.1	10
56b			2		9.2	39
56c			3		11.0	
55a	NH ₂	NO ₂	1	NMP	10	21
55b			2		24	96
55c			3		16	124
55d			4		11	133
101a	N(CH ₃) ₂	CHO	1	CHCl ₃	30	63
101b			2		52	140
101c			3		88	257
102a	OCH ₃	NO ₂	1	CHCl ₃	34	93
102b			2		47	130
102c			3		76	230
102d			4		101	

Tabelle 12: Dipolmomente μ sowie Hyperpolarisierbarkeiten β_0 und γ von Oligoenen.^[56] (Strukturen in Schema 12.)

Verb.	n	μ [D]	10 ³⁰ β_0 [esu]	10 ³⁶ γ [esu]
33b	0	8.8	74	
	1	9.3	195	378
	2	9.8	361	1724
	3	10	642	7363
	4	10	1229	
34b	0	9.7	63	
	1	9.0	195	395
	2	10.2	423	
	3	10.5	810	
	4	11	1043	
	5	11	1530	

Gleichung (22) nicht zu erfassen. Die Exponenten k und ℓ beziehen sich auf die Messung von ganz bestimmten Reihen von Donor-Acceptor-substituierten Oligomeren unter ganz bestimmten Bedingungen; darüber hinaus beziehen sie sich immer auf einen engen Bereich von Wiederholungseinheiten $1 \leq n \leq 5$. Für eine Oligomerenreihe ist stets $\ell > k$, d. h., die γ -Werte nehmen stärker als die β -Werte mit n zu. Die Expo-

Tabelle 13: Vergleich der Hyperpolarisierbarkeiten β_0 von D- π -A-Verbindungen mit und ohne Heterocyclen in der π -Brücke.

Verb.	Strukturformel	$10^{30} \beta_0$ [esu]
52 ^[79,81]		33
61 ^[79,81]		54
38b ^[71]		73
59 ^[71]		83
58 ^[71]		98
56c ^[71]		11
60 ^[71]		40
66c ^[81]		41
102b ^[71]		47

nenten k und ℓ müssen eigentlich selbst Funktionen von n sein: $k(n)$, $\ell(n)$. Dabei gibt es allerdings den wesentlichen Unterschied, dass β_0 für große n einem Grenzwert β_∞ zustreben sollte,^[113,120] während dies im Fall von γ nur für $d\gamma/dn$ gilt.^[23,24] Für Oligoen-Brücken wurde eine Berechnung (ZINDO, CEO) bis $n = 40$ durchgeführt.^[120,121] Experimentelle Werte für auch nur annähernd so große D- π -A-Systeme liegen bisher aber noch nicht vor. Das Konvergenzproblem von β und γ/n ist in Analogie zu $\lambda_{\max} \rightarrow \lambda_\infty$ mithilfe von Exponentialfunktionen besser zu erfassen.^[122] Es ist anzumerken, dass sich alle Funktionen $\beta(n)$ und $\gamma(n)$ auch als Funktionen $\beta(L)$ und $\gamma(L)$ darstellen lassen und umgekehrt, da die Länge L des Chromophors in konjugierten Oligomeren eine lineare Funktion von n ist.

Bei der Anwendung des Zwei-Zustände-Modells von Oudar^[108,109] gibt es für β_0 eine einfache Berechnung aus der Energie hc/λ_{\max} des langwelligen Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$, dem entsprechenden Übergangsmoment μ_{01} und der Differenz $\Delta\mu$ der Dipolmomente $\mu(S_1)$ und $\mu(S_0)$.^[123] Für den normal zugänglichen, nicht grenzwertigen Bereich von β_0 bietet Gleichung (26) die Möglichkeit, aus normalen Absorptions-

$$\beta_0 = \frac{6\mu_{01}^2 \Delta\mu \lambda_{\max}^2}{h^2 c^2} \quad (26)$$

messungen λ_{\max} und μ_{01} sowie aus elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) $\Delta\mu$ zu bestimmen, um daraus β_0 zu erhalten. Wenn $\mu_{01}(n)$, $\Delta\mu(n)$ und $\lambda_{\max}(n)$ alle mit n zunehmen, muss das auch für $\beta_0(n)$ gelten.^[79,81] Schwieriger ist die Situation, wenn $\mu_{01}^2 \Delta\mu$ zunimmt, aber λ_{\max}^2 abnimmt. Für die Reihe **5d–7d** ($n = 1–3$) haben wir β_0 -Werte von 198, 287 und $346 \times 10^{-50} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-2}$ erhalten, also ebenfalls ein Anwachsen von β_0 für den Fall der „hypsochromen Reihe“ beobachtet.^[25] Aus der Tatsache, dass β_0 mit n wächst, unabhängig davon, ob

λ_{\max} mit n zu- oder abnimmt, erkennt man, dass eine Anpassungsfunktion $\beta_0(\lambda_{\max})$ generell nicht sinnvoll ist. Bei konstanter π -Brücke (z. B. *trans*-Stilben) kann die lineare Funktion $\log \beta = f(\lambda_{\max})$ allerdings eine Aussagekraft bezüglich des Substituenteneffektes haben (siehe Verbindungen der Tabelle 9).^[107] Für die Größe von γ sind zwar Substituenteneffekte maßgeblich, aber nicht unbedingt der Push-pull-Effekt. So gibt es Beispiele, bei denen der γ -Wert von D- π -A-Verbindungen zwischen den γ -Werten von D- π -D- und A- π -A-Verbindungen liegt.^[116]

Die von Flytzanis und anderen vorgeschlagenen Potenzgesetze (27) und (28)^[124,125] sind zusammen nur sinnvoll, wenn

$$\chi^{(3)} \sim L_d^6 \text{ oder } \log \chi^{(3)} \sim \log L_d \quad (27)$$

$$\chi^{(3)} \sim \lambda_{\max}^6 \text{ oder } \log \chi^{(3)} \sim \log \lambda_{\max} \quad (28)$$

λ_{\max} mit der Delocalisierungslänge L_d ^[126] zunimmt. Für kurze π -Brücken mit ($L_d \approx n$) ist die Beziehung (27) problematisch,^[105a] und die Korrelation von $\chi^{(3)}$ oder γ mit λ_{\max} ist ebenfalls nicht allgemein gültig. In der „hypsochromen Reihe“ **15d**, **16d**, ... nimmt $\lambda_{\max}(n)$ mit wachsendem n ab, $\gamma(n)$ dagegen zu.^[127] Zuverlässig ist auch in einem solchen Fall die Beziehung (29), wobei $\mu(n)$ mit n abnimmt und sich dem

$$\gamma \sim n^\mu \text{ oder } \log \gamma \sim \mu \log n \quad (29)$$

Grenzwert 1 nähert.^[105a] Diese Konvergenz definiert eine effektive Konjugationslänge n'_{ECL} , die allerdings von n_{ECL} aus der Konvergenz der langwelligen Absorption verschieden sein kann. Die Absorption berücksichtigt S_0 und S_1 , und bei der THG legt man ein Essential-State-Modell aus drei, vier oder mehr Zuständen zugrunde.

Zu Abschnitt 4 lässt sich also feststellen, dass außer den Substituenteneffekten von D und A für γ und dem Push-pull-Effekt für β die konkrete π -Brücke (Art, Länge) entscheidende Bedeutung für die Höhe der β - und γ -Werte hat. Selbst ein und dieselbe Brücke wirkt unterschiedlich, wenn ihre Polarisierung bei verschiedenen D/A-Paaren variiert. In Abschnitt 5 wird im Rahmen der VB-Theorie eine Erklärung dafür gegeben.

5. VB- und MO-Modelle von D- π -A-Systemen

Wie bereits in der Einleitung in Schema 2 festgehalten, ist das in der Literatur gängige Modell für D- π -A-Systeme ein Valence-Bond-Modell. Es beschreibt den Grundzustand S_0 und den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 solcher Verbindungen durch Linearkombinationen einer zwitterionischen (**Z**) und einer elektroneutralen Resonanzstruktur (**N**); Gleichungen 30 und 31.

$$D^+-\pi-A^- (\mathbf{Z}) \leftrightarrow D-\pi-A (\mathbf{N}) \quad (30)$$

$$\psi(S_0) = c\psi_Z - \sqrt{1-c^2}\psi_N$$

$$\psi(S_1) = \sqrt{1-c^2}\psi_Z + c\psi_N \quad (31)$$

Für die experimentelle Bestimmung der „Gewichte“ der beiden Grenzstrukturen wurden mehrere Vorschläge gemacht. Wortmann und Mitarbeiter^[7-9] haben den nach Gleichung (32) erhältlichen Parameter c^2 vorgeschlagen; die

$$c^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\Delta\mu}{\sqrt{4\mu_{01}^2 + \Delta\mu^2}} \right] \quad (32)$$

Beteiligung von **Z** und **N** wird dabei durch die Differenz der Dipolmomente $\mu(S_1) - \mu(S_0) = \Delta\mu$ und das Übergangsmoment μ_{01} erfasst. Durch Integration der Absorptionskurve oder mithilfe einer Näherungsgleichung erhält man μ_{01} ; $\Delta\mu$ ist z. B. durch elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) zugänglich. Die Differenz Δ der Dipolmomente von **Z** und **N** hängt nach Gleichung (33) mit $\Delta\mu$ und c^2 zusammen. Bar-

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta} = 1 - 2c^2 \quad (33)$$

zoukas et al.^[6] verwenden in Gleichung (30) $\sin \theta/2$ anstelle von c und definieren den „Mischparameter“ MIX als $-\cos \theta$, was $(2c^2 - 1)$ in Gleichung (33) entspricht.

Marder und Mitarbeiter^[2-5] führten den Parameter BLA für die Bindungslängen-Alternanz in linearen D- π -A-Ketten ein. Direkt damit in Zusammenhang steht der Parameter BOA für die Bindungsordnungs-Alternanz. BLA ist aus Röntgenstrukturdaten zugänglich und steht in einem empirischen Zusammenhang mit MIX (Gleichung 34).^[6] Wenn die

$$\text{BLA (in \AA)} = 0.11 \text{ MIX} \quad (34)$$

π -Brücke allerdings aromatische Ringe enthält, ist BLA kaum verwendbar, da aromatische Ringe die für sie typische Angleichung der Bindungslängen bewahren wollen.

Tabelle 14 gibt den Zusammenhang der Polarisierbarkeit α , β und γ mit den diskutierten Parametern c^2 , MIX und BLA wieder. In die Tabelle wurde noch der von Lu, Chen et al.^[128] vorgeschlagene Parameter f aufgenommen, der mit MIX gemäß Gleichung (35) zusammenhängt. Zur Veran-

$$f = \frac{\text{MIX} + 1}{2} \quad (35)$$

schaulichung sind in Tabelle 14 noch die „Gewichte“ **N/Z** (und äquivalent **Z/N**) für c^2 sowie gemeinsam für MIX und f aufgenommen. Das Maximum von α liegt bei einer

50:50-Verteilung von **Z** und **A**, also bei vollständigem Bindungsausgleich (Cyanin-Grenze). Dort ist aber $\beta = 0$, d. h. in der Praxis sehr klein. Das Maximum von β wird bei einem **N/Z**-Verhältnis von rund 3:1 (und seinem Kehrwert) erreicht; dann ist aber $\gamma = 0$. Will man β und γ gleichzeitig optimieren, empfiehlt sich ein Parameter-Wert, der ganz in der Nähe des γ -Maximums liegt.^[129]

Die Parameter bewähren sich für relativ kurze D- π -A-Systeme mit OE-Brücken. Für c^2 oder f nahe bei 0 oder 1 (MIX nahe -1 oder $+1$) sind diese Parameter und insgesamt das VB-Modell der ψ -Funktionen (30) und (31) nicht adäquat.^[21] Für einen ausgedehnten Chromophor, der in S_0 weitgehend **N**-Charakter hat ($c^2 \leq 0.1$), ist eine S_1 -Struktur mit weitgehendem **Z**-Charakter ($1 - c^2 \geq 0.9$) wenig wahrscheinlich. Die **Z**-Grenzstruktur sollte möglichst einen ähnlichen Energieinhalt haben wie die **N**-Grenzstruktur, damit die Mesomerie **Z** \leftrightarrow **N** mit einem nennenswerten Energiegewinn verbunden ist – dies ist sicher nicht der Fall, wenn die π -Brücke aus Wiederholungseinheiten mit Benzolringen oder anderen aromatischen Ringsystemen besteht.

Für solche Oligomere scheint ein MO-Modell wesentlich geeigneter, bei dem man partielle Dipolmomente auf der Donor- und der Acceptorseite hat, die sich ihrerseits aus einem intrinsischen Anteil (μ_D, μ_A) und einem vom jeweils anderen Dipol induzierten Anteil (μ_{Di}, μ_{Ai}) zusammensetzen. Die induzierten Anteile werden mit zunehmender Entfernung von Donor und Acceptor kleiner. Die Ausdehnung der Polarisation von den Enden der Kette in Richtung auf ihre Mitte sollte relativ rasch abnehmen. Das zeigt auch eine DFT/B3LYP/6-31G*-Rechnung^[130] anhand der BLA-Werte und der Partialladungen.

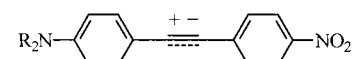
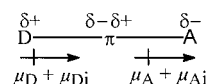
Zur Berechnung der Molekülorbitale kommen bei höheren Oligomeren vor allem semiempirische Verfahren infrage. Wir haben die AM1-Methode für die Geometrie-Optimierung und die INDO/S-Methode zur Berechnung der Elektronenübergänge gewählt. Schema 29 zeigt die mit der AM1-Rechnung erhaltenen Polarisierungen an den olefinischen Doppelbindungen der OPVs **5d–7d** und an den entsprechenden Dreifachbindungen der OPEs **15d–17d**, jeweils ausgedrückt in den Ladungsdifferenzen Δq bzw. $\Delta q'$. Die positiven und negativen Partialladungen beziehen sich auf *trans*-Stilben bzw. Tolan als Standard.^[131] Die $\Delta\delta$ - bzw. $\Delta\delta'$ -Werte geben die Differenzen der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne der Doppel- bzw. Dreifachbindungen an. Man erkennt eine

direkte Korrelation: Großes $\Delta q^{(r)}$ bewirkt ein großes $\Delta\delta^{(r)}$. Die wesentliche Polarisierung ist an den Kettenenden zu finden.^[132] Der Effekt nimmt zur Kettenmitte hin stark ab. Für längere Ketten ($n \geq 4$) wird dieser Trend von $\Delta q^{(r)}$ noch ausgeprägter.^[21,22] ^{13}C -NMR-Signale sind ein guter Indikator für Partialladungen. Die (mithilfe der 2D-Heteronuclear-Multiple-Bond-Correlation(HMBC)-Technik gewonnenen) Zuordnungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen und ihre Differenzen $\Delta\delta^{(r)}$ korrelieren sehr gut mit den $\Delta q^{(r)}$ -Werten, was das MO-Modell in schöner Weise untermauert. Die abnehmende Bedeutung der zwitterionischen Resonanzstruktur **Z** mit zunehmendem

Tabelle 14: Abhängigkeit der Polarisierbarkeit α , β und γ von den Parametern c^2 , MIX, f und BLA mit den dazugehörigen „Gewichten“ der Resonanzstrukturen **Z** und **A**.

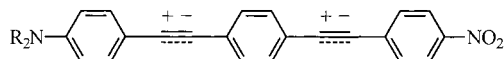
	c^2 ^[a]	Gewichte N/Z oder Z/N	MIX ^[b]	f ^[a]	Gewichte N/Z oder Z/N	BLA ^[c] [Å]
α_{\max}	0.5	50:50	0	0.5	50:50	0
$\beta = 0$	0.5	50:50	0	0.5	50:50	0
$ \beta _{\max}$	0.211	79:21	$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	0.5 ± 0.224	72:28	± 0.049
$\gamma = 0$			$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	0.5 ± 0.224	72:28	± 0.049
$ \gamma_1 _{\max}$			$\pm \sqrt{\frac{3}{7}}$	0.5 ± 0.327	83:17	± 0.072
$ \gamma_2 _{\max}$			0	0.5	50:50	0

[a] $0 < c^2 < 1$, $0 < f < 1$; [b] $-1 < \text{MIX} < 1$; [c] BLA wird zwischen den Bindungslängen $L(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$ und $L(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.45 \text{ \AA}$ um ca. 0.11 \AA variiert; verwendet man nicht die Gleichung (34), werden für $|\beta|_{\max}$ und $|\gamma_1|_{\max}$ die optimalen BLA-Werte von $0.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$ bzw. $0.06 \pm 0.01 \text{ \AA}$ angegeben.^[129]



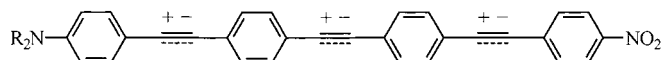
$$\Delta q/\Delta\delta \quad 0.12/13.0 \quad \mathbf{5d}$$

$$\Delta q'/\Delta\delta' \quad 0.14/11.3 \quad \mathbf{15d}$$



$$\Delta q/\Delta\delta \quad 0.07/7.0 \quad 0.08/7.9 \quad \mathbf{6d}$$

$$\Delta q'/\Delta\delta' \quad 0.09/7.1 \quad 0.09/6.0 \quad \mathbf{16d}$$



$$\Delta q/\Delta\delta \quad 0.06/7.1 \quad 0.03/2.2 \quad 0.08/6.2 \quad \mathbf{7d}$$

$$\Delta q'/\Delta\delta' \quad 0.08/6.5 \quad 0.04/1.8 \quad 0.08/5.0 \quad \mathbf{17d}$$

Schema 29. MO-Modell für konjugierte Oligomere mit Donor-Acceptor-Substitution: Berechnete Ladungsdifferenzen Δq an den Doppelbindungen der OPVs **5d–7d** ($n=1–3$) und $\Delta q'$ an den Dreifachbindungen der OPEs **15d–17d** ($n=1–3$); in CDCl_3 gemessene Differenzen $\Delta\delta$ bzw. $\Delta\delta'$ der ^{13}C -chemischen Verschiebungen.^[21,22]

Abstand von D und A erkennt man auch an den Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{N-OE-CHO}$ (**24c–26c**), bei denen die Rotationsbarriere an der C-N-Bindung mit zunehmendem n stark abnimmt.^[52b,c]

Während die Elektronenübergänge $S_0 \rightarrow S_1$ in *trans*-Stilben und Tolan noch fast reine HOMO \rightarrow LUMO-Übergänge sind, mischen bei den D-OPV-A- und D-OPE-A-Systemen selbst bei $n=1$ schon andere Orbitale mit ein. Mit wachsendem n rückt das (HOMO–1) in seiner Energie immer näher an das HOMO heran und das (LUMO+1) immer näher an das LUMO. Die Übergänge (HOMO–1) \rightarrow LUMO, HOMO \rightarrow (LUMO+1) und (HOMO–1) \rightarrow (LUMO+1) werden für die langwellige Absorption immer wichtiger, zumal die Überlappungsdichte von HOMO und LUMO immer kleiner wird. Abbildung 15 zeigt als Beispiel die OPEs **15d** ($n=1$) und **18d** ($n=4$), wobei die AM1-INDO/S-Rechnung mit Dimethylaminogruppen anstelle der für die Solubilisierung benötigten Didodecylaminogruppen durchgeführt wurde. Die HOMO \rightarrow LUMO-Übergänge sind durch einen starken intramolekularen Ladungstransfer (ICT) von der Donor- zur Acceptorseite gekennzeichnet; in den anderen Übergängen spielt – wie man in der Abbildung 15 erkennt – der ICT eine viel geringere Rolle. Die Bande der langwelligen Absorption von D- π -A-Systemen (Charge-Transfer-Bande) ist wesentlich vom ICT bestimmt.

D und A beeinflussen nicht nur die Orbitalenergien, sie verändern vor allem die Elektronenkorrelation. Im Sinne einer Self-consistent-field(SCF)-Approximation sind für die Anregungsenergie $E(S_0 \rightarrow S_1)$ die Differenz der Orbitalenergien ΔE_0 der Einelektronenfunktionen und die Konfigurationswechselwirkungen zu berücksichtigen. Die Gleichung (36)

$$E = \Delta E_0 - J + 2K \quad (36)$$

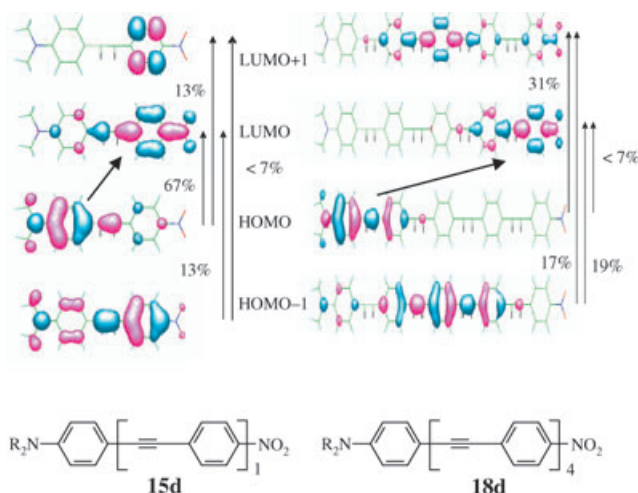


Abbildung 15. Mit der AM1-INDO/S-Methode berechnete Grenzorbitale der OPEs **15d** und **18d** und ihre jeweilige Beteiligung am Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$.

enthält dafür das Coulomb-Repulsionsintegral J und das Austauschintegral K .^[133] Wegen $0 \leq 2K < J$ gilt stets $E < \Delta E_0$. Ein Ladungstransfer innerhalb des Chromophors verkleinert den negativen Anteil ($2K - J$), da die Überlappungsdichte kleiner wird. Damit wird E niedriger, d.h., die Bande des Elektronenübergangs wird zu größeren Wellenlängen verschoben. Eine Reduktion des ICT bewirkt demgemäß eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen (siehe Abbildung 3). Das klassische Beispiel bilden Anthracen und Azulen. Bei gleichem ΔE_0 ist die Anregungsenergie E für das blaue Azulen wesentlich kleiner als für das farblose Anthracen, weil im Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ von Azulen ein ICT vom Fünfring in den Siebenring stattfindet, während das beim symmetrischen Anthracen nicht möglich ist.^[134] Abbildung 16 gibt die Zusammenhänge von Gleichung (36) in einem vereinfachten Bild für einen HOMO \rightarrow LUMO-Übergang wieder.

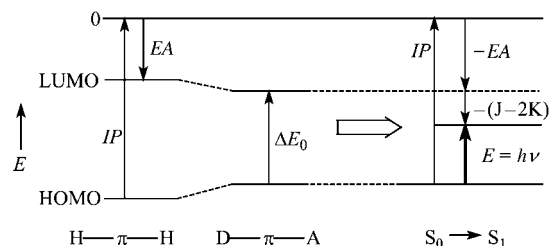


Abbildung 16. Einfluss der Donor-Acceptor-Substitution in D- π -A-Systemen auf die Energie des langwelligen Elektronenübergangs. (Ausschließlich Berücksichtigung von HOMO und LUMO, ΔE_0 nach Koopmans Theorem als Differenz von Ionisierungsenergie IP und negativer Elektronenaffinität EA).

Bei konstanter Zahl n von Wiederholungseinheiten wird die Übergangsenergie $E(S_0 \rightarrow S_1)$ von D- π -A-Systemen umso kleiner sein, je stärker die elektronenschiebende Wirkung von D und die elektronenziehende Wirkung von A sind. Bei einer bestimmten terminalen D/A-Substitution findet die Reduktion des ICT bei größer werdendem n ihren Ausdruck

im $\Delta E_{DA}(n)$ -Term in Gleichung (13). Abbildung 17 zeigt für die Reihe **15d–18d** ($D = N(CH_3)_2$, $A = NO_2$, $n = 1–4$) die mit wachsendem n berechnete Abnahme der HOMO→LUMO-Beteiligung an $S_0 \rightarrow S_1$.^[22] Damit einher geht die Abnahme von $\Delta E_{DA}(n)$ und $\Delta\mu = \mu(S_1) - \mu(S_0)$. Wie schon in Abschnitt 2

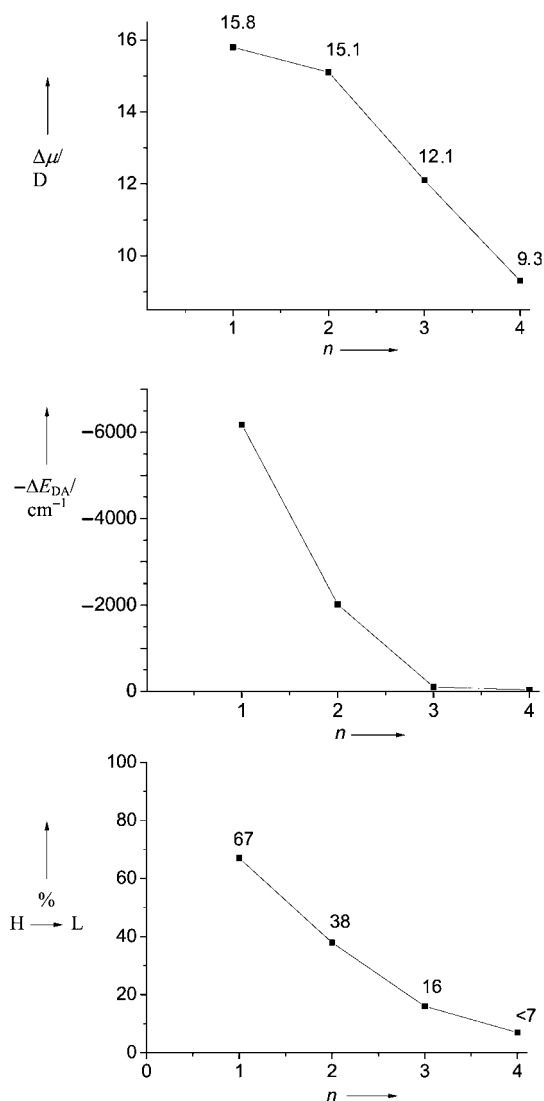


Abbildung 17. Unten: Mit AM1-INDO/S-berechnete Beteiligung des HOMO→LUMO-Übergangs an der langwelligen Absorption von **15d–18d** ($n = 1–4$); Mitte: dementsprechende Abnahme des Terms $\Delta E_{DA}(n)$; oben: Abnahme der berechneten Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu(n) = \mu(S_1) - \mu(S_0)$.

erläutert, kann der ΔE_{DA} -Term den bathochromen Effekt in einer konjugierten Oligomerenreihe abschwächen, aufheben oder gar in einen hypsochromen Effekt umdrehen.

Für **5d–8d** mit einer OPV-Brücke anstelle der OPE-Brücke ergeben sich ganz analoge Resultate.^[21] Auf eine Abbildung der höchsten besetzten und der tiefsten leeren Orbitale^[21,25] kann hier verzichtet werden. Je stärker Donor und Acceptor sind, desto rascher nimmt die Beteiligung des HOMO→LUMO-Übergangs an der langwelligen Absorption ab, desto mehr bestimmt die Topologie der übrigen

beteiligten Orbitale die Abnahme des ICT und desto schneller geht der durch den ICT bewirkte Korrekturterm $\Delta E_{DA}(n)$ gegen null (Abbildung 18).

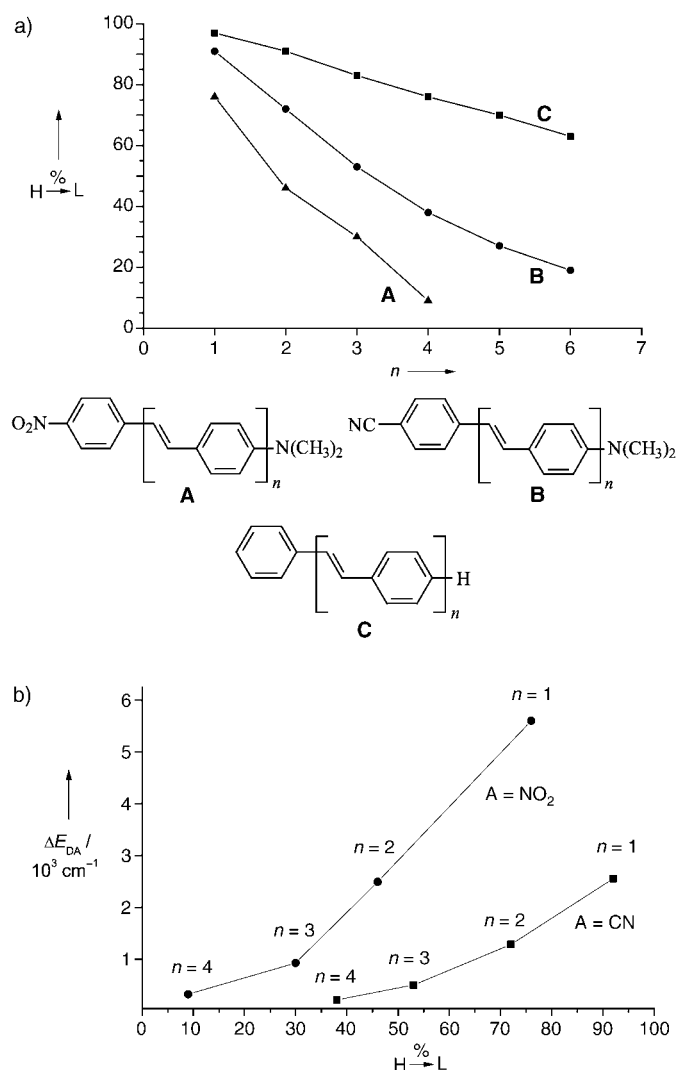


Abbildung 18. a) Abnehmende Beteiligung des HOMO→LUMO-Übergangs an der langwelligen Absorption von OPVs mit wachsendem n (AM1-INDO/S-Rechnung); b) Abhängigkeit des ICT-Terms ΔE_{DA} vom Anteil H→L-Übergang in den Push-pull-Reihen $(H_3C)_2N$ -OPV- NO_2 und $(H_3C)_2N$ -OPV-CN.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Konjugierte Oligomere mit terminaler Donor-Acceptor-Substitution zeigen als „molekulare Drähte“^[135] besondere optische und optoelektronische Effekte. Die Herstellung solcher Oligomerenreihen mit wachsender Zahl n von Wiederholungseinheiten in der π -Brücke beginnt man am besten auf der Donorseite mit solubilisierenden Gruppen (z. B. NR_2 , OR). Mit einem „Verlängerungsreagens“ wird unter Verwendung von Schutzgruppen die π -Brücke erweitert, bis in einem Terminierungsschritt (end capping) die Acceptorgruppe angeknüpft wird. Für den Aufbau paralleler Reihen mit verschiedenen Acceptoren empfiehlt es sich, eine zentrale Reihe

zu konzipieren, von der aus die übrigen Reihen durch gekoppelte, konvergente Synthesen zugänglich sind.

Die Elektronenanregung der linearen oder sternförmigen Oligomere dieses Typs ist durch einen intramolekularen Ladungstransfer (ICT) gekennzeichnet. Die Charge-Transfer-Bande reagiert ganz unterschiedlich auf die Verlängerung des Chromophors, da dem bathochromen Effekt durch Ausdehnung der Konjugation ein hypsochromer Effekt durch Reduzierung des ICT entgegensteht, sobald man n erhöht und damit den Abstand zwischen Donor und Acceptor vergrößert. Die Überlagerung beider Einflüsse führt zu den in Tabelle 15 zusammengefassten Varianten für den $S_0 \rightarrow S_1$ -

Fall, dass λ_{\max} ein Minimum durchläuft, ist bisher nicht eindeutig belegt.^[137] Bei aus Heteroaromaten und Doppel- oder Dreifachbindungen zusammengesetzten Wiederholungseinheiten in Oligo(2,5-thienylenvinylene) (D-OTV-A) oder Oligo(2,5-thienylenethinylene) (D-OTE-A) ist die Zahl der untersuchten Verbindungen für eine fundierte Aussage noch zu gering.

Die Überlagerung von „Konjugationseffekt“ und gegenläufigem „ICT-Effekt“ kann durch die Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen (Abbildung 3) verständlich gemacht werden; beide Effekte weisen ein Grenzwertverhalten ($n \rightarrow \infty$) auf. Der intramolekulare Ladungstransfer verringert

die Elektronenkorrelation, was bei der HOMO \rightarrow LUMO-Anregung besonders ins Gewicht fällt. Die semiempirische Quantenmechanik (AM1, INDO/S) zeigt jedoch am Beispiel der D-OPV-A- und der D-OPE-A-Systeme, dass mit wachsendem n , d. h. mit wachsender Größe des Chromophors, der HOMO \rightarrow LUMO-Anteil an der langwelligen Absorption immer kleiner wird (Abbildung 15). Hand in Hand damit geht die Abnahme von $\Delta\mu = \mu(S_1) - \mu(S_0)$ und dem „Korrekturterm“ des ICT in der Absorption (Abbildungen 17 und 18).

Das in der Literatur oft verwendete VB-Modell $D-\pi-A \leftrightarrow D^+-\pi-A^-$ eignet sich vor allem für kurze Oligoene als π -Brücken; bei anderen π -Brücken, besonders bei solchen mit aromatischen Ringen, ist dieses Modell mit seiner zwitterionischen Resonanzstruktur kaum geeignet. Hier bewährt sich das MO-Modell, das je eine nach der Mitte der π -Brücke abnehmen-

de Polarisierung auf der Donorseite und auf der Acceptorseite enthält (Schema 29).

Auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik (NLO) wurde des öfteren versucht, Gesetzmäßigkeiten für die Hyperpolarisierbarkeiten β und γ aufzudecken, die eine Korrelation mit den λ_{\max} -Werten ermöglichen. Bei „hypsochromen Reihen“ schlägt dies fehl! Hier können nur Potenzfunktionen oder logarithmische Funktionen zum Ziel führen, welche die Länge L der Chromophore oder die Zahl n der Wiederholungseinheiten im Argument enthalten. Anders als λ_{\max} und β strebt γ für $n \rightarrow \infty$ nicht selbst gegen einen Grenzwert, sondern nur γ/n .^[23] Die effektiven Konjugationslängen n_{ECL} sind hinsichtlich der nichtlinearen optischen Eigenschaften wesentlich größer als hinsichtlich der linearen; daher sind experimentelle Nachweise der Konvergenz von β und γ/n wesentlich schwieriger.

Außer der gewählten D/A-Kombination sind Art und Länge der π -Brücke entscheidend für β und in noch größerem Maß für γ . 1,4-Phenyleneinheiten zeigen in der OP-Brücke

Tabelle 15: Klassifizierung des Absorptionsverhaltens von Reihen Donor-Acceptor-substituierter konjugierter Oligomere in Abhängigkeit von der D/A-Kombination und der jeweiligen π -Brücke.

π -Brücke	monoton bathochrome Reihen Typ (a)	Grenztyp (a)/(b)	monoton hypsochrome Reihen Typ (b)	Reihen mit Energieminimum Typ (c)
OPV	NR ₂ /CN OR/NO ₂ OR/CHO OR/Squarain Ferrocen/NO ₂ OR/C ⁺ NR ₂ /1,3,5-Triazin OR/1,3,5-Triazin	NR ₂ /CHO	NR ₂ /NO ₂ NR ₂ /CH=C(CN) ₂ NR ₂ /Squarain NR ₂ /1,3,5-Triazinium	
OPE	NR ₂ /C \equiv CH OR/CN	OR/NO ₂ NR ₂ /CN	NR ₂ /NO ₂ NR ₂ /CH=C(CN) ₂ NR ₂ /CHO	
OE^[a]	Alle untersuchten D/A-Kombinationen			
OI	NR ₂ /NO ₂			
OP	OR/NO ₂ OR/CN			NR ₂ /NO ₂ NR ₂ /CN
OT	OR/NO ₂			NR ₂ /NO ₂
OTV^[b]	NR ₂ /NO ₂ NR ₂ /CH=C(CN) ₂			
OTE	SR/NO ₂	OR/NO ₂		

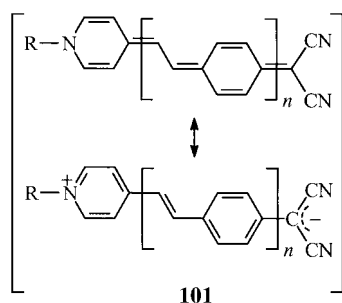
[a] D: NR₂, OR, SR, Ferrocen, A: NO₂, CHO, CN, CH=CR₂ mit elektronenziehenden Resten R, C⁺; die OE-Brücken schließen auch Benzol- oder Thiophenringe an einem oder beiden Kettenenden ein. [b] Die OTV-Brücke schließt einen terminalen Benzolring auf der Donorseite ein.

Übergang. Zusätzlich zu der Stärke von Donor und Acceptor im D/A-Paar ist die Art der π -Brücke von entscheidender Bedeutung. Bei Oligoenen (D-OE-A) und Oligoinen (D-OI-A) gibt es bis dato ausschließlich bathochrome Reihen [Typ (a): $\lambda_{\max}(n) < \lambda_{\max}(n+1) \leq \lambda_{\infty}$]. Oligo(1,4-phenylenvinylene) (D-OPV-A) und Oligo(1,4-phenylenethinylene) (D-OPE-A) können dagegen bei starken Donoren und starken Acceptoren als Endgruppen ein hypsochromes Verhalten zeigen [Typ (b): $\lambda_{\max}(n) > \lambda_{\max}(n+1) \geq \lambda_{\infty}$]. Schwächt man die Donor- oder die Acceptorstärke etwas ab, dann kann ein Grenztyp vorliegen, bei dem die langwellige Absorption von der Größe des Chromophors unabhängig ist [Typ (a)/(b): $\lambda_{\max}(n) \approx \lambda_{\max}(n+1) \approx \lambda_{\infty}$]. OPV- und OPE-Reihen mit schwachen Donoren und schwachen Acceptoren zeigen ein bathochromes Verhalten. Bei Oligo(1,4-phenylenen) (D-OP-A) und Oligo(2,5-thienylenen) (D-OT-A) tritt als Besonderheit der Typ (c) auf, bei dem $\lambda_{\max}(n)$ ein Maximum durchläuft. Die Torsionen entlang der π -Brücke haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die CT-Bande.^[136] Der vierte denkbare

eine Verdrillung entlang der Kette, die für große Hyperpolarisierbarkeitswerte ungünstig ist. Insgesamt ist ein Vergleich von β - und γ -Werten verschiedener D- π -A-Reihen wesentlich schwieriger als ein Vergleich ihrer linearen optischen Eigenschaften. Selbst wenn man statische, d. h. wellenlängenunabhängige β_0 -Werte und nichtresonante γ -Werte verwendet, ist der methodische Fehler erheblich größer als z. B. bei λ_{\max} -Werten.^[44] Für materialwissenschaftliche Anwendungen empfehlen sich relative Größen in Bezug zu einem unter denselben Bedingungen gemessenen Standard, z. B. gemäß Gleichung (37).

$$\beta_{\text{rel}} = \frac{\beta_0(\text{Verbindung})}{\beta_0(4\text{-Nitroanilin})} \cdot \frac{\text{Molmasse (4-Nitroanilin)}}{\text{Molmasse (Verbindung)}} \quad (37)$$

Insgesamt sind für Oligomerenreihen noch erhebliche Defizite bei der experimentellen Bestimmung von β - und γ -Werten auszumachen. Was den theoretischen Bereich angeht, so gibt es in Bezug auf die linearen (Abschnitt 2) und nichtlinearen optischen Eigenschaften (Abschnitt 4, 5) bereits zahlreiche Ansätze.^[138,139] Neue Ansätze in präparativer Hinsicht bieten Sternverbindungen (Abschnitt 3.3)^[140] und dipolare Strukturen wie **101**, bei denen – im Unterschied zu der bei **2** im Schema 3 beschriebenen Mesomerie – aromatische und dipolare Resonanzstrukturen vereinbar sind (Schema 30).^[141] Das vielversprechende Ziel sind schlussend-



Schema 30. Mesomerie einer chinoiden, elektroneutralen und einer aromatischen, zwitterionischen Grenzstruktur als Gegenbeispiel zur üblichen Mesomerie einer aromatischen, elektroneutralen und einer chinoiden, zwitterionischen Grenzstruktur.

lich maßgeschneiderte D- π -A-Strukturen (molecular engineering) für bestimmte elektrooptische Anwendungen wie die optische Datenspeicherung, Datenverarbeitung und Datenübertragung.^[142]

Für die Förderung der im Artikel zitierten eigenen Arbeiten bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, bei der Volkswagen-Stiftung, beim Fonds der Chemischen Industrie und beim Materialwissenschaftlichen Forschungszentrum der Universität Mainz.

Eingegangen am 1. Juli 2004

- [1] Ausgewählte Monographien und Übersichtsartikel: a) H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, 27, 126–137; b) J. L. Brédas, R. Silbly, *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**; c) K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 89–96; d) W. R. Salaneck, I. Lundström, B. R. Rånby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, **1993**; e) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537–553; f) R. Giesa, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 36, 631–670; g) J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 402–413; h) L. Jones II, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1388–1410; i) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–205; j) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416–443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 403–428; k) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; l) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 201–207; m) P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863–1933; n) U. Scherf, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 201, 163–222; o) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350–1377; p) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 121–217; q) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605–1644; r) J. L. Segura, N. Martin, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403–2435; s) G. Hadzioannou, P. F. van Hutten, *Semiconductivity Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; t) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 147–156; u) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791–804; v) A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1973–2011; w) H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359–369; x) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 998–1010; y) S. Tretiak, S. Mukamel, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3171–3212; z) S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4175–4205.
- [2] S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, K. Mansour, *Science* **1993**, 261, 186–189.
- [3] S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhoj, *Science* **1994**, 263, 511–514.
- [4] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, 265, 632–639.
- [5] S. R. Marder, C. B. Gorman, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 215–220.
- [6] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 531–537.
- [7] 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.
- [8] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, R. Wortmann, *Chem. Commun.* **1998**, 1739–1740.
- [9] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schumacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 536–541.
- [10] L. M. Tolbert, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3253–3258.
- [11] J. S. Craw, J. R. Reimers, G. B. Bacskey, A. T. Wong, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1993**, 176, 407–420.
- [12] C. Kuhn, *Synth. Met.* **1991**, 43, 3681–3688.
- [13] N. Tyutyulkov, F. Dietz, J. Fabian, A. Melhorn, A. Tadjer, *Theor. Chim. Acta* **1981**, 60, 185–200.
- [14] A. D. Kachkovskij, N. M. Kovalenko, G. A. Kachkovskii, *Theor. Exp. Chem.* **1999**, 35, 205–210; A. D. Kachkovskij, N. M. Kovalenko, G. A. Kachkovskii, *Chem. Abstr.* **2000**, 132, 195832x.
- [15] A. D. Kachkovskij, O. A. Zhukova, *Theor. Exp. Chem.* **2001**, 37, 283–287; A. D. Kachkovskij, O. A. Zhukova, *Chem. Abstr.* **2002**, 137, 64534g.

- [16] R. M. Abd El-Aal, *Dyes Pigm.* **2002**, 52, 129–136.
- [17] Siehe z. B. Lit. [1k] und [1o].
- [18] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, 48, 379–384.
- [19] H. Meier, D. Ickenroth, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1745–1749.
- [20] D. Ickenroth, S. Weissmann, N. Rumpf, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2808–2814.
- [21] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, B. Mühling, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 360–370.
- [22] H. Meier, B. Mühling, H. Kolshorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1033–1042.
- [23] a) C. Bubeck in Lit. [1k], S. 449 ff., zit. Lit.; b) I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, S. N. Yaliraki, F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 1–16.
- [24] H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431–4443.
- [25] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, W. Baumann, M. Bletz, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 302–306; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 292–295.
- [26] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 269.
- [27] H. Kuhn, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1958**, 21, 169–205.
- [28] H. Kuhn, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1959**, 22, 404–451.
- [29] G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, 17, 837–850.
- [30] G. Drefahl, G. Plötner, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1280–1285.
- [31] G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, 39, 273–328.
- [32] K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 373–379; K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 379–381.
- [33] K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 382–383; K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 383–384.
- [34] S. Dähne, R. Radeaglia, *Tetrahedron* **1971**, 27, 3673–3693; das darin vorgeschlagene Potenzgesetz enthält drei Parameter und kann so individuellen Oligomerenreihen gut angepasst werden, eignet sich aber nicht zur Extrapolation.
- [35] R. C. Johnson, *Pade Approximants and Their Applications* (Hrsg.: P. R. Graves-Morris), Academic Press, London, **1973**.
- [36] U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449–1456.
- [37] H. Bässler in Lit. [1k], S. 403–431.
- [38] H. Meier, R. Petermann, J. Gerold, *Chem. Commun.* **1999**, 977–978.
- [39] H. Meier, J. Gerold, D. Jacob, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 1915–1918.
- [40] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, B. Mühling, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 360–370.
- [41] H. Meier, B. Mühling, H. Kolshorn, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1033–1042.
- [42] Höhere Oligomere, die ausschließlich eine terminale Acceptorgruppe wie die NO₂-Gruppe tragen, sind allerdings meist nicht zugänglich, da sie unlöslich sind. Bei rein Donor-substituierten Reihen hat man dagegen bei NR₂- oder OR-Gruppen die Möglichkeit, solubilisierende Reste R einzuführen.
- [43] Zur analogen Aufschlüsselung der Anregungsenergie der Reihe **5e–8e** in die Terme ($E_s - E_\infty$) und $-\Delta E_{DA}$ benötigt man die bis dato unbekannte OPV-Reihe mit Vinylresten R.
- [44] M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 297–303.
- [45] G. Manecke, S. Lüttke, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 700–707.
- [46] H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] H. Meier, S. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1163–1167.
- [48] Zu der Reihe (H₃C)₂N-OPE-NO₂ siehe V. Francke, T. Mangel, K. Müllen, *Macromolecules* **1998**, 31, 2447–2453.
- [49] H.-H. Perkampus, *UV/Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer, Berlin **1986**, S. 187.
- [50] Zur Zerlegung der Übergangsenergien $E_{DA}(n)$ von **15e–18e** in die Anteile $E_s(n)$ und $\Delta E_{DA}(n)$ braucht man die bisher unbekannte OPE-Reihe mit R = Vinyl.
- [51] Das gilt nicht, wenn man anstelle der normalen *para*-verknüpften OPE-Brücke *ortho*-verknüpfte OPE-Einheiten hat; siehe M. S. Wong, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6113–6116.
- [52] a) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812–3819; b) siehe auch R. Radeaglia, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1967**, 235, 335–339; c) F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2810–2824; d) U. Lawrentz, W. Grahn, K. Lukaszuk, C. Klein, R. Wortmann, A. Feldner, D. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1573–1590.
- [53] M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Malthête, J. Zyss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 737–739.
- [54] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1989**, 133, 323–329.
- [55] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3894–3902.
- [56] V. Alain, L. Thouin, M. Blanchard-Desce, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, J. Müller, A. Fort, M. Barzoukas, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1210–1214.
- [57] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091–1104.
- [58] a) Siehe auch C.-F. Shu, Y.-C. Shu, Z.-H. Gong, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3284–3286; b) B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, S. R. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 735–737.
- [59] D. M. Shin, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2945–2956.
- [60] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899–4031, zit. Lit.
- [61] S. A. Kovalenko, R. Schanz, T. A. Senyushkina, N. P. Ernsting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 703–707.
- [62] E. Abraham, J. Oberlé, G. Jonusauskas, R. Lapouyade, C. Rullière, *Chem. Phys.* **1997**, 214, 409–423.
- [63] E. Gilabert, R. Lapouyade, C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145, 262–268; E. Gilabert, R. Lapouyade, C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 82–87.
- [64] J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2441–2447.
- [65] J.-M. Viallet, F. Dupuy, R. Lapouyade, C. Rullière, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222, 571–578.
- [66] R. Lapouyade, C. Czeschka, W. Majenz, W. Rettig, E. Gilabert, C. Rullière, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9643–9650.
- [67] Dagegen sind von Oligoin-Ketten mit CN als Acceptorfunktionen an beiden Kettenenden bis zu acht Wiederholungseinheiten bekannt: G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1105–1112.
- [68] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 443–444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 459–460.
- [69] U. Stämpfli, R. Galli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1631–1637.
- [70] B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1227–1238.
- [71] L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643–10652.
- [72] P. C. Leung, J. Stevens, R. E. Harelstad, M. S. Spiering, D. J. Gerbi, C. V. Francis, J. E. Trend, G. V. D. Tiers, G. T. Boyd, D. A. Ender, R. C. Williams, *SPIE Proc.* **1989**, 1147, 48–60; P. C. Leung, J. Stevens, R. E. Harelstad, M. S. Spiering, D. J. Gerbi, C. V. Francis, J. E. Trend, G. V. D. Tiers, G. T. Boyd, D. A. Ender, R. C. Williams, *Chem. Abstr.* **1990**, 112, 207232d.

- [73] Siehe C. A. van Walree, A. W. Maarsman, A. W. Marsman, M. C. Flipse, L. W. Jenneskens, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 809–820.
- [74] C. Amatore, A. Jutand, S. Negri, J.-F. Fauvarque, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 389–398.
- [75] I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Phys.* **1991**, 150, 117–123.
- [76] R. W. H. Berry, P. Brocklehurst, A. Burawoy, *Tetrahedron* **1960**, 16, 109–117.
- [77] C. Combéllas, H. Gautier, J. Simon, A. Thiebault, F. Tournilhac, M. Barzoukas, D. Josse, I. Ledoux, C. Amatore, J.-N. Verpeaux, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 203–204.
- [78] A. Dulcic, C. Sauteret, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3453–3457.
- [79] F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 719–721.
- [80] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2082–2091.
- [81] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 305–314.
- [82] Die hypsochrome Verschiebung $[\lambda_{\max}(4) - \lambda_{\max}(3)]$ beträgt in Toluol 10 nm, in THF 18 nm und in CH_2Cl_2 22 nm – sie wird also mit zunehmender Solvenspolarität immer ausgeprägter; persönliche Mitteilung von F. Effenberger.
- [83] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1747–1750; b) A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 90–92; c) R. Hoss, O. König, V. Kramer-Hoss, U. Berger, P. Rogin, J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1774–1776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1664–1666; d) J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 205–218.
- [84] Y. Yu, E. Gunic, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 255–256.
- [85] W. Theilacker, W. Berger, P. Popper, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 970–983.
- [86] H. Meier, F. Kosteyn, N. Hanold, H. Rau, G. Gauglitz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 889–892.
- [87] F. Kosteyn, G. Zerban, H. Meier, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 893–897.
- [88] B. Weickhardt, A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 173–184.
- [89] H. Meier, T. Lifka, K. Müller, *J. Inf. Rec. Mater.* **1994**, 21, 457–460.
- [90] M. Nohara, M. Hasegawa, C. Hosokawa, H. Tokailin, T. Kusumoto, *Chem. Lett.* **1990**, 189–190.
- [91] T. Lifka, H. Meier, *J. Prakt. Chem. Chem.-Ztg.* **1995**, 337, 641–646.
- [92] H. Meier, R. Petermann, J. Gerold, *Chem. Commun.* **1999**, 977–978.
- [93] R. W. Bigelow, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **1986**, 107, 159–174.
- [94] H. Meier, R. Petermann, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 1109–1118.
- [95] H. Meier, N. Hanold, B. Beile, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [96] H. Meier, S. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1163–1167.
- [97] L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12891–12892.
- [98] D. Hellwinkel, H. Fritsch, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2351–2359.
- [99] C. Arbez-Gindre, C. G. Screttas, C. Fiorini, C. Schmidt, J.-M. Nunzi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7413–7416.
- [100] S. Sengupta, S. K. Sadhukhan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4332–4334.
- [101] S. Kim, H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [102] H. Meier, H. C. Holst, A. Oehlhof, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4173–4180.
- [103] H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [104] B. R. Cho, K. Chajara, H. J. Oh, K. H. Son, S.-J. Jeon, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1703–1706.
- [105] Siehe z.B.: a) C. Bubeck in Lit. [1k], S. 449–478; b) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Bd. 1 und 2 (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**; c) P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1990**; d) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Solm, G. D. Stucky), ACS Symposium Serie 455, ACS, Washington DC, **1991**; e) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; f) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, **1992**; g) G. Zerbi, *Organic Materials for Photonics*, North-Holland, Amsterdam, **1993**; h) G. Zerbi, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1–278; i) *Molecular Nonlinear Optics—Materials, Physics and Devices* (Hrsg.: J. Zyss), Academic Press, San Diego, **1994**; j) M. W. Evans, *Modern Nonlinear Optics, Part 1–3*, Wiley, New York, **2001**.
- [106] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1399–1420.
- [107] L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631–10643.
- [108] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664–2668.
- [109] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446–457.
- [110] Die Korrektur besteht aus einem Dispersionsfaktor $\beta_0\beta^{-1} = f(\lambda_L, \lambda_{\max})$, der den λ_{\max} -Wert der Verbindung und seinen Abstand zu der verwendeten Laserwellenlänge λ_L berücksichtigt; β_0 ist meist erheblich kleiner als $\beta(2\omega)$. Auch der γ -Wert hängt in gewissem Umfang von λ_L ab. Das Maximum von $\gamma(\lambda_L)$ entspricht dem Resonanzfall γ_{res} bei dem $\lambda_L = 3\lambda_{\max}$ ist.
- [111] A. Dulcic, C. Flytzanis, C. T. Tang, D. Pépin, M. Fétizon, Y. Hoppilliard, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1559–1563.
- [112] G. Berkovic, Y. R. Shen, M. Shadt, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **1987**, 150, 607–616.
- [113] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1994**, 181, 281–289.
- [114] M. Blanchard-Desce, C. Runser, A. Fort, M. Barzoukas, J.-M. Lehn, V. Bloy, V. Alain, *Chem. Phys.* **1995**, 199, 253–261.
- [115] J. Messier, F. Kajzar, C. Sentein, M. Barzoukas, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *Nonlinear Opt.* **1992**, 2, 53.
- [116] G. Puccetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9385–9391.
- [117] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, I. Ledoux, J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **1995**, 10, 23–36.
- [118] Siehe auch G. S. W. Craig, R. E. Cohen, R. R. Schrock, R. J. Silbey, G. Puccetti, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 860–867.
- [119] S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegemann, S. Gilmour, J. L. Brédas, J. Li, G. W. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, 276, 1233–1236.
- [120] S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 75–82.
- [121] Siehe auch J. O. Morley, V. J. Docherty, D. Pugh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1351–1355.
- [122] D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1707–1715.
- [123] J.-L. Oudar, J. Zyss, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016–2027.
- [124] C. Flytzanis in Lit. [105 b], Bd. II, S. 121, **1987**.
- [125] G. P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis, *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 776–789.
- [126] L_d ist für Oligoene mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen und den entsprechenden Resonanzintegralen $\beta_1 < \beta_2$ definiert als Quotient $(\beta_2^2 - \beta_1^2)\beta_2^{-1}$; z. B. hat β -Carotin mit $n = 11$ konjugierten Doppelbindungen den Wert $L_d = 7.5 < n$. Siehe auch G. P. Agrawal, C. Flytzanis, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 44, 366–370.
- [127] C. Bubeck, K. Koynov, B. Mühling, H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [128] D. Lu, G. Chen, J. W. Perry, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10679–10685.
- [129] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703–10714.
- [130] M. C. Ruiz Delgado, V. Hernández, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3670–3682.
- [131] Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit Dimethylaminogruppen durchgeführt.
- [132] Welche der beiden Gruppen D und A die größere Polarisierung bewirkt, hängt von der Donor- und Acceptorstärke ab; siehe Schema 29 und Lit. [130].
- [133] Siehe z. B. J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, **1990**, S. 35.
- [134] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- [135] M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1996**, 568–571.
- [136] P. C. Leung, J. Stevens, R. E. Harelstad, M. S. Spiering, D. J. Gerbi, C. V. Francis, J. E. Trend, G. V. D. Tiers, G. T. Boyd, D. A. Enders, R. C. Williams, *SPIE Proc.* **1989**, *1147*, 48–60.
- [137] Eine für diesen Fall interessante DAOPE-Reihe wurde von Müllen und Mitarbeitern^[48] untersucht: $\lambda_{\max}(1) > \lambda_{\max}(2) < \lambda_{\max}(3)$. Da aber von $n = 1$ zu $n = 2$ zusätzliche Hexylseitenketten eingeführt wurden, könnten andere Ursachen für das Minimum von λ_{\max} bei $n = 2$ zugrunde liegen.
- [138] Dazu zählen auch Analysen der in IR- und Raman-Spektren erhaltenen Schwingungsbanden.
- [139] a) A. Bianco, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Synth. Met.* **2002**, *125*, 81–91; b) G. Zerbi, C. Castiglioni, M. Del Zoppo in Lit. [1k], S. 345–402.
- [140] Siehe auch a) H. C. Holst, T. Pakula, H. Meier, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6765–6775 und b) H. Meier, M. Lehmann, H. C. Holst, D. Schwöppe, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6881–6888.
- [141] A. Abboto, L. Beverina, S. Bradamante, A. Facchetti, C. Klein, G. A. Pagani, M. Redi-Alshiro, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1991–2007.
- [142] M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3511–3514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3363–3366.