

DOI: 10.1002/ange.200600019

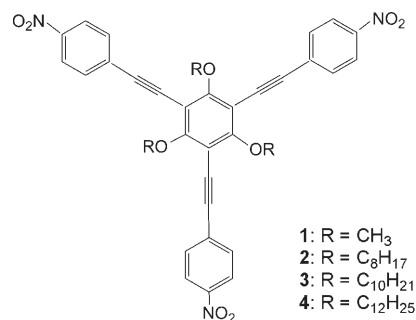
Flüssigkristalle aus C_3 -symmetrischen Mesogenen für nichtlineare Optik zweiter Ordnung**

Gunther Hennrich,* Ana Omenat, Inge Asselberghs, Stijn Foerier, Koen Clays, Thierry Verbiest* und José Luis Serrano*

Die Konstruktion nanometergroßer photonischer Funktionseinheiten aus molekularen Bausteinen ist eine vielversprechende Strategie für die Miniaturisierung in Elektronik und Photonik.^[1] Durch die supramolekulare Anordnung einzelner Moleküle mithilfe nichtkovalenter Wechselwirkungen könnte die Kluft zwischen Chemie (Moleküldesign) und Physik (Materialanwendung) überbrückt werden.^[2] Organische Verbindungen stellen seit nunmehr zwei Jahrzehnten vielversprechende Kandidaten auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik (NLO) dar. Diese molekularen Materialien sind in nahezu unbegrenzter Vielfalt synthetisierbar,^[3] in den meisten Fällen verhindert jedoch die Neigung der Moleküle, in der kondensierten Phase eine zentrosymmetrische Anordnung zu bilden, die erfolgreiche Herstellung von NLO-Materialien aus selbstorganisierenden molekularen Einheiten.^[4] Aus diesem Grund ist die Zahl organischer NLO-Materialien nach wie vor begrenzt.^[5] Die Synthese octopolarer NLO-Chromophore, nichtzentrosymmetrischer Verbindungen ohne Dipolmoment, ist ein aussichtsreicher molekularer

Ansatz zur Lösung dieses Problems.^[6] Unter einer Vielzahl an Strukturen stechen octopolare Trialkinylbenzole durch extrem hohe Nichtlinearitäten zweiter Ordnung hervor.^[7] Dieses Strukturmotiv tritt außerdem auffällig oft in Flüssigkristallen auf. Sternförmige Alkinylbenzole sind als starre planare Verbindungen mit ausgedehnten aromatischen Systemen ideal geeignet, nichtkovalente π - π - und Van-der-Waals-Wechselwirkungen einzugehen,^[8] die zur Bildung verschiedener flüssigkristalliner Mesophasen führen.^[9]

Hier stellen wir erste Vertreter einer neuen Gruppe von diskotischen 1,3,5-Trialkinylbenzolen (**1–4**) mit octopolarer



Symmetrie vor. Das Donor-Acceptor-Substitutionsmuster des Alkinylbenzol-Gerüsts führt zu einem entarteten Charge-Transfer (CT) innerhalb der octopolaren Struktur, was eine ausgeprägte Nichtlinearität zweiter Ordnung zur Folge hat. Die zentrale Benzoleinheit ist mit Alkoxyketten unterschiedlicher Länge funktionalisiert, um so die Bildung verschiedener Mesophasen zu induzieren. Die Synthese von **1–4** beruht auf der dreifachen Sonogashira-Kupplung von *p*-Nitrophenylacetylen mit 1,3,5-Trialkoxy-2,4,6-triiodbenzol-Derivaten und wurde in analoger Weise kürzlich beschrieben.^[10]

Alle octopolaren Verbindungen weisen in Lösung jenseits von 350 nm eine breite, nicht strukturierte Absorptionsbande auf, die aus einem wirksamen CT vom elektronenreichen Kern hin zur elektronenarmen Peripherie resultiert. Wegen der Nitrogruppen fluoreszieren die Verbindungen praktisch nicht, was eine genaue Bestimmung der quadratischen Hyperpolarisierbarkeiten β durch Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) erleichtert.^[11] Die hohen Nichtlinearitäten zweiter Ordnung sind im Einklang mit Werten für ähnliche octopolare Systeme (Tabelle 1).^[7,12] Generell hat die Verlängerung der Alkylketten eine bathochrome Verschiebung, eine höhere Absorbanz und höhere β -Werte zur Folge. Da die Donorwirkung der Alkoxy substituenten praktisch unabhängig von der Kettenlänge ist,^[13] führen wir diese Tendenz auf intramolekulare Effekte, beispielsweise eine Faltung der Alkylketten, zurück.^[14] Ein ähnliches Phänomen ist für vergleichbare cyclische Acetylsysteme beschrieben worden.^[15]

Tabelle 1: Spektroskopische Daten von **1–4** in CH₂Cl₂.

	λ_{\max} (abs) [nm]	ϵ_{\max} [cm ² mol ⁻¹]	$\beta_{\text{xxx},800}$ [10 ⁻³⁰ esu]	$\beta_{\text{xxx},0}$ [10 ⁻³⁰ esu]
1	351	20070	145 ± 2	30 ± 1
2	358	47916	273 ± 4	52 ± 1
3	359	52092	320 ± 20	48 ± 3
4	359	51612	340 ± 20	52 ± 3

[*] Dr. G. Hennrich

Departamento de Química Orgánica
Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, 28049 Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-497-3966
E-mail: gunther.hennrich@uam.es

Dr. I. Asselberghs, S. Foerier, Prof. K. Clays, Prof. T. Verbiest
Département Scheikunde
Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200D, 3001 Leuven (Belgien)
Fax: (+32) 16-327-982
E-mail: thierry.verbiest@fys.kuleuven.be

Dr. A. Omenat, Prof. J. L. Serrano
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias-ICMA
Universidad de Zaragoza-CSIC
50009 Zaragoza (Spanien)
Fax: (+34) 976-761-209
E-mail: joseluis@unizar.es

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom spanischen MEC, (BQU2000-0226 und Ramón y Cajal-Vertrag für G.H.), dem CICYT de España, dem FEDER-Fonds (EU, Projekt MAT2003-07806-C01) und der Diputación General de Aragón, ferner von der KU Leuven (GOA/2006/03), dem IWT-Vlaanderen, dem FWO-V (G.0297.04) und von der belgischen Regierung (IUAP/5). I.A. dankt für ein Stipendium des FWO-V.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Verbindungen aus einem starren aromatischen Kern, der polare oder polarisierbare Substituenten, aber keine flexiblen Seitenketten trägt, bilden diskotische Mesophasen.^[16] Dies trifft erwartungsgemäß ebenfalls auf **2–4** mit einem aromatischen Kern, terminalen Nitrogruppen und drei Alkoxyseitenketten zu. So zeigen **2–4** flüssigkristalline Eigenschaften, die mit Polarisationslichtmikroskopie, Differenzkalorimetrie und Röntgenbeugung untersucht wurden. Die optischen Eigenschaften sowie die Übergangstemperaturen und -enthalpien sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Optische und thermische Eigenschaften von **2–4**: Phasenübergangstemperaturen T und -enthalpien ΔH .

Verbindung	Phase T [°C] (ΔH [kJ mol ⁻¹]) ^[a]
2	C 120.3 (20.8) N _D 143.7 (0.3) I
3	C 40.0 (4.0) C' 59.9 Col _h 68.5 (12.0) ^[b] N _D 111.9 (0.7) I
4	C 65–78 (9.7) Col _h –N _D –I ^[c]

[a] Beim 2. Heizprozess. C, C': Kristall, Col_h: hexagonal-kolumnare Mesophase, N_D: diskotisch-nematische Mesophase, I: isotrope Flüssigkeit. [b] Enthalpie für beide Übergänge C–Col_h–N_D. [c] Breite Bande für die Übergänge C–Col_h–N_D–I.

Verbindung **2** bildet eine diskotisch-nematische Phase, die anhand ihrer charakteristischen Tröpfchentextur unter dem Mikroskop identifiziert (Abbildung 1) und durch Röntgen-

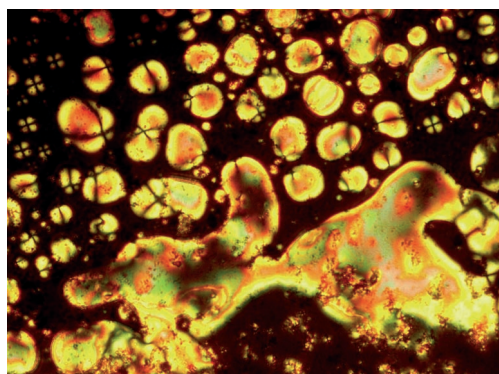


Abbildung 1. Bildung nematischer Tröpfchen aus **2** beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit auf 143 °C.

beugungsuntersuchungen bestätigt wurde. Die Triebkraft für diese nematische Ordnung liegt im Zusammenspiel der Wechselwirkungen zwischen den polaren Gruppen einerseits und der Stapelung der planaren Molekülkerne andererseits. Verbindungen **3** und **4** mit Decyl- bzw. Dodecyloxyketten bilden sowohl hexagonal-kolumnare als auch diskotisch-nematische Mesophasen. Abbildung 2 zeigt die charakteristischen Mosaiktexturen der kolumnaren Mesophasen. Die längeren Alkoxyketten begünstigen eine kolumnare Stapelung der C₃-symmetrischen Moleküle, denn der Raum zwischen den starren Säulen wird wirksam von den Alkylketten ausgefüllt, die dort als „Schmiermittel“ fungieren.

In beiden Fällen deuten die Röntgenbeugungsdaten auf Schichtabstände hin, deren Größe keine diskrete intermolekulare π -Stapelung zulässt. Anhand des Wertes von 30.7 Å

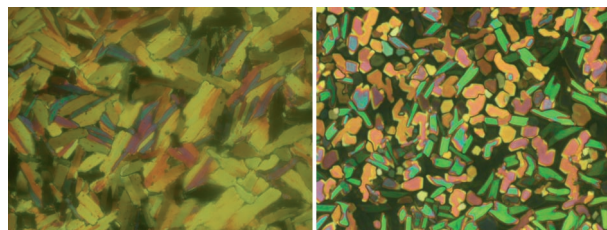


Abbildung 2. Hexagonal kolumnare Mesophasen. Links: im zweiten Erwärmungsprozess von **3** bei 62 °C. Rechts: im zweiten Abkühlungsprozess von **4** bei 69 °C.

für **4** postulieren wir, dass die Elementarzelle ein lineares Dimer enthält, welches nachfolgend Stapel bildet. Schwache Wechselwirkungen zwischen NO₂-Gruppen können als Ursache einer supramolekularen Dimerisierung ausgeschlossen werden, denn sie waren weder in der kolumnaren Mesophase noch in der isotropen Flüssigkeit UV/Vis-spektroskopisch nachweisbar.^[14] Die hexagonal-kolumnare und die diskotisch-nematische Mesophase sind zentrosymmetrisch. Da **3** dennoch ein positives NLO-Signal liefert, müssen sich die Moleküle in einer nicht-zentrosymmetrischen Überstruktur anordnen. Diese Beobachtung kann durch einen Orientierungseffekt der Zellenwände erklärt werden, der zu einer nicht-zentrosymmetrischen Ordnung im mesomorphen Material führt.

Zur Herstellung eines NLO-Chips aus 100 Mikrometer dicken Filmen von **3** zwischen zwei Glasplättchen wurde eine geringe Menge des Feststoffs geschmolzen und wieder rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Glasoberflächen waren nicht vorbehandelt, und die Probendicke wurde durch 100- μ m-Platzhalter kontrolliert. Der Chip wurde auf einer Heizplatte platziert, um die Intensität der ersten Oberschwingung (SHG für second-harmonic generation) bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Dabei wurde die Probe in einem Einfallswinkel von 45° mit der Fundamentalwellenlänge eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm, 10 Hz, 5-ns-Pulse) bestrahlt, und das Licht der ersten Oberschwingung wurde in Reflexion gemessen. SHG-Messungen an einer festen Probe von **3** bei Raumtemperatur lieferten, wie für eine nicht orientierte Probe zu erwarten, ein schwaches Signal, das vermutlich auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen ist. Oberhalb 40 °C stieg das SHG-Signal plötzlich an, was einen ersten Übergang zwischen flüssigkristallinen Phasen anzeigt (Abbildung 3). Dieser plötzliche Anstieg kann nur durch eine Symmetrieänderung in der Probe erklärt werden. Da SHG nur in nicht-zentrosymmetrischen Medien auftreten kann, muss die Inversionssymmetrie gebrochen worden sein. Die octopolare Molekülsymmetrie und das Vorherrschen der diskotischen flüssigkristallinen Phase bei dieser Temperatur stützen diese Annahme. Bei weiterem Erwärmen bis zum Klärpunkt fiel das SHG-Signal abrupt ab, da sich die Probe in eine zentrosymmetrische, isotrope Flüssigkeit umwandelte.

Wenn auch diese Ergebnisse, die sich an derselben Probe mehrfach reproduzieren lassen, zunächst nur qualitative Resultate darstellen, ist hervorzuheben, dass sich die Moleküle im Film spontan in einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur anordnen. Die gemessene Nichtlinearität zweiter Ordnung ist

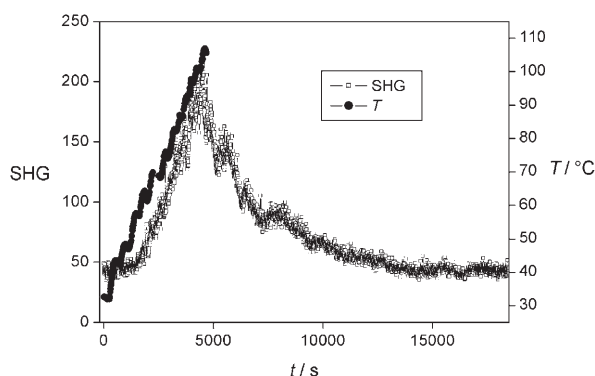


Abbildung 3. Erwärmung von **3** (●) und Signal der ersten Oberschwingung (SHG; □, in relativen Einheiten) gegen die Zeit t .

vergleichbar mit Werten für konventionell gepolte Polymersysteme.^[17] Somit steht eine sehr einfache Methode zur Probenbereitung zur Verfügung, die keine aufwändigen Orientierungsmethoden erfordert (etwa die Polung durch ein elektrisches Feld oder Langmuir-Blodgett-Techniken), und das Material erscheint gut geeignet für nichtlinear-optische Anwendungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die hoch aktiven NLO-Octopole **2–4** flüssigkristalline Mesophasen bilden, deren Eigenschaften leicht über die Länge der Alkoxketten eingestellt werden können. In der kondensierten Phase bilden Moleküle von **3** spontan nicht-zentrosymmetrische Anordnungen, sodass sich ein einfacher, effizienter NLO-Chip herstellen lässt. Weitere Untersuchungen zielen auf die Optimierung der Flüssigkristalleigenschaften sowie die Präparation und Anwendung des Chips.

Experimentelles

2–4: 1,3,5-Triiod-2,4,6-trialkoxylbenzol (0.5 mmol) wurde zusammen mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.075 mmol, 53 mg) und CuI (0.075 mmol, 14 mg) in einer Argonatmosphäre 30 Minuten bei Raumtemperatur in Diisopropylamin (5 mL) gerührt und anschließend mit (*p*-Nitrophenyl)acetylen (2.5 mmol, 354 mg) versetzt. Die Mischung wurde 48 Stunden auf 80 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in Wasser (50 mL) suspendiert und mit Ethylacetat extrahiert (3 × 25 mL). Die organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Der resultierende Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Hexan/EtOAc 20:1) und anschließend umkristallisiert.

1,3,5-Tris[(4-nitrophenyl)ethynyl]-2,4,6-tris(octyloxy)benzol (**2**): umkristallisiert aus EtOH, Ausbeute: 148 mg; 33%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.25 (d_{AB} , J = 8.8 Hz; 6H), 7.65 (d_{AB} , J = 8.8 Hz; 6H), 4.38 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.89 (q, J = 6.5 Hz, 6H), 1.56 (q, J = 7.0 Hz, 6H), 1.51–1.29 (m, 24H), 0.84 ppm (t, J = 7.0 Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.4, 147.1, 131.9, 130.1, 123.8, 107.2, 95.5, 86.6, 75.3, 31.7, 30.6, 29.5, 29.3, 26.3, 22.6, 14.0 ppm. MALDI-MS: m/z : 898 [M^+]. C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{O}_9$: ber.: C 72.16, H 7.02, N 4.68; gef.: C 71.80, H 6.96, N 4.74.

1,3,5-Tris[(4-nitrophenyl)ethynyl]-2,4,6-tris(decyloxy)benzol (**3**): umkristallisiert aus *i*PrOH, Ausbeute: 137 mg; 28%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.25 (d_{AB} , J = 8.6 Hz; 6H), 7.65 (d_{AB} , J = 8.6 Hz; 6H), 4.38 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.89 (q, J = 7.0 Hz, 6H), 1.56 (q, J = 6.5 Hz, 6H), 1.20 (bs, 36H), 0.86 ppm (t, J = 7.0 Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.4, 147.1, 131.9, 130.1, 123.8, 107.2, 95.6,

86.7, 75.3, 31.9, 30.6, 29.7, 29.6, 29.4, 26.3, 26.1, 22.7, 14.1 ppm. MALDI-MS: m/z : 982 [M^+]. C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{60}\text{H}_{75}\text{N}_3\text{O}_9$: ber.: C 73.32, H 7.64, N 4.28; gef.: C 73.08, H 7.68, N 4.32.

1,3,5-Tris[(4-nitrophenyl)ethynyl]-2,4,6-tris(dodecyloxy)benzol (**4**): ausgefällt aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, Ausbeute: 106 mg; 20%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.25 (d_{AB} , J = 8.6 Hz; 6H), 7.65 (d_{AB} , J = 8.6 Hz; 6H), 4.38 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.89 (q, J = 7.0 Hz, 6H), 1.57 (q, J = 6.5 Hz, 6H), 1.21 (bs, 48H), 0.87 ppm (t, J = 7.0 Hz, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.4, 147.4, 132.0, 130.4, 124.6, 107.2, 95.6, 86.8, 75.5, 32.3, 31.0, 30.8, 30.3, 30.0, 29.8, 29.6, 29.4, 26.6, 22.9, 14.1 ppm. MALDI-MS: m/z : 1066 [M^+]. C, H, N-Analyse (%) für $\text{C}_{66}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_9$: ber.: C 74.30, H 8.16, N 3.94; gef.: C 73.85, H 8.42, N 3.83.

Eingegangen am 3. Januar 2006,

veränderte Fassung am 13. März 2006

Online veröffentlicht am 24. Mai 2006

Stichwörter: Benzolderivate · Flüssigkristalle ·

Materialwissenschaften · Nichtlineare optische Eigenschaften · Selbstorganisation

- [1] a) *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. A. Wassel, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5230–5233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5120–5123.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] F. Meyers, S. R. Marder, J. W. Perry in *Chemistry of Advanced Materials: An Overview* (Hrsg.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 207–269.
- [4] C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörshemer, P. Kaatz, P. Günther, *Organic Nonlinear Optical Materials, Vol. 1*, Gordon & Breach, Amsterdam, **1995**.
- [5] a) O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511–522; b) M. Muthuraman, R. Masse, J.-F. Nicoud, G. R. Desiraju, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1473–1479; c) K. E. Van Cott, M. Guzy, P. Neyman, C. Brands, J. R. Heflin, J. R. Gibson, R. W. Davis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3370–3372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3236–3238; .
- [6] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77–105.
- [7] a) J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1494–1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1436–1439; b) B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227–1238.
- [8] a) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4701–4097; b) S. Kumar, S. K. Varshney, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3270–3272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3140–3142; c) H.-F. Hsu, M.-C. Lin, W.-C. Lin, Y.-H. Lai, S.-Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2115–2118; d) M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5562–5570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5446–5433; e) A. Grafe, D. Janietz, T. Frese, J. H. Wendorff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4979–4984.
- [9] a) P. H. J. Kouwer, W. F. Fager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 458–469; b) K. Pieterse, A. Lauritsen, A. P. H. J. Schenning, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5597–5604.
- [10] G. Hennrich, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9871–9876.
- [11] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 675–683.
- [12] G. Hennrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5077–5081.
- [13] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.

- [14] Bei Konzentrationsänderungen zwischen 10^{-6} und 2×10^{-5} mol L⁻¹ verschoben sich die Absorptionsbanden nicht. Die Solvatochromie für MeOH, CH₃CN, CH₂Cl₂ und *n*-Hexan betrug weniger als 15 nm.
- [15] S. Höger, V. Enkelmann, K. Bonard, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2355–2358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2267–2270.
- [16] J. Barberá, O. A. Rakitin, M. B. Ros, T. Torroba, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 308–312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 296–299.
- [17] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31–75.