

**Synthese, Eigenschaften und Anwendung
symmetrischer Anilinosquaraine
als Komponente in Photodioden**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jennifer Zablocki

aus

Köln

Bonn, 2021

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter Prof. Dr. Arne Lützen

2. Gutachterin Apl.-Prof. Dr. Manuela Schiek

Tag der Promotion: 10.02.2022

Erscheinungsjahr: 2022

Aus dieser Arbeit bereits publizierte Ergebnisse

„Giant intrinsic circular dichroism of prolinol-derived squaraine thin films”

M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek,

Nat. Commun. **2018**, *9*, 2413. DOI: 10.1038/s41467-018-04811-7

„Polymorphic chiral squaraine crystallites in textured thin films”

J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek,

Chirality **2020**, *32*, 619-631. DOI: 10.1002/chir.23213

„Structure and Dielectric Properties of Anisotropic n-Alkyl Anilino Squaraine Thin Films”

J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek,

J. Phys. Chem. C **2020**, *124*, 22721-22732. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c07498

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den vielen Menschen danken, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Egal auf welche Art und Weise, tausend Dank für Eure Unterstützung!

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Arne Lützen bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, unter seiner Betreuung an diesem hochinteressanten interdisziplinären Thema zu forschen. Danke, dass Sie stets mit großem Interesse meine Arbeit verfolgt und sich immer Zeit für mich genommen haben, als ich Ihren Rat brauchte. Darüber hinaus danke ich für die wissenschaftlichen Freiheiten, die Sie mir gewährt haben, und das entgegengebrachte Vertrauen.

Ein großer Dank gilt auch apl.-Prof. Dr. Manuela Schiek, die mich während meiner Forschungsaufenthalte in Oldenburg betreut und das Amt als Zweitgutachterin übernommen hat. Danke für die geduldige Einarbeitung in die verschiedenen Präparations- und Messmethoden, die vielen fachlichen Ratschläge, die zahllosen Daten, die diese Arbeit bereichern, und die insgesamt sehr erfolgreiche Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Sigurd Höger und Prof. Dr. Rainer Manthey danke ich für ihre Teilnahme an der Prüfungskommission.

Unseren Kooperationspartnern apl.-Prof. Dr. Manuela Schiek, Prof. Dr. Sigurd Höger, Prof. Dr. Klaus Meerholz, Prof. Dr. Frank Balzer, Prof. Dr. Oriol Arteaga, Prof. Dr. Guido Clever, Prof. Dr. Gregor Schnakenburg, Prof. Dr. Anna Painelli, Prof. Dr. Kari Rissanen, Prof. Dr. Luca Beverina, Prof. Dr. Markus Grüninger, Dr. Matthias Schulz, Dr. Jana Anhäuser, Dr. Dirk Hertel, Dr. Julian J. Holstein, Dr. Jacopo Tassarolo, Dr. Rakesh Puttreddy, Dr. Oliya S. Abdullaeva, Dr. Stefanie Brück, Mattia Anzola, Alessandro Revelli und Philipp Warzanowski danke ich für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Jürgen Parisi, apl.-Prof. Manuela Schiek und dem gesamten restlichen Team vom Energie- und Halbleiterforschungszentrum der Universität Oldenburg danke ich für die Möglichkeit bei Ihnen anwendungsorientiert forschen zu können, für die entspannte und immer freundliche Atmosphäre während meiner Forschungsaufenthalte, die gute Zusammenarbeit und dafür, dass sie mich jedes Mal so unkompliziert integriert haben. An dieser Stelle will ich auch Ashwin, David, Hyppolyte, Jannik, Jörg, Karim, Lennard,

Marco, Nijat, Ojoma, Teoman, Timo und Tung meinen Dank aussprechen, thank you all so much for the awesome time inside and outside the university! Meiner Zwischenvermieterin Neele danke ich für ein Dach über meinem Kopf und meiner Mitbewohnerin Talea für die lustigen Abende. Dank Euch allen fühle ich mich mittlerweile auch in Oldenburg heimisch.

Den Teams der Zentralanalytik der Chemischen Institute der Universität Bonn, den Abteilungen NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse, GCMS und Elementaranalyse danke ich für die zahlreichen Messungen. Andreas Schneider vom HPLC-Pool danke ich für die durchgeführten Trennungen.

Allen meinen Bachelor- und Masterpraktikanten Alexandra, Florian, Jan, Moritz, Philipp T., Philipp W., Raphael, Rasha, Sarah und Wilbur danke ich für ihr motiviertes Arbeiten unter meiner Anleitung. Sarah und Minhee danke ich zudem für ihr selbstständiges und engagiertes Arbeiten während ihrer Bachelorarbeiten und Marvin Schumacher sowie WingSi Li für das Fortführen dieses spannenden Forschungsthemas.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lützen, namentlich Anh Tu, Anne, Basti, Biene, Chris, Clemens, Daniel, Dirk, Eric, Gabi, Hardy, Jan, Jana, Jürgen, Käsi, Lars, Lucy, Lukas, Marvin, Matthias, Max, Moritz, Niklas, Sven, Tina, WingSi und unserer Auszubildenden Elisa danke ich für die geselligen gemeinsamen Mittagessen und abendlichen Bierseminare, die herausfordernden Squashrunden und die gegenseitige Motivation beim Krafttraining, die lustigen Mädelsabende wie auch die alljährlichen feuchtfröhlichen Kohl-Touren und Weihnachtsfeiern. Ein besonderer Dank gilt Matthias, der mich in das spannende Thema der Squarainsynthese und Farbstoffaggregation eingeführt hat, sowie meinen beiden Laborpartnern Jana und Daniel, auf deren Unterstützung ich mich im Laboralltag immer verlassen konnte.

Zum Schluss danke ich meiner Familie von ganzem Herzen für die bedingungslose Unterstützung, das Mutmachen und den immerwährenden Rückhalt in all den Jahren. Danke, dass ihr mir all das ermöglicht, mich motiviert und immer an mich geglaubt habt. Meinem Freund Marius danke ich für sein Verständnis, seine Liebe und seinen Beistand. Danke, dass du mir in dieser Zeit den Rücken freigehalten und gestärkt hast.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Aufgabenstellung	1
2. Kenntnisstand: Squaraine, Aggregation & organische Photodioden	6
2.1. Squaraine.....	6
2.1.1. Struktur und molekulare Eigenschaften.....	6
2.1.2. Synthese	9
2.1.3. Nomenklatur der Anilinosquaraine.....	13
2.1.4. Anwendungen	16
2.2. Aggregation & resultierende optische Eigenschaften	18
2.2.1. Die molekulare Exzitonentheorie	18
2.2.2. Aggregation am Beispiel der Squaraine	24
2.2.3. Chiralität und optische Aktivität.....	29
2.2.4. Aggregate chiraler Squaraine.....	37
2.3. Squaraine als Komponente in organischen Photodioden	46
2.3.1. Funktionsweise, Aufbau und Charakterisierung organischer Photodioden 46	
2.3.2. Squarain-basierte Photodioden	60
3. Synthese der Squaraine	73
3.1. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit chiralen und achiralen Alkylsubstituenten.....	73
3.1.1. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit achiralen linearen Alkylsubstituenten	75
3.1.2. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit cyclischen homochiralen Alkylgruppen, die in 3-Position substituiert sind	76
3.1.3. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit Pyrrolidin-basierten homochiralen Alkylgruppen, die in 2-Position substituiert sind	79
3.1.4. Synthese symmetrischer Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine 84	

4. Molekulare Eigenschaften der Squaraine in Lösung	87
4.1. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation des Methylpyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (<i>R,R</i>)-PyrSQ-C1 in Lösung	
87	
4.2. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs) in organischen Lösungsmitteln.....	95
4.3. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs) in wässrig-organischen Lösungen	
100	
5. Organisation der Squaraine im Festkörper	126
5.1. Festkörpereigenschaften symmetrischer Anilinosquaraine mit achiralen linearen Alkylsubstituenten.....	127
5.2. Festkörpereigenschaften des Methylpyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (<i>R,R</i>)-PyrSQ-C1	149
5.3. Festkörpereigenschaften Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs).....	163
6. Anwendung der Squaraine in Photodioden.....	196
7. Zusammenfassung & Ausblick	206
8. Experimenteller Teil	213
8.1. Material und Methoden	213
8.2. Synthese von Edukten zur Darstellung von Squarainen	229
8.3. Synthese von Squarainen	259
8.3.1. Synthese unterschiedlich substituierter Bisdihydroxyphenylsquaraine	259
8.3.2. Synthese von <i>n</i> -Alkyl-substituierten ProSQs.....	267
Abkürzungsverzeichnis	280
Literaturverzeichnis	283
9. Anhang.....	299
9.1. Zusatzmaterial Synthese.....	299
9.2. Zusatzmaterial Untersuchungen in Lösung.....	302

9.3.	Zusatzmaterial Untersuchungen im Festkörper.....	316
9.4.	Zusatzmaterial Photodioden.....	328

Zusammenfassung

Die Funktions- und Leistungsfähigkeit organischer Elektronik ist in hohem Maße von der Morphologie der darin verarbeiteten Materialien abhängig. Um den technologischen Fortschritt zu fördern, ist es daher wichtig, Wege zu finden, die Filmbildung organischer Halbleiter gezielt und zuverlässig zu beeinflussen. Die supramolekulare Aggregation der Moleküle im Festkörper und damit auch die makroskopische Morphologie der dünnen Filme wird im Wesentlichen bereits von der molekularen Struktur festgelegt. Eine *bottom-up*-Strategie durch die Synthese maßgeschneiderter Moleküle mit geeigneten, kontrollierbaren Eigenschaften ist daher ein vielversprechendes und gegenüber aufwändigen Templatierungsmethoden attraktives Mittel zur Optimierung der Festkörpereigenschaften. Squaraine eignen sich angesichts ihrer einfachen strukturellen Modifizierbarkeit hervorragend für Ansätze strategischen molekularen Designs. Ihre außerordentlich starke Absorption im sichtbaren bis nahinfraroten Wellenlängenbereich sowie ihre exzellente photochemische Stabilität machen sie zu idealen Kandidaten für optoelektronische Bauteile. Eine chirale Funktionalisierung dieser halbleitenden Verbindungen kann der Steuerung ihrer supramolekularen Ordnung dienen und führt den zirkularen Dichroismus (CD) als zusätzlichen Designparameter ein, der die Entwicklung innovativer und einzigartiger technologischer Anwendungen ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden symmetrische Anilinosquaraine für die Anwendung als Komponenten in optoelektronischen Bauteilen synthetisiert. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Beurteilung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf deren supramolekulare Organisation in Lösung und im Festkörper, welche mittels diverser spektroskopischer und mikroskopischer Methoden untersucht wurde. Hierbei ist es unter anderem gelungen, in Lösung stabile, stark CD-aktive chirale Aggregate mit außergewöhnlicher doppelbandiger Absorption zu erzeugen, deren Ursprung anhand quantenchemischer Berechnungen aufgeklärt werden konnte. Durch systematische Variation der Molekülstruktur wurde die optimale Alkylkettenlänge für eine maximale CD-Antwort ermittelt und hierbei ein extrem großer, maximaler Dissymmetrie-Faktor von -0.23 in äquilibrierten Lösungen und -1.17 in getemperten dünnen Filmen erreicht.

Summary

The functionality and performance of organic electronics is highly dependent on the morphology of materials from which they are built up. For further technological progress, it is important to establish ways to influence and control thin film formation in a deliberate and reliable manner. The supramolecular aggregation of molecules in the solid state, and thus the macroscopic morphology of thin films, is to a large extent already essentially determined by the molecular structure. Compared to cumbersome templating methods, a bottom-up strategy comprising the synthesis of tailored molecules with suitable and controllable characteristics is a promising approach for optimizing of the solid-state properties. Squaraines are well suited for such a strategic molecular design given their easy modifiability. Due to their exceptionally strong absorption ranging from the visible to the near infrared region of the electromagnetic spectrum and their excellent photostability, squaraines are ideal candidates for optoelectronic devices. The supramolecular order of these semiconducting molecules can be controlled by chiral functionalization leading to circular dichroism (CD) as an additional design parameter for the development of novel and innovative technological applications.

In this study, symmetrical anilino squaraines were synthesized for application as components in optoelectronic devices. Special attention was paid to the influence of the alkyl chain lengths on the supramolecular organization in solution and in the solid state which was analysed with various spectroscopic and microscopic methods. Thereby, strongly CD-active aggregates with a special dual-band absorption were established which were stable in solution. The origin of the absorption pattern was elucidated by quantum-chemical calculations. By systematic variation of the molecular structure, the optimum alkyl chain length for a maximum CD response was determined and exceptionally large maximum dissymmetry factors of -0.23 in equilibrated solution and of -1.17 in tempered thin films were achieved.

1. Motivation und Aufgabenstellung

Elektronische Geräte sind ein fester und allgegenwärtiger Bestandteil der digitalen Welt von heute. Kontinuierlicher und rasanter technischer Fortschritt hat in den letzten Jahrzehnten weltweit zu einem starken Wandel in Industrie und Wirtschaft, aber auch in Politik, Bildung und Gesundheit geführt. Die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Bauteile bei gleichzeitig steigender Leistungsfähigkeit und sinkenden Kosten, auch als *Moorsches Gesetz* bekannt, ermöglicht die vermehrte Integration der Mikroelektronik in unseren Alltag.^[1] Während Haushaltsgeräte, Computer, Autos und Handys in Industrienationen längst zum Lebensstandard gehören, werden immer häufiger auch tragbare Computersysteme und Sensoren wie Activity Tracker und Smartwatches genutzt, um das eigene Leben gesünder oder effizienter zu gestalten. Elektronische Implantate treiben diesen Trend auf die Spitze, wobei sie bisher überwiegend zu medizinischen Zwecken, beispielsweise in Form von Herzschrittmachern oder Hör- und Sehimplantaten, entwickelt und genutzt werden. Dieser Einsatz im menschlichen Körper stellt besondere Anforderungen, da neben begrenzter Größe und kleinem Gewicht auch die Bioverträglichkeit der verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle spielt.

Der rapide Wandel bringt ungeahnte Möglichkeiten, aber auch neue Herausforderungen mit sich. Der weltweit drastisch wachsende Energiebedarf wird überwiegend durch einen zunehmenden Abbau der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt,^[2] was verheerende Folgen für die Umwelt und das globale Klima hat. Um dem entgegenzuwirken, müssen erneuerbare Energieformen wie Wind- und Wasserkraft sowie Bio- und Solarenergie viel stärker ausgebaut und genutzt werden. Sinkende Kosten, geringer Umwelteinfluss und eine hervorragende Energiebilanz machen vor allem Solarstrom zur vielversprechendsten regenerativen Energiequelle.^[1]

Organische Halbleitermaterialien als Komponenten in organischen Solarzellen revolutionieren derzeit die Solarenergiebranche.^[3] Organische Photovoltaik (OPV) ist dünn und leicht, sie punktet gegenüber konventionellen Silicium-basierten Solarzellen insbesondere durch deutlich geringere Produktions- und Installationskosten, den weitestgehenden Verzicht auf toxische und umweltbelastende Materialien sowie neue Einsatzmöglichkeiten.^[4] Flexible OPVs können auf gebogenen und weniger tragfähigen Flächen wie Windkraftanlagen aber auch Gebäudefassaden und Leichtbaudächern angebracht werden.^[5] (Semi)transparente und farbige Solarmodule bieten zudem die

Möglichkeit verschiedene Verglasungen wie Fenster und Autodächer^[6] oder Gebäudefassaden zu funktionalisieren und Design und Nutzen zu vereinen.^[7] Durch die leichte, schnelle und energiesparende Verarbeitung mittels Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren ist eine kostengünstige Massenproduktion möglich.^[8] Bislang beeinträchtigen ein geringerer Wirkungsgrad und die kürzere Lebensdauer der organischen Solarzellen ihre direkte Konkurrenzfähigkeit mit anderen Technologien, doch die erheblich geringeren Material- und Produktionskosten wie auch die Erschließung neuer Einsatzgebiete könnten diesen Nachteil mit der Zeit aufwiegen.^[4] Schon jetzt sind organische Solarfolien kommerziell erhältlich und die Entwicklung neuer organischer Solarzellen ist rasant, sodass immer wieder neue Rekord-Wirkungsgrade bekannt werden. Mittlerweile liegt der Rekord bei 17.3% für eine organische lösungsprozessierte Tandemsolarzelle.^[9]

Bei organischen Halbleitern handelt es sich um Polymere und kleine Moleküle mit einem mehr oder weniger großen konjugierten π -Elektronensystem. Ihre Halbleitereigenschaften resultieren aus ihrer kleinen HOMO-LUMO-Lücke, die typischerweise bei 1.5 bis 3 eV liegt, sodass auch weniger energiereiche Strahlung im sichtbaren und nahen UV-Bereich ausreicht, um Elektronen anzuregen und Ladungsträger zu erzeugen.^[10] Gegenüber anorganischen Materialien bieten sie den Vorteil, die molekulare Struktur und damit die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Materialien präzise anpassen zu können. Durch die Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems und das Einbringen von Heteroatomen sowie elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen kann die energetische Lage und Größe der Lücke zwischen HOMO und LUMO zugunsten einer besseren Ladungstrennung angepasst oder die Absorption optimal auf das Sonnenspektrum abgestimmt werden.^[10]

Die Herausforderung besteht jedoch nicht nur darin, neue organische Halbleiter zu entwickeln, sondern auch deren Filmbildung gezielt und zuverlässig zu kontrollieren: Die relative Anordnung und Wechselwirkung der organischen Moleküle im Festkörper hat Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport und damit einen maßgeblichen Einfluss auf die Funktions- und Leistungsfähigkeit organischer Elektronik. Um den technologischen Fortschritt zu fördern, ist es daher wichtig, die Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur, den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, der molekularen Packung, der Dünnschichtmorphologie sowie den photophysikalischen und Solarzeleigenschaften aufzuklären.^[3]

Squaraine stellen in diesem Zusammenhang eine vielseitige und vielversprechende Materialklasse dar. Sie weisen eine charakteristische scharfe Absorptionsbande auf, die in der Regel im roten bis nahinfraroten Spektralbereich liegt, wobei außerordentlich große Absorptionskoeffizienten erreicht werden ($\epsilon > 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welche die Herstellung sehr dünner Filme zulassen.^[11] Ihre hohe photochemische und thermische Stabilität, die sich ebenfalls aus ihrer zwitterionischen Donor-Akzeptor-Donor-Struktur ergibt, ermöglicht ihren Einsatz in der Photovoltaik.^[12] Als niedermolekulare Verbindungen besitzen sie im Gegensatz zu Polymeren eine definierte chemische Struktur, sind reproduzierbar herstellbar und können nicht nur aus der Lösung, sondern auch unter Vakuum aus der Gasphase in elektronischen Bauteilen verarbeitet werden.^[3] Zudem können sie leicht, ohne die Verwendung teurer, giftiger und schwer abtrennbarer Katalysatoren, durch Kondensation elektronenreicher (Hetero-)Aromaten und Amine mit Quadratsäure synthetisiert werden.^[11] Nebenprodukte können meist problemlos entfernt werden, indem das ausfallende Produkt aus der Reaktionsmischung abfiltriert und gegebenenfalls umkristallisiert wird.

In den 1960er Jahren wurde die Synthese von Squarainen erstmals beschrieben,^[13] seither werden sie insbesondere aufgrund ihrer herausragenden photophysikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihrer leichten strukturellen Modifizierbarkeit für den Einsatz in diversen Anwendungen untersucht. Wegen ihrer starken Fluoreszenz und geringen Toxizität werden sie als funktionelle Luminophore in Sensoren und Biosensoren sowie im Bioimaging, aber auch als Sensibilisatoren in der photodynamischen Therapie und in Neuroprothesen eingesetzt.^[14] Darüber hinaus sind sie als Zweiphotonen-Absorber in der nichtlinearen Optik von Interesse.^[15] Ihrer starken Absorption im langwelligen Bereich verdanken sie neben den biomedizinischen Anwendungen auch ihre Attraktivität als lichtsammelnde Komponenten in rein organischen und Hybrid-Solarzellen. Eingesetzt in organischen BHJ-Photodioden konnten bereits Wirkungsgrade von 8.3% erreicht werden.^[16]

Infolge ihrer planaren und hydrophoben Donor-Akzeptor-Donor-Struktur neigen Squaraine dazu, supramolekulare Aggregate zu bilden. Während für viele Anwendungen Wege gesucht werden, diese Eigenschaft zu unterdrücken,^[14] stellte sich diese als besonders vorteilhaft für die Herstellung organischer BHJ-Solarzellen heraus.^[11] Durch Aggregation entstehen in dünnen Filmen teilkristalline Bereiche, die für die Funktionsfähigkeit optoelektronischer Bauteile unbedingt notwendig sind und sich, je nach Beschaffenheit,

unterschiedlich auf die Solarzelleneigenschaften auswirken.^[3] Das Aggregationsverhalten und damit die Morphologie dünner Filme kann bis zu einem gewissen Grad anhand äußerer Bedingungen während der Verarbeitung zu dünnen Filmen kontrolliert werden, jedoch wird es größtenteils bereits durch die molekulare Struktur festgelegt. Gerade Squaraine eignen sich angesichts ihrer einfachen strukturellen Modifizierbarkeit für Ansätze strategischen molekularen Designs. Dank ihrer scharfen Absorptionsbande sind sie zudem hervorragend geeignet, das Aggregationsverhalten sowie Struktur-Wirkungs-Beziehungen mithilfe spektroskopischer Methoden zu studieren.^[17]

Chirale Moleküle können sowohl als strukturgebende Komponente dienen als auch neue Funktionalität einbringen und so faszinierende Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.^[18] Durch den Einsatz einer optisch aktiven Schicht in BHJ-Photodioden ist es unter anderem möglich, Photodetektoren herzustellen, die zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht unterscheiden können, wie bereits an chiralen Polymeren^[19] und vor Kurzem auch am Beispiel eines Squarains^[20] demonstriert werden konnte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese für optoelektronische Anwendungen geeigneter, symmetrischer Anilinosquaraine, die Untersuchung ihrer supramolekularen Organisation in Lösung und im Festkörper sowie deren Auswirkung auf leistungsbestimmende Eigenschaften lösungsprozessierter BHJ-Photodioden. Ein besonderes Augenmerk lag auf der systematischen Variation terminaler *n*-Alkylgruppen, um die Aggregation und die damit einhergehenden (chir)optischen Eigenschaften zu optimieren. Hierbei spielte die gezielte Beeinflussung dissymmetrischer Absorptionseigenschaften chiraler Squarain-Aggregate eine besondere Rolle.

Kapitel 1 legt die Motivation und Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit dar.

Kapitel 2 verschafft einen Überblick über den gegenwärtigen Kenntnisstand in Bezug auf die Stoffklasse der Squaraine, ihre Synthese, molekularen Eigenschaften und möglichen Anwendungsgebiete, insbesondere in organischen Photodioden. Zudem werden die Zusammenhänge zwischen supramolekularer (chiraler) Aggregation von Chromophoren und den resultierenden Absorptionseigenschaften erläutert, wie auch die Funktionsweise, der Aufbau und die Charakterisierung organischer Photodioden.

Kapitel 3 beschreibt die Ergebnisse, die bei der Synthese der Squaraine erzielt wurden.

Kapitel 4 und **Kapitel 5** enthalten Ergebnisse, Diskussion und Interpretation der experimentellen Daten in Lösung und im Festkörper untersuchter Squaraine. Dabei stehen die molekulare Organisation und deren Auswirkung auf die optischen Eigenschaften im Mittelpunkt.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Anwendung der Squaraine in lösungsprozessierten organischen Photodioden. Es enthält die Ergebnisse der Charakterisierung sowie die Diskussion und Interpretation der erhaltenen Daten.

Kapitel 7 fasst die Ergebnisse abschließend zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsvorhaben.

Kapitel 8 enthält Informationen zu den verwendeten Materialien und Methoden sowie die detaillierten Synthesevorschriften und die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.

2. Kenntnisstand: Squaraine, Aggregation & organische Photodioden

2.1. Squaraine

2.1.1. Struktur und molekulare Eigenschaften

Squaraine werden in der Regel als Kondensationsprodukte aus zwei Äquivalenten einer oder zwei verschiedenen elektronenreichen Verbindungen mit Quadratsäure beschrieben, womit bereits ihre strukturelle Vielseitigkeit und einfache Zugänglichkeit deutlich wird. Ihr Name vereint die zwei markantesten Strukturmerkmale: das Quadratsäurezentrum (engl.: *squaric acid*) und das zwitterionische Verhalten analog zu dem der **Betaine**.^[21] Als repräsentatives Beispiel ist in Abb. 2-1 die Struktur des ersten in der Literatur beschriebenen Squarains gezeigt, das 1965 von *Treibs* und *Jacob* durch einfaches Erhitzen einer Mischung aus Quadratsäure und 2,4-Dimethylpyrrol in Ethanol synthetisiert wurde.^[22–24]

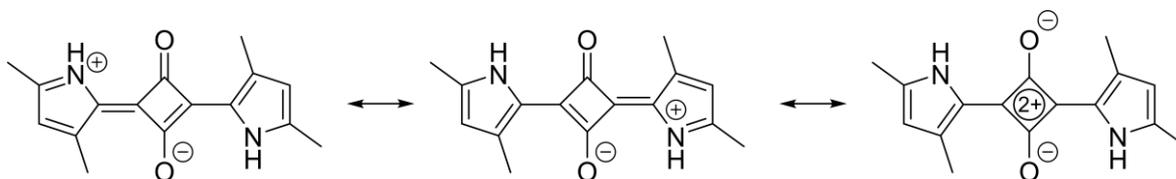


Abb. 2-1: Mesomere Grenzstrukturformeln des ersten in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen Squarains von *Treibs* und *Jacob*.^[22–24]

Die drei möglichen mesomeren Grenzformeln verdeutlichen die Äquivalenz der beiden Pyrroleinheiten und die Symmetrie des Squarains, wobei die letzte Resonanzstruktur für die Beschreibung der elektronischen Gegebenheiten eine untergeordnete Rolle spielt.^[25] Durch den aromatischen Charakter des elektronenarmen Vierrings sind die Elektronen vollständig über das planare, rigide Chromophorgerüst delokalisiert, die positive und negative Ladung bleiben dabei separiert. Das so entstehende Donor-Akzeptor-Donor-System (D-A-D) weist sowohl im angeregten als auch im Grundzustand signifikanten intramolekularen Ladungstransfer (engl.: *charge transfer*) auf, woraus eine extrem starke, scharfbandige Absorption ($\epsilon > 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im roten bis infraroten Bereich und eine mehr oder weniger effiziente Emission mit sehr kleiner Stokes-Verschiebung resultieren.^[25,26]

Strukturell gehören Squaraine zu der weitgefächerten Gruppe der Polymethinfarbstoffe, die abhängig von ihrer Ladung in vier Klassen untergliedert werden (Abb. 2-1): Cyanine (kationisch), Oxonole (anionisch), Merocyanine (neutral) und Squaraine (zwitterionisch).^[27] Der Chromophor der Methinfarbstoffe besteht aus einem konjugierten Doppelbindungssystem mit einer ungeraden Anzahl Methingruppen, die von einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor eingegrenzt werden. Die konjugierten Doppelbindungen können hierbei als Streptopolymethineinheit (altgriech.: *streptós* = kettenförmig, gedreht, Halskette)^[28] oder als Teil aromatischer Systeme vorliegen. Ähnliches gilt für die Endgruppen, die offenkettig oder oft auch als Teil eines Heterozyklus auftreten.

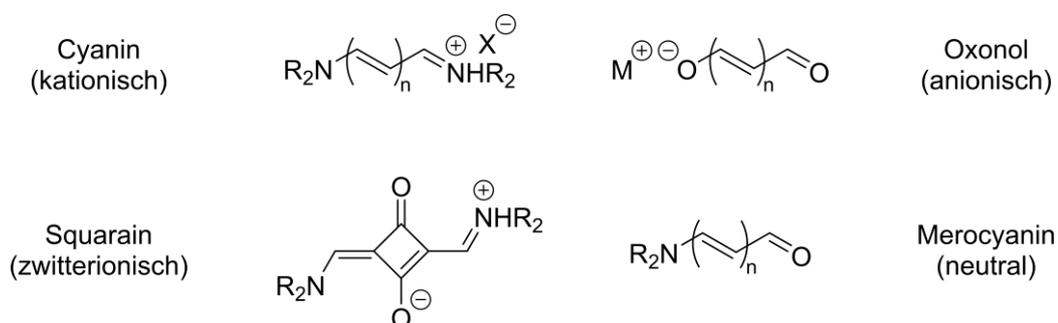


Abb. 2-2: Strukturformeln einiger Vertreter verschiedener Klassen der Polymethinfarbstoffe (mit $X = Br, I, ClO_4$ und $M = Na, K$).^[27]

Charakteristisch für diese Farbstoffklasse ist ihre meist intensive Farbigkeit, die dank des internen *push-pull*-Systems trotz einer geringen Chromophorgröße im sichtbaren Wellenlängenbereich liegt.^[29] Obwohl Squaraine wie Merocyanine nach außen elektrisch neutral sind, besteht aus spektroskopischer Sicht eine deutlich engere Verwandtschaft mit den kationischen Cyaninen. Durch den symmetrischen Aufbau und die starke Delokalisierung der π -Elektronen geht der Dipolcharakter gegen null und eine intensive, scharfe und rotverschobene nicht-solvatochrome Absorption wird beobachtet.^[30] Im Vergleich zu Cyaninen profitieren Squaraine von ihrem relativ starren Grundgerüst, das neben schmalen Absorptionsbanden und größeren Extinktionskoeffizienten zu einer erhöhten thermischen und photochemischen Stabilität führt.^[31,32]

Das Repertoire elektronenreicher aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen, die mit Quadratsäure direkt umgesetzt werden können, ist enorm. Grob können diese zwei Klassen zugeordnet werden: Zum einen handelt es sich um Derivate aktivierter Arene, wie Pyrrol, Indol, Indolizin oder Dialkylanilin. Zum anderen können auch Anhydrobasen

eingesetzt werden, die durch Deprotonierung aus den entsprechenden Methylazinium-Vorläufern erhalten werden (beispielsweise Benzothiazolium, Indoleninium, Pyridinium oder Chinolinium).^[33] Die entsprechenden Squaraine unterscheiden sich in der An- oder Abwesenheit einer Methinbrücke zwischen dem Quadratsäurekern und den Donorgruppen (Abb. 2-3, oben).

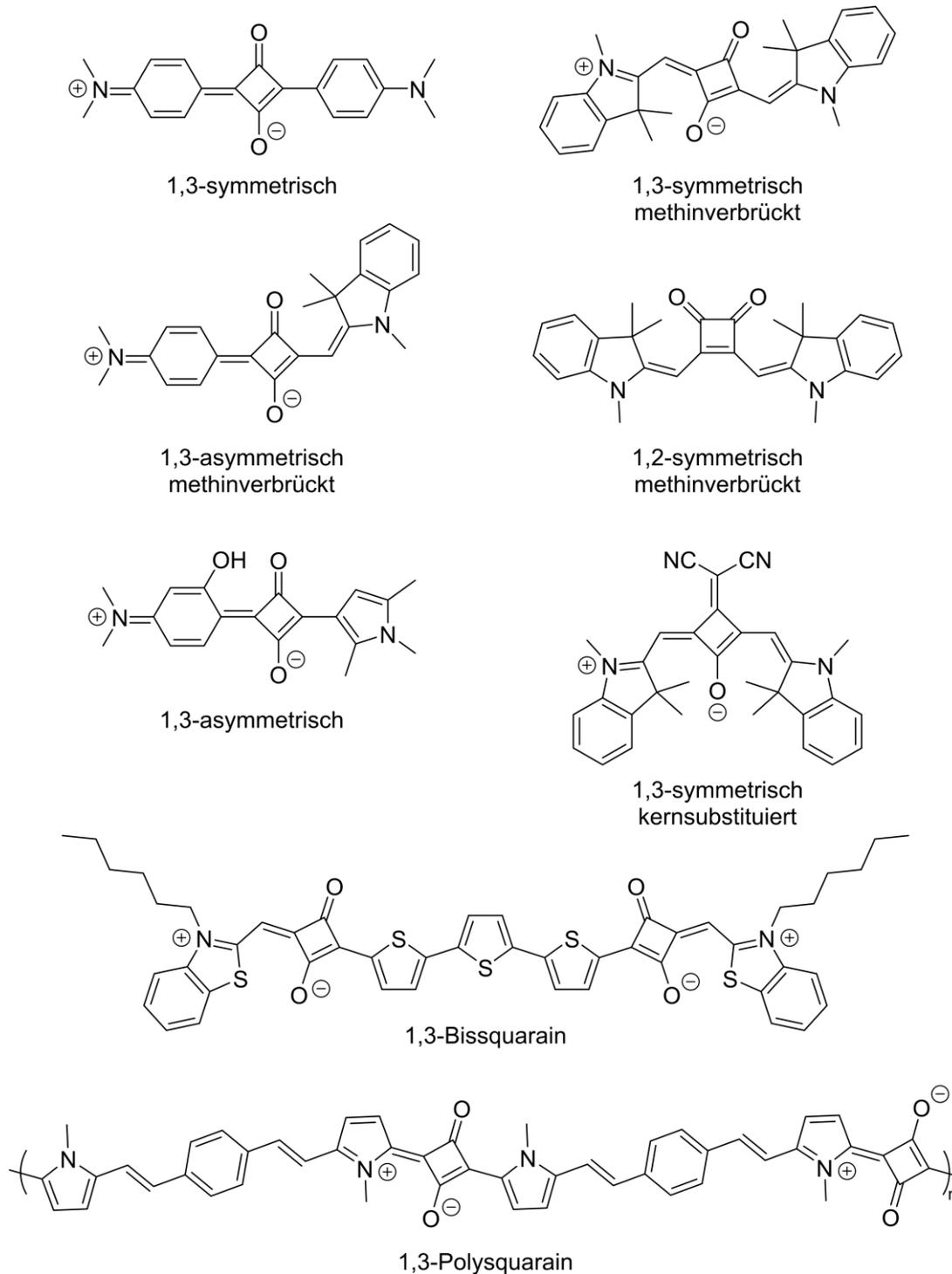


Abb. 2-3: Strukturformeln einiger Squaraine verschiedener Klassen.^[33]

In der Regel besitzen methinverbrückte Squaraine ein höheres HOMO-Level und eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke, die sich in einer vergleichsweise weiter rotverschobenen Absorptionsbande bemerkbar macht, neigen jedoch auch zur Photoisomerisierung.^[33]

Mit höherem synthetischen Aufwand verbunden können unsymmetrische Squaraine hergestellt werden, deren Donoreinheiten entweder einer oder beiden eben erwähnten Klassen angehören. Über die jeweilige Donorstärke kann die ideale Delokalisierung der π -Elektronen (auch als Cyanin-Limit bekannt) und das starke *charge-transfer*-Verhalten gezielt beeinflusst werden.^[34] Generell hat dies einen zunehmenden Dipolcharakter und eine Verbreiterung der Absorptionsbande zur Folge.

Die Zweitsubstitution der Quadratsäure erfolgt typischerweise am gegenüberliegenden Kohlenstoffatom zum 1,3-Squarain, jedoch sind auch 1,2-Squaraine möglich. Letztere unterscheiden sich deutlich von ihren 1,3-Analoga. Durch die kürzere Konjugation verlieren sie ihren Cyanincharakter und damit einen großen Teil ihrer extremen Farbigkeit.^[35] Ihre photophysikalischen Eigenschaften ähneln denen der Merocyanine: sie besitzen ein niedrigeres HOMO-Level und eine größere HOMO-LUMO-Lücke.^[33]

Abgesehen von der Art und Position der zwei Donorgruppen kann auch der Quadratsäurekern durch Substitution verändert werden.^[36] Solche Derivate weisen eine zusätzliche höherenergetische Bande auf in einem Bereich, in dem Squaraine für gewöhnlich nicht absorbieren. Zusätzlich bieten sie die Möglichkeit die Lage von HOMO und LUMO durch die Wahl mehr oder weniger elektronenziehender oder -schiebender Gruppen feinzustimmen.^[37] Auch Bis-,^[15] Oligo^[38]- und Polysquaraine^[39,40] sind bekannt. Durch die längere Konjugation ist die Absorption breiter und zu größeren Wellenlängen verschoben.

2.1.2. Synthese

Symmetrische 1,3-Squaraine, zu denen auch die in dieser Arbeit thematisierten Squaraine gehören, bilden die älteste und zugleich mit Abstand am häufigsten untersuchte Squarainklasse. Ein Grund dafür ist ihre sehr einfache synthetische Zugänglichkeit.

Wie bereits zuvor erwähnt werden für die Synthese zwei Äquivalente einer elektronenreichen Verbindung mit einem Äquivalent Quadratsäure in einer

Kondensationsreaktion miteinander umgesetzt. Als Lösungsmittel werden üblicherweise hochsiedende Alkohole wie Butanol verwendet, alternativ eignen sich auch Säuren wie Essigsäure. Zur azeotropen Entfernung des entstehenden Wassers werden aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Benzol zugesetzt. Im Fall hochreaktiver Verbindungen wie 2,4-Dimethylpyrrol (Abb. 2-1) allerdings reicht es die Reagenzien in Ethanol unter Rückfluss zu erhitzen.^[22,33]

Die allgemeine Syntheseroute eines symmetrischen 1,3-Squarains ist in Abb. 2-4 am Beispiel eines Bis(*N,N*-dialkylanilino)-Squarains gezeigt. Zunächst reagiert die Quadratsäure mit einem Äquivalent des Nucleophils zum Halbsquarain. Dieses Zwischenprodukt kondensiert anschließend mit dem zweiten Äquivalent des Nucleophils zum Endprodukt, wobei als Nebenprodukt das regioisomere 1,2-Squarain gebildet wird.^[41]

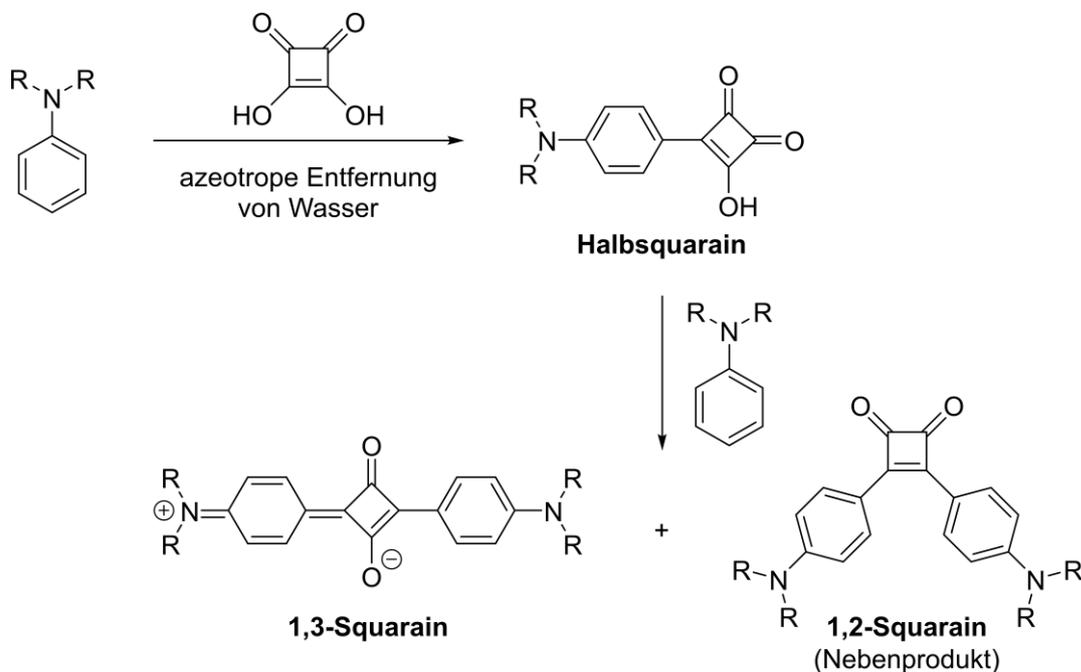


Abb. 2-4: Allgemeine Syntheseroute symmetrischer 1,3-Squaraine am Beispiel eines Anilinosquarains (R = Alkyl).^[41]

Ein möglicher Mechanismus des ersten Kondensationsschritts ist in Abb. 2-5 dargestellt. Die Quadratsäure wird analog zu anderen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen im Sinne einer 1,4-Addition nukleophil vom Dialkylanilin angegriffen. Durch anschließende Protonenwanderung wird die Aromatizität des Phenylrings wiederhergestellt. Säurekatalysierte Wasserabspaltung führt schließlich zum Halbsquarain.^[42]

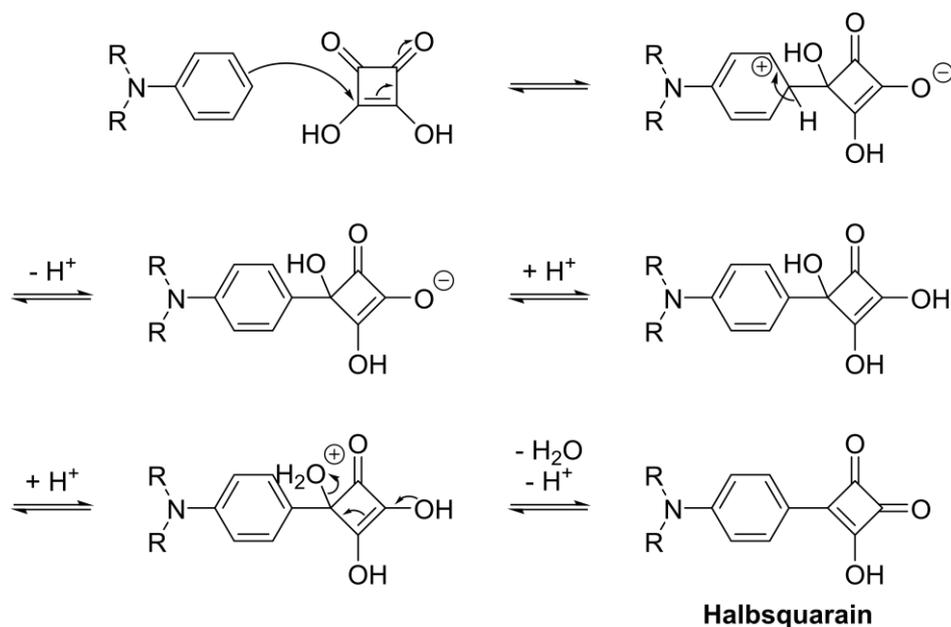


Abb. 2-5: Vorgeschlagener Mechanismus des ersten Kondensationschritts der Squarainsynthese am Beispiel eines Anilinosquarains (R = Alkyl).^[42]

Die Kondensation zum 1,3-Squarain erfolgt durch einen nukleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoffatom in 3-Position des Quadratsäurerests (Abb. 2-6 links). Diese ist durch Konjugation mit der Anilino­gruppe die elektronenreichste der zwei Carbonylgruppen und wird daher durch katalytische Protonierung für den Angriff aktiviert. Durch die hohe Acidität der Quadratsäure und der Halbsquaraine sind sie selbst in der Lage diese Reaktion zu katalysieren.^[43] Eine anschließende Abspaltung von Wasser führt zum 1,3-Produkt. In Konkurrenz dazu wird bei einer vorausgehenden Veresterung des Halbsquarains der Quadratsäurekern in der elektronenärmeren 2-Position angegriffen (Abb. 2-6 rechts). Unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols wird so das 1,2-Squarain erhalten.^[33]

Quadratsäureester und Halbsquarainester sind deutlich unreaktiver als Quadratsäure und Halbsquaraine. Aus diesem Grund ist die Nebenreaktion zum 1,2-Squarain nur im Fall besonders reaktiver Nucleophile, hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten von Bedeutung.^[33] Zudem kann die Bildung der Halbsquarainester durch die Wahl sekundärer oder tertiärer Alkohole als Lösungsmittel unterdrückt werden. Eine gezielte Synthese der 1,2-Squaraine gelingt umgekehrt unter Verwendung sehr reaktiver Nucleophile, trockener Lösungsmittel und Dialkylestern der Quadratsäure.^[43] Unter wasserfreien Bedingungen wird die Hydrolyse der Ester vermieden, sodass die Reaktion allein der Esterroute folgt.

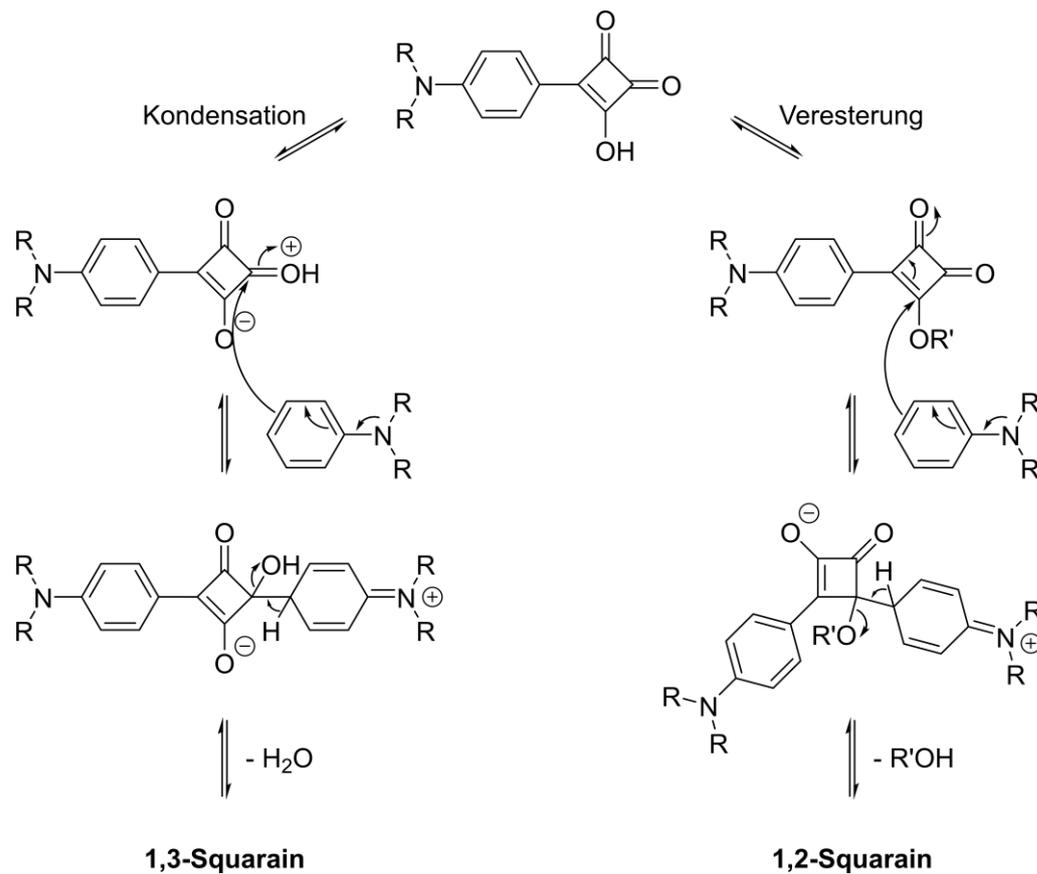


Abb. 2-6: Vorgeschlagener Mechanismus der beiden Reaktionswege vom Halbsquarain zum 1,3- (links) bzw. 1,2-Squarain (rechts) am Beispiel eines Anilinosquarains (R = Alkyl).^[33]

Bei der Kondensation handelt es sich typischerweise um eine Gleichgewichtsreaktion. Das entstehende Wasser muss durch azeotrope Destillation, in der Regel unter Einsatz eines Wasserabscheiders, entfernt werden, um das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die geringe Löslichkeit des 1,3-Squarains unterstützt diesen Prozess: das zwischenzeitlich ausfallende Produkt scheidet aus dem Gleichgewicht aus und treibt dieses weiter in Richtung Produkt. Aus diesem Grund wird die Ausbeute höher, je geringer die Löslichkeit des Produkts im verwendeten Lösungsmittelgemisch ist. Bei der Synthese sehr unlöslicher Squaraine werden so Ausbeuten über 80% erreicht. Das 1,2-Squarain ist generell löslicher als das entsprechende 1,3-Isomer und verbleibt daher beim Abfiltrieren des 1,3-Produkts zusammen mit anderen Nebenprodukten, nicht umgesetzten Zwischenstufen und Verunreinigungen in Lösung.^[33]

Die Squarainsynthese kommt ohne die Verwendung teurer Metallkatalysatoren aus. Eine aufwändige Abtrennung und Entsorgung der giftigen, halogenierten oder schwermetallhaltigen Verbindungen, wie sie häufig in synthetisch anspruchsvolleren Kreuzkupplungsreaktionen zur Herstellung vergleichbarer organischer

Halbleitermaterialien zum Einsatz kommen, entfällt.^[11] Selbst kleinste Verunreinigungen mit diesen Verbindungen haben in der Regel einen schlechten Einfluss auf die Effizienz der elektronischen Bauteile und müssen daher rückstandslos entfernt werden.^[44] Zudem sind Squaraine als niedermolekulare Verbindungen, im Gegensatz zu Polymeren, intrinsisch monodispers, ihre Synthese ist daher besser reproduzierbar.^[3] All diese Faktoren machen ihre Herstellung auch im großtechnischen Maßstab praktikabel.^[11]

Inzwischen wurden neue Synthesemethoden entwickelt, die vor allem für die industrielle Forschung und Entwicklung von Interesse sind. 2015 berichteten *Barolo et al.* von einer mikrowellenunterstützten Variante, die nicht nur die Reaktionszeit erheblich senkt, sondern auch die Ausbeuten signifikant verbessert.^[45] *Shankarling et al.* wiederum entwickelten 2018 eine besonders umweltfreundliche Methode durch die Verwendung einer Mischung aus Cholinchlorid und Harnstoff, die als biologisch abbaubares und wiederverwendbares, stark eutektisches Lösungsmittel und zugleich als Katalysator fungiert.^[46] Auch in diesem Fall konnten die Reaktionszeit verringert und die Ausbeuten gesteigert werden, wobei zudem die Reaktionstemperatur erniedrigt wurde.

2.1.3. Nomenklatur der Anilinosquaraine

Zur Benennung der verschiedenen Squaraine und ihrer Verbindungsklassen werden in der Literatur häufig Abkürzungen verwendet. Hierbei werden verschiedene Prinzipien angewandt, die mitunter zu widersprüchlichen Bezeichnungen führen können. Um dem Leser einen Überblick zu verschaffen und Missverständnisse zu vermeiden, werden einleitend die relevanten Nomenklatorsysteme der in dieser Arbeit diskutierten Anilinosquaraine kurz erläutert und an Beispielen illustriert.

Anilinosquaraine besitzen typischerweise ein symmetrisches Grundgerüst aus einem 1,3-diphenylsubstituierten Quadratsäurezentrum, wobei die Phenylgruppen je eine *para*-ständige Aminogruppe tragen. *Tian et al.*^[47] und *Chen et al.*^[48] differenzieren zwischen drei Verbindungsklassen der symmetrischen Anilinosquaraine, die sich in der Anzahl der an der Phenylgruppe und in direkter Nachbarschaft zum Quadratsäurezentrum befindlichen Hydroxygruppen unterscheiden: **SQ**, **SQ(OH)₂** und **SQ(OH)₄** (Abb. 2-7). Das Kürzel SQ steht hierbei für das Anilinosquarain-Grundgerüst und die Gesamtanzahl der zusätzlichen Hydroxygruppen (OH) wird durch einen Subskript (2 oder 4) angegeben.

Chen et al. verwenden für ein beidseitig *N,N*-Di-*n*-butyl-substituiertes *tetra*-hydroxyliertes Anilinosquarain die Abkürzung **DBSQ** (DB = Dibutyl).^[52] Das entsprechende *n*-Hexyl-substituierte Derivat kann, diesem Schema folgend, als **DHSQ** (DH = Dihexyl) bezeichnet werden. Ein ähnliches Prinzip verwenden *Zheng et al.*, jedoch berücksichtigt ihre Notation auch die Anzahl der an *einer* Phenylgruppe des Grundgerüsts befindlichen Hydroxygruppen.^[54–56] Nach diesem Nomenklatorsystem erhält das *N,N*-Di-*n*-butyl-substituierte *tetra*-hydroxylierte Anilinosquarain die Abkürzung **DBSQ(OH)₂**^[54,55] (und das *n*-Hexyl-Derivat **DHSQ(OH)₂**^[56]). Das Analogon mit einem nicht-hydroxylierten Grundgerüst wird von *Zheng et al.* hingegen als **DBSQ** bezeichnet,^[55] was leicht zu Verwechslungen mit der von *Chen et al.* benutzten Notation^[52] führen kann. *Hestand et al.* verwenden ebenfalls die Nomenklaturregeln von *Zheng et al.*.^[53]

Aus den bisher vorgestellten Abkürzungen ist nicht direkt ersichtlich, ob es sich bei den Alkylgruppen um lineare oder verzweigte Gruppen handelt. *Chen et al.* lösen dieses Problem, indem sie für das *N,N*-Di-*iso*-butyl-substituierte *tetra*-hydroxylierte Anilinosquarain die Abkürzung **DIBSQ** beziehungsweise **DIB-SQ** (DIB = Di-iso-butyl) verwenden.^[49] In dieser Arbeit (sowie in einer im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikation^[51]) wird eine neue Nomenklatur eingeführt, um diesem Umstand besser gerecht zu werden. Das Präfix DB für Dibutyl in **DBSQ** wird durch nB für *n*-Butyl ersetzt und so die Abkürzung **nBSQ** generiert. Die Benennung des *n*-Hexyl-Derivats erfolgt analog als **nHSQ**. Eine identische Bezeichnung des *n*-Propyl- (Alkylketten mit je drei Kohlenstoffatomen) und *n*-Pentyl-Derivats (Alkylketten mit je fünf Kohlenstoffatomen) wird vermieden, indem im ersten Fall das resultierende Präfix nP um den zweiten im Wort enthaltenen Buchstaben ergänzt wird (**nPrSQ**).^[51]

Um den Lesefluss zu verbessern, wird im Kenntnisstand zur Benennung der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine das Nomenklatorsystem von *Chen et al.*, bei der Beschreibung der eigenen Ergebnisse jedoch das neu eingeführte System verwendet. In deutlicher Abgrenzung hierzu wird das *N,N*-Di-*iso*-butyl-substituierte *tetra*-hydroxylierte Anilinosquarain, in Anlehnung an eine zitierte Publikation von *Balzer et al.*, durchgehend als **SQIB** bezeichnet.^[49]

Ein zentrales Thema dieser Arbeit sind symmetrische, *tetra*-hydroxylierte Anilinosquaraine mit heterocyclischen, chiralen Substituenten. Zwei der am intensivsten untersuchten Squaraine sind in Abb. 2-8 gezeigt und werden hier als Beispiel der auf alle

hergestellten chiralen Squaraine angewendeten Nomenklatur herangezogen. Die Stickstoffatome des Grundgerüsts sind nicht direkt mit den linearen Alkylgruppen substituiert, sondern sind Teil einer zyklischen Einheit, die diese Gruppen trägt. Aus diesem Grund wird als Präfix eine dreibuchstabile Abkürzung des zugrundeliegenden heterozyklischen Systems verwendet und die terminale Alkylgruppe als Suffix der Form -CX (mit X = Anzahl der Kohlenstoffatome der linearen Alkylgruppe) angehängt. Für ein Prolinol-basiertes Anilinosquarain (Abb. 2-8 links) mit terminalen *n*-Heptylgruppen ergibt sich demnach die Abkürzung **ProSQ-C7**, für ein Methyl-Pyrrolidin-basiertes Anilinosquarain (Abb. 2-8 rechts) wird die Abkürzung **PyrSQ-C1** erhalten. Die stereochemischen Deskriptoren werden der Abkürzung vorangestellt.

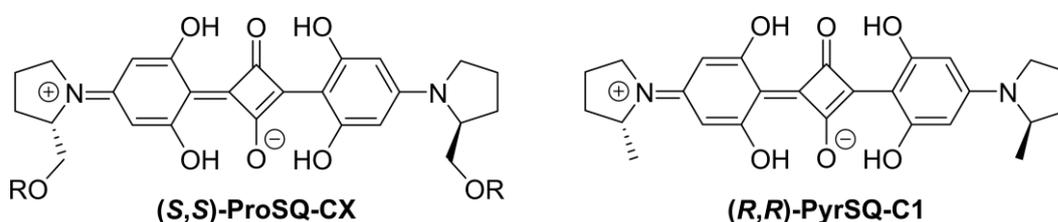


Abb. 2-8: Strukturformeln von zwei symmetrischen, *tetra*-hydroxylierten Anilinosquarainen (Typ **SQ(OH)₄**) mit heterocyclischen, chiralen Substituenten.

2.1.4. Anwendungen

Ihre einfache Synthese und ihre herausragenden chemischen und optoelektronischen Eigenschaften, die leicht auf molekularer Ebene angepasst werden können, machen Squaraine zu vielseitigen Verbindungen mit diversen Anwendungsmöglichkeiten. Bis heute sind sie Gegenstand zahlreicher Forschungsvorhaben in Arbeitsgruppen weltweit (Abb. 2-9). Obwohl Squaraine bereits seit den 1960er Jahren bekannt sind, fanden sie zunächst wenig Beachtung. Dies änderte sich schlagartig, als sie durch ihre hohe Tendenz zum Sammeln statischer Ladung in den frühen 1980er Jahren auf dem damals schnell wachsenden Gebiet der Xerographie Aufmerksamkeit erregten.^[57] Seither hat das Interesse an dieser Farbstoffklasse nie wirklich nachgelassen. Die nächste Welle wissenschaftlicher Publikationen folgte in den späten 1990er Jahren, als Squaraine aufgrund ihrer starken Hyperpolarisierbarkeit sowohl auf molekularer Ebene als auch als Komponenten dünner Schichten im Zusammenhang mit nichtlinearer Optik intensiv erforscht wurden.^[58,59] Dank ihrer zentrosymmetrischen, planaren D-A-D-Struktur und extrem starken und scharfbandigen Absorption zählten Squaraine damals wie heute zu den effizientesten Zwei-

Photonen-Absorbern.^[60] Zum Ende der 2000er explodiert die Zahl neuer Publikationen, als Squaraine zu populären Materialien in rein organischen und Hybrid-Solarzellen der dritten Generation werden.^[47,61–63] Der hohen Nachfrage geschuldet, die bis heute anhält,^[11,12,64,65] sind einige Squaraine für den Gebrauch in organischer (Opto-)Elektronik sogar kommerziell erhältlich.^[47]

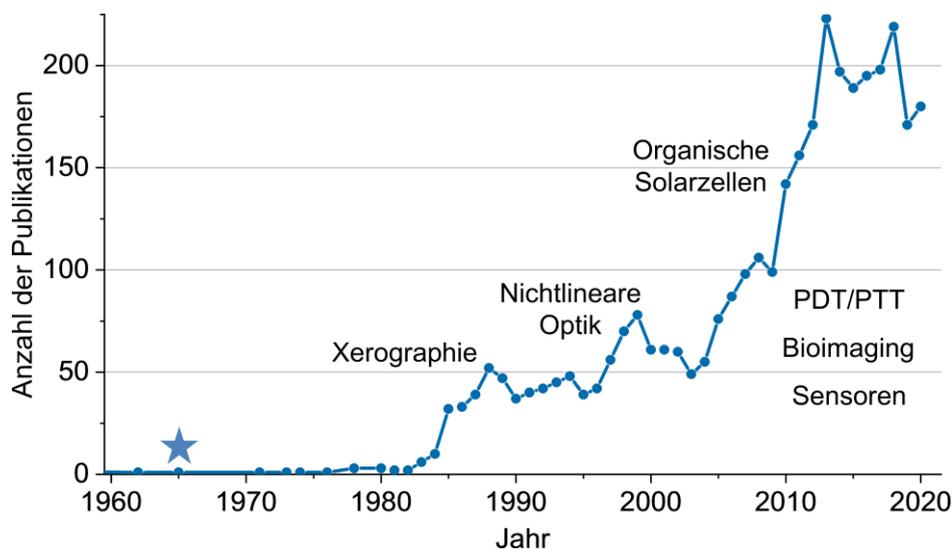


Abb. 2-9: Jährliche Anzahl wissenschaftlicher Publikationen über Squaraine von 1960 bis 2020. Einbezogen wurden fachliterarische Berichte, die die Worte „squaraine“ oder „squarylium“ enthalten (Quelle: SciFinder®, abgerufen am 15.01.2021). Der Stern markiert den Zeitpunkt der ersten veröffentlichten Squarainsynthese durch *Treibs* und *Jacob*.^[13,22–24]

Neben den genannten gibt es eine Vielzahl weiterer aktiver Forschungsfelder, die sich die photophysikalischen Eigenschaften der Squaraine zu Nutze machen. Infolge ihrer hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute kombiniert mit geringem Photobleaching sowie kleiner Chromophorgröße eignen sich Squaraine als Fluoreszenzmarker in biomedizinischen Bildgebungsverfahren (*bioimaging*)^[66], als Sensoren für verschiedene Analyten^[67] oder als elektrolumineszente Materialien in OLEDs^[68]. Über die Jahre haben sich einige Squaraine zudem als vielversprechende Sensibilisatoren in der photodynamischen (PDT)^[69] und photothermischen Therapie (PTT)^[70,71] erwiesen. Eine große Hürde für die Anwendung *in vivo* oder allgemein in Lösung stellen auch heute noch ihr meist fluoreszenzquenchendes, starkes Aggregationsverhalten in polaren Lösungsmitteln sowie ihre Anfälligkeit für nukleophile Angriffe am Quadratsäurekern dar.^[32] Einkapselung in Micellen, Liposome oder Rotaxane und löslichkeitsfördernde Substituenten sind Möglichkeiten, diese Probleme zu umgehen. Trotz dieser Einschränkungen wird Squarainen bis heute wegen ihrer einfachen Synthese und leichten Modifizierbarkeit ein hohes kommerzielles und klinisches Potenzial zugesprochen.^[12,14]

2.2. Aggregation & resultierende optische Eigenschaften

Unter einem Aggregat versteht man eine Zusammenlagerung mehrerer Moleküle, die durch nichtkovalente supramolekulare Wechselwirkungen wie *Van-der-Waals*-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder π -Stapelung zusammengehalten werden.^[72] In solchen molekularen Verbänden funktionaler Farbstoffe kann es durch die geringen Distanzen zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren kommen, wodurch photophysikalische und optoelektronische Eigenschaften in hohem Maße beeinflusst werden. In der Regel äußert sich das in einer deutlichen Verschiebung der Absorptionsbanden gegenüber der Absorption isolierter Moleküle. Bei einer Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen spricht man von einer Blau- oder hypsochromen Verschiebung. Die entsprechenden Aggregate werden H-Aggregate (H für hypsochrom) genannt und sind nicht-fluoreszent.^[73] Tritt eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen auf, handelt es sich um eine Rot- beziehungsweise bathochrome Verschiebung. Solche Aggregate werden nach ihren Entdeckern *E. E. Jelley*^[74] und *G. Scheibe*^[75] als J-Aggregate oder seltener auch als *Scheibe*-Aggregate bezeichnet und weisen eine starke Fluoreszenz mit kleiner Stokes-Verschiebung auf.^[73] In den 1960er Jahren entwickelten *A. S. Davydov*^[76] und *M. Kasha*^[77,78] Theorien, die es erlauben, aus dem Absorptionsverhalten Rückschlüsse auf die relative Anordnung der Chromophore zu ziehen. Bis heute hat die sogenannte molekulare Exzitonentheorie ihre Gültigkeit behalten und wird, manchmal erweitert, um besonderen intermolekularen Wechselwirkungen gerecht zu werden, regelmäßig angewendet.

2.2.1. Die molekulare Exzitonentheorie

Bei der Absorption von Licht durch ein Molekül wird ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben. Hierbei kommt es zu einer Umverteilung der Elektronendichte, wodurch ein oszillierendes elektronisches Übergangsdipolmoment μ mit spezifischer Orientierung und Intensität erzeugt wird. Befinden sich zwei Chromophore in räumlicher Nähe, können ihre Übergangsdipolmomente durch starke *Coulomb*-Kräfte miteinander koppeln und zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands führen. Unter der Punkt-Dipol-Näherung wird die Exziton-Aufspaltungsenergie D (*Davydov*-Splitting) für ein Dimer aus zwei identischen Chromophoren anhand folgender Gleichung berechnet:

$$D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2|\mu|^2}{r^3} (\cos \alpha - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2) \quad (2-1)$$

wobei ϵ_0 für die Permittivität des Vakuums und r für den Abstand zwischen den Chromophorschwerpunkten steht.^[77] Die Winkel α und θ beschreiben den rotatorischen beziehungsweise translatorischen Versatz der Dipolmomente im Dimer (Abb. 2-10).

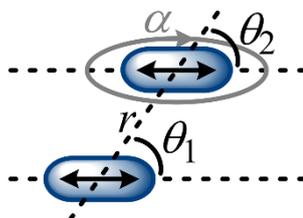


Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Variablen, die die Anordnung der Übergangsdipolmomente im Dimer beschreiben.

Bei einer koplanaren, parallelen Anordnung ($\alpha = 0$, $\theta_1 = \theta_2$) wird abhängig vom Gleitwinkel θ zwischen zwei Grenzfällen unterschieden. Liegen die Übergangsdipolmomente stapelförmig Seite-an-Seite beieinander ($\theta = 90^\circ$), spricht man von einem H-Aggregat. Sind sie hingegen in einer Linie, also Kopf-an-Kopf beziehungsweise Kopf-an-Schwanz angeordnet ($\theta = 0^\circ$), handelt es sich um ein J-Aggregat. Zwischen diesen zwei Grenzzuständen nimmt die Aufspaltung bis zu einem „magischen Winkel“ von 54.7° ab, der den Wendepunkt zwischen dem H- und J-Aggregatzustand markiert.^[77] Die relative Lage der zugehörigen Energieniveaus abhängig vom Gleitwinkel θ bei einem konstanten Abstand r ist schematisch in Abb. 2-11 gezeigt.

Die zwei exzitonischen Energieniveaus unterscheiden sich in der Phasenbeziehung der gekoppelten Übergangsdipolmomente, die bei einer parallelen Anordnung in die gleiche Richtung oder in entgegengesetzte Richtungen weisen können. Das elektronische Gesamtübergangsdipolmoment μ_{ges} kann als Linearkombination der beiden Übergangsdipolmoment-Vektoren verstanden werden. Sind diese gleichgerichtet (in Phase), ist $\mu_{\text{ges}} \neq 0$ und ein optischer Übergang erlaubt, sind sie entgegengesetzt (gegenphasig), dann ist $\mu_{\text{ges}} = 0$ und der Übergang ist verboten. Elektrostatische Anziehung und Abstoßung der Übergangsdipolmomente bestimmen die energetische Lage der exzitonischen Zustände. Im J-Aggregat liegt der erlaubte Zustand unterhalb des verbotenen, sodass für die Anregung weniger Energie benötigt wird und es zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande relativ zur Monomerbande kommt. Im

H-Aggregat hingegen ist der erlaubte Zustand höherenergetisch und die Absorptionsbande für gewöhnlich hypsochrom verschoben.^[73,77]

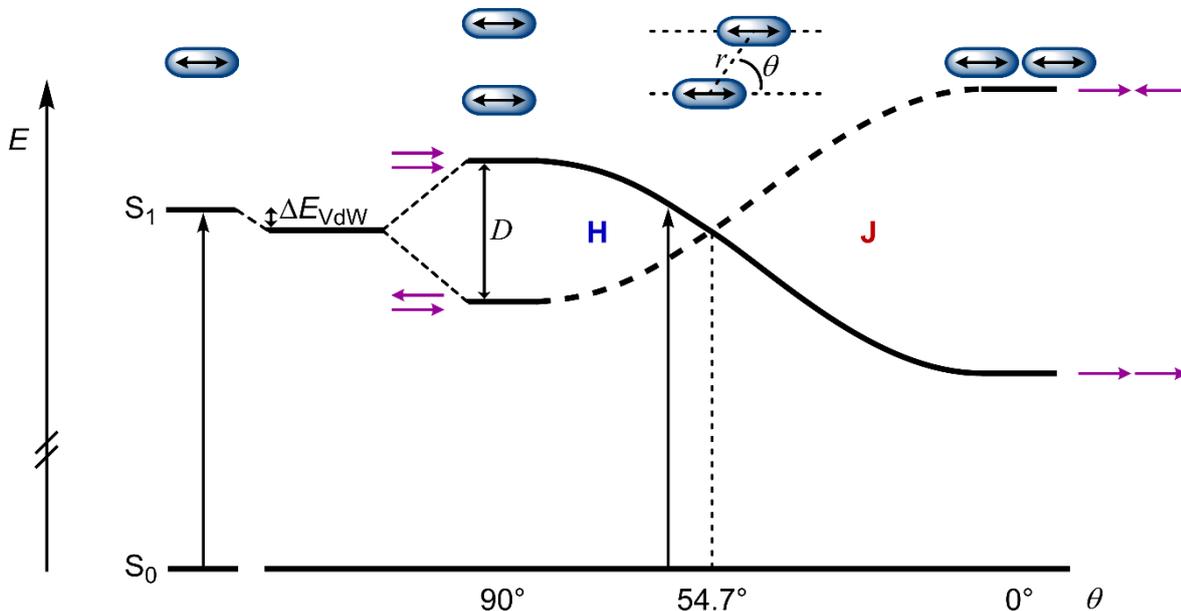


Abb. 2-11: Schematisches Energiediagramm der exzitonischen Zustände im Fall einer koplanaren, parallelen Anordnung ($\alpha = 0$, $\theta_1 = \theta_2$) der Übergangsdipolmomente und konstantem Abstand r abhängig vom Gleitwinkel θ . Der erlaubte und verbotene Zustand werden jeweils durch eine durchgezogene beziehungsweise gestrichelte Linie dargestellt. Die violetten Pfeile verdeutlichen die entsprechende Orientierung und relative Anordnung der Übergangsdipolmomente.^[73,77]

In der Nähe des magischen Winkels kommt es zur Abweichung von dieser Regel, da das Niveau der Anregungszustände (S_1) relativ zum Grundzustand (S_0) im Dimer verglichen mit dem Monomer um den Betrag ΔE_{VdW} herabgesetzt ist. Diese Energiedifferenz ergibt sich aus der üblicherweise größeren Polarisierbarkeit des angeregten Moleküls, woraus eine höhere Stabilisierung durch *Van-der-Waals*-Kräfte resultiert.^[77] Nach der Anregung relaxiert das Elektron schnell in den niedrigsten elektronisch angeregten Zustand und von diesem aus zurück in den Grundzustand, wobei dieser letzte Übergang unter Emission von Licht erfolgen kann (*Kasha*-Regel).^[79,80] In H-Aggregaten wird diese Fluoreszenz gequencht, da strahlende Übergänge nur aus für optische Übergänge erlaubten Zuständen möglich sind.

Die obere Darstellung (Abb. 2-11) wird häufig benutzt, um die Absorptionseigenschaften von H- und J-Aggregaten zu erklären, lässt jedoch die tatsächlichen strukturellen Gegebenheiten der Moleküle außer Acht. Während in H-Aggregaten durch π -Stapelung Abstände von 3.3 bis 3.5 Å üblich sind, kommen sich die Übergangsdipolmomente in einer linearen Anordnung der Moleküle nicht so nahe und die Exzitonenaufspaltungsenergie D

fällt kleiner aus. Nicht selten rühren die J-Aggregateigenschaften aus einer versetzten π -Stapelung der Chromophoreinheiten. Abb. 2-12 zeigt schematisch die energetische Lage der exzitonischen Zustände bei einer parallelen Verschiebung der Übergangsdipolmomente mit konstantem Achsenabstand d . Unter diesen Bedingungen ist die Aufspaltungsenergie im J-Aggregat deutlich kleiner, da sie mit der dritten Potenz des Abstands r zwischen den Chromophorzentren abfällt (siehe Formel (2-1)). Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande wird jedoch durch den Beitrag der *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen ΔE_{vdw} verstärkt.

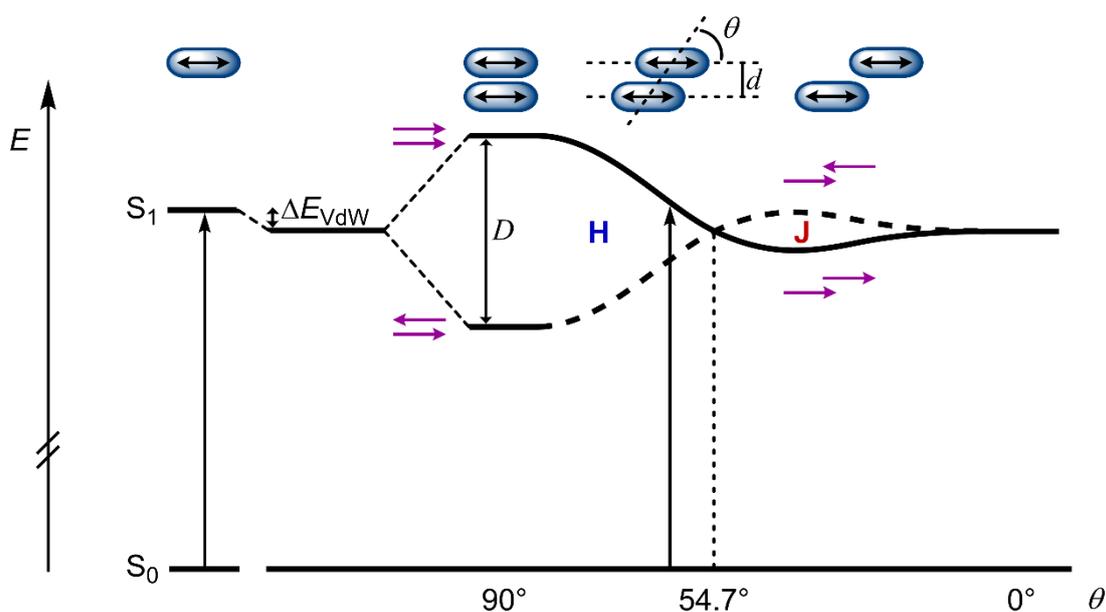


Abb. 2-12: Schematisches Energiediagramm der exzitonischen Zustände im Fall einer koplanaren, parallelen Anordnung ($\alpha = 0$, $\theta_1 = \theta_2$) der Übergangsdipolmomente und konstantem Achsenabstand d abhängig vom Gleitwinkel θ . Der erlaubte und verbotene Zustand werden jeweils durch eine durchgezogene beziehungsweise gestrichelte Linie dargestellt. Die violetten Pfeile verdeutlichen die entsprechende Orientierung und relative Anordnung der Übergangsdipolmomente.^[81]

Ein anderer Fall, in dem die Übergangsdipolmomente zwar in einer Ebene liegen (koplanar, $\alpha = 0$), jedoch nicht parallel zueinander, tritt ein, wenn sich die Gleitwinkel θ unterscheiden ($\theta_1 \neq \theta_2$). Das Gesamtübergangsdipolmoment ist dann für beide exzitonischen Zustände ungleich Null und somit ein optischer Übergang in beide Zustände erlaubt (Abb. 2-13). Die Oszillatorstärke, die proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments $|\mu|^2$ ist und ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs darstellt,^[82,83] verteilt sich entsprechend der Größe des jeweiligen Gesamtübergangsdipolmoments auf die beiden Zustände. Im Absorptionsspektrum sind infolgedessen zwei Absorptionsbanden zu sehen. Die höherenergetische Bande wird der oberen *Davydov*-Komponente (engl.: *upper Davydov component* = **UDC**) und die

niederenergetische Bande der unteren *Davydov*-Komponente (engl.: *lower Davydov component* = **LDC**) des *Davydov*-Splittings zugeordnet.^[76]

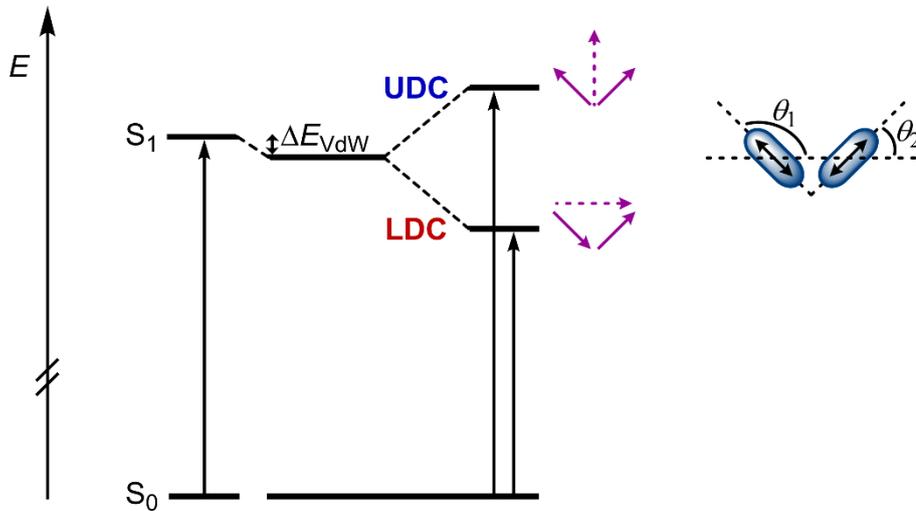


Abb. 2-13: Schematisches Energiediagramm der exzitonischen Zustände im Fall einer koplanaren, schiefwinkligen Anordnung ($\alpha = 0$, $\theta_1 \neq \theta_2$) der Übergangsdipolmomente. Das Gesamtübergangsdipolmoment μ_{ges} (gestrichelte violette Pfeile) ist für beide exzitonischen Energieniveaus $\neq 0$, sodass ein optischer Übergang in beide Zustände erlaubt ist.^[77]

Schließlich gibt es noch die Möglichkeit, dass die Übergangsdipolmomente gegeneinander verdreht und somit nicht mehr in einer Ebene sind ($\alpha \neq 0$). In Abb. 2-14 wird dieser Fall ausgehend vom idealen H-Aggregat ($\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$) schematisch aufgezeigt. Bei einer Rotation der Dipole um ihre Verbindungsachse nimmt die Stärke der Exzitonenkopplung und damit auch die Aufspaltung der Anregungsniveaus ab, bis bei einer Rotation um 90° keine Aufspaltung mehr vorhanden ist. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs in das untere exzitonische Energieniveau zu in Richtung einer gleichmäßigen Verteilung der Oszillatorstärke auf beide Energieniveaus.^[77]

Alle behandelten Fälle wurden der Einfachheit halber am Beispiel eines Dimers illustriert. In größeren Aggregaten wird jeder exzitonische Zustand mit jedem weiteren koppelnden Chromophor zusätzlich aufgespalten, wobei die jeweilige Stärke der *Davydov*-Aufspaltung aufgrund der größer werdenden Abstände abnimmt. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Anregungsniveau nimmt hierbei zu, wodurch die relative Verschiebung einer H- oder J-Bande größer wird.^[78]

Die einfache Exzitonentheorie nach *Davydov* und *Kasha* hat sich für die Beschreibung spektroskopischer Phänomene als überaus nützlich erwiesen und bildet noch heute den Ausgangspunkt der meisten Interpretationen. Die hier angewendete Punkt-Dipol-Näherung

hat jedoch zur Folge, dass die Stärke der Kopplung überschätzt wird, sobald intermolekulare Abstände kleiner oder ebenso groß sind wie der Chromophor.^[84] Dieses Problem kann gelöst werden, indem die Punktdipole durch einzelne Ladungen oder Ladungsdichten ersetzt werden.^[85,86,87] Zudem werden alle Kopplungen, die nicht auf elektronischen *Coulomb*-Wechselwirkungen beruhen, vernachlässigt, obwohl sie ebenso dramatische Auswirkungen auf das spektrale Absorptionsverhalten haben können. Beispielsweise wird die vibronische Bandenstruktur durch starke Kopplungen zwischen vibronischen und elektronischen Zuständen auf charakteristische Weise beeinflusst, wodurch sie für die Identifizierung des Aggregattyps herangezogen werden kann.^[88]

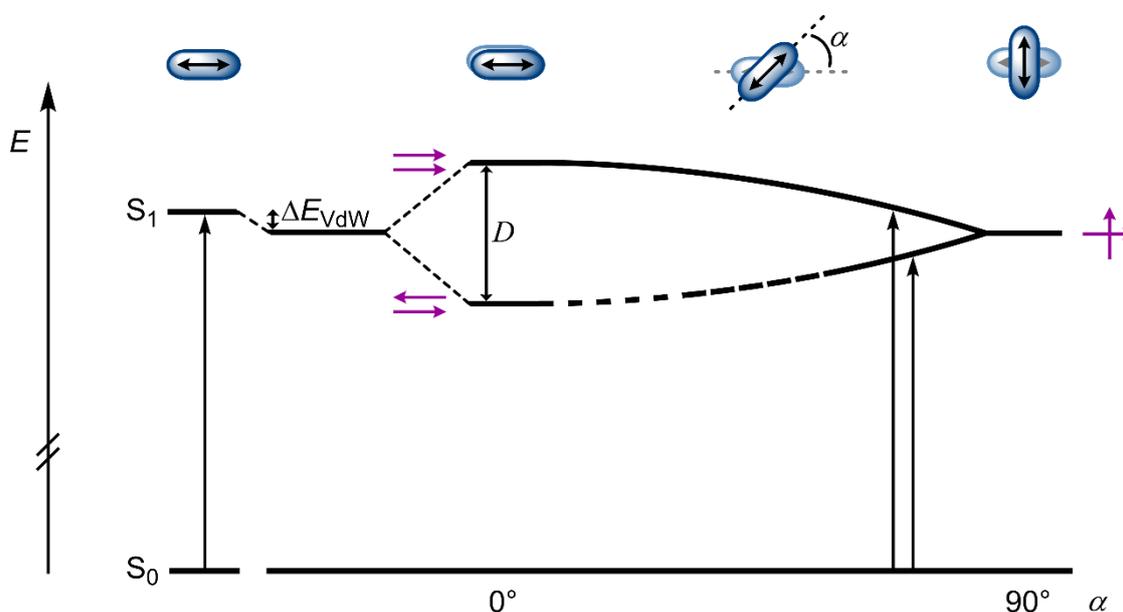


Abb. 2-14: Schematisches Energiediagramm der exzitonischen Zustände im Fall einer Rotation der Übergangsdipolmomente um ihre Verbindungsachse abhängig vom Rotationswinkel α ausgehend vom idealen H-Aggregat ($\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$). Bei zunehmendem rotatorischen Versatz nimmt die Exzitonenaufspaltungsenergie ab bis bei $\alpha = 90^\circ$ die Aufspaltung verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Anregung in das untere exzitonische Energieniveau zu.^[77]

Noch komplexer wird die Vorhersage des Absorptionsverhaltens, wenn weitere Phänomene wie starke Polarisations- oder intramolekulare *charge-transfer*-Effekte auftreten, welche bei dipolaren D-A- und quadrupolaren D-A-D-Molekülen üblich sind. Für solche leicht polarisierbaren Moleküle bietet das von *Painelli* und ihren Mitarbeitern aufgestellte *essential states model* (ESM) eine relativ simple aber dennoch präzise Alternative zu aufwändigeren quantenchemischen Berechnungen.^[89,90] In diesem Modell wird die elektronische Struktur der Moleküle durch eine Basis mehrerer diabatischer Zustände beschrieben, die den mesomeren Grenzstrukturen entsprechen. Diese fließen unterschiedlich stark in die Beschreibung des Grund- oder angeregten Zustands ein, wobei

die lokale elektronische Umgebung berücksichtigt wird. Das ESM ist daher in der Lage, auch solvatochromen Effekten^[91] und lösungsmittel-induzierten Änderungen der vibronischen Bandenstruktur^[92,93] Rechnung zu tragen. Selbst drastische Abweichungen des spektralen Verhaltens vom klassischen *Kasha*-Model können mit diesem Ansatz erklärt und auf einen hohen Beitrag intra- und manchmal auch intermolekularen Ladungstransfers zurückgeführt werden.^[53,90,93]

2.2.2. Aggregation am Beispiel der Squaraine

Die Aggregation eines Moleküls kann auf unterschiedlichen Ebenen und durch vielfältige Faktoren beeinflusst werden.^[94] Die Molekülstruktur bildet hierbei die Grundlage, durch die mögliche supramolekulare Wechselwirkungen und Orientierungen bereits in hohem Maße vorgegeben werden. Lineare Alkylketten können über *Van-der-Waals*-Kräfte zusammenlagern, während verzweigte Alkylgruppen eher zu sterischer Abstoßung führen. Insbesondere polare Gruppen können über attraktive Wasserstoffbrückenbindungen, ionische und Dipol-Wechselwirkungen in hohem Maße dirigierend wirken. Die Ausprägung der jeweiligen supramolekularen Wechselwirkungen hängt dabei stark vom Lösungsmittel und seiner Polarität ab. In schlechten Lösungsmitteln mit meist hoher Polarität begünstigen zudem solvophobe Effekte eine Aggregation. Zuletzt kann die Aggregation auch über die Temperatur und Konzentration der Lösung gesteuert werden. Unterhalb einer kritischen Aggregationskonzentration verbleiben die Moleküle als Monomere in Lösung, ist die Konzentration hingegen zu hoch, kommt es zur Fällung der Aggregate. Unter kinetischer Kontrolle können metastabile Aggregate erzeugt und gegebenenfalls durch Erhitzen in stabilere thermodynamische Aggregate überführt werden.^[95]

Für die Aggregation in dünnen Filmen spielen die Präparationsmethode und die hierbei gewählten Parameter eine entscheidende Rolle.^[96,97] Bei der Abscheidung aus der Gasphase haben die Aufdampfrate sowie Struktur und Temperatur des Substrats Einfluss auf die Filmmorphologie. In lösungsprozessierten Verfahren ist die Aggregation unter anderem von der Art des Lösungsmittels, seiner Verdampfungsgeschwindigkeit und der Zugabe von Additiven abhängig.^[52,98] Durch Tempern oder Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen (engl.: *thermal/solvent annealing*) kann die Filmbeschaffenheit auch im Nachgang manipuliert werden.^[96,97]

Die Aggregation organischer Farbstoffe wie den Squarainen kann leicht mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht und auf Grundlage der (erweiterten) Exzitonentheorie interpretiert werden. Trotz ihrer strukturellen Vielfalt liegt das Übergangsdipolmoment der Squaraine üblicherweise entlang der langen Molekülachse, sodass die Theorie direkt auf die relative Anordnung der Squarainmoleküle übertragen werden kann.^[36,49,99,100] Wie die meisten Farbstoffe tendieren Squaraine dazu stapelförmige H-Aggregate zu bilden,^[101,102] grundsätzlich lässt ihr planares D-A-D-Gerüst aber auch eine versetzte π -Stapelung zu, bei der die Donor- und Akzeptoreinheiten des Chromophors übereinander liegen. Für gewöhnlich sind die elektrostatischen und Ladungstransfer-Wechselwirkungen zwischen den beiden Einheiten allerdings schwächer als die Summe der *Van-der-Waals*-Kräfte in einer kofacialen Seite-an-Seite-Anordnung^[103] oder die planparallele Verschiebung nicht groß genug,^[53] sodass bisher nur wenige Publikationen zu J-aggregierten Squarainen zu finden sind, die sich überwiegend mit der Aggregation in dünnen Schichten wie beispielsweise *Langmuir-Blodgett*-Filmen befassen.^[73,98,104,105,106]

Ein spezieller Fall ist das Bis(2,4,6-trihydroxyphenyl)squarain (Abb. 2-15). Unter Erhöhung der Konzentration des Squarains in trockenem Acetonitril beobachteten *Das et al.* eine rotverschobene Absorptionsbande, die sie auf die Bildung eines über Wasserstoffbrückenbindungen Kopf-an-Kopf zum J-Aggregat arrangierten Dimers zurückführten.^[107,108] Eine solche Anordnung von Squarainen in Lösung ist in der Literatur einzigartig und konnte bisher allenfalls durch kovalente Bindungen erzeugt werden.^[103,109] Vor kurzem jedoch gelang es *Shen* aus dem Arbeitskreis *Würthner* durch die Verknüpfung eines kernsubstituierten, methinverbrückten Squarains zum Bissquarain in einer Toluol/1,1,2,2-Tetrachlorethan-Mischung auch *intermolekulare* π -gestapelte J-Aggregate zu induzieren.^[103]

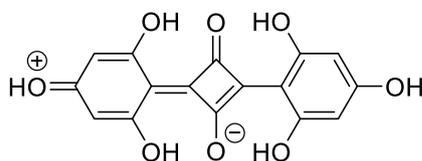


Abb. 2-15: Struktur des von *Das et al.* untersuchten Bis(2,4,6-trihydroxyphenyl)squarains.^[107,108]

Squaraine aggregieren generell nicht sonderlich gut in rein organischen Lösungsmitteln, weswegen die meisten Untersuchungen in wässrigen und wässrig-organischen Medien erfolgen.^[55,110,111] Einige Berichte zeigen, dass die Zugabe von Tensiden zu wässrigen Lösungen J-artige Aggregation begünstigen kann.^[70,111,112] *Belfield et al.* beobachteten,

dass unter Zusatz von PAA-Na (Natriumsalz der Polyacrylsäure) zu einer wässrigen Lösung eines H-aggregierten Squarains die hypsochrome Absorptionsbande rasch zugunsten einer scharfen, rotverschobenen Bande abnimmt.^[113] Sie begründeten dies durch einen Templatierungseffekt des anionischen Polymers, das mit den kationischen Pyridiniumeinheiten des Squarains wechselwirkt. Ungewöhnlich war jedoch, dass das vermeintliche J-Aggregat nicht fluoreszierte. Später konnte diese Beobachtung auf Grundlage des ESM durch das Auftreten eines rot-verschobenes H-Aggregat erklärt werden, das bei stark koppelnden D-A-D-Molekülen unter bestimmten Gleitwinkeln auftreten kann.^[90,93]

Symmetrische Anilinosquaraine gehören zu den am intensivsten untersuchten Squarainen. Dies gilt auch in Bezug auf ihr Aggregationsverhalten in Lösung und vor allem in fester Phase. Doch gerade diese Squarainklasse zeigt ein außergewöhnliches, bis heute nicht vollständig verstandenes spektrales Absorptionsverhalten, das in der Vergangenheit zu umstrittenen und heute teils widerlegten Interpretationen führte.

Wojtyk et al. untersuchten die Aggregation von Anilinosquarainen des Typs **SQ(OH)₂** (Abb. 2-16) mit linearen Alkylketten in einer Lösungsmittelmischung aus Dimethylsulfoxid (DMSO) und Wasser.^[114] Hierbei beobachteten sie eine hypsochrom verschobene Absorptionsbande in Lösungen mit kleinem Wasseranteil und eine breite, nur geringfügig bathochrom verschobene Bande, wenn der Wasseranteil hoch war. Allein aufgrund ihrer spektralen Verschiebung ordneten sie die Banden H- beziehungsweise J-Aggregaten zu. Längere Alkylketten begünstigten die Bildung des vermeintlichen J-Aggregats.

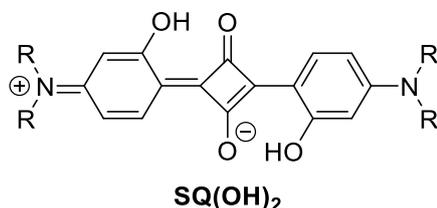


Abb. 2-16: Struktur der von *Wojtyk et al.*^[114] untersuchten Anilinosquaraine mit zwei Hydroxygruppen (R = *n*-Butyl, *n*-Octyl, *n*-Dodecyl).

Wenig später befassten sich *Chen et al.* mit dem Einfluss der Hydroxygruppen auf die Aggregation in dünnen Filmen.^[48,52,98] *n*-Butyl-Derivate mit vier (**SQ(OH)₄**), zwei (**SQ(OH)₂**) und keinen (**SQ**) Hydroxygruppen (Abb. 2-17) wiesen klare Unterschiede in der Form und Verschiebung ihrer Absorptionsbanden auf. Die Schichten des **SQ(OH)₂**

absorbierten über einen breiten Bereich überwiegend bei kürzeren Wellenlängen (ähnlich wie in Lösung^[114]), während **SQ**- und **SQ(OH)₄**-Schichten Absorptionsbanden mit zwei stark ausgeprägten Hügeln aufwiesen, die insgesamt blau- beziehungsweise rotverschoben waren. Im Fall des nicht-hydroxylierten Squarains wurde die hypsochrome Bande dem Monomer und die bathochrome Bande J-Aggregaten zugeordnet, beim vierfach hydroxylierten Squarain wurde trotz fehlender Photolumineszenz die Anwesenheit von H- und J-Aggregaten vermutet.

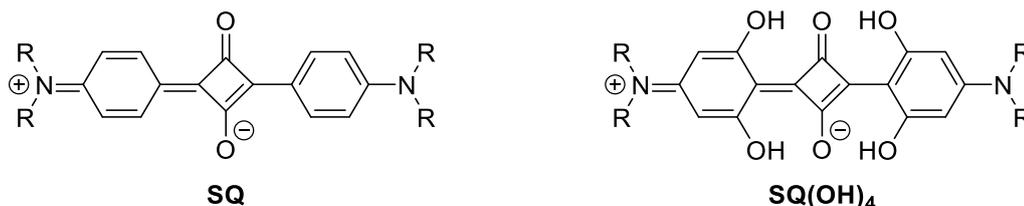


Abb. 2-17: Strukturen der von *Chen et al.*^[48,52,98] und *Zheng et al.*^[54–56] untersuchten Anilinosquaraine ohne (**SQ**) und mit vier (**SQ(OH)₄**) Hydroxygruppen (R = *n*-Alkyl).

Zheng et al. publizierten kurz darauf eine detaillierte, theoretisch fundierte Analyse des Aggregationsverhaltens beider Squaraine und stellten eine Verbindung zwischen Molekülstruktur, Aggregation in Lösung und in Schichten, als auch der Kristallstruktur her.^[55] In DMSO/Wasser-Mischungen wurden für das **SQ** zwei thermodynamisch stabile Spezies beobachtet, eine mit starkem H-Charakter und eine mit stärkerem J-Charakter, wobei ihre Bandenstrukturen durch *Davydov*-Splitting erklärt wurden. Eine solche schiefwinklige Anordnung legt auch ihre Fischgrat-artige Kristallstruktur^[48] nahe. Es wurde angenommen, dass Schichten aus beiden *Davydov*-Spezies bestehen, entgegen der von *Chen et al.*^[48,98] vorgeschlagenen Zuordnung zu Monomer und J-Aggregat.

Die dünnen Schichten des **SQ(OH)₄** schienen ebenfalls aus zwei in Lösung gefundenen Aggregaten zusammengesetzt zu sein, einem metastabilen H-Aggregat und einer thermodynamisch stabilen zweihügligen Spezies. Aufgrund der fehlenden Fluoreszenz und der dichten, parallel verschobenen kofacialen Packung im Einkristall^[48] schlossen sie eine *Davydov*-Spezies aus und vermuteten, dass die ungewöhnliche Absorption durch zusätzliche intermolekulare *charge-transfer*-Effekte (ICT) erklärt werden kann. Noch im selben Jahr bestätigten *Hestand et al.*^[53] diese Annahme durch theoretische Berechnungen auf Grundlage des ESM. Die Anordnung der Moleküle in einem versetzten Stapel, in dem sich Donor- und Akzeptoreinheiten nahekommen, ermöglicht einen intermolekularen Ladungstransfer, der zu ladungsseparierten Zuständen führt. Durch Kopplung des oberen

(erlaubten) exzitonischen Zustands mit einem ladungsseparierten Zustand wird dieser aufgespalten und die charakteristische doppelhügelige Absorption beobachtet (Abb. 2-18).

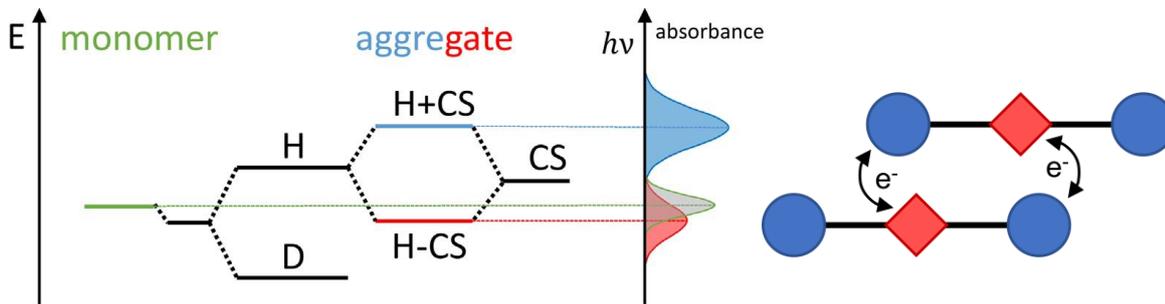


Abb. 2-18: Schematische Darstellung des Ursprungs der für Squaraine vom Typ **SQ(OH)₄** charakteristischen doppelhügeligen Absorptionsbande. Durch *Coulomb*-Wechselwirkungen spaltet der angeregte Zustand auf, im Fall von H-Aggregaten in einen höherenergetischen, optisch erlaubten (H) und einen niederenergetischen „dunklen“ Zustand (D). Die relative Anordnung der Moleküle in einem versetzten Stapel (rechts^[53]) ermöglicht intermolekularen Ladungstransfer, ein so erzeugter ladungsseparierter Zustand (CS) koppelt mit dem „hellen“, neutralen Zustand H unter erneuter Aufspaltung in zwei optisch erlaubte Zustände (H+CS und H-CS).^[56] Links: Nachdruck mit Genehmigung aus C. Zheng, D. Bleier, I. Jalan, S. Pristash, A. R. Penmetcha, N. J. Hestand, F. C. Spano, M. S. Pierce, J. A. Cody, C. J. Collison, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 366-376. © 2016, Elsevier. Rechts: Adaption mit Genehmigung aus N. J. Hestand, C. Zheng, A. R. Penmetcha, B. Cona, J. A. Cody, F. C. Spano, C. J. Collison, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18964-18974. © 2015, American Chemical Society.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass Derivate mit längeren linearen Alkylketten das gleiche Packungsmotiv im Einkristall und ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten in dünnen Schichten aufweisen.^[54,56,115] Verzweigte Alkylketten hingegen verhindern durch sterische Effekte eine so dichte Packung der Moleküle.^[48] *Balzer et al.* analysierten die Aggregation des *iso*-Butyl-Derivats (**SQIB**, Abb. 2-19) in dünnen Schichten und konnten durch lokal auflösende mikroskopische und spektroskopische Methoden die Morphologie der Filme genau untersuchen.^[49] Sie entdeckten zwei verschiedene kristalline Phasen, die sie unter anderem durch Röntgenbeugung den zwei bekannten Kristallstrukturen^[48,62,116] des **SQIB** zuordneten. Auf diese Weise konnten sie die recht breiten und hügeligen Absorptionsbanden der beiden Polymorphe jeweils auf ein verschobenes H-beziehungsweise verdrehtes J-Aggregat zurückführen, die beide durch zusätzliche Kopplung mit benachbarten Molekülen auch *Davydov*-Splitting erkennen ließen. Durch Tempern der Proben konnten die zu Beginn amorphen Filme erst in das H- und bei noch höheren Temperaturen in das J-Aggregat umgewandelt werden.

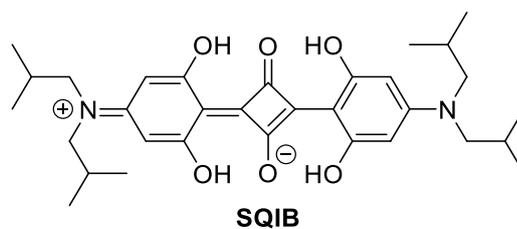


Abb. 2-19: Struktur des von *Balzer et al.*^[49] untersuchten Dihydroxyanilinosquarains **SQIB** mit verzweigten *iso*-Butylgruppen.

2.2.3. Chiralität und optische Aktivität

Chiralität ist vom griechischen Wort $\chi\epsilon\rho$ („Hand“) abgeleitet und bedeutet „Händigkeit“.^[117] Es handelt sich um eine fundamentale Symmetrieeigenschaft eines Objekts, das, ähnlich einem Paar Hände, nicht deckungsgleich ist mit seinem eigenen Spiegelbild.^[118] Ein chirales Objekt besitzt weder Spiegelebenen noch ein Inversionszentrum und kann auch durch andere Arten der Drehspiegelung nicht auf sich selbst abgebildet werden. In der Chemie wird die spiegelbildliche Form eines chiralen Moleküls als Enantiomer (aus dem Griechischen $\epsilon\nu\acute{\alpha}\nu\tau\iota\omicron\varsigma$, „Gegenstück“) bezeichnet.^[118]

Chirale Moleküle kommen in der Natur in lebenden Organismen fast ausschließlich mit nur einer Händigkeit vor (linkshändige Aminosäuren und rechtshändige Zucker), ein Phänomen, das als biomolekulare Homochiralität bekannt und dessen Ursprung immer noch ungeklärt ist.^[119] Diesem Umstand geschuldet sind viele Biomoleküle heute in ihrer enantiomerenreinen Form kostengünstig und in großen Mengen verfügbar (*chiral pool*) und ermöglichen die Synthese neuer, sonst nur schwer zugänglicher enantiomeren- und diastereomerenreiner Verbindungen. Dies spielt insbesondere in der Arzneimittelforschung eine entscheidende Rolle, da das Enantiomer eines Pharmazeutikums eine wesentlich geringere Wirksamkeit und schlimmstenfalls sogar toxische Eigenschaften aufweisen kann.^[120]

Seit kurzem gewinnt Chiralität auch im Design π -konjugierter Systeme an Bedeutung, vor allem auf dem Gebiet der Optoelektronik.^[87] Sie ermöglicht die Kontrolle der supramolekularen Ordnung in einem Film^[121], welche wiederum die Leistung eines Bauteils signifikant beeinflusst (siehe Kapitel 2.3). Andererseits öffnet sie aber auch die Tür zu einer Reihe innovativer und einzigartiger technologischer Anwendungen, wie chiralen elektrochemischen Sensoren^[122], Elektronenspin-Filtern^[123], enantiomerenreinen

chiralen Magneten^[124], Emittlern und Detektoren zirkular polarisierten Lichts^[18] und chiroptischen Schaltern in der Informationstechnik^[18,125]. Dioden, die zirkular polarisiertes Licht emittieren (CP-OLED), könnten beispielsweise genutzt werden, um energieeffiziente und brillante nicht-spiegelnde Displays^[126] zu produzieren, oder in der 3D-Displaytechnologie^[127] Anwendung finden. Detektoren hingegen, die zirkular polarisiertes Licht intrinsisch, ohne zusätzliche lichtmodulierende und -filternde Elemente erkennen können, ermöglichen eine kompaktere Bauweise und damit flexiblere Einsatzmöglichkeiten optischer, auf zirkular polarisiertem Licht basierender Kommunikationstechnologien.^[18,128]

Die inhärenten optischen Eigenschaften chiraler Moleküle werden unter dem Begriff optischer Aktivität zusammengefasst. Hierzu zählen zirkulare Doppelbrechung (engl.: *circular birefringence*, CB) und zirkularer Dichroismus (engl.: *circular dichroism*, CD). Zum einen besitzt ein chirales Medium unterschiedliche Brechungsindizes für rechts- beziehungsweise links-zirkular polarisiertes Licht. Folglich wird das durchtretende zirkular polarisierte Licht unterschiedlich stark verlangsamt und die Phasenbeziehung hierbei verändert. Da linear polarisiertes Licht als eine Überlagerung aus rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht verstanden werden kann, wird es bei Durchgang eines chiralen Mediums rotiert. Zum anderen wird zirkular polarisiertes Licht abhängig von der Polarisationsrichtung auch unterschiedlich stark absorbiert. Eine Überlagerung rechts- und links-zirkular polarisierten Lichts unterschiedlicher Intensität ergibt elliptisch polarisiertes Licht. CB ist demnach für die Rotation linear polarisierten Lichts verantwortlich, während CD das linear polarisierte Licht in elliptisch polarisiertes Licht transformiert.^[129]

Die optische Aktivität kann mittels optischer Rotationsdispersionsspektroskopie (ORD) und CD-Spektroskopie als Funktion der Wellenlänge analysiert werden. Die Spektren beider Methoden stehen über die *Kramers-Kronig*-Beziehung in direktem Zusammenhang, sodass bereits eine der zwei Spektroskopiearten genügt, um relevante Informationen über die Molekül- oder Aggregatstruktur zu gewinnen. Heutzutage werden üblicherweise CD-Spektren gemessen, da hier dichroische Eigenschaften einzelner elektronischer Übergänge leichter zu unterscheiden sind.^[129]

Einheiten der CD-Spektroskopie in Lösung

Zirkularer Dichroismus (CD) ist definiert als die Differenz zwischen der Absorbanz links- (Abs_L) und rechtszirkular (Abs_R) polarisierten Lichts bei einer bestimmten Wellenlänge λ :^[82,130]

$$\Delta Abs^{CP}(\lambda) = Abs_L - Abs_R \quad (2-2)$$

und kann demzufolge nur in Spektralbereichen gemessen werden, in denen Absorptionsbanden auftreten. Er kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen, abhängig davon, ob links- oder rechtszirkular polarisiertes Licht stärker absorbiert wird. Gemäß des *Lambert-Beerschen* Gesetzes ist es möglich den CD bei bekannter Konzentration c [M] und optischer Weglänge l [cm] auch als Differenz zwischen den Extinktionskoeffizienten für links- (ε_L) und rechtszirkular (ε_R) polarisiertes Licht auszudrücken:^[82,130]

$$\Delta\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_L - \varepsilon_R = \frac{\Delta Abs^{CP}}{c \cdot l} \quad (2-3)$$

Der so erhaltene molare zirkulare Dichroismus $\Delta\varepsilon$ wird in der Einheit [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$] oder [$\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$] angegeben. Aus historischen Gründen geben CD-Spektrometer den CD zumeist als Elliptizität θ in Grad [$^\circ$] aus, mithilfe eines Umwandlungsfaktors können die beiden Größen θ und ΔAbs^{CP} leicht ineinander überführt werden:^[82]

$$\theta(\lambda) = \Delta Abs^{CP} \cdot 32.982 \quad (2-4)$$

Da die Elliptizität für gewöhnlich sehr klein ausfällt, wird sie oft in tausendstel Grad [mdeg] notiert. Analog zum molaren CD kann auch eine molare Elliptizität $[\theta]$ mit der Einheit [$^\circ M^{-1} \text{ m}^{-1}$] oder [$^\circ \text{ cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$] formuliert werden:^[82]

$$[\theta](\lambda) = \frac{100 \cdot \theta}{c \cdot l} = \Delta\varepsilon \cdot 3298.2 \quad (2-5)$$

Eine solche Normierung der gemessenen Werte auf molare Einheiten macht es möglich, den CD einer Probe mit dem einer anderen Probe zu vergleichen, selbst wenn sich ihre Herstellungs- und Messparameter unterscheiden.

Einheiten der CD-Spektroskopie in dünnen Filmen

Konventionelle CD-Spektropolarimeter messen immer die Summe der verschiedenen Effekte.^[87] Damit sind sie vor allem auf die Untersuchung von Lösungen oder anderen isotropen Medien ausgelegt. Der intrinsische CD anisotroper Filme kann an diesen Geräten allenfalls durch Drehen und Wenden der Probe und anschließendes Mitteln der Spektren beurteilt werden. Eine bessere Methode, um den „wahren“ CD sowie die einzelnen *Pseudo*-CD-Effekte voneinander zu isolieren und akkurat zu quantifizieren, stellt die *Müller*-Matrix-Spektroskopie^[131–133] dar – eine besondere Form der Ellipsometriemessung, die auf der Grundlage eines mathematisch anspruchsvollen theoretischen Modells die vollständige Analyse der optischen Eigenschaften einer Probe an nur einem Gerät ermöglicht.^[134,135]

Die vollständige *Müller*-Matrix \mathbf{M} besteht aus sechzehn reellwertigen Elementen (4×4 -Matrix). Nach Berechnung des natürlichen Logarithmus von \mathbf{M} wird die differenzielle *Müller*-Matrix \mathbf{L} erhalten, welche für homogene Proben durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:^[131,132]

$$\mathbf{L} = \ln(\mathbf{M}) = \begin{pmatrix} l_{00} & l_{01} & l_{02} & l_{03} \\ l_{10} & l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{20} & l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{30} & l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & -LD & -LD' & CD \\ -LD & A-LDP & CB & LB' \\ -LD' & -CB & A-LDP' & -LB \\ CD & -LB' & LB & A-CDP \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

wobei LD' und LB' den linearen Dichroismus beziehungsweise die lineare Doppelbrechung in einem Winkel von 45° beschreiben. A steht hier für die isotrope Absorption, auf deren Wert die Matrix für gewöhnlich normiert wird. Die Werte entlang der Hauptdiagonalen beschreiben die Depolarisationseigenschaften der Probe: horizontale lineare Depolarisation LDP , lineare Depolarisation im 45° -Winkel LDP' und zirkuläre Depolarisation CDP . Für nicht-depolarisierende Proben vereinfacht sich die Matrix zu:^[136]

$$\mathbf{L} = \ln(\mathbf{M}) = \begin{pmatrix} 0 & -LD & -LD' & CD \\ -LD & 0 & CB & LB' \\ -LD' & -CB & 0 & -LB \\ CD & -LB' & LB & 0 \end{pmatrix} \quad (2-7)$$

Der zirkuläre Dichroismus CD einer Probe wird aus den Elementen l_{03} und l_{30} der differenziellen *Müller*-Matrix extrahiert:^[136]

$$CD = (l_{03} + l_{30})/2 \quad (2-8)$$

Hieraus kann die Elliptizität anhand folgender Gleichung berechnet werden:^[136]

$$\theta = \arctan\left(\frac{e^{CD} - 1}{e^{CD} + 1}\right) \quad (2-9)$$

Für CD -Werte unter 0.5 rad wird für gewöhnlich folgende Näherung verwendet:^[136]

$$\theta = CD/2 \quad (2-10)$$

Während CD linear mit der Weglänge (beziehungsweise Schichtdicke) skaliert, ist dies für Elliptizität θ nur innerhalb der Näherung für kleine Werte zutreffend.^[136] Aus diesem Grund werden die an Ellipsometern gemessenen CD-Spektren in der vorliegenden Arbeit stets in CD (in mdeg) und nicht in Elliptizität θ (ebenfalls in mdeg) angegeben. Der CD kann hingegen leicht in differenzielle Absorbanz ΔAbs^{CP} umgerechnet werden. Diese ergibt sich zu:^[136]

$$\Delta Abs^{CP}(\lambda) = \frac{2}{\ln(10)} \cdot CD \quad (2-11)$$

Um den CD mit dem anderer Proben und Materialien vergleichen zu können, ist es sinnvoll, die gemessenen Werte zu normieren. Allerdings können die Konzentration c und die optische Weglänge l dünner Filme nicht genau ermittelt werden. Deshalb hat sich eine weitere nützliche Größe etabliert, die auch ohne Kenntnis dieser beiden Werte sowohl für Lösungen als auch für dünne Filme bestimmt werden kann.^[130] Der sogenannte g -Faktor, auch als chiraler Anisotropie- oder Dissymmetriefaktor bekannt, ist definiert als das Verhältnis der differenziellen Absorbanz zirkular polarisierten Lichts ΔAbs^{CP} zur Absorbanz unpolarisierten Lichts Abs .^[130,136]

$$g(\lambda) = \frac{\Delta Abs^{CP}}{Abs} = \frac{Abs_L - Abs_R}{\frac{1}{2}(Abs_L + Abs_R)} \quad (2-12)$$

Der g -Faktor ist somit nicht nur unabhängig von der Konzentration c und der optischen Weglänge l (oder der Schichtdicke eines Films), sondern ist zudem auf die Absorbanz normiert, wodurch er als ein Maß für die Stärke des intrinsischen CD-Effekts verstanden werden kann. Der CD einer Probe wird jedoch durch viele weitere Faktoren beeinflusst, wie Temperatur und pH-Wert einer Lösung oder Morphologie eines Films. Aus diesem Grund sollten ΔAbs^{CP} und Abs an derselben Probe unter den gleichen Bedingungen bestimmt werden, idealerweise an einem Gerät, das beide Werte simultan misst.^[82,83,130]

Für stark reflektierende dünne Filme muss die gemessene Absorbanz aufgrund der Reflexionsverluste korrigiert werden. Hierfür wird die gemessene Absorbanz Abs^{meas} gegen die Schichtdicke d aufgetragen und linear gefittet. Die erhaltene Steigung ist proportional zum Absorptionskoeffizienten α gemäß der Formel:^[136]

$$-Abs^{meas} = -\log(1 - R)^2 + \frac{\alpha}{\ln(10)} \cdot d \quad (2-13)$$

wobei der Term $(1-R)^2$ die Reflexionsverluste zusammenfasst.^[137] Die Reflexionskorrigierte Absorbanz Abs^{cor} wird durch Multiplikation der Steigung des linearen Fits mit der Schichtdicke erhalten. Der wahre g -Faktor g^{true} ergibt sich schließlich zu:^[136]

$$g^{true} = \frac{\Delta Abs^{CP}}{Abs^{cor}} \quad (2-14)$$

Bei diesem g -Faktor handelt es sich für gewöhnlich um eine intensive Größe, welche von der Schichtdicke unabhängig ist.^[138] Für intrinsisch chirale Proben und solche, die keine zirkulare Bragg-Reflexion aufweisen, ist die differenzielle Reflexion null, weshalb es nicht erforderlich ist, ΔAbs^{CP} auf die Reflexion zu korrigieren.^[135]

Wie aus dem zweiten Term der Gleichung (2-12) ersichtlich, kann der g -Faktor Werte von -2 bis $+2$ annehmen. In der Praxis jedoch werden für organische Materialien typischerweise Werte in einer Größenordnung von lediglich 10^{-4} bis 10^{-2} beobachtet.^[87] Den signifikantesten Beitrag zum CD-Spektrum π -konjugierter Systeme bilden hierbei nicht einzelne isolierte Chromophore chiraler Moleküle, sondern intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehreren chiral zu einander angeordneten, koppelnden Chromophoren.^[130] Die nachfolgenden Ausführungen werden sich daher und aufgrund der thematischen Ausrichtung der vorliegenden Arbeit auf die Beschreibung von CD-Spektren exzitonisch koppelnder Chromophore fokussieren.

Interpretation von CD-Spektren

Während die mittels UV-Vis-Spektroskopie gemessenen Absorptionsbanden durch die Oszillatorstärke beschrieben werden, die proportional zum Betragsquadrat des elektronischen Übergangsdipolmoments $|\mu|^2$ ist, werden die Spektralbanden eines CD-Spektrums durch die Rotationsstärke charakterisiert, die als das Skalarprodukt zwischen

elektronischem und magnetischem Übergangsdipolmoment $\mu \cdot m$ definiert ist. Das elektronische Übergangsdipolmoment gibt hierbei die Stärke der translatorischen und das magnetische Übergangsdipolmoment die der rotatorischen Ladungsumverteilung unter optischer Anregung wieder.^[87]

In einer chiralen Anordnung zweier koppelnder, intrinsisch achiraler Chromophore ist der Vektor des *elektronischen* Übergangsdipolmoments eines Chromophors nicht orthogonal zum *magnetischen* Übergangsdipolmoment des anderen Chromophors und umgekehrt, sodass $\mu \cdot m \neq 0$ ist.^[130] Bei identischen Chromophoren resultiert hieraus ein bisignates exzitonisches CD-Signal, das aus einem negativen und einem positiven CD-Peak (auch *Cotton-Effekt* genannt) mit einem Nulldurchgang im Bereich des Absorptionsmaximums besteht und dessen Integral null ergibt (Summenregel).^[139–141] Nach der Exziton-Chiralitätsmethode von *Harada* und *Nakanishi* kann aus dem Vorzeichen des ersten *Cotton-Effekts* (bei größeren Wellenlängen) auf die Händigkeit der helikalen Anordnung der Chromophore geschlossen werden: Ist der erste *Cotton-Effekt* positiv, sind die Chromophore in einer rechtsgängigen Helix angeordnet (im Uhrzeigersinn), ist er negativ, ist die helikale Anordnung linksgängig (gegen den Uhrzeigersinn).^[142] Diese Regel ist jedoch nicht immer zutreffend, da die Intensität, Verschiebung und das Vorzeichen des CD-Signals maßgeblich von der relativen Lage der Chromophore beeinflusst werden.^[130,143] Erst kürzlich zeigten *Swathi et al.*, dass die Regel zwar für H-Aggregate zutrifft, sich für J-Aggregate jedoch umkehren kann (Abb. 2-20).^[144]

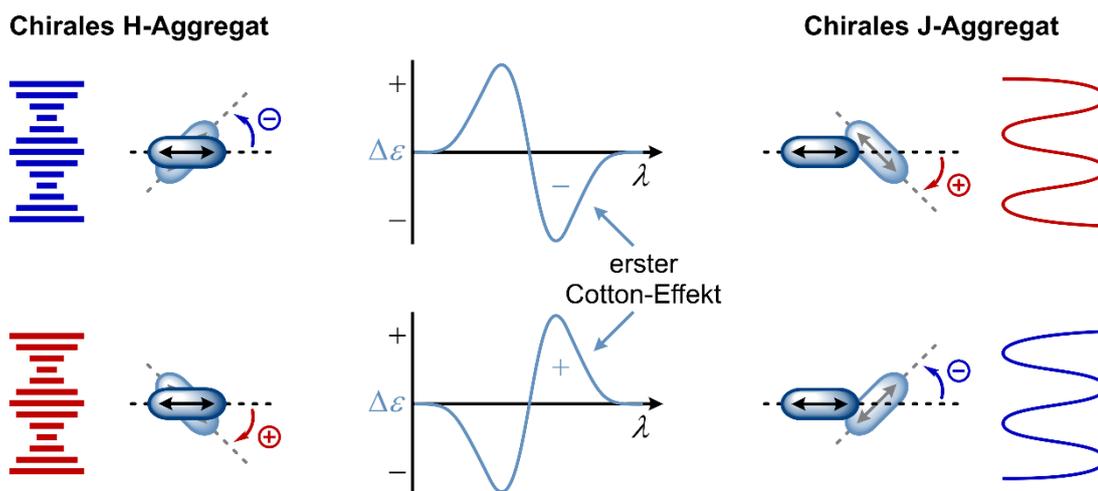


Abb. 2-20: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen chiraler Anordnung der Chromophore im H- beziehungsweise J-Aggregat und bisignatem CD-Signal. Linksgängige Helizes sind in Blau und rechtsgängige in Rot dargestellt.^[144]

Die größten CD-Effekte werden erwartet, wenn stark absorbierende Chromophore ähnlicher energetischer Lage und mit großen magnetischen Übergangsdipolmomenten einen kleinen Abstand und relativ große Rotationswinkel aufweisen.^[87,130] Auch die Aggregatgröße hat Auswirkungen auf die Stärke des CD-Effekts: mit steigender Anzahl beteiligter Chromophore nimmt die Intensität des CD-Signals zunächst stark zu und konvergiert dann gegen ein Maximum, da die Kopplungsstärke der Übergangsdipolmomente mit dem Quadrat des Abstands abnimmt.^[87]

Das CD-Spektrum eines Enantiomers oder eines enantiomeren chiralen Aggregats ist bei identischer chemischer Umgebung stets spiegelverkehrt zu dem seines Gegenstücks. Enantiomere haben in einer achiralen Umgebung identische physikalische und chemische Eigenschaften, aber sie unterscheiden sich in der Art und Weise, wie sie mit anderen chiralen Molekülen oder polarisiertem Licht interagieren.^[142]

Die Interpretation von CD-Spektren kann durch verschiedene Faktoren, wie vibronische Kopplungen^[88] oder die Koexistenz verschiedener Aggregatspezies aber auch durch zusätzliche chiroptische Phänomene erschwert werden, die nicht auf molekularer oder supramolekularer Chiralität beruhen.^[87] Im Gegensatz zu kolloidalen Lösungen besitzen Aggregate in dünnen Schichten mitunter eine übergeordnete Struktur oder eine spezifische Orientierung, die zu schichtdicken- und orientierungsabhängigen optischen Eigenschaften führt.^[87] Periodisch helikoidale Strukturen etwa, wie in cholesterischen Flüssigkristallen, reflektieren selektiv zirkular polarisiertes Licht einer spezifischen Orientierung und lassen Strahlung entgegengesetzter Polarisationsrichtung durch. Bei dieser *Bragg*-Reflexion handelt es sich um eine extrinsische, mesoskopische Eigenschaft, weshalb sie auch bei intrinsisch achiralen Materialien vorkommen kann.^[87] Anhand von Reflexionsmessungen gelingt es, diesen Effekt von intrinsischer optischer Aktivität zu unterscheiden. Auf makroskopischer Ebene hingegen kommen durch eine (lokale oder globale) Vorzugsorientierung der Moleküle und Aggregate innerhalb einer Probe auch die beiden richtungsabhängigen Größen linearer Dichroismus (LD) und lineare Doppelbrechung (LB) zum Tragen. Durch Kippen und Wenden einer Probe können diese sogenannten *Pseudo*-CD-Effekte nachgewiesen werden.^[87]

2.2.4. Aggregate chiraler Squaraine

Das Chromophorgerüst der Squaraine ist an sich achiral, kann jedoch durch exzitonische Kopplung mit verdreht angeordneten Chromophoren CD-aktiv werden. Eine solche chirale Aggregation kleiner, diskreter Moleküle wird typischerweise auf molekularer Ebene durch Funktionalisierung mit chiralen Substituenten intrinsisch provoziert, wobei als Substituenten insbesondere enantiomerenreine Derivate aus dem *chiral pool* in Frage kommen, wie Kohlenhydrate, α -Aminosäuren oder Terpene.^[87] Es gibt aber auch Beispiele, in denen extrinsische Faktoren genutzt wurden, um chirale Aggregate aus achiralen Squarainen zu erzeugen, wie das Verwenden eines chiralen Mediums^[105,145] oder die Zugabe eines chiralen Hilfsstoffs^[146], der durch Wechselwirkung mit achiralen Squarainen chirale Aggregation derselbigen mit einer bestimmten Vorzugsorientierung unterstützt. In einigen Fällen wurden zudem 2D-chirale^[147] und helikale^[102] Anordnungen achiraler Squaraine auch in Abwesenheit chiraler Auxiliare beobachtet. In dieser Arbeit liegt das Augenmerk jedoch auf Squarainen mit chiralen Seitengruppen, die daher im Folgenden anhand einiger Literaturbeispiele behandelt werden sollen.

Obwohl photophysikalische Eigenschaften der Squaraine ausgiebig in der Literatur diskutiert werden, ist die Anzahl der Publikationen zu chiralen Squarainen immer noch begrenzt. *Geiger et al.* und *Stanescu et al.* stellten ein Anilinosquarain her, das sie in einer mehrstufigen unsymmetrischen Synthese über eine Carboxylgruppe mit Cholesterol verknüpften (Abb. 2-21), um es als Gelbildner mit organischen Lösungsmitteln und in *Langmuir-Blodgett*-Filmen zu untersuchen.^[106,148] Dabei nutzten sie das charakteristische Absorptionsverhalten des Squarains, um Einblicke in die Aggregation dieser amphiphilen Moleküle zu erhalten, jedoch ohne näher auf den „starken exzitonischen zirkularen Dichroismus“ einzugehen, den sie bei 0.3%igen Gelen des H-aggregierten Squarains in 1-Butanol beobachten konnten.^[148]

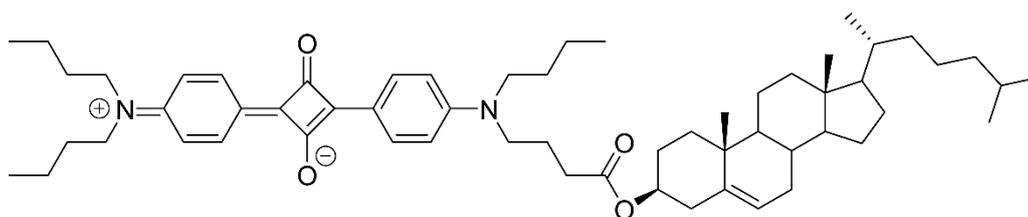


Abb. 2-21: Strukturformel des von *Geiger et al.* und *Stanescu et al.* in Organogelen und *Langmuir-Blodgett*-Filmen untersuchten homochiralen unsymmetrischen Anilinosquarains mit einer chiralen Cholesterolgruppe.^[106,148]

Auch *Jyothish et al.* setzten sich mit einem Cholesterol-substituierten Squarain auseinander, wobei diesmal eine ausgiebige Erforschung der chiralen Aggregation in Lösung und in dünnen Filmen im Mittelpunkt stand.^[149] Die Kondensation von zwei Äquivalenten eines an Cholesterol gebundenen Chinaldiniumsalses mit einem Äquivalent Quadratsäure ergab das homochirale symmetrische Squarain in Abb. 2-22.

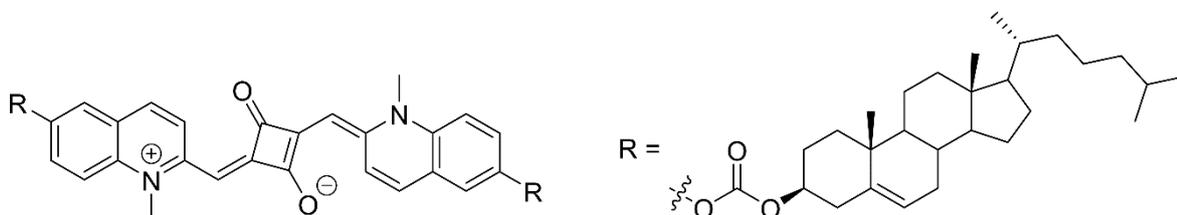


Abb. 2-22: Strukturformel des von *Jyothish et al.* untersuchten symmetrischen Chinaldin-Squarains mit zwei homochiralen Cholesterol-Substituenten.^[149]

Für die photophysikalischen und chiroptischen Studien wurde das Squarain in Mischungen aus einem guten und einem schlechten Lösungsmittel untersucht, in diesem Fall in Chloroform-Acetonitril ($\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$). Hierbei wurde das Auftreten zweier chiraler H-Aggregate mit entgegengesetzter Exzitonenchiralität beobachtet, deren Bildung über das Mischungsverhältnis, die Konzentration und die Temperatur kontrolliert werden konnte. Abb. 2-23 zeigt die gemessenen UV-Vis-Absorptions- und die zugehörigen CD-Spektren in Abhängigkeit vom Acetonitrilanteil (links) und von der Temperatur (rechts).^[149]

Mit zunehmender Polarität der Lösungsmittelmischung nahm die CD-inaktive Monomer-Absorptionsbande zugunsten einer hypsochrom verschobenen H-Aggregatbande ab. Die kolloidalen Squarainlösungen wiesen in Lösungsmittelmischungen mit 50-60% Acetonitrilanteil ein bisignates CD-Signal mit negativem Vorzeichen bei höheren und positivem Vorzeichen bei kürzeren Wellenlängen auf, das sich unter weiterer Erhöhung der Lösungsmittelpolarität umkehrte. Hieraus schlossen sie, dass es zu einer Transformation zwischen zwei chiralen H-Aggregaten entgegengesetzter Händigkeit kam. Temperaturabhängige Messungen einer bei 15°C hergestellten 1:1-Mischung zeigten zudem, dass die Chiralität anfänglich entstandener Aggregate mit positivem ersten Cotton-Effekt nach ihrer vollständigen Auflösung in Monomere bei 60°C verloren geht und bei langsamem Abkühlen der Lösung nur noch H-Aggregate mit umgekehrtem, negativem CD-Signal gebildet werden.

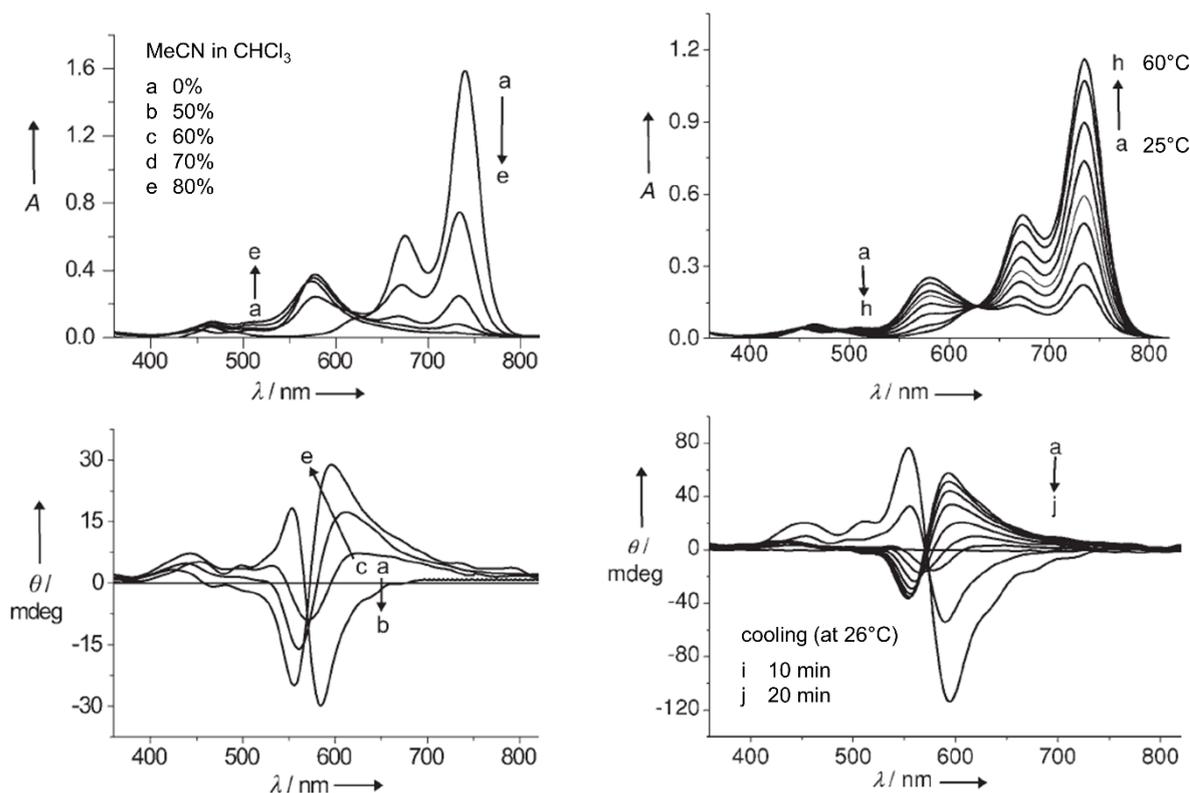


Abb. 2-23: Absorptionsspektren (oben) und zugehörige CD-Spektren (unten) des von *Jyothish et al.* untersuchten Cholesterol-substituierten Squarains in Chloroform/Acetonitril (7.2 μM), links: equilibrierte Lösungen mit zunehmenden Anteil Acetonitril von 0% (a) bis 80% (e), rechts: Aggregation in MeCN/CHCl₃ 1:1 einer bei 15°C hergestellten Probe mit schrittweise zunehmender Temperatur von 25°C (a) bis 60°C (h) und nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur (26°C) für 10 min (i) und 20 min (j).^[149] Adaptiert mit Genehmigung aus K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944-5951. © 2007, John Wiley and Sons.

Jyothish et al. schlossen hieraus, gestützt durch zusätzliche konzentrationsabhängige Studien, dass unter kinetischer Kontrolle, also bei niedrigen Temperaturen, hohen Konzentrationen oder in sehr polaren Medien, in schnellen Prozessen ein metastabiles H-Aggregat mit rechtsgängiger helikaler Anordnung entsteht (*P* in Abb. 2-24), während unter thermodynamischer Kontrolle, beispielsweise durch langsames Abkühlen monomerer Lösungen, bevorzugt ein links-helikales H-Aggregat (*M* in Abb. 2-24) in vergleichsweise langsamen Prozessen gebildet wird.^[149]

Für dünne Filme, die aus voraggregierten Lösungen durch Eintrocknen (engl.: *drop-casting*) hergestellt wurden, wurde ein linkshändiges bisignates CD-Signal beobachtet, ähnlich dem thermodynamisch stabiler Aggregate in Lösung. Im Gegensatz dazu führten aus monomeren Lösungen hergestellte Filme mit überwiegend monosignierten CD-Signalen zu der Annahme, dass unter diesen Bedingungen weitere, strukturell abweichende und kinetisch gefangene Aggregatstrukturen eingenommen werden. Diese waren allerdings

so stabil, dass sie auch nach Tempern der Filme auf 90-100°C erhalten blieben. Unter bestimmten Bedingungen wurden in AFM-Aufnahmen (Rasterkraftmikroskopie) derselben Probe sowohl links- als auch rechts-helikale Nanofasern beobachtet.^[149]

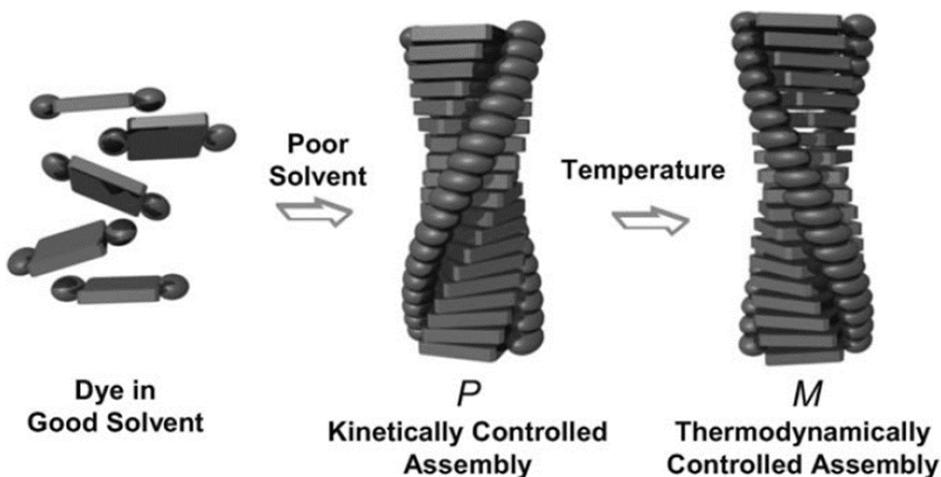


Abb. 2-24: Schematische Darstellung der unter kinetischer und thermodynamischer Kontrolle erhaltenen Aggregate des von *Jyothish et al.* untersuchten Cholesterol-substituierten Squarains.^[149] Nachdruck mit Genehmigung aus K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944-5951. © 2007, John Wiley and Sons.

Ajayaghosh, Chithra et al. untersuchten das lösungsmittel- und kationeninduzierte Aggregationsverhalten eines tripodalen Anilinosquarains, bestehend aus einem Phloroglucin-Kern mit insgesamt drei angehängten Anilinosquarainen, die jeweils zwei chirale (*S*)-3,7-Dimethyloctylgruppen tragen (Abb. 2-25).^[150,151]

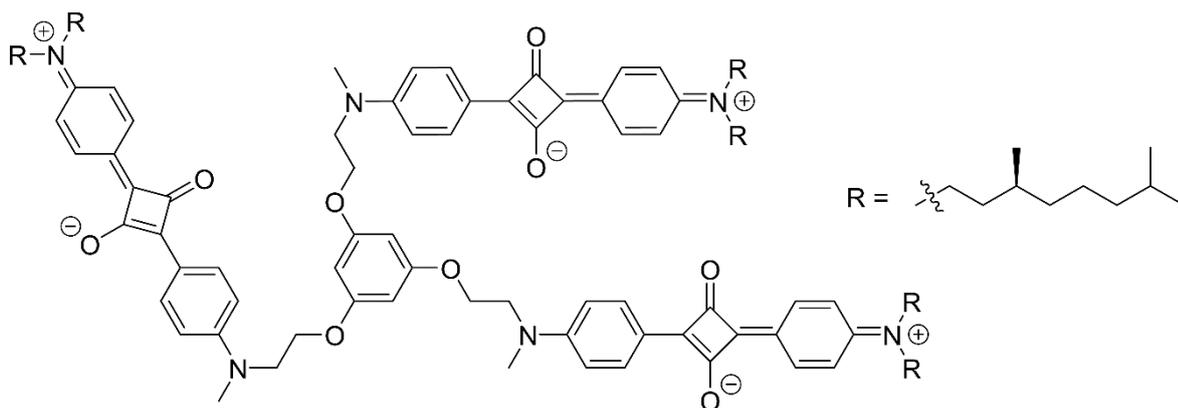


Abb. 2-25: Strukturformel des von *Ajayaghosh, Chithra et al.* untersuchten tripodalen Anilinosquarains, bestehend aus einem Phloroglucin-Kern mit drei angehängten Anilinosquarainen, die jeweils zwei chirale (*S*)-3,7-Dimethyloctylgruppen tragen.^[150,151]

Absorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass unter schrittweiser Erhöhung des Wasseranteils einer Lösung des Squarains in Acetonitril die Monomerbande abnimmt und unterdessen eine blauverschobene, allerdings CD-inaktive Aggregatbande zunimmt.

Wurden hingegen Perchlorate verschiedener Erdalkalimetallionen hinzutitriert, beobachteten sie eine noch weiter blauverschobene H-Aggregatbande, die ein bisignates, im Fall von Ca^{2+} -Ionen am stärksten ausgeprägtes CD-Signal mit einem breiten, positiven ersten Cotton-Effekt und einem schmalen negativen Cotton-Effekt bei kürzeren Wellenlängen aufwies (Abb. 2-26). Das CD-Signal erreichte ein Maximum, wenn die Konzentration des Kations der des Squarains entsprach, wobei das gebildete chirale H-Aggregat unter Zugabe ebenso großer Mengen des starken Komplexbildungsreagenzes EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) wieder vollständig aufgelöst werden konnte.^[150]

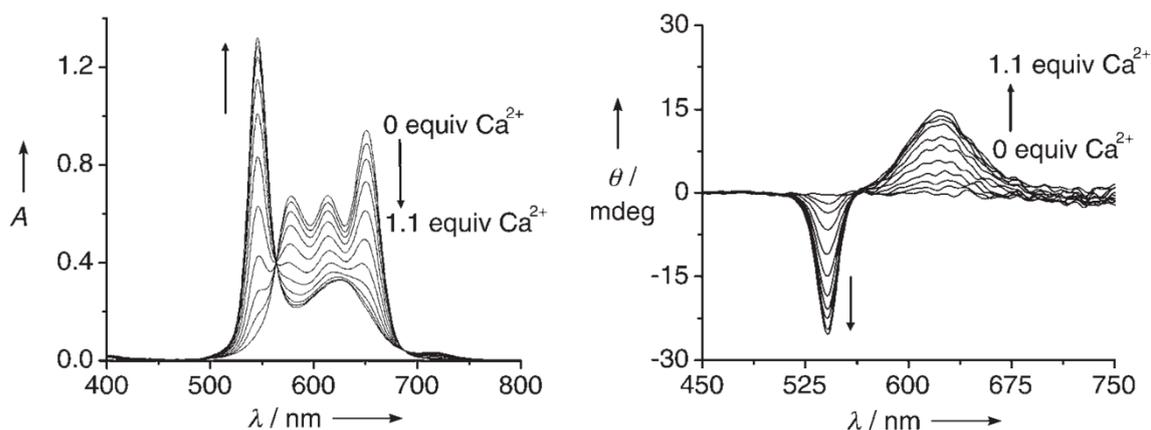


Abb. 2-26: Änderungen in UV-Vis-Absorptions- (links) und zugehörigen CD-Spektren (rechts) des von *Ajayaghosh, Chithra et al.* untersuchten tripodalen Squarains in Acetonitril ($3.6 \mu\text{M}$) mit zunehmender Konzentration von $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ ($0\text{-}4 \mu\text{M}$).^[150] Adaption mit Genehmigung aus *A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230-233. © 2007, John Wiley and Sons.

Rasterkraft- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (AFM und TEM) eingetrockneter Lösungen zeigten, dass aus Acetonitrillösungen ohne zur Komplexbildung verfügbaren Kationen versikelartige übergeordnete Strukturen gebildet werden, die keine erkennbare Chiralität aufweisen, wohingegen in Anwesenheit von Calciumionen chirale Nanofasern erzeugt werden konnten.^[150]

Stoll et al. synthetisierten ein homochirales, symmetrisches Anilinosquarain durch Kondensation eines L-Prolinol-basierten sekundären Amins mit Phloroglucinol und einem halben Äquivalent Quadratsäure (Abb. 2-27) und untersuchten das lösungsmittelinduzierte Aggregationsverhalten und den zirkularen Dichroismus der Aggregatlösungen.^[152]

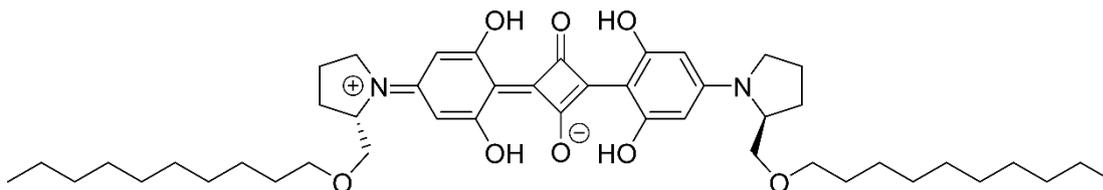


Abb. 2-27: Strukturformel des von *Stoll et al.* untersuchten Prolinol-basierten, homochiralen, symmetrischen Anilinosquarains mit linearen *n*-Decylgruppen.^[152]

In einem relativ kleinen Konzentrationsbereich zwischen 2 μM und 4 μM bildete das Squarain in Acetonitril-Wasser-Mischungen stabile Aggregate, höhere Konzentrationen führten zu seiner Fällung.^[152] Mit zunehmendem Wasseranteil nahm die Intensität der Monomer-Absorptionsbande ab, wobei im Gegenzug sowohl eine blau- als auch eine rotverschobene breite Absorptionsbande sichtbar wurden (Abb. 2-28 links).

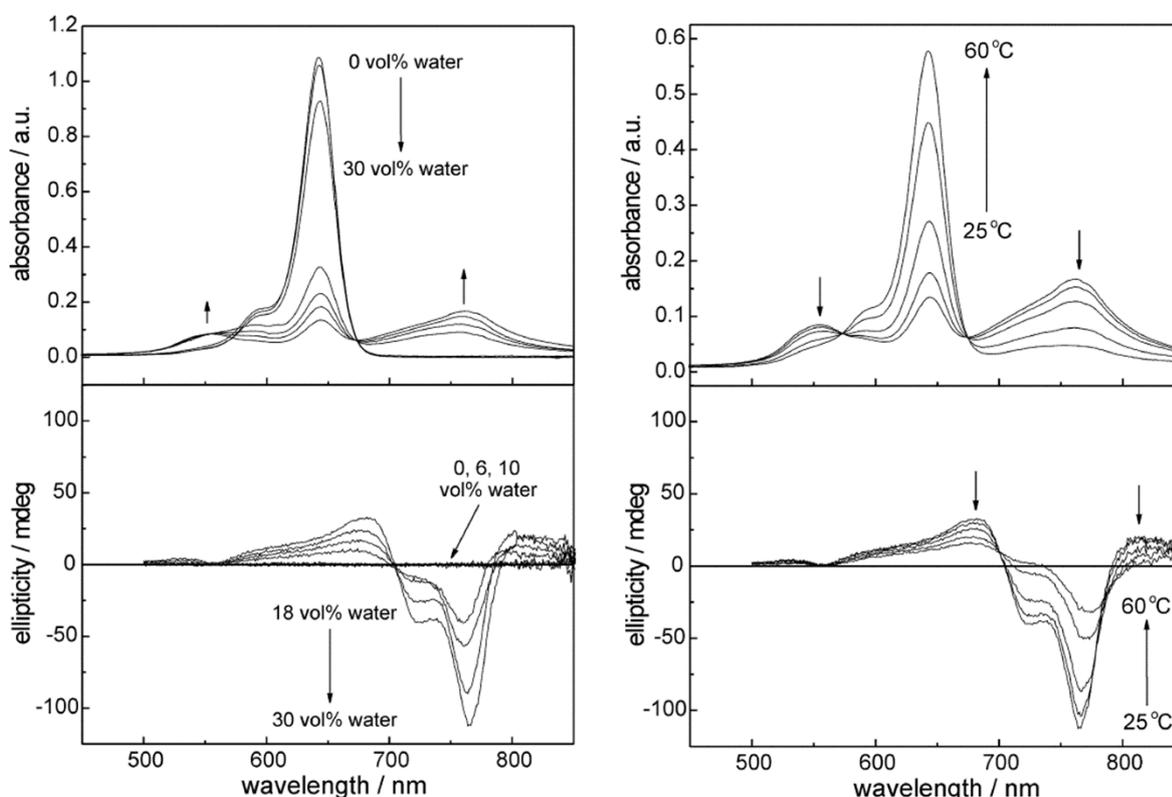


Abb. 2-28: UV-Vis-Absorptions- (oben) und CD-Spektren (unten) des Prolinol-basierten Squarains von *Stoll et al.* in Acetonitril-Wasser-Mischungen (3.8 μM). Änderung der Spektren mit zunehmendem Wasseranteil von 0% bis 30% (links) und mit zunehmender Temperatur von 25°C bis 60°C in Acetonitril mit 30% Wasseranteil (rechts).^[152] Nachdruck mit Genehmigung aus R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271-1275. © 2006, John Wiley and Sons.

Im Bereich der rotverschobenen Absorptionsbande bei etwa 760 nm trat ein starker, negativer und zweihügeliger *Cotton*-Effekt auf, der bei 700 nm das Vorzeichen wechselte, während im Bereich der blauverschobenen Bande ein sehr viel schwächerer CD-Effekt zu

sehen war. Unter Temperaturerhöhung auf bis zu 60°C (Abb. 2-28 rechts) wurden in den UV-Vis-Absorptionsspektren zwei isosbestische Punkte (Schnittpunkte) und eine lineare Abnahme der beiden Aggregatbanden beobachtet – beides wurde als Hinweis interpretiert, dass die Banden zu nur einer (chiralen) Aggregatspezies gehören. Des Weiteren waren die Banden nicht-fluoreszent, sodass J-Aggregation ausgeschlossen werden kann.^[73] Nach *Stoll et al.* war eine so bemerkenswert große Bandenaufspaltung einer Aggregatspezies ($\pm 2440 \text{ cm}^{-1}$) in der Literatur bis dahin unbekannt.^[152]

Auf der Suche nach einem geeigneten Material mit hoher optischer Aktivität und zugleich hoher Leistung in chiroptischen organischen Photodioden knüpften *Schulz et al.* ein paar Jahre später an diese Arbeiten an, indem sie in ihren Voruntersuchungen die Aggregation eines länger- und kürzerkettigen Prolinol-basierten Anilinosquarain-Derivates in Lösung und in dünnen Filmen studierten.^[20,153]

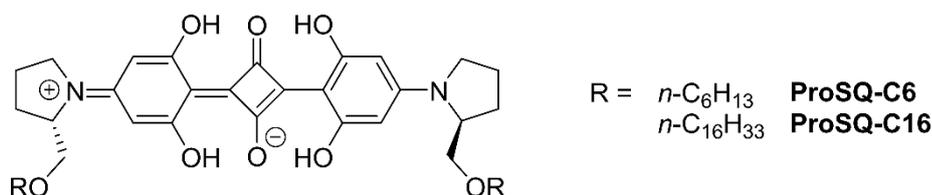


Abb. 2-29: Strukturformel der von *Schulz et al.* untersuchten symmetrischen Anilinosquarain-Derivate mit kurzen (*n*-Hexyl, **ProSQ-C6**) und langen (*n*-Hexadecyl, **ProSQ-C16**) linearen Alkylgruppen.^[20,153]

Anders als *Stoll et al.* verwendeten sie Acetonitril als das „schlechte“ Lösungsmittel, dessen Anteil sie in etwa fünfmal so hoch konzentrierten Lösungen des Squarains (14.8 μM) in Chloroform schrittweise erhöhten. Unter diesen Bedingungen waren nur die Aggregatlösungen des längerkettigen *n*-Hexadecyl-Derivats **ProSQ-C16** hinreichend stabil, während das kürzerkettige *n*-Hexyl-Derivat **ProSQ-C6** schon bei kleinen Acetonitrilmengen aggregierte und aus der Lösung ausfiel.^[153] Bei hohen Anteilen des polaren Lösungsmittels von mehr als 90% nahm die Monomer-Absorptionsbande zu Gunsten einer neuen, blauverschobenen Absorptionsbande ab (Abb. 2-30). In diesen nicht-äquilibrierten Lösungen wurde ein starker positiver *Cotton*-Effekt bei etwa 500 nm und ein deutlich schwächerer, zweihügliger negativer *Cotton*-Effekt bei größeren Wellenlängen beobachtet. Gemäß der Exzitonen-Chiralitätsmethode wurde vermutet, dass ein H-Aggregat mit linkshändiger Helizität gebildet wird, jedoch wurde die Anwesenheit mehrerer Aggregatspezies aufgrund des Fehlens klar erkennbarer isosbestischer Punkte nicht ausgeschlossen.^[153]

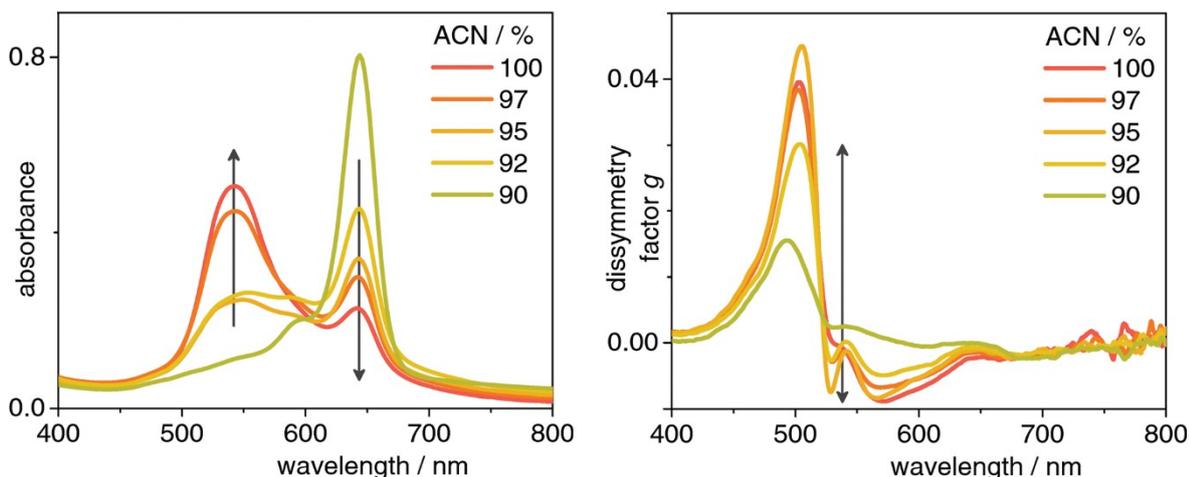


Abb. 2-30: UV-Vis-Absorptionsspektren (links) und zugehörige Dissymmetriefaktoren g (rechts) des **ProSQ-C16** ($14.8 \mu\text{M}$) in Chloroform mit zunehmendem Anteil Acetonitril von 90% bis 100%.^[153] Adaptiert mit Genehmigung aus M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996-7008. © 2017, Royal Society of Chemistry.

Dünne Filme, die aus Chloroformlösungen des jeweiligen reinen oder mit PCBM (lösliches Fullerenderivat, siehe Abb. 2-46) gemischten Squarains mittels Rotationsbeschichtung hergestellt wurden, zeigten hingegen ein doppelbandiges spektrales Absorptionsverhalten (Abb. 2-31), mit Ähnlichkeit zu dem, das von *Stoll et al.*^[152] zuvor in Acetonitril-Wasser-Mischungen beobachtet worden war.^[153] Die ohnehin eher kurzreichweitige Ordnung der Filme, die mittels Röntgenbeugung festgestellt werden konnte, wurde durch PCBM kaum gestört. Tempern der Proben führte insbesondere beim **ProSQ-C16** zu einem drastischen Anstieg der J-artigen Absorption und des korrespondierenden *Cotton*-Effekts, der g -Faktor erreichte Werte von bis zu -0.025 bei 120°C . In Filmen des **ProSQ-C6** hingegen war die H-artige Aggregatbande deutlich stärker ausgeprägt, der g -Faktor fluktuierte hier bei etwa -0.035 für reine Squarainfilme und bei etwa -0.055 für mit PCBM gemischte Filme, die im Gegensatz zu reinen Filmen einen monosignierten CD-Effekt aufwiesen. In späteren Untersuchungen konnte durch eine höhere Reinheit des **ProSQ-C6** der maximale g -Wert sogar auf -0.09 bei 545 nm gesteigert werden.^[20]

Der Einsatz eines kommerziellen CD-Spektrometers, welches für die Untersuchungen stark verdünnter Lösungen ausgelegt ist, erwies sich für diese Proben in verschiedener Hinsicht als problematisch.^[42] Aufgrund der eingeschränkten Empfindlichkeit des Gerätes konnten nur sehr dünne Proben mit CD-Effekten $<2000 \text{ mdeg}$ gemessen werden. Zudem konnten infolge des experimentellen Aufbaus störende Effekte wie linearer Dichroismus, Doppelbrechung und Reflexion nur unzureichend berücksichtigt und lediglich durch Wenden der Proben und Mitteln der Spektren korrigiert werden.^[153] Da die Absorptions-

und CD-Spektren an unterschiedlichen Geräten und daher auch nicht an exakt derselben Position der Proben aufgenommen wurden, sind die berechneten g -Faktoren nur bedingt aussagekräftig.

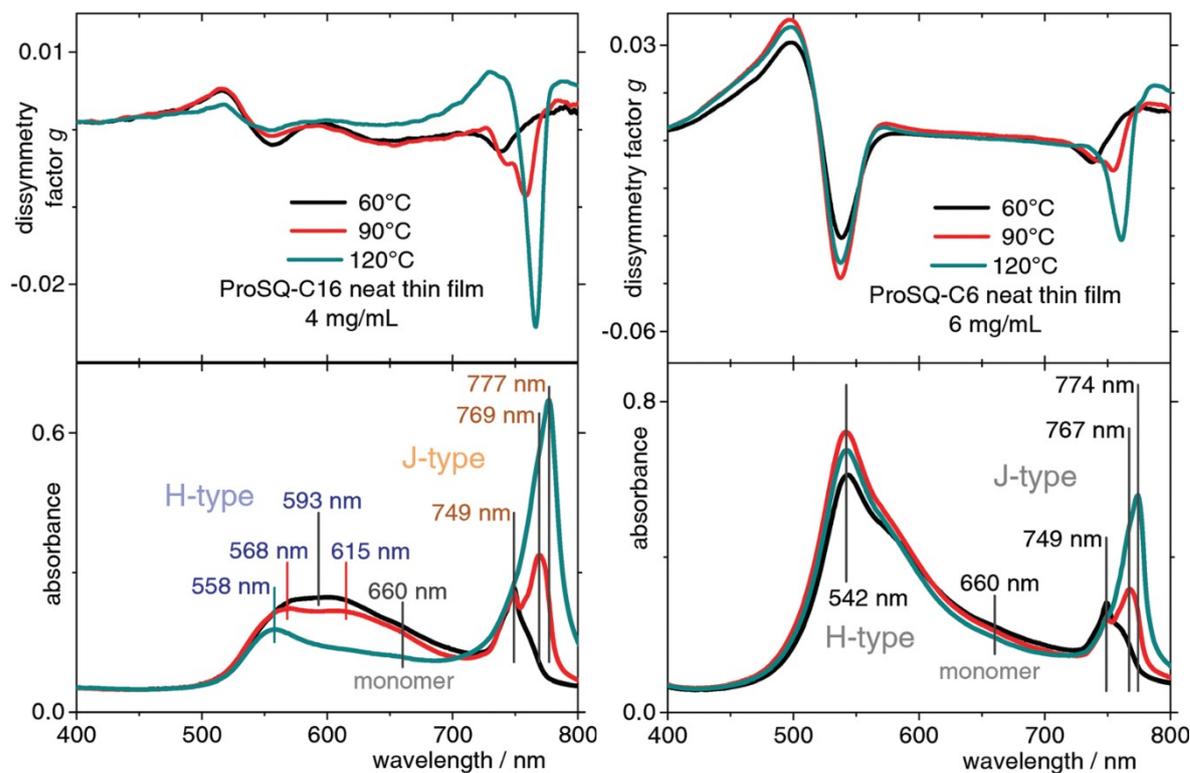


Abb. 2-31: Dissymmetriefaktoren g (oben) und zugehörige Absorptionsspektren (unten) der von Schulz *et al.* untersuchten dünnen Filme des **ProSQ-C16** (links) und **ProSQ-C6** (rechts) und Einfluss des Temperns bei 60°C (schwarz), 90°C (rot) und 120°C (türkis).^[153] Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996-7008. © 2017, Royal Society of Chemistry.

2.3. Squaraine als Komponente in organischen Photodioden

Photodioden sind Halbleiter-Dioden, die Licht an einem p-n-Übergang in einen elektrischen Strom umwandeln. Wird eine geeignete positive Bias-Spannung angelegt, können sie in Form großflächiger Solarzellen zur Energiegewinnung genutzt werden.^[154,155] Bei Betrieb in Sperrrichtung durch das Anlegen einer negativen Bias-Spannung oder im Quasi-Kurzschluss ohne angelegte Spannung werden Photodioden hingegen als Lichtsensoren beziehungsweise Detektoren verwendet, da in diesem Bereich der erzeugte Photostrom linear von der Beleuchtungsintensität abhängt.^[156,157] Der wesentliche Unterschied zwischen Solarzellen und Detektoren besteht somit in ihrer Betriebsart, ihr Aufbau und ihre Funktionsweise sind prinzipiell gleich.

In der vorliegenden Arbeit wurden Solarzellen als Modellsysteme verwendet, um die Eignung der synthetisierten Squaraine als Komponenten in optoelektronischen Bauteilen im Allgemeinen zu untersuchen. Um dies zum Ausdruck zu bringen, wird meistens die übergeordnete Bezeichnung Photodiode verwendet.

2.3.1. Funktionsweise, Aufbau und Charakterisierung organischer Photodioden

Organische Halbleiter unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich von anorganischen Halbleitern, was sich wiederum auf die photovoltaischen Prozesse innerhalb organischer Solarzellen auswirkt. Aufgrund der nur schwachen intermolekularen (*Van-der-Waals*-)Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen weisen organische Festkörper eine wesentlich geringere dielektrische Leitfähigkeit (typischerweise $\epsilon_r = 3$) auf, sodass die *Coulomb*-Anziehung zwischen elektrischen Ladungsträgern weniger abgeschirmt wird.^[10] Durch optische Anregung wird daher zunächst ein stark gebundenes Elektron-Loch-Paar erzeugt, das meist auf ein und demselben Molekül lokalisiert ist – ein sogenanntes *Frenkel*-Exziton.^[10] Erst nach Trennung der beiden Ladungsträger und Transport zu den jeweiligen Elektroden kann die absorbierte Energie einem externen Stromkreis zugeführt werden. In organischen Solarzellen wird die Ladungstrennung durch die Verwendung einer Kombination aus Elektron-Donor und Elektron-Akzeptor erreicht, ähnlich einer p- und n-Dotierung in anorganischen Solarzellen. Wegen der schwachen

Wechselwirkungen werden keine Valenz- und Leitungsbänder gebildet, sondern die Ladungsträger bewegen sich durch thermisch aktiviertes Hüpfen zwischen lokalisierten Molekülorbitalen.^[10] Das höchste besetzte Molekülorbital HOMO (engl.: *highest occupied molecular orbital*) entspricht hierbei dem Valenzband und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital LUMO (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) dem Leitungsband.^[4,10,158] Triebkraft dieser Ladungsträgerbewegungen ist ein Gradient im elektrochemischen Potenzial der Elektronen und Löcher. Dieser Gradient resultiert auch ohne angelegte Spannung zum einen aus der unterschiedlichen Austrittsarbeit der beiden Elektroden, die ein inneres elektrisches Feld erzeugen, und zum anderen aus dem Konzentrationsgradienten der entsprechenden Ladungsträger.^[155,159]

Funktionsprinzip und Aufbau organischer Photodioden mit Heteroübergang

Das grundlegende Funktionsprinzip organischer Photodioden kann auf vier fundamentale Schritte heruntergebrochen werden, die in Abb. 2-32 schematisch dargestellt sind. Im ersten Schritt (1) wird unter Absorption von Licht ausreichender Energie ein Elektron aus dem HOMO eines Donormoleküls in sein LUMO angeregt, wobei ein stark gebundenes Elektron-Loch-Paar generiert wird. Dieses sogenannte Exziton diffundiert anschließend entlang eines elektrochemischen Potenzialgradienten zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche (2), wo durch die Übertragung eines Elektrons vom Donor-LUMO zum Akzeptor-LUMO ein Ladungstransferkomplex gebildet wird (3), sofern die Energiedifferenz zwischen diesen Molekülorbitalen die Exzitonendbindungsenergie (etwa 0.5 bis 1 eV) übersteigt. Im inneren elektrischen Feld dissoziieren Elektronen und Löcher schließlich in freie Ladungsträger, die innerhalb des jeweiligen Materials zu den entsprechenden Elektroden wandern und dort nach ihrer Extraktion in Photostrom umgewandelt werden (4). Löcher driften durch das Donormaterial zur Anode und Elektronen durch das Akzeptormaterial zur Kathode.^[4,154]

Jeder dieser Schritte kann durch Rekombinationsprozesse unterbrochen werden, wodurch die absorbierte Energie nicht mehr zur Erzeugung elektrischen Stroms zur Verfügung steht. Sind die Exzitonendiffusionswege zu lang, relaxieren die gebundenen Elektron-Loch-Paare zurück in den Grundzustand, noch bevor sie die Donor-Akzeptor-Grenzfläche erreichen. Auch im Ladungstransferkomplex, wenn die *Coulomb*-Anziehung zwischen den beiden Ladungsträgern nicht schnell genug überwunden wird, besteht diese Möglichkeit. Solche Rekombinationsprozesse, die noch vor der Ladungstrennung stattfinden, werden als

geminale (von lat. *gemi*: Zwilling) oder paarweise Rekombinationsprozesse zusammengefasst, da die Elektronen und Löcher aus der Absorption desselben Photons stammen. Im Gegensatz dazu werden Rekombinationsprozesse freier Ladungsträger als nicht-geminal oder nicht-paarweise bezeichnet und können aufgrund ihres Mechanismus in monomolekulare (*Shockley-Read-Hall*-), bimolekulare und trimolekulare (*Auger*-) Rekombination unterschieden werden (Abb. 2-33).^[159]

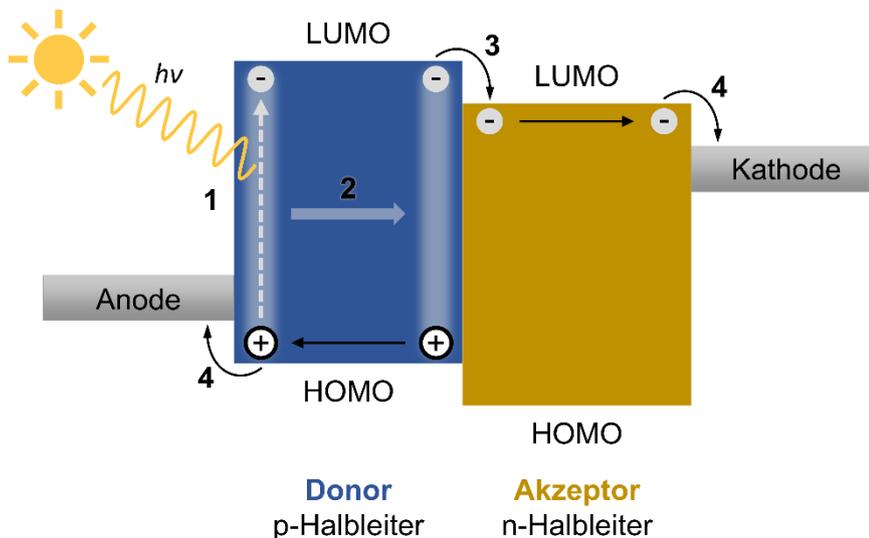


Abb. 2-32: Funktionsprinzip organischer Photodioden mit Donor-Akzeptor-Heteroübergang: 1. Anregung eines Elektrons im Donor durch Absorption eines Photons, 2. Diffusion des erzeugten Exzitons zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, 3. Dissoziation des Exzitons durch Elektronentransfer zum elektronegativeren Akzeptor, 4. Transport freier Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden.^[42]

Im ersten Fall rekombinieren Elektronen und Löcher in einem lokalisierten energetischen Fallenzustand, der durch Defekte oder chemische Verunreinigungen des Donor- oder Akzeptormaterials entstehen kann. Da die Ladungsträger nacheinander gefangen werden, wird diese Rekombination als monomolekular bezeichnet. Weitaus häufiger wird Rekombination mit bimolekularem Mechanismus beobachtet, bei dem zwei freie Ladungsträger direkt rekombinieren. Dieser Prozess wird in hohem Maße von der Mobilität der Ladungsträger im jeweiligen Material und ihrer Konzentration bestimmt: Je schneller sich die Ladungsträger bewegen und je höher ihre Dichte, desto eher treffen sie aufeinander. Andererseits führt eine höhere Mobilität auch zu einer geringeren Ladungsträgerdichte, da sich ihre Extraktion an den Elektroden verbessert, wodurch die Rekombinationsrate sinkt. Unausgewogene Ladungsträgermobilitäten verstärken jedoch die bimolekulare Rekombination durch die Ausbildung von Raumladungszonen. Meistens ist die Mobilität der Elektronen im Akzeptormaterial deutlich höher als die der Löcher im

Donormaterial, sodass Elektronen schneller extrahiert werden und sich Löcher ansammeln, die in der Folge öfter mit Elektronen rekombinieren. Hohe Mobilitäten verstärken zudem die sogenannte Oberflächenrekombination, die vom Injektions- und Extraktionsverhalten der Kontakte und der Anwesenheit von Minderheitsladungsträgern bestimmt wird. Schließlich gibt es noch trimolekulare Rekombination, bei der ein Elektron aus dem LUMO mit einem Loch im HOMO rekombiniert unter Abgabe seiner Energie an ein drittes Elektron, das in einen höheren energetischen Zustand angeregt wird. Die hierfür erforderliche hohe Ladungsdichte wird in organischen Solarzellen jedoch eher nicht erreicht.^[159]

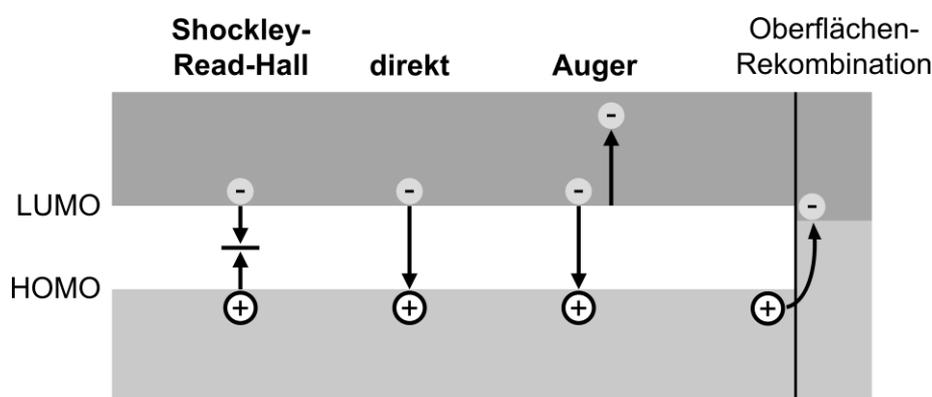


Abb. 2-33: Veranschaulichung der drei grundlegenden Rekombinationsarten, der monomolekularen *Shockley-Read-Hall*-, der bimolekularen direkten und der trimolekularen *Auger*-Rekombination, sowie der Oberflächenrekombination.

Die ersten organischen Solarzellen basierten auf einer aktiven Schicht aus nur einem einzigen Material, das zwischen zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit geschichtet war. Durch die ineffiziente Trennung der erzeugten Exzitonen in freie Ladungsträger war der Wirkungsgrad allerdings noch sehr gering (etwa 0.1%).^[158] In den 1980ern stellte *Tang* die erste Solarzelle aus zwei organischen Komponenten vor, die planar übereinandergeschichtet waren (Abb. 2-34 links), sodass die Exzitonenbindungsenergie durch den Übergang der Elektronen vom Donor-LUMO zum Akzeptor-LUMO überwunden werden konnte.^[160] Der Wirkungsgrad dieser ersten Zweischicht solarzellen erreichte zu dieser Zeit bemerkenswerte 1%. Allerdings zeigte sich, dass aufgrund ihrer sehr kurzen Lebensdauer ein Großteil der erzeugten Exzitonen die D-A-Grenzfläche gar nicht erst erreicht und für die Erzeugung des Photostroms verloren geht. Um das einfallende Licht möglichst vollständig zu absorbieren muss die aktive Schicht eine Schichtdicke von 100 bis 200 nm aufweisen. Das ist deutlich mehr als die mittlere Diffusionslänge eines Exzitons von nur 10 nm. In den frühen 1990ern wurde

dieses Problem durch ein neues Konzept, den „verteilten Heteroübergang“ (engl.: *bulk heterojunction*, Abb. 2-34 rechts), gelöst.^[161] Hierbei besteht die aktive Schicht aus einer Mischung von kleinen Donor- und Akzeptor-Bereichen (auch Domänen genannt), sodass auch bei großen Schichtdicken mehr Exzitonen eine D-A-Grenzfläche erreichen. Obwohl dadurch stellenweise Diffusionswege der freien Ladungsträger unterbrochen werden, überwiegen in der Regel die Vorteile dieses Konzepts.^[154,158]

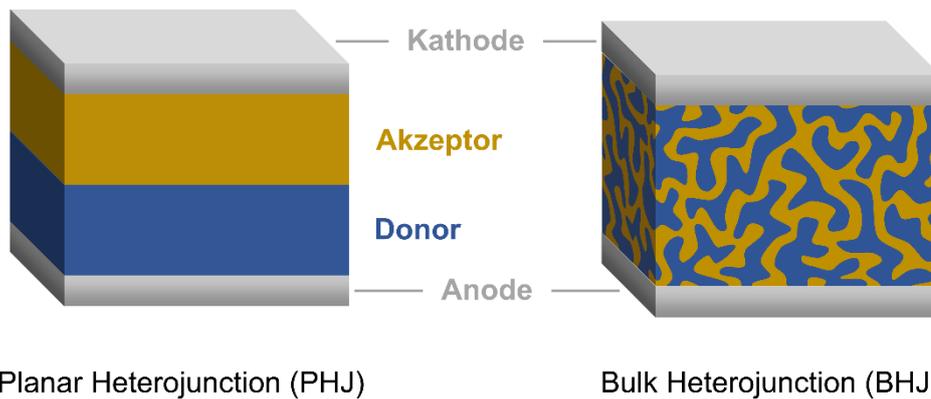


Abb. 2-34: Schematischer Aufbau einer organischen Photodiode mit Donor-Akzeptor-Heteroübergang. Links: Zweischichtstruktur mit planarem Heteroübergang (*planar heterojunction*), rechts: gemischte Schichtstruktur mit verteiltem Heteroübergang (*bulk heterojunction*).

Eine gute Kontrolle der Morphologie der Zweikomponentenschicht ist entscheidend, um eine ideale Verteilung und Größe der Domänen zu erreichen und so eine Balance zwischen Ladungsgenerierung und Ladungstransport zu finden. Diese Filme können je nach Löslichkeit und thermischer Stabilität der verwendeten Komponenten entweder „trocken“ durch (Ko-)Verdampfen unter (Ultra-)Hochvakuum oder aber „nass“ aus der Lösung, beispielsweise mittels Rotationsbeschichtung (engl.: *spin-coating*), Rolle-zu-Rolle-Verfahren oder konventionellen Druck- und Beschichtungsverfahren, hergestellt werden.^[158] Die finale Morphologie hängt meistens stark von den gewählten Herstellungsparametern ab, wie der Bedampfungsrate und Substrattemperatur beziehungsweise dem verwendeten Lösungsmittel und seiner Verdampfungszeit sowie der Zugabe von Additiven.^[52,98] Für gewöhnlich werden die Filme nach ihrer Herstellung zudem getempert (engl.: *annealing*), einerseits um die Kristallinität und Phasenseparation zu erhöhen, andererseits ist dies notwendig um eine stabile Form zu erreichen, die auch im Betrieb erhalten bleibt.^[155] Letztendlich entscheidet jedoch die spezifische Molekülstruktur der verwendeten Donor- und Akzeptormaterialien über die Art und Weise der Selbstorganisation und damit über die Mischbarkeit und Phasenbildung der Komponenten unter den jeweiligen Bedingungen. Eine *bottom-up*-Strategie durch die Synthese

maßgeschneiderter Moleküle mit geeigneten, kontrollierbaren Eigenschaften ist daher ein vielversprechendes und gegenüber aufwändigen Templatierungsmethoden^[162] attraktives Mittel auf dem Weg zu höheren Wirkungsgraden.

Die aktive Schicht ist in der Regel von einer transparenten Anode und einer reflektierenden Kathode umschlossen und auf einem Substrat wie Glas oder einem transparenten Polymerfilm aufgebracht (Abb. 2-35).^[163] Für eine effiziente Ladungsträgerextraktion müssen die Elektroden jeweils an das Energielevel des Donor-HOMOs beziehungsweise des Akzeptor-LUMOs angepasst sein – zusätzliche Schichten zwischen den Elektroden und der aktiven Schicht können dabei helfen.^[163,164] Diese Zwischenschichten erfüllen jedoch noch andere wichtige Funktionen: Sie blockieren Ladungsträger, die sich in die falsche Richtung bewegen, indem sie entweder nur Elektronen (engl.: *electron transport layer* = ETL) oder nur Löcher (engl.: *hole transport layer* = HTL) durchlassen.^[165] Auf diese Weise werden Elektroden, die potenziell in der Lage sind, beide Ladungsträgerarten zu sammeln, in ihrer Funktion definiert. Zudem werden Oberflächeneigenschaften verändert, die wiederum den Kontakt des organischen Films mit dem anorganischen Material durch höhere Benetzbarkeit und Adhäsion und geringeren Kontaktwiderstand verbessern^[165] und vorteilhafte Auswirkungen auf die Morphologie der aktiven Schicht an der Grenzfläche^[166] haben können. Als Pufferschicht verhindern sie Reaktionen zwischen den Phasen und verlängern so die Lebensdauer organischer Photodioden.^[167] Mehrere dieser Faktoren reduzieren überdies mono- und bimolekulare Rekombinationsprozesse, insbesondere an den Oberflächen.^[165]



Abb. 2-35: Schematische (nicht maßstabgetreue) Veranschaulichung der Schichtfolge einer konventionellen organischen Photodiode mit Elektronen- und Lochtransportschichten.

Charakterisierung von Photodioden

Für die reproduzierbare Charakterisierung von Photodioden zu jeder Zeit und an jedem Ort auf der Welt gibt es internationale Richtlinien, die die Standardbedingungen hierfür festlegen. Diese umfassen das Lichtspektrum und die Bestrahlungsstärke der eingesetzten Lichtquelle als auch die Temperatur der untersuchten Photodiode. Zur Energiegewinnung auf der Erde genutzte Photodioden (terrestrische Solarzellen) werden bei 25 °C unter simuliertem Sonnenlicht getestet, das die Erdoberfläche nach dem Durchqueren der Erdatmosphäre unter einem Winkel von 48.2° und unter Berücksichtigung von Streulicht erreichen würde.^[168,169] Unter diesen Bedingungen beträgt die globale Bestrahlungsstärke 1000 W/m², die daher auch zur Charakterisierung verwendet wird. Das entsprechende Spektrum wird mit AM 1.5G abgekürzt, wobei AM für Luftmasse (engl.: *air mass*), G für global, und die Zahl für das Vielfache der bei senkrechtem Lichteinfall durchquerten Luftmasse steht, das bei dem genannten Einfallswinkel 1.5 entspricht. Abhängig von der Anwendung werden auch andere genormte Spektren verwendet – Konzentratorsolarzellen beispielsweise können diffuses Licht nicht umsetzen und werden entsprechend unter simuliertem Sonnenlicht ohne Streulichtanteil (AM 1.5D, D = direkt)^[168] und extraterrestrische Solarzellen ohne atmosphärische Schwächung der Strahlung (AM 0)^[170] untersucht. Die standardisierten Referenzspektren, wie sie von der *American Society for Testing and Materials* (ASTM) festgelegt werden, sind in Abb. 2-36 dargestellt.^[171]

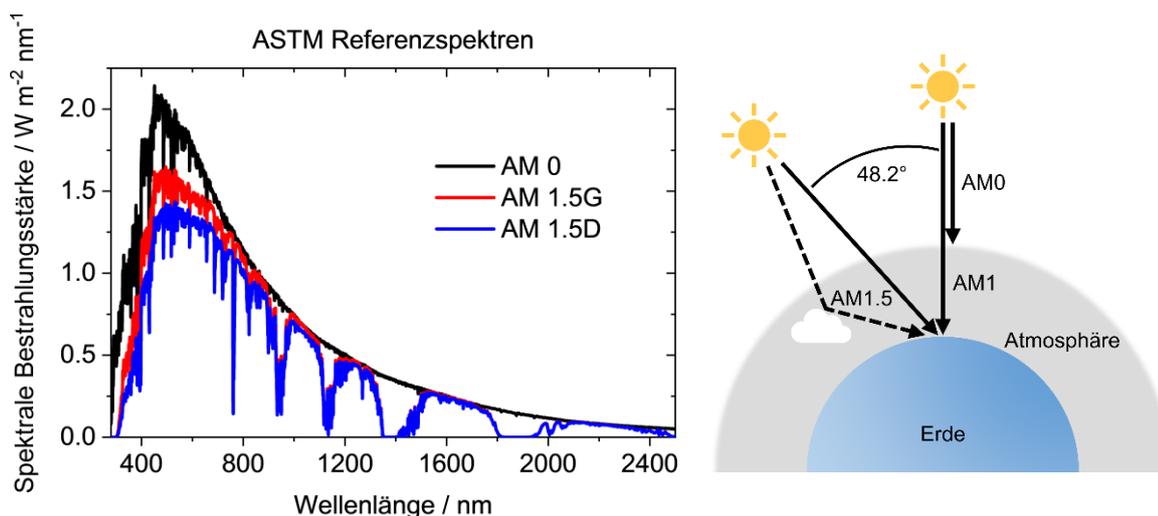


Abb. 2-36: Standardisierte ASTM-Spektren^[171] der Sonnenstrahlung (links) und schematische Darstellung der Einstrahlung^[3,172] (rechts) außerhalb der Erdatmosphäre (AM 0) und an der Erdoberfläche unter einem Zenitwinkel von 0° (AM 1) und 48.2° (AM 1.5). Das direkte Sonnenlicht wird mit einer durchgezogenen Linie und die diffuse Strahlung mit einer gestrichelten Linie symbolisiert. Das AM 1.5D Spektrum berücksichtigt nur direkt eingestrahktes Licht, das AM 1.5G Spektrum enthält auch diffuse Strahlung.

Die wichtigsten charakteristischen Kenngrößen einer Photodiode können unter den genannten Standardbedingungen aus Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V -Kennlinien) ermittelt werden. Typischerweise fließt im Dunkeln (fast) kein Strom, bis eine hinreichend große positive Bias-Spannung angelegt wird, woraufhin der Stromfluss exponentiell zunimmt. Die *Shockley*-Diodengleichung^[173] beschreibt dieses charakteristische Stromflussverhalten einer Diode unter idealen Bedingungen:

$$J_{\text{dark}}(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{n_{\text{id}}k_B T}} - 1 \right) \quad (2-15)$$

mit der spannungsabhängigen Dunkelstromdichte J_{dark} , der Sättigungsstromdichte J_0 , der Elementarladung q , der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T und der Bias-Spannung V .^[4] Der Idealitätsfaktor n_{id} ist ein Maß dafür, wie ideal sich die Diode verhält, und hängt von den vorherrschenden Rekombinationsmechanismen ab.^[174] Bei einer idealen Diode beträgt er 1, bei realen Dioden nimmt er in der Regel Werte zwischen 1 und 2 an.^[175] Unter Beleuchtung verschiebt sich die Kurve um den Betrag des photogenerierten Stroms.

Diese Gleichung wurde unter der Annahme eines ungehinderten Ladungstransports (also einer unendlichen Leitfähigkeit der Halbleiter) aufgestellt, eine Näherung, die in Bezug auf anorganische Halbleiter sinnvoll sein kann, jedoch die Verhältnisse in organischen Solarzellen nicht passend beschreibt. Im Grunde ist diese Gleichung daher für organische Photodioden nur unter Leerlaufbedingungen gültig, wenn kein Strom fließt.^[176] Um die Auswirkungen der geringeren Ladungsträgermobilitäten in organischen Halbleitern einzubeziehen, werden zusätzliche Widerstände eingeführt – ein Serienwiderstand R_S , der Material- und Oberflächenwiderstände einer jeden Schicht der Diode summiert, und ein parallel geschalteter Shuntwiderstand R_{SH} , der durch verschiedene Defekte (Fallenzustände, Fehlstellen, Oberflächen- und Kanteneffekte) verursachte Leckströme berücksichtigt. Abb. 2-37 zeigt das zugehörige Ersatzschaltbild einer Photodiode mit diesen parasitären Widerständen.

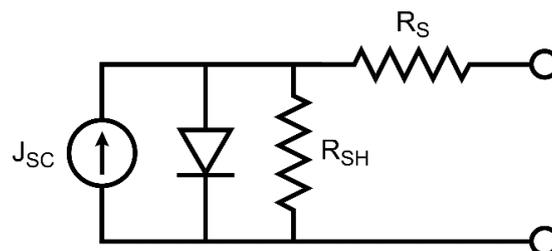


Abb. 2-37: Ersatzschaltbild einer organischen Photodiode.^[4]

Idealerweise ist R_S null und R_{SH} unendlich groß, sodass der erzeugte Strom ungehindert und verlustfrei fließen kann. Bei abweichendem Verhalten, wie für organische Photodioden üblich, wird die *Shockley*-Gleichung entsprechend angepasst:

$$J(V) = J_{SC} - J_{dark} - J_{SH} = J_{SC} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JR_S)}{n_{id}k_B T}} - 1 \right) - \frac{V + JR_S}{R_{SH}} \quad (2-16)$$

mit der extrahierten Stromdichte J , dem Kurzschlussstrom J_{SC} , welcher oft mit dem unter Beleuchtung generierten (Photo)-Strom gleichgesetzt wird, und dem Shuntstrom J_{SH} .^[4,176]

Der typische Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien, die durch diese mathematischen Gleichungen angenähert werden sollen, ist in Abb. 2-38 gezeigt. Aus ihnen können die charakteristischen Kenngrößen abgelesen werden, die die Leistung einer Solarzelle bestimmen: der schon erwähnte Kurzschlussstrom J_{SC} (engl.: *short circuit current*), die Leerlaufspannung V_{OC} (engl.: *open circuit voltage*), und der Füllfaktor FF .

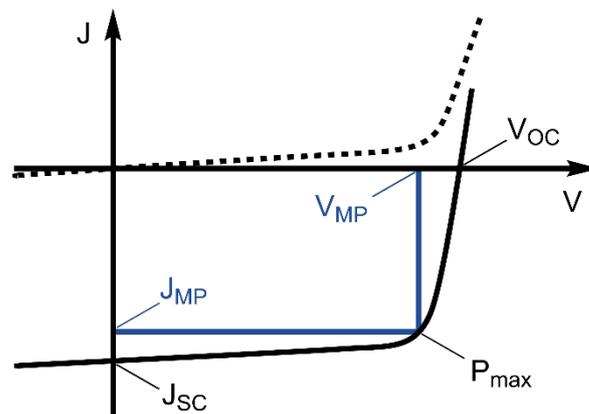


Abb. 2-38: Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (J - V -Kurve) einer organischen Solarzelle im Dunkeln (gestrichelte Linie) und unter Beleuchtung (durchgezogene Linie).^[4] Adaption mit Genehmigung aus K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78-90. © 2015, The Royal Society of Chemistry.

Der Kurzschlussstrom J_{SC} ist der Strom, der fließt, wenn keine Bias-Spannung ($V = 0$) angelegt ist. Er hängt direkt von der Anzahl absorbierten Photonen und der hierbei erzeugten Exzitonen, der Effizienz ihrer Trennung in freie Ladungsträger und dem Transport der Elektronen und Löcher zu den jeweiligen Elektroden sowie ihrer Extraktion ab.^[177] J_{SC} ist folglich die Summe aller ladungsgenerierender und mit diesen in Konkurrenz stehender Rekombinations-Prozesse, die unter Beleuchtung in der Solarzelle stattfinden.^[176] Durch Verbesserung des Absorptionsverhaltens und Minimierung der Rekombinationsprozesse kann der Kurzschlussstrom erhöht werden. Unter idealen

Bedingungen entspricht er dem maximal erhältlichen (Photo-)Strom und es existiert eine lineare Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität.

Die Leerlaufspannung V_{OC} hingegen ist die Spannung, unter der kein Strom fließt ($J = 0$), und wird von der Differenz der Energielevel der Elektronen und Löcher bestimmt. Wenn die Elektroden gut an Donor- und Akzeptormaterial angepasst sind, hängt V_{OC} primär von der Differenz zwischen dem Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO und von (monomolekularen) Rekombinationsprozessen ab.^[178,179] Unter idealen Bedingungen ist V_{OC} die maximal erreichbare Spannung einer Solarzelle und hängt logarithmisch mit der Beleuchtungsintensität zusammen.

Der Füllfaktor FF beschreibt die „Rechteckigkeit“ der J - V -Kurve und spiegelt wider, wie leicht die photogenerierten Ladungsträger aus der Photodiode extrahiert werden.^[180,181] Bei einer bestimmten angelegten Bias-Spannung erreicht die Leistung der Solarzelle ein Maximum. Der FF ist definiert als das Verhältnis dieser maximal erzielbaren Leistung P_{max} , beziehungsweise dem Produkt aus der zugehörigen Spannung V_{MP} und Stromdichte J_{MP} (engl.: *maximum power point* = MP), zum Produkt aus J_{SC} und V_{OC} .^[4,181]

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2-17)$$

Je näher der Wert bei 100% liegt, desto rechteckiger ist die Kurve. Der FF hängt in komplexer Weise von vielen verschiedenen Faktoren ab, die mathematisch als Shuntwiderstand R_{SH} , Serienwiderstand R_S und Idealitätsfaktor n_{id} vereinfacht zusammengefasst werden.^[180,181] Aus der Steigung der Kennlinie nahe des Kurzschlussstroms J_{SC} kann R_{SH} und damit der Einfluss der Leckströme durch Defekte abgeschätzt werden, während die Steigung um V_{OC} von R_S , also der Summe der Material- und Oberflächenwiderstände, bestimmt wird.^[154] Der Idealitätsfaktor n_{id} hingegen hat direkten Einfluss auf den Kurvenverlauf im Bereich zwischen J_{SC} und V_{OC} .^[175,182]

Jede der drei charakteristischen Kenngrößen fließt ein in die Berechnung des Wirkungsgrades η (engl.: *power conversion efficiency* = PCE), der als das Verhältnis der maximal von der Solarzelle erzielten Leistung P_{max} zur eingestrahltten Lichtleistung P_{in} definiert ist und daher ein direktes Maß für die Effektivität der Umwandlung von Licht in Strom darstellt.^[4,181]

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2-18)$$

Um den Wirkungsgrad organischer Solarzellen zu verbessern, müssen demzufolge J_{sc} , V_{oc} und FF erhöht werden. Auf Molekülebene kann hierfür die energetische Lage der Molekülorbitale durch die Synthese neuer Materialien angepasst werden. Kleine HOMO-LUMO-Lücken führen dazu, dass auch energieärmere Strahlung absorbiert werden kann und mehr Exzitonen generiert werden, sodass J_{sc} steigt, wirken sich jedoch negativ auf V_{oc} aus, da die Donor-HOMO-Akzeptor-LUMO-Lücke unweigerlich kleiner wird. Dies kann zwar durch Angleichen der HOMO- und LUMO-Level kompensiert werden, allerdings nur auf Kosten einer effizienten Ladungstrennung an den D-A-Grenzflächen, die eine hinreichend große Lücke zwischen Donor- und Akzeptor-LUMO erfordert. Auf Bauteilebene kann die Schichtdicke variiert, Zwischenschichten eingeführt, sowie die Größe und Verteilung der Donor- und Akzeptordomänen durch entsprechende Präparationsmethoden beeinflusst werden. Ein verteilter Heteroübergang (BHJ) wirkt sich gegenüber dem planaren Heteroübergang (PHJ) durch reduzierte geminale Rekombination insbesondere auf J_{sc} vorteilhaft aus, V_{oc} bleibt größtenteils unverändert. Die Feinstruktur der Domänen hingegen hat signifikanten Einfluss auf Ladungsträgermobilitäten und nicht-paarweise Rekombinationsprozesse, die für alle drei Kenngrößen von Bedeutung sind. Eine hohe Kristallinität erhöht die Leitfähigkeit für Elektronen und Löcher (geringerer Materialwiderstand) und verringert gleichzeitig die Rekombination an Fallenzuständen (weniger Leckströme). Zusätzlich können eine dichte Packung der Moleküle und eine zur Substratoberfläche senkrechte π -Stapelung (engl.: *face-on orientation*) die Ladungsträgerbeweglichkeit verbessern. Hierbei handelt es sich um Materialeigenschaften, die wiederum in erster Linie auf molekularer Ebene, beispielweise über die Wahl der Seitenketten, kontrolliert werden können.^[177,178,180,181]

Eine weitere Größe, die zur Charakterisierung von Photodioden verwendet wird, ist die externe Quanteneffizienz (EQE). Sie ist ein Maß dafür, wie viel Strom durch Photonen einer bestimmten Wellenlänge erzeugt wird, und ist als das Verhältnis der extrahierten Elektronen zur Anzahl eingestrahelter Photonen definiert.^[4] Sie spiegelt die Wahrscheinlichkeit wider, dass ein Photon absorbiert und ein Elektron erzeugt wird, das in den externen Stromkreis gelangt. Daher kann sie auch als das Produkt der Effizienzen der einzelnen in der Solarzelle stattfindenden Prozesse beschrieben werden, der Absorption der

Photonen η_{abs} , der Diffusion der Exzitonen η_{diff} , der Ladungstrennung η_{ct} und dem Sammeln der freien Ladungsträger an den Elektroden η_{coll} :^[4]

$$EQE(\lambda) = \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{diff}} \cdot \eta_{\text{ct}} \cdot \eta_{\text{coll}} \quad (2-19)$$

Die spektrale Antwort (engl.: *spectral responsivity* = *SR*) einer Photodiode hängt eng mit der EQE zusammen. Sie ist das Verhältnis des fließenden Stroms zur eingestrahlten Lichtleistung P_{in} bei einer bestimmten Wellenlänge λ :^[183]

$$SR(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P_{\text{in}}(\lambda)} = EQE(\lambda) \cdot \frac{q\lambda}{hc} \quad (2-20)$$

mit der Elementarladung q , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c . Wird die externe Quanteneffizienz mit Hintergrundbeleuchtung (Bias-Licht) der Intensität I und angelegter Bias-Spannung V gemessen, kann durch Multiplikation der spektralen Antwort mit dem AM1.5G Sonnenspektrum $\Phi_P(\lambda)$ und Integration über alle Wellenlängen der erzeugte Photostrom J_{ph} errechnet werden:^[183]

$$J_{\text{ph}}(\lambda, I, V) = \int_{\lambda} \Phi_P(\lambda) \cdot SR(\lambda, I, V) d\lambda \quad (2-21)$$

Dieser entspricht in etwa der unter Kurzschlussbedingungen ($V=0$) gemessenen Stromdichte ($J_{\text{ph}} \approx J_{\text{sc}}$) und wird ihr daher oft gleichgesetzt (siehe Formel (2-16)).

Für organische Solarzellen, die zur Energiegewinnung eingesetzt werden, ist der Wirkungsgrad (η oder PCE) der wichtigste leistungsbeschreibende Parameter. Hohe Wirkungsgrade können nur durch die simultane Koordination des Kurzschlussstroms (J_{sc}), der Leerlaufspannung (V_{oc}) und des Füllfaktors (FF) gelingen.^[3] Photodetektoren hingegen sind darauf ausgelegt, ein optisches Signal in ein elektrisches umzuwandeln. Um die Ladungsgenerierung zu verbessern und die Ladungsextraktion zu beschleunigen, werden sie, im Gegensatz zu Solarzellen, unter negativer Bias-Spannung betrieben.^[156] Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor wie auch der Wirkungsgrad sind daher von geringerer Bedeutung. Stattdessen liegt der Fokus unter anderem auf einem geringen Dunkelstrom (durch hohen Shuntwiderstand), der die Detektierbarkeit schwacher Signale durch erhöhtes Rauschen verschlechtert,^[184,185] und eine möglichst lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Beleuchtungsintensität, insbesondere wenn eine quantitative Detektion des Lichtsignals beabsichtigt ist.^[157] Zudem werden die externe Quanteneffizienz (EQE) und die spektrale Antwort (SR) der Photodiode genauer analysiert, um die Effizienz des

Detektors in einem bestimmten Wellenlängenbereich zu beurteilen.^[157] Dennoch gibt es viele Überschneidungspunkte mit Solarzellen, die daher als Modellsystem für Photodetektoren oder Photodioden im Allgemeinen dienen können.

Identifizierung und Quantifizierung der Rekombinationsprozesse

Ob Solarzelle oder Photodetektor, Rekombinationsprozesse haben stets nachteilige Auswirkungen auf die einzelnen leistungsbestimmenden Faktoren und damit auch auf die Gesamtperformance des elektronischen Bauteils. Wie schon zuvor beschrieben stehen die einzelnen photovoltaischen Prozesse, von der Generierung eines Exzitons, über dessen Diffusion zur D-A-Grenzfläche und Trennung in freie Ladungsträger, bis zur Extraktion der Elektronen und Löcher an den jeweiligen Elektroden, in direkter Konkurrenz mit Rekombinationsprozessen, die es so weit wie möglich zu unterbinden gilt. Sind die dominierenden Rekombinationsmechanismen bekannt, ist es möglich, konkrete Ursachen für geringe Wirkungsgrade zu ermitteln und Photodioden an entsprechender Stelle gezielt zu optimieren. Zwei experimentell zugängliche Parameter geben hierfür wertvolle Hinweise: der Idealitätsfaktor n_{id} und der Rekombinationsparameter α .^[175,182,183,186]

Der Idealitätsfaktor kann auf zwei voneinander unabhängige Arten bestimmt werden. Häufig wird hierfür die routinemäßig aufgenommene Dunkelstromkennlinie verwendet, der Idealitätsfaktor $n_{id,d}$ ergibt sich dann aus der angelegten Spannung V und dem gemessenen Dunkelstrom J_{dark} zu:^[175]

$$n_{id,d} = \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d \ln(J_{dark})} \quad (2-22)$$

Wird J_{dark} semilogarithmisch gegen V aufgetragen, kann $n_{id,d}$ aus der Steigung der Geraden berechnet werden. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass der Kurvenverlauf der J - V -Kennlinie auch vom Serien- und Shuntwiderstand beeinflusst wird und Änderungen des Idealitätsfaktors daher nicht allein auf die stattfindenden Rekombinationsprozesse zurückgeführt werden können. Alternativ dazu wird der Idealitätsfaktor daher unter Leerlaufbedingungen ($J = 0$, $V = V_{OC}$) und unter Variation der Beleuchtungsintensität ϕ ermittelt:^[175]

$$n_{id,l} = \frac{q}{k_B T} \frac{dV_{OC}}{d \ln(\phi)} \quad (2-23)$$

Zwar hängt $n_{id,1}$ so immer noch vom Shuntwiderstand ab, allerdings nicht mehr vom Serienwiderstand, der unter Leerlaufbedingungen auf null sinkt, sodass der Idealitätsfaktor leichter interpretiert werden kann. Er spiegelt die Reaktionsordnung der vorherrschenden nicht-paarweisen Rekombinationsmechanismen wieder: unter idealen Bedingungen, beziehungsweise wenn bimolekulare Rekombinationsprozesse dominieren, ist n_{id} gleich 1, für monomolekulare Rekombination über tiefe Fallenzustände steigt der Wert bis auf 2. Höhere Werte deuten auf Rekombination über lokalisierte Zustände an den Bandkanten und Werte unter 1 auf Oberflächenrekombination hin.^[175,182]

Der Rekombinationsparameter α hingegen kann genutzt werden, um bimolekulare Rekombinationsprozesse zu quantifizieren. Er kann ebenfalls aus den J - V -Kennlinien ermittelt werden, indem die Abhängigkeit des Kurzschlussstrom J_{SC} von der Beleuchtungsintensität ϕ untersucht wird.^[183,186]

$$J_{SC} \propto \phi^\alpha \quad (2-24)$$

Bei dem so erhaltenen Rekombinationsparameter handelt es sich um einen Mittelwert über den gemessenen Intensitätsbereich. Bimolekulare Rekombination nimmt jedoch mit zunehmender Ladungsträgerdichte und somit auch mit der Beleuchtungsintensität zu. Um α als Funktion der Beleuchtungsintensität zu erhalten, leiteten *Koster et al.*^[186] eine Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Beleuchtungsintensität (Formel (2-24)) und der Effizienz bimolekularer Rekombinationsprozesse η_{BR} her:

$$\eta_{BR} = \alpha^{-1} - 1 \quad (2-25)$$

Diese Rekombinationseffizienz kann leicht aus den anhand von EQE-Messungen bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten ermittelten Photoströmen J_{Ph} bestimmt werden. Nachdem die Photoströme auf den maximal erhaltenen Photostrom normiert wurden, werden sie in die nachfolgende Gleichung eingesetzt.^[186]

$$\eta_{BR} = 1 - \Delta J_{Ph}^{norm} \quad (2-26)$$

Wird diese Gleichung in Formel (2-25) eingesetzt und diese wiederum nach α umgestellt, erhält man schließlich einen von der Beleuchtungsintensität abhängigen Rekombinationsfaktor:

$$\alpha_{EQE} = (2 - \Delta J_{Ph}^{norm})^{-1} \quad (2-27)$$

In einer idealen Photodiode ist der Photostrom J_{Ph} , beziehungsweise der Kurzschlussstrom J_{SC} , linear von der Beleuchtungsintensität abhängig und $\alpha = 1$. Unter realen Bedingungen gilt ein Rekombinationsparameter nahe 1 als Hinweis darauf, dass nur paarweise Rekombination der Exzitonen stattfindet. Dominieren hingegen bimolekulare Rekombinationsprozesse, sinkt α bis auf 0.5. Ein Wert nahe 0.75 wird zudem als Indiz für die Ausbildung von Raumladungszonen durch unausgeglichene Ladungsträgermobilitäten interpretiert.^[183,187]

2.3.2. Squarain-basierte Photodioden

Ihre einzigartigen chemischen und photophysikalischen Eigenschaften machen Squaraine zu idealen Kandidaten für verschiedene photovoltaische Anwendungen.^[12] Beispielsweise finden sie dank ihrer intensiven Absorption im nah-infraroten (NIR-)Bereich und ihrer gleichzeitig hohen photochemischen Stabilität als (Co-)Sensibilisatoren in *Grätzel-Zellen* (engl.: *dye sensitized solar cell* = DSSC) Verwendung.^[64] Andererseits werden Squaraine auch aufgrund ihrer Fähigkeit, Blei(II)-Ionen über *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen zu koordinieren, und der sich hieraus ergebenden Oberflächenpassivierung als vielversprechende Lochtransportmaterialien in Perowskit-Solarzellen angesehen.^[188] Am häufigsten sind Squaraine jedoch als lichtsammelnde Elektron-Donor-Materialien in organischen Solarzellen (engl.: *organic solar cell* = OSC, oder *organic photovoltaics* = OPV) untersucht worden. Dies verdanken sie unter anderem auch ihrer leichten strukturellen Modifizierbarkeit, die eine Feinjustierung der Bandlücke und energetischen Lage der Molekülorbitale ermöglicht.^[11]

Inzwischen erreichen Squarain-basierte Solarzellen Wirkungsgrade von bis zu 7.4%^[189,190] in Einfachsolarzellen und mehr als 10%^[191] in mehrschichtigen (Tandem-, ternären oder quartären) organischen Solarzellen. Auch semitransparente OPVs, die den attraktiven Vorteil haben, in Gebäudefassaden, solarbetriebenen Kraftfahrzeugen und tragbarer Elektronik integriert werden zu können,^[192] wurden schon hergestellt, allerdings sind die Wirkungsgrade noch vergleichsweise gering (< 4.6%).^[40,193] Obwohl polymere^[40], unsymmetrische^[194], und (Akzeptor-verbrückte) Bis-Squaraine^[189,190] in den letzten Jahren ähnlich hohe und in seltenen Fällen auch höhere Wirkungsgrade in Einfachsolarzellen

erzielen konnten, werden nachfolgend nur auf symmetrischen Squarainen basierende Einfachsolarzellen behandelt, da diese in der vorliegenden Arbeit ausschließlich untersucht wurden.

Ausgewählte Literaturbeispiele symmetrischer Squaraine in organischen Einfachsolarzellen

Squaraine gehören zur ersten Generation der in organischen Solarzellen eingesetzten Donor-Materialien und werden als solche das erste Mal 1976 in den Arbeiten von *Merritt* und *Hovel* erwähnt.^[195] Die damals hergestellte Solarzelle besaß eine einzelne aktive Schicht, die lediglich aus dem in Abb. 2-39 gezeigten Anilinosquarain bestand, und erzielte aufgrund der ineffizienten Ladungstrennung nur sehr geringe Wirkungsgrade von etwa 0.02%.

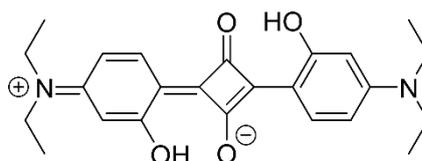


Abb. 2-39: Strukturformel des ersten jemals in organischen Solarzellen eingesetzten Squarains von *Merritt* und *Hovel* (1976).^[195]

Als die Effizienz organischer Solarzellen mit der Entwicklung neuer, auf einem Donor-Akzeptor-Heteroübergang beruhender Architekturen rasant anstieg, erregten auch Squaraine nach und nach das wissenschaftliche Interesse auf diesem Gebiet. 2008 gelang *Silvestri et al.* schließlich mit einem symmetrischen Diphenylhydrazin-basierten Squarain (Abb. 2-40) der Durchbruch: in einer BHJ-Solarzelle erreichten sie einen ansehnlichen Wirkungsgrad von 1.24%.^[61] Untersuchungen der aktiven Schicht unter Variation der Seitenketten zeigten zudem, dass lineare Alkyl- und Alkenylgruppen gegenüber verzweigten Alkylgruppen die Absorption und Energielevel der Squaraine zwar kaum beeinflussen, aber durch eine dichtere Kristallpackung die Ladungsträgerbeweglichkeit signifikant erhöhen können, wodurch der Wirkungsgrad auf 2.0% gesteigert werden konnte.^[196]

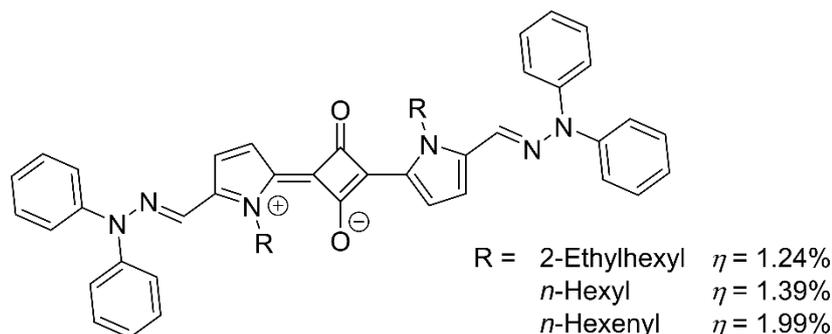


Abb. 2-40: Strukturformel der von *Silvestri et al.* synthetisierten Squaraine, die in organischen BHJ-Solarzellen eingesetzt 2008 erstmals Wirkungsgrade über 1% erzielten.^[61]

Mayerhöffer et al. entwickelten 2009 eine Serie methinverbrückter Squaraine mit einem Dicyanovinyl-substituierten Quadratsäurekern und verwendeten sie als Donorkomponenten in BHJ-Solarzellen.^[197] Eines dieser Derivate (Abb. 2-41) zeigte nach Tempern der Probe einen ungewöhnlich hohen Kurzschlussstrom ($J_{SC} = 2.6 \text{ mA cm}^{-2}$), die Leerlaufspannung ($V_{OC} = 0.31 \text{ V}$) war allerdings verhältnismäßig gering, sodass ein Wirkungsgrad von lediglich 1.79% erreicht wurde.

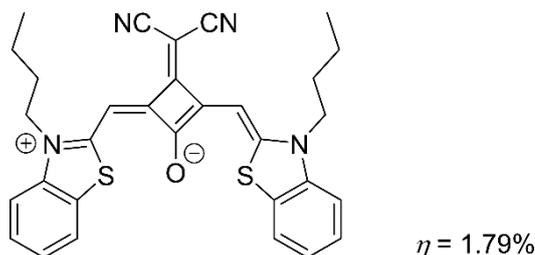


Abb. 2-41: Strukturformel des von *Mayerhöffer et al.* synthetisierten und in BHJ-Solarzellen untersuchten kernsubstituierten Squarains.^[197]

Deing et al. beobachteten 2012, dass durch die Wahl der Bedingungen des Temperns das Aggregationsverhalten dieses Squarains innerhalb der aktiven Schicht kontrolliert werden kann, und untersuchten daraufhin den Einfluss der verschiedenen Aggregate auf die Solarzeleigenschaften.^[17] Hierbei konnten sie zeigen, dass im Vergleich zu amorphen Domänen H-Aggregate die Leerlaufspannung verbessern, wohingegen J-Aggregate den Kurzschlussstrom signifikant erhöhen und sich daher noch vorteilhafter auf den Wirkungsgrad der Solarzelle auswirken können. Sie erklärten den hohen Kurzschlussstrom durch bessere Exziton- und Lochtransporteigenschaften des J-Aggregats. Seither werden J-Aggregate in BHJ-Solarzellen in der Regel bevorzugt.^[98,198]

Methinverbrückte Squaraine, auch nicht-kernsubstituierte, weisen in der Regel einen deutlich geringeren Wirkungsgrad (1-2%) als nicht-methinverbrückte Squaraine (4-6%)

auf.^[11,199] Eines der erfolgreichsten der in organischen Solarzellen eingesetzten Squaraine ist das symmetrische Anilinosquarain **SQIB** (Abb. 2-42). 2010 demonstrierten *Wei et al.*, dass zweischichtige Solarzellen dieses Squarains, dessen lösungsprozessierter Film bei 110 °C getempert und anschließend unter Vakuum mit dem Donormaterial bedampft wurde, einen Wirkungsgrad von 4.6% erreichen können.^[200] Das Tempern erhöhte nicht nur die Kristallinität des Films, sondern auch die Rauigkeit der Oberfläche, wodurch die Donor-Akzeptor-Grenzfläche vergrößert und so die Ladungstrennung verbessert wurde. Im Jahr darauf steigerten sie den Wirkungsgrad auf 5.5%, indem sie das Squarain gemeinsam mit dem Akzeptormolekül mittels Rotationsbeschichtung aufbrachten und die aktive Schicht im Nachgang mit Lösungsmitteldampf behandelten.^[63] Über die zeitliche Ausdehnung dieser Nachbehandlung waren sie in der Lage, die Phasenseparation zu kontrollieren und den Serienwiderstand durch höhere molekulare Ordnung zu verringern. Basierend auf diesen Arbeiten gelang es *Chen et al.* 2012 schließlich durch Koverdampfen des **SQIB** mit einem Akzeptormolekül den Wirkungsgrad dieser Solarzellen auf 6.3% zu erhöhen^[50] und stellten hiermit einen bis heute gültigen Rekord für auf symmetrischen Squarainen basierende organische Einfachszellzellen auf.^[12]

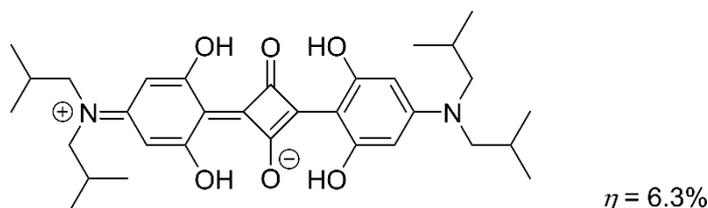


Abb. 2-42: Strukturformel des bisher erfolgreichsten in organischen Einfachszellzellen eingesetzten symmetrischen Squarains, einem Bisdihydroxyanilinosquarain mit verzweigten *iso*-Butylgruppen (**SQIB**).^[50]

Chen et al. untersuchten zudem den Einfluss der Hydroxygruppen und der Alkylkette auf die Eigenschaften der Solarzellen.^[48] Sie fanden heraus, dass die Hydroxygruppen durch intramolekulare Wechselwirkungen mit den Carbonylgruppen den Quadratsäurekern stabilisieren und so das HOMO-Level des Squarains herabsenken, wodurch die Leerlaufspannung V_{OC} zunimmt. Außerdem konnten sie durch das Einführen einer linearen Butylgruppe, die eine dichtere Kristallpackung zulässt als die verzweigte *iso*-Butylgruppe des **SQIB**, die Lochmobilität um ein Zehnfaches erhöhen, wodurch die höchsten Wirkungsgrade bei einem viel niedrigeren, fast ausgeglichenen Anteil des Akzeptors erreicht wurden (1:1.5 statt 1:5). Die lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen des *n*-Butylsubstituierten Anilinosquarains **DBSQ**, deren Schichtdicke für das **SQIB** optimiert worden

war, wiesen allerdings nur einen ähnlich hohen Wirkungsgrad auf (für beide Squaraine durchschnittlich 4.0%).

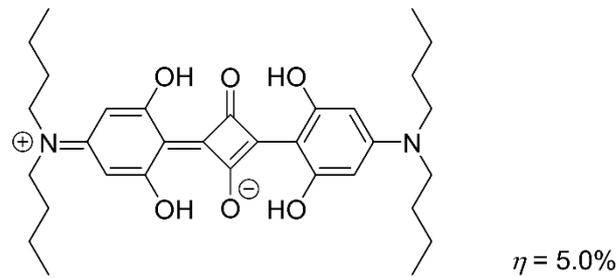


Abb. 2-43: Strukturformel eines Bisdihydroxyanilinosquarains mit linearen *n*-Butylgruppen (**DBSQ**).^[52]

Chen et al. überprüften zusätzlich, wie sich verschiedene, bei der Rotationsbeschichtung eingesetzte Lösungsmittel auf die Aggregation des Squarains in Akzeptor-Mischphasen auswirken.^[52] Lösungsmittel mit einer hohen Verdampfungsrate, wie Chloroform oder Chlorbenzol, führten zu breiteren, leicht rotverschobenen Absorptionsbanden, während das weniger flüchtige Lösungsmittel *ortho*-Dichlorbenzol eine zweihügelige Absorptionsbande mit einer stärker ausgeprägten, weit blauverschobenen Bande erzeugte (siehe Abb. 2-44). Anhand der spektralen Verschiebung der Banden schlussfolgerten sie, dass durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels metastabile J-Aggregate unter kinetischer Kontrolle eingefangen werden können, während thermodynamisch stabile H-Aggregate in langsameren Verdampfungsprozessen gebildet werden. Trotz höherer Kristallinität der aus *ortho*-Chlorbenzol hergestellten Filme lag der Wirkungsgrad entsprechender Solarzellen nur bei 2.9%, wohingegen aus Chloroform prozessierte Solarzellen durch deutlich erhöhten Lochtransport und eine bessere Gesamtperformance einen Wirkungsgrad von 5.0% erreichten.

Zheng et al. beschäftigten sich unterdessen mit der genauen Zuordnung der in den **DBSQ**-Filmen beobachteten Aggregatbanden.^[55] Hierfür verglichen sie die Spektren mit den Kristallstrukturen, Aggregatlösungen und „festen Lösungen“ des Squarains in einem inerten Polymerfilm (Polymethylmethacrylat = PMMA). Durch Variation des Mischungsverhältnisses zwischen gutem und schlechtem Lösungsmittel, beziehungsweise durch Tempern der PMMA-Filme, waren sie in der Lage, die Aggregatbildung zu kontrollieren und nachzuverfolgen. Die Untersuchungen zeigten, dass die breiten, rotverschobenen Absorptionsbanden unbehandelter Squarain-Akzeptor-Filme auf die Absorption ungeordneter, überwiegend nicht-aggregierter **DBSQ**-Moleküle

zurückzuführen ist, und dass die doppelhügelige Absorptionsbande thermodynamisch stabiler Filme einer versetzt gestapelten H-Aggregatspezies mit signifikanten intermolekularen Ladungstransfer-Wechselwirkungen zugeordnet werden kann. Kurz darauf belegten *Hestand et al.* mittels theoretische Berechnungen diese Annahme (siehe Kapitel 2.2.2).^[53] Den bei höherer Kristallinität abnehmenden Wirkungsgrad erklärten sie durch die Blauverschiebung der Absorption, wodurch weniger Sonnenlicht absorbiert wird, und durch eine partielle Entmischung der Donor- und Akzeptorphasen.

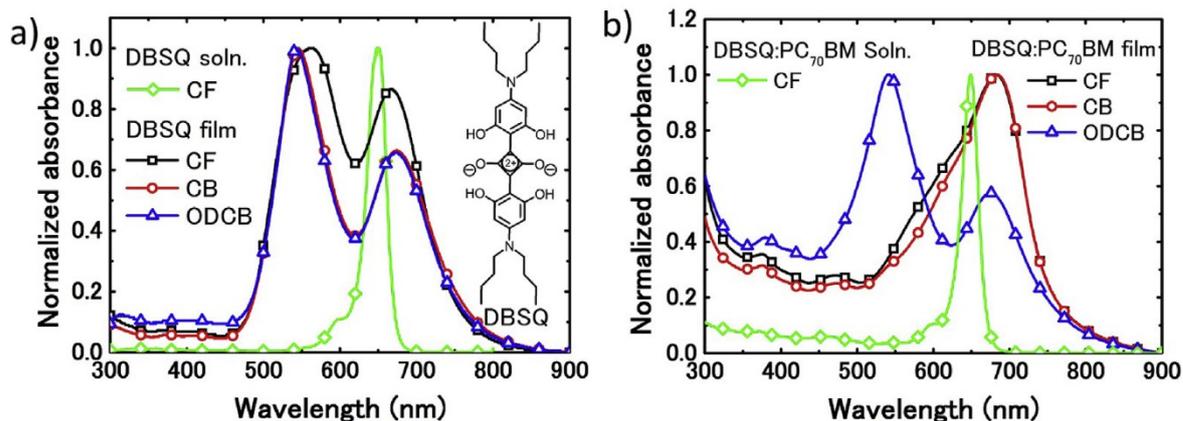


Abb. 2-44: Absorptionsspektren dünner Schichten a) des reinen *n*-Butyl-Anilinosquarains **DBSQ** und b) der Mischung des Squarains mit einem Fulleren-Akzeptormolekül (im Verhältnis 1:1.5), hergestellt aus Lösungen in Chloroform (CF), Chlorbenzol (CB) und ortho-Dichlorbenzol (ODCB), im Vergleich zur Absorption des Monomers in der jeweiligen Chloroform-Lösung (grüne Linien).^[52] Nachdruck mit Genehmigung aus G. Chen, C. Si, P. Zhang, B. Wie, J. Zhang, Z. Hong, H. Sasabe, J. Kido, *Organic Electronics* **2017**, *51*, 62-69. © 2017, Elsevier.

Währenddessen untersuchten *Brück et al.* weitere Dihydroxyanilinosquaraine mit linearen, (chiralen) verzweigten und cyclischen Alkylgruppen (Abb. 2-45) und den Einfluss der Substitution auf die Solarzellenleistung.^[115] Aus dem cyclischen, durch Kondensation mit Piperidin hergestellten Derivat konnten aufgrund einer hohen Aggregationstendenz keine geeigneten dünnen Schichten hergestellt werden. Das symmetrische Squarain mit linearen *n*-Propyl- und chiralen, in racemischer Form bei der Synthese eingesetzten *sec*-Butylgruppen co-kristallisierte in ähnlicher Weise wie **SQIB** und zeigte auch in dünnen Schichten ein vergleichbares Verhalten, sodass es als typisch für Anilinosquaraine mit verzweigten und sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen angenommen wurde. Das *n*-Hexyl-Anilinosquarain **DHSQ** kristallisierte ebenfalls analog zum kurzkettingeren **DBSQ** und dünne Schichten wiesen bei geringen Akzeptoranteilen die charakteristische doppelhügelige Absorption auf. Die Lochmobilitäten waren für beide Verbindungen fast identisch und relativ gering, was sich in niedrigen Füllfaktoren widerspiegelte. Bezogen

auf die Solarzellenleistung stellten sie fest, dass die verzweigte Spezies dank der überwiegend rotverschobenen Absorption zu einem größeren Kurzschlussstrom und letztendlich zu einem höheren Wirkungsgrad beitrug, während Solarzellen des unverzweigten Squarains mit blauverschobener Absorption eine größere Leerlaufspannung auswiesen (analog zu den Beobachtungen von *Deing et al.*^[17] und *Chen et al.*^[48]).

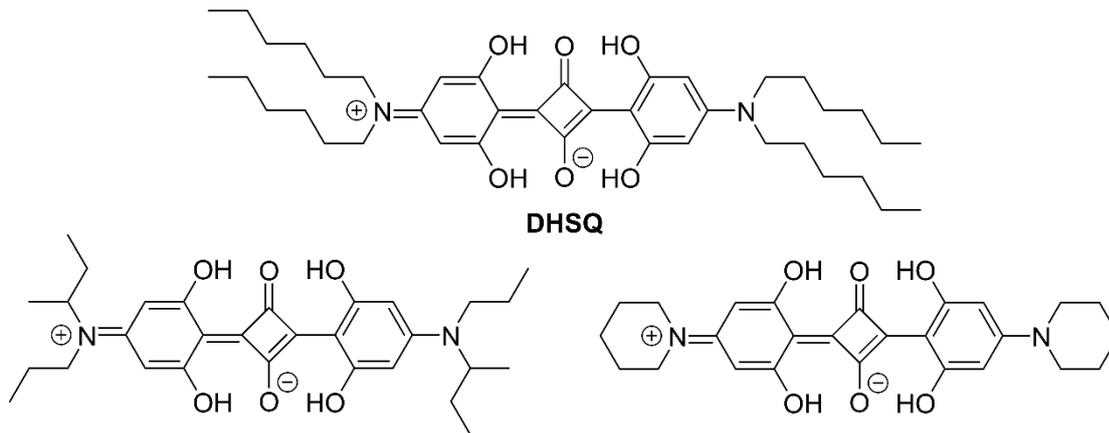


Abb. 2-45: Strukturformeln der von *Brück et al.* untersuchten symmetrischen Anilinosquaraine mit linearen (**DHSQ**), chiralen verzweigten und cyclischen Alkylgruppen.^[115]

Zheng et al. beschäftigten sich daraufhin auch eingehender mit dem **DHSQ**, seiner molekularen Anordnung in Filmen, und dem Einfluss der Alkylkettenlänge auf die Nanomorphologie der aktiven Schicht.^[54,56] Sie beobachteten das gleiche versetzte π -Stapel-Motiv wie zuvor für **DBSQ**-Moleküle und sehr ähnliche Absorptionsspektren in Filmen, aber ein abweichendes Verhalten in Kombination mit dem Akzeptormolekül. Die Aggregation des langkettigen Derivats wurde weniger gestört, die aktive Schicht wies daher eine höhere Kristallinität (und Lochmobilität), aber auch eine stärkere Phasentrennung auf, ähnlich wie in getemperten **DBSQ**-Akzeptor-Filmen und mit den gleichen nachteiligen Auswirkungen auf den Wirkungsgrad entsprechender Solarzellen. Kürzere Alkylketten (*n*-Propyl) verringerten wiederum die Löslichkeit des Squarains signifikant und wurden daher nicht in lösungsprozessierten Solarzellen untersucht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bereits kleine Veränderungen der molekularen Struktur eingesetzter Donormaterialien gravierenden, aber auch kontrollierbaren Einfluss auf die Leistung organischer Solarzellen haben. Mit zunehmendem Verständnis der komplexen Struktur-Wirkungs-Beziehungen ist es möglich, durch rationales Moleküldesign organische Solarzellen gezielt zu optimieren. Substitutionen des Chromophorgerüsts mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen erlauben eine Feinabstimmung der

Molekülorbitalniveaus, können sich aber auch auf die molekulare Packung auswirken. Seitenketten beeinflussen nicht nur verarbeitungsrelevanten Faktoren wie Löslichkeit und thermischer Stabilität^[47], sondern bestimmen auch maßgeblich das Aggregationsverhalten in Bezug auf molekulare Anordnung, Domänengröße und Kristallinität. Um den Wirkungsgrad zu maximieren, müssen zudem die idealen Verarbeitungs- und Nachbehandlungsmethoden ermittelt, die Schichtdicken angepasst, und die beste Kombination aus Elektroden- und Zwischenschicht-Materialien sowie Akzeptormaterial gefunden werden.

Typischer Aufbau Squarain-basierter Einfachsolarzellen

Seit 1992 *Sariciftci et al.* das Buckminster-Fulleren (C_{60}) als effizientes Akzeptormaterial identifizierten,^[201] werden in Squarain-basierten organischen Solarzellen fast ausschließlich Fullerenderivate verwendet – entweder die sublimierbaren Fullerene C_{60} und C_{70} oder ihre löslichen Buttersäuremethylester-Derivate $PC_{61}BM$ und $PC_{71}BM$.^[11,12] Der Absorptionsbereich der Squaraine wird von Fullerenen hervorragend ergänzt und ihre HOMO-LUMO-Level sind gut aufeinander abgestimmt (siehe Abb. 2-46). Obwohl die größeren Fullerenverbindungen unter anderem aufgrund ihrer weiter rotverschobenen Absorption häufig bessere Wirkungsgrade erzielen,^[54,202] wird oft auch das kleinere $PC_{61}BM$ (meist einfach mit PCBM abgekürzt) eingesetzt, beispielsweise um dank geringerer Überlappung der Absorptionsspektren den Einfluss verschiedener Aggregatspezies studieren zu können.^[115] Nicht-Fulleren-Akzeptoren (NFAs)^[203], die in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erfahren haben, wurden bisher selten in Kombination mit Squarainen eingesetzt.^[204]

Als transparentes Anodenmaterial wird gängiger Weise Indium-Zinn-Oxid (engl.: *indium tin oxide* = ITO) verwendet, das auf einem durchsichtigen Substrat wie Glas aufgebracht ist.^[12] In der Regel wird eine Lochtransportschicht (HTL) benutzt, um Reaktionen zwischen ITO und der aktiven Schicht zu unterbinden^[205] und die Austrittsarbeit des ITOs an das HOMO des Squarains anzupassen.^[206] In konventionellen Solarzellen besteht die HTL häufig aus dem mit Polystyrolsulfonat dotierten Polymer 3,4-Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT:PSS). Seine acide und hydrophile Natur trägt jedoch wesentlich zur Degradation der Photodiode bei,^[167] sodass sich inzwischen transparente

Schichten aus substöchiometrischem Molybdän(VI)oxid (MoO_{3-x}) oder anderen Übergangsmetalloxiden mit Sauerstoffdefekten etabliert haben.^[207,208]

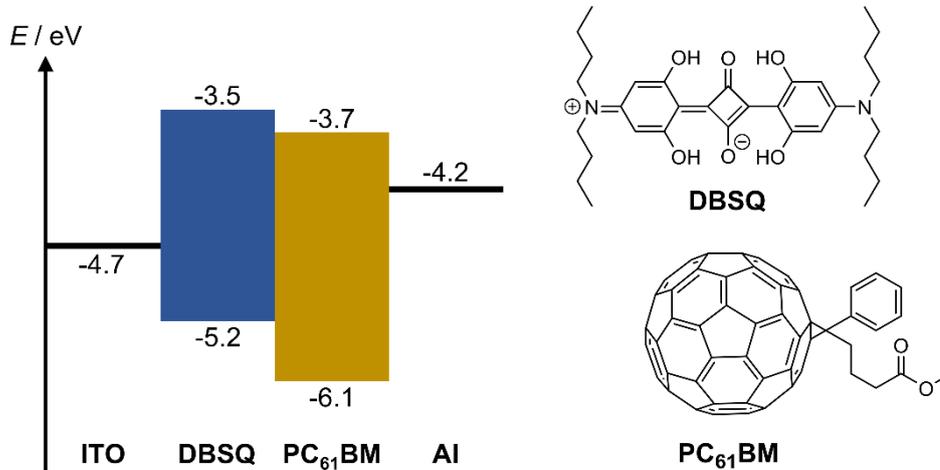


Abb. 2-46: Strukturformeln und Grenzorbitalenergieniveaus des Donors **DBSQ**^[48] und des Akzeptors **PC₆₁BM**^[208] sowie Austrittsarbeiten der ITO-Anode und Aluminium-Kathode.^[209]

Als Kathode dient ein Metall geringerer Austrittsarbeit, wie Aluminium oder Silber, das nicht vollständig absorbiertes Licht reflektiert und so die Lichtausbeute zusätzlich erhöht.^[4,12] Auch hier verbessert beispielsweise eine sehr dünne Lage Lithiumfluorid zwischen der aktiven Schicht und Aluminium die Solarzellenleistung drastisch, indem es die Leerlaufspannung V_{OC} und den Füllfaktor FF steigert. Mögliche Gründe dafür werden immer noch diskutiert, neben einer Verringerung der Austrittsarbeit des Aluminiums (möglicherweise durch das Ausbilden einer Dipolschicht) oder Dissoziation und chemischer Reaktion des Lithiumfluorids mit der aktiven Schicht wird auch der Schutz des organischen Materials vor heißen Aluminiumatomen während des thermischen Aufdampfens genannt.^[210,211]

Squaraine in Photodetektoren

Squaraine sind dank ihrer starken Absorption nicht nur für den Einsatz in organischen Solarzellen interessant, als NIR-Absorber eignen sie sich auch als Materialien in organischen Photodetektoren für nahinfrarotes Licht, die beispielsweise zur medizinischen und Umweltbeobachtung oder für maschinelles Sehen in automatisierten Prozessen und in der Qualitätssicherung genutzt werden können.^[156,157] Aber auch bei Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich kommen verschiedene Anwendungsgebiete entsprechender Photodetektoren in Frage. Je nachdem, ob die Squaraine im Film eine

breite, panchromatische oder eine eher schmalbandige Absorption aufweisen, könnten sie in der optischen Spektroskopie oder auch in Digitalkameras und artifiziellen Systemen, die das menschliche Auge nachahmen, zum Einsatz kommen, wobei sie zusätzliche und lichtverbrauchende Farbfilter, wie bei konventionellen Silikon-basierten Technologien, überflüssig machen.^[185]

Bisher wurden Squaraine eher selten in Photodetektoren eingesetzt, einige von ihnen sind in Abb. 2-47 gezeigt. *Binda et al.* entwickelten 2009 einen schnellen, luftstabilen und effizienten NIR-Detektor auf Basis eines gemischten Heteroübergangs zwischen PCBM und einem Squarainderivat, dessen Diphenylhydrazin-Grundgerüst dem der kurz zuvor von *Silvestri et al.*^[61] erfolgreich in organischen Solarzellen getesteten Squaraine entspricht.^[212] Sie verwendeten Glycolgruppen anstelle von linearen Alkylgruppen, um durch höhere Polarität der Verbindung die starke Durchmischung der Donor- und Akzeptorphasen zu reduzieren, und erreichten so eine EQE von 3.5% bei 670 nm. Mithilfe einer zusätzlichen Lochtransportschicht gelang es ihnen ein Jahr später den Dunkelstrom um den Faktor 30 zu reduzieren und die EQE auf 15% bei 700 nm zu steigern.^[213]

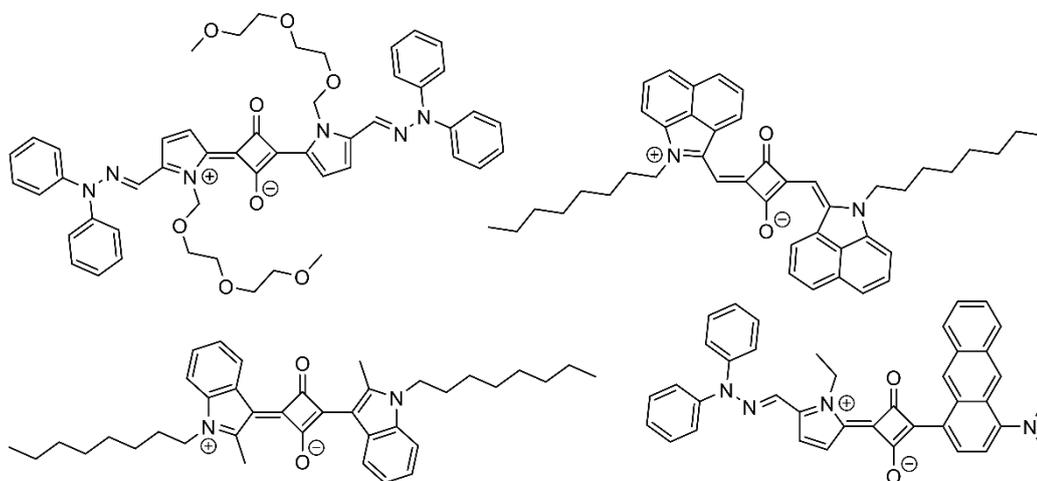


Abb. 2-47: Strukturformeln einiger in organischen Photodetektoren eingesetzten Squaraine.

Bellani et al. verwendeten 2015 ein Indol-basiertes Squarain mit PCBM als Akzeptor und PEDOT:PSS als Lochtransportschicht, der Photodetektor wies eine EQE von 12% bei 590 nm auf.^[214] *Strassel et al.* stellten 2018 einen transparenten Photodetektor her, der durch die Kopplung an eine organische lichtemittierende Diode (OLED) absorbiertes NIR-Licht direkt in sichtbares Licht umwandelte.^[215] Unter Leerlaufbedingungen (0 V) erzielte die auf einem Benz[cd]indolium-Squarainderivat basierende Photodiode eine EQE von nur 3.2%, durch das Anlegen einer hohen inversen Bias-Spannungen (-10 V) konnte diese auf

bis zu 80 % bei 980 nm gesteigert werden. *Somashekharappa et al.* stellten 2020 erstmals eine ultraschnelle organische Photodiode aus einem unsymmetrischen Squarain her, das durch H- und J-Aggregation in dünnen Filmen einen Wellenlängenbereich von 600 nm bis 900 nm abdeckte.^[216] Die EQE bei 840 nm stieg von etwa 4% auf etwa 12% wenn die Biasspannung von 0 auf -1 V variiert wurde.

Abdullaeva et al. arbeiteten unterdessen an sich selbst mit Strom versorgenden retinalen Neuroprothesen auf Basis organischer Halbleiter zur Wiederherstellung der Sehfähigkeit bei beschädigter Netzhaut.^[217,218] Es gelang ihnen, neuronale Zellen auf einer organischen Halbleiterschicht aus **SQIB** und PCBM ohne Adhäsionsschicht und ohne Beeinträchtigung ihrer Lebensfähigkeit aufzuwachsen und photoelektrisch zu stimulieren.^[217] Die texturierte Oberfläche der Halbleiterschicht unterstützte hierbei das Anhaften der Zellen. Mithilfe von patch-clamp Technik unter physiologischen Bedingungen stellten sie eine Änderung des Membranpotenzials unter extrazellulärer elektrischer Stimulation fest, die sich in einem kapazitiven Transmembranstrom äußerte. Diese schnelle und direkte kapazitive Kopplung unter Beleuchtung mit 10 ms kurzen Lichtimpulsen war allerdings nicht stark genug, um eine beabsichtigte aktive Öffnung der spannungsgesteuerten Ionenkanäle der neuronalen Zellen hervorzurufen. In späteren Untersuchungen zum Kopplungsmechanismus, wobei auch Siliziumdioxid-beschichtete Halbleiterschichten untersucht wurden, deren zusätzliche Beschichtung eine ausreichende kapazitive Ladungsträgerinjektionseffizienz garantierte und zugleich die schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Zelle aufrechterhielt, stellten sie zwei unabhängige Signalwege fest.^[218] Unter hohen Beleuchtungsintensitäten mit zehnmal längeren Lichtimpulsen wurde zum einen die erwünschte aktive Antwort der schnell reagierenden Natriumionenkanäle auf den kapazitiven Stimulus erreicht, zum anderen wurde auch eine unbeabsichtigte Öffnung der langsameren Kaliumionenkanäle ausgelöst, allerdings mutmaßlich durch einen photothermischen Effekt. Wurden die Proben dagegen über einen längeren Zeitraum von fünf Stunden kontinuierlich beleuchtet, zersetzten sich die Dioden im wässrigen Medium, unabhängig davon, ob sie mit Siliziumdioxid beschichtet waren oder nicht. Trotz des Verbesserungspotenzials hinsichtlich Ladungsträgerinjektionseffizienz und Stabilität zeigen ihre Untersuchungen, dass Squarain-basierte oder allgemein organische Photodioden auch in der Bionik vielversprechende Aussichten haben.

Die ersten Untersuchungen an chiralen Squarainen hinsichtlich einer möglichen Anwendung in chiralen Photodetektoren (CPL-Detektoren) unternahmen *Schulz et al.*

2017.^[153] Inspiriert von *Gilot et al.*, die 2010 von der ersten auf einem chiralen Polymer basierenden Photodiode berichteten,^[19] stellten sie konventionelle BHJ-Photodioden mit PCBM als Akzeptormaterial her und verwendeten als Donor ein symmetrisches Prolinol-basiertes Anilinosquarain mit linearen Alkylketten (**ProSQ-C6**, Abb. 2-48a). Nach Anpassung der Schichtdicke und des Donor-Akzeptor-Mischungsverhältnisses erreichten die Photodioden unter moderaten Biasspannungen (−4 V) eine EQE von 45% bei 550 nm. Die intensive Absorption des chiralen H-Aggregats im grünen Wellenlängenbereich wurde begleitet von einem starken monosignaten CD-Effekt, ebenfalls bei 550 nm, und einem *g*-Faktor von −0.055, der gleich auf liegt mit dem der Polymer-basierten Photodioden. 2019 zeigten *Schulz et al.* durch polarisations-aufgelöste Photostrom-Messungen, dass sich die optische Dissymmetrie der aktiven Schicht in eine Photostrom-Dissymmetrie übertragen lässt,^[20] welche analog definiert ist als:

$$g_I = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2} \cdot (I_L + I_R)} \quad (2-28)$$

Durch eine höhere Reinheit des Donormaterials und den Verzicht auf eine Lithiumfluorid-Pufferschicht, die sowohl die Ladungsträgerextraktion an der Aluminiumkathode als auch die Stabilität der Photodiode zuvor beeinträchtigt hatte, steigerten sie den Wirkungsgrad erheblich von 0.8% auf durchschnittlich 2.5%, wobei der Kurzschlussstrom J_{SC} etwa 6.5 mA cm^{−2} und der Füllfaktor *FF* bemerkenswerte 56% erreichte. Der Kurzschlussstrom war im Wesentlichen linear von der Beleuchtungsintensität abhängig ($\alpha = 0.95$) und wies nicht mehr wie zuvor auf eine Raumladungsbegrenzung hin. Wie schon in den Voruntersuchungen überlappte die maximale EQE gut mit dem CD-Maximum und lag bei bis zu 50%. Der reflexionskorrigierte optische Dissymmetriefaktor g^{true} erreichte nun sogar −0.09 beziehungsweise +0.08 für das (*R,R*)-Enantiomer und war aufgrund des exzitonischen Ursprungs unabhängig von der Schichtdicke. Diese Dissymmetrie übertrug sich vollständig auf den von der Photodiode generierten Strom, sodass unter Kurzschlussbedingungen ein maximaler Photostrom-Dissymmetrie-Faktor von $g_{I_{SC}} = \pm 0.1$ erzielt werden konnte, der einer 5%igen Effizienz der Polarisations-Unterscheidung entspricht (Abb. 2-48). Somit war es *Schulz et al.* gelungen eine Photodiode herzustellen, die im grünen Spektralbereich effizient zwischen links- und rechtszirkular polarisiertem Licht unterscheiden kann, ganz ohne zusätzliche optische Elemente und ohne eine externe Stromversorgung.

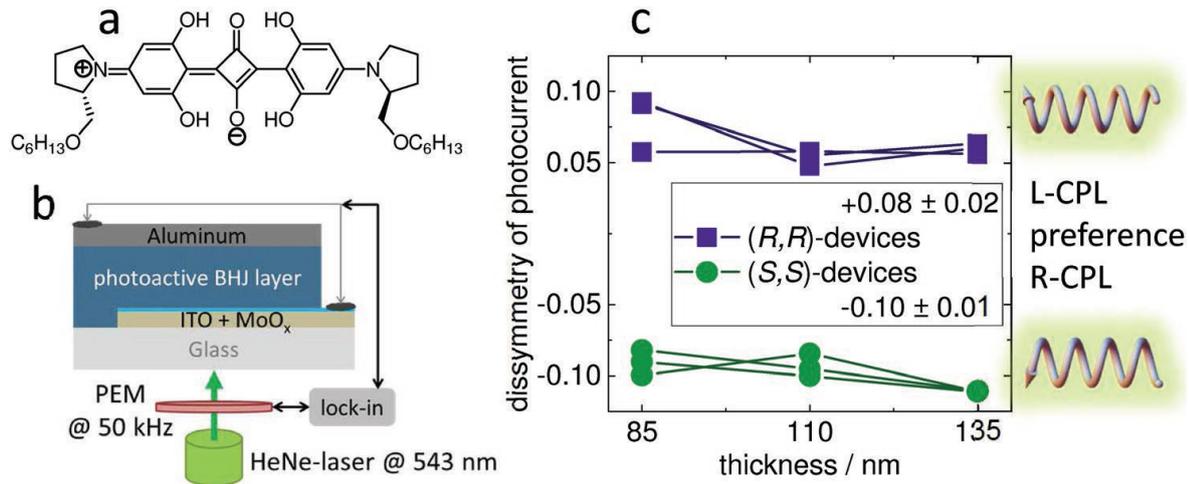


Abb. 2-48: Performance des CPL-Detektors von *Schulz et al.*: a) Strukturformel des **ProSQ-C6**. b) Schematische Darstellung der Detektor-Architektur und des Aufbaus zur Messung des polarisationsabhängigen Photostroms. c) Dissymmetrie des Kurzschlussstroms g_{ISC} unter Beleuchtung mit 543 nm CP-Licht.^[20] Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, F. Balzer, D. Scheunemann, O. Arteaga, A. Lützen, S. C. J. Meskers, M. Schiek, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900684. © 2019, John Wiley and Sons.

3. Synthese der Squaraine

3.1. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit chiralen und achiralen Alkylsubstituenten

Den klassischen Vorschriften zur Synthese symmetrischer Anilinosquaraine folgend,^[33,59] wurde in einer zweistufigen Kondensationsreaktion zunächst Phloroglucin **1** mit einem Äquivalent eines sekundärenamins zur Reaktion gebracht und das erhaltene 5-Aminoresorcin-Zwischenprodukt ohne zwischenzeitliche Aufreinigung unter Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** zum Squarain umgesetzt (Abb. 3-1).

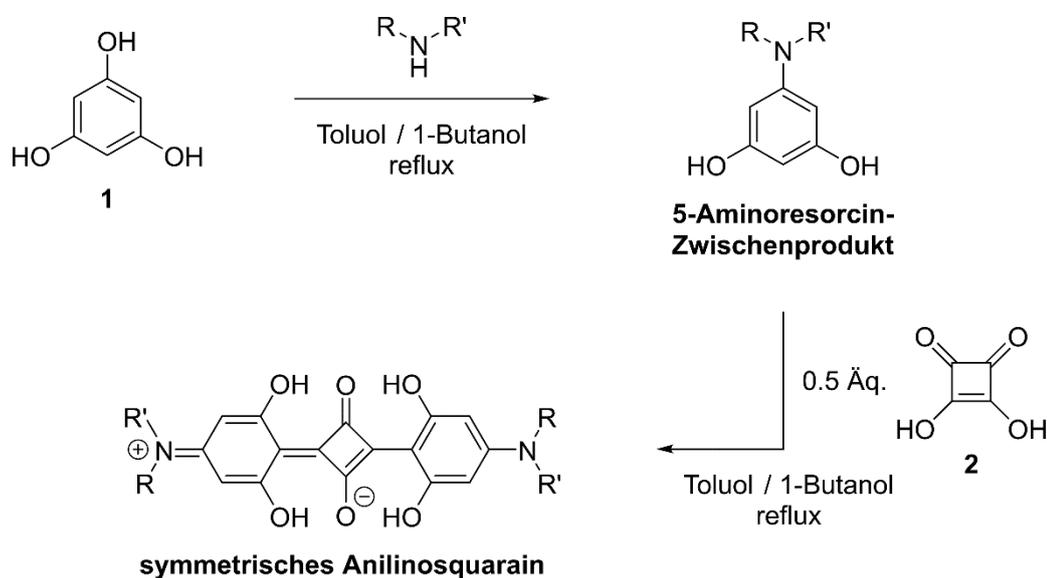


Abb. 3-1: Synthese symmetrischer Anilinosquaraine in einer zweistufigen Kondensationsreaktion ausgehend von Phloroglucin **1**.

Die zweistufige Eintopfreaktion erfolgte in einer Lösungsmittelmischung mit gleichen Teilen Toluol und 1-Butanol und unter Rückfluss an einem Wasserabscheider, um das entstehende Wasser kontinuierlich azeotrop zu entfernen. Das Produkt konnte für gewöhnlich direkt aus der abgekühlten Reaktionsmischung abfiltriert werden, in seltenen Fällen wurde es erst nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel und anschließender Säulenchromatographie isoliert. NMR-Spektren der so erhaltenen Squaraine belegten ihren bereits außerordentlich hohen Reinheitsgrad,^[59] der jedoch für den Einsatz der Verbindungen in optoelektronischen Bauteilen weiter erhöht werden musste.^[20,44] Mittels Säulenchromatographie an Kieselgel, meist mit Dichlormethan als Eluent, wurde ein Großteil der Nebenprodukte, die einen deutlich kleineren Retentionsfaktor aufwiesen als

das Produkt, entfernt. Verbleibende Nebenprodukte, wie beispielsweise ein gelbes unsymmetrisches Squarainderivat, dem im Vergleich zum Zielmolekül eine Resorcineinheit fehlt (mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zugeordnet), konnten aufgrund ihrer höheren Löslichkeit leicht durch anschließende Umkristallisation in Dichlormethan-Methanol-Mischungen abgetrennt werden. Optional wurde eine weitere Umkristallisation in Dichlormethan-Cyclohexan-Mischungen durchgeführt, um das Produkt von möglichen unpolaren Verunreinigungen zu befreien. Die Reihenfolge dieses Vorgehens erlaubte es zudem, durch erneutes Umkristallisieren der Mutterlaugen die Ausbeute gegebenenfalls zu steigern.

Die sekundären Amine waren entweder kommerziell erhältlich oder wurden, meist unter Adaption der Synthesevorschriften von *Schulz et al.*^[153], über wenige Stufen aus enantiomerenreinen chiralen Ausgangsverbindungen hergestellt. Abb. 3-2 zeigt die Synthese zyklischer sekundärer Amine am Beispiel der Prolinoether.

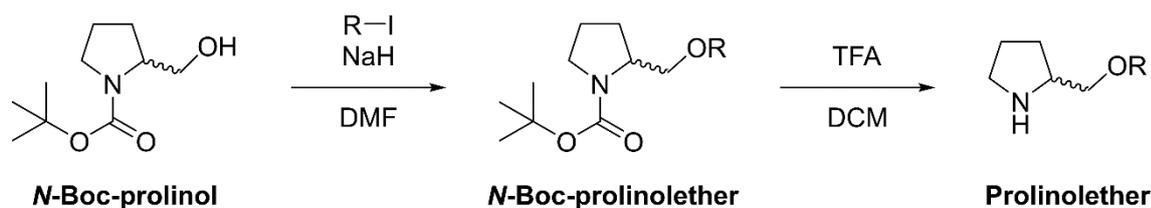


Abb. 3-2: Synthese zyklischer sekundärer Amine mit chiralen Seitengruppen am Beispiel der Prolinoether.

Im ersten Schritt wird in einer *Williamson*-Ethersynthese ein Alkylsubstituent angefügt, indem das Edukt in trockenem DMF (*N,N*-Dimethylformamid) gelöst, mit Natriumhydrid zum Alkoholat deprotoniert, und schließlich mit einem Alkyliodid in einer nukleophilen Substitutionsreaktion (S_N2) zum Ether umgesetzt wird. Durch niedrige Temperaturen und die Verwendung des polar-aprotischen Lösungsmittels wird dabei die konkurrierende Eliminierungsreaktion ($E2$) unterdrückt. Nachdem das Zwischenprodukt mittels Säulenchromatographie isoliert wurde, wird die säurelabile Boc-Schutzgruppe (*tert*-Butyloxycarbonyl) mit Trifluoressigsäure (TFA) entfernt. Durch basische Aufarbeitung wird schließlich das freie Amin erhalten, welches ohne zusätzliche Aufreinigung in der folgenden Kondensationsreaktion eingesetzt wird. In der Regel verlief die Entschützung quantitativ, wohingegen die Ausbeute der Ethersynthese stark schwankte (20-80%).

Diese Syntheseroute bietet einige nennenswerte Vorteile. Zum einen sind aufwändige Racematspaltungen überflüssig, da die Chiralität durch den Einsatz enantiomerenreiner

Edukte eingeführt wird, deren Konfiguration im Laufe der Synthese erhalten bleibt. Werden hierbei Verbindungen aus dem *chiral pool* gewählt, die direkt oder im weiteren Sinne Derivate chiraler Naturstoffe darstellen, handelt es sich um eine sehr kostengünstige Methode, vor allem im größeren Maßstab. Zum anderen können die Alkylgruppen während der Ethersynthese durch die Wahl entsprechender Alkylhalogenide leicht variiert und so Löslichkeit und Aggregationsverhalten des Squarains angepasst werden. Außerdem erhöhen zyklische Alkylgruppen, wie die der oben erwähnten Prolinoether, dank ihrer höheren Rigidität im Vergleich zu azyklischen Substituenten die Nukleophilie der sekundären Amine und die der intermediär gebildeten Anilinderivate, sodass in den Kondensationsreaktionen höhere Ausbeuten erzielt werden können.^[219] Anstelle der von *Stoll et al.*^[152] verwendeten Benzoylgruppe wurde eine Boc-Schutzgruppe gewählt, da diese mit geringerem synthetischen Aufwand entfernt werden kann.^[153]

3.1.1. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit achiralen linearen Alkylsubstituenten

Neben chiralen Squarainen, die den größten Teil dieser Arbeit ausmachen, wurde auch ein achirales, bereits literaturbekanntes^[48,52,54,55,98] symmetrisches *N,N*-Dibutyl-Anilinosquarain **nBSQ** (auch **DBSQ** genannt) hergestellt, um es als Vertreter einer für optoelektronische Anwendungen vielversprechenden Squarainklasse eingehend in fester Phase und als Komponente in Solarzellen zu untersuchen. Es handelt sich um eine sinnvolle Ergänzung der von *Matthias Schulz*^[42] und *Stefanie Brück*^[115] synthetisierten und untersuchten *n*-Alkyl-Derivate **nPSQ** (*n*-Pentyl), **nHSQ** (*n*-Hexyl), **nOSQ** (*n*-Octyl) und **nDSQ** (*n*-Decyl), die es ermöglicht, durch den direkten Vergleich auf identische Weise hergestellter dünner Filme und Solarzellen den Einfluss der Alkylkettenlänge der Squaraine auf strukturelle, optische und photovoltaische Eigenschaften zu studieren.

Die Synthese wurde als zweistufige Eintopfreaktion in Anlehnung an die Vorschrift von *Tian et al.*^[47] durchgeführt, indem das kommerziell erhältliche Di-*n*-butylamin **29** mit Phloroglucin und Quadratsäure zum Squarain **nBSQ** umgesetzt wurde (Abb. 3-3). Die Aufreinigung erfolgte wie auch für die anderen Derivate^[42] durch Abfiltrieren des Produkts aus der Reaktionsmischung und Umkristallisation in Dichlormethan/Methanol. Hierbei

wurde eine ähnliche, im Vergleich etwas höhere Ausbeute von 48% (**nPSQ** 35%, **nOSQ** 41%, **nDSQ** 43%)^[42] erzielt.

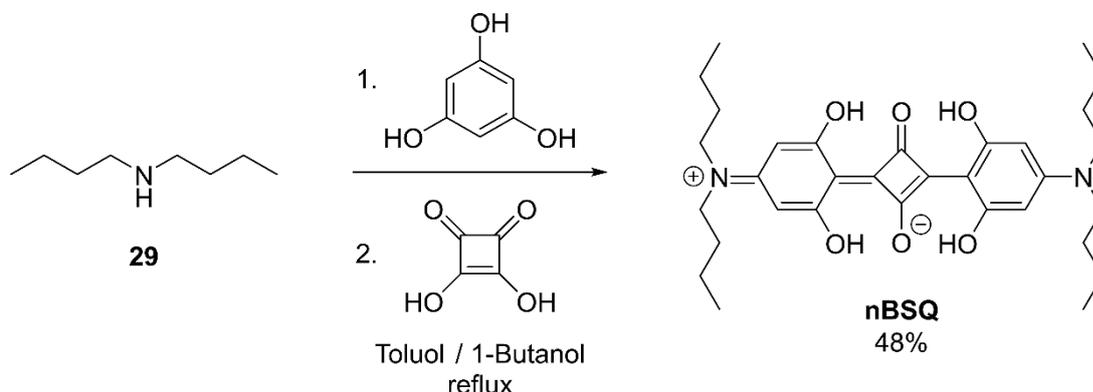


Abb. 3-3: Synthese des symmetrischen Di-*n*-butylamin-basierten achiralen Anilinoquarains **nBSQ** (auch als **DBSQ** bekannt).

3.1.2. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit cyclischen homochiralen Alkylgruppen, die in 3-Position substituiert sind

In Anlehnung an die Arbeiten von *Schulz et al.*^[153] und *Stoll et al.*^[152] an Prolinol-basierten Anilinosquarainen, sollte der Einfluss der Position der chiralen Alkylgruppe auf die Aggregation untersucht werden. Zwar wird für gewöhnlich davon ausgegangen, dass mit zunehmender Entfernung einer chiralen Gruppe ihr Einfluss auf das achirale Chromophorgerüst abnimmt,^[220,221] die relativ starre Natur zyklischer Alkylgruppen könnte dies jedoch relativieren und den Zugang zu neuen chiralen Aggregatformen mit ähnlich hoher optischer Aktivität öffnen.

Zu diesem Zweck wurde unter leichter Abwandlung der Synthesevorschriften^[153] anstelle von *N*-Boc-Prolinol ein Pyrrolidinbaustein mit einer Hydroxygruppe in 3-Position als chirales Edukt verwendet (Abb. 3-4). Das enantiomerenreine (*S*)-*N*-Boc-3-pyrrolidinol **3** wurde zunächst in einer *Williamson*-Ethersynthese um eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe erweitert, wofür entweder *n*-Hexadecyliodid (**a**) oder (*S*)-2-Methylbutylbromid (**b**) eingesetzt wurde. Um die mittels DC (Dünnschichtchromatographie) identifizierten verbliebenen Eduktreste auch noch umzusetzen, wurden vor dem Quenchen der Reaktionsmischung Natriumhydrid und das jeweilige Alkylhalogenid ein zweites Mal unter Kühlen zugesetzt. Anschließend wurde die Boc-Schutzgruppe der

hergestellten und mittels Säulenchromatographie isolierten Pyrrolidinoether **4a/4b** mit Trifluoressigsäure abgespalten, um das korrespondierende freie Amin **5a/5b** zu erhalten.

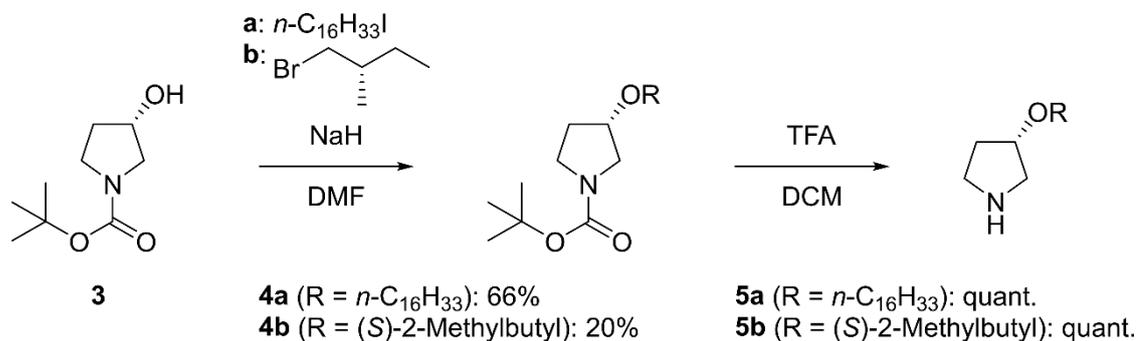


Abb. 3-4: Synthese chiraler (*S*)-3-Alkoxy-pyrrolidine mit einer linearen *n*-Hexadecylgruppe (**5a**) beziehungsweise einer verzweigten chiralen (*S*)-2-Methylbutylgruppe (**5b**) aus (*S*)-*N*-Boc-3-Pyrrolidinol **3**.

Die Ausbeute des Boc-geschützten Pyrrolidinoethers mit linearen Alkylketten **4a** war mit 66% überdurchschnittlich hoch, die des verzweigten Derivats **4b** hingegen mit 20% sehr gering. Dies könnte an der geringeren Abgangsgruppenqualität des Bromids liegen. Eine Möglichkeit die Ausbeute zu erhöhen wäre daher, das Bromid zuvor in einer *Finkelstein*-Reaktion in ein Iodid zu überführen. Testansätze zeigten, dass die Umsetzung mit 1.5 Äquivalenten Natriumiodid in DMF zwar nur zu 20% (in Aceton 80%) gelingt, durch die sehr hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion könnte es sich jedoch anbieten, das Alkylidiod *in situ* in der Reaktionsmischung durch Zugabe von Natriumiodid zu bilden. Hierbei würde das Gleichgewicht der *Finkelstein*-Reaktion durch weitere Umsetzung des gebildeten Alkylidiods kontinuierlich auf die Produktseite geschoben werden.

Aus den Pyrrolidinderivaten **5a/5b** wurden schließlich jeweils in einer zweistufigen Eintopf-Kondensationsreaktion die symmetrischen, homochiralen Anilinosquaraine (**(S,S)**-3PyrSQ-OC16 und (**(S,S)**-3PyrSQ-2MB hergestellt (Abb. 3-5). Das (**(S,S)**-3PyrSQ-OC16, welches bereits während der Masterarbeit synthetisiert worden war, war trotz der langen linearen Alkylgruppen so unlöslich, dass es nur abfiltriert und gewaschen, aber nicht weiter aufgereinigt und auch nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte.^[222] Die verzweigten Alkylgruppen des (**(S,S)**-3PyrSQ-2MB erhöhten die Löslichkeit des Squarains nur wenig, aber ausreichend, um eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation sowie die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren zu ermöglichen. Die Squaraine wurden mit mittelmäßigen Ausbeuten von 32% für das (**(S,S)**-3PyrSQ-OC16 und 25% für das (**(S,S)**-3PyrSQ-2MB erhalten.

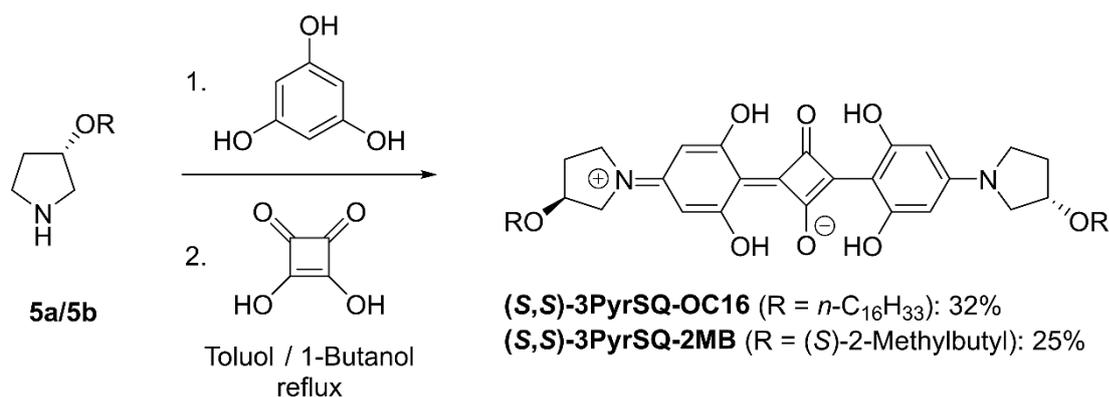


Abb. 3-5: Synthese der symmetrischen 3-Pyrrolidinol-basierten homochiralen Anilinosquaraine (*S,S*)-3PyrSQ-OC16 und (*S,S*)-3PyrSQ-2MB.

Neben den chiralen Pyrrolidin-basierten Bausteinen wurde auch ein chirales, von Piperidin abgeleitetes zyklisches Amin mit einer Alkoxygruppe in 3-Position hergestellt (Abb. 3-6). Aus dem von *Brück et al.* synthetisierten Anilinosquarain mit achiralen, unsubstituierten Piperidingruppen konnten aufgrund seiner hohen Aggregationstendenz keine geeigneten dünnen Schichten mittels Rotationsbeschichtung erhalten werden.^[115] Ein zusätzlicher Substituent am Heterozyklus könnte nicht nur Chiralität, sondern auch ausreichend sterische Störung in das System bringen, um die Qualität der Filme zu verbessern.

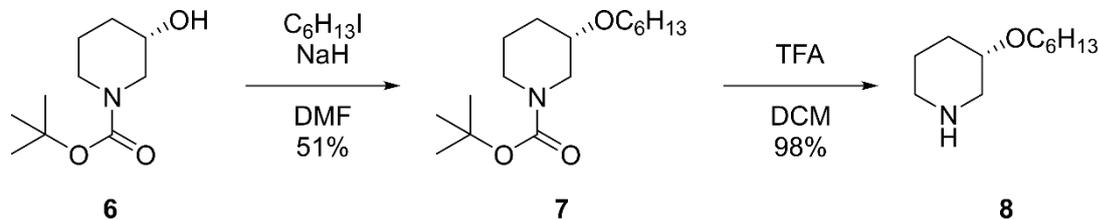


Abb. 3-6: Synthese des chiralen (*S*)-3-Hexyloxypiperidins **8** aus (*S*)-*N*-Boc-3-hydroxypiperidin **6**.

Analog zur Synthese der Pyrrolidinderivate wurde in einer *Williamson*-Ethersynthese mit 1-Iodhexan und anschließende Abspaltung der Boc-Schutzgruppe der chirale Piperidinbaustein **8** erhalten (Abb. 3-6). Die Ausbeuten waren mit 51% im ersten und 98% im zweiten Schritt sehr nah an den Literaturausbeuten für die verwandten Prolinoether.^[153] Die Kondensation mit Phloroglucin **1** und Quadratsäure **2** sowie anschließende Aufreinigung führte zum Piperidin-basierten homochiralen Squarain (*S,S*)-3PipSQ-OC6 mit einer Ausbeute von 27% (Abb. 3-7). Der Retentionsfaktor war in Chloroform gleich null und in Dichlormethan sehr klein (< 0.1), unter Zugabe geringer Mengen Methanol (0.5-1%) konnte dieser jedoch angehoben werden. Um die Trennleistung zu optimieren wurde die Säulenchromatographie mit einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt.

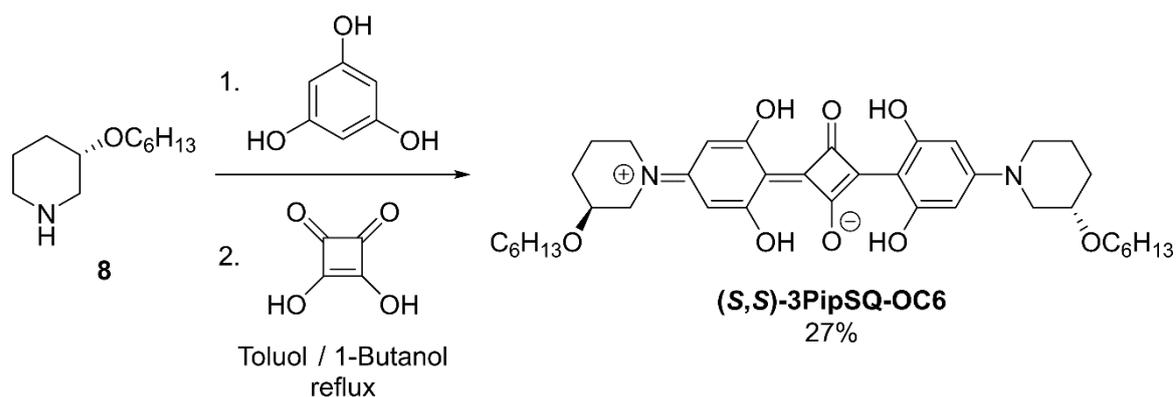


Abb. 3-7: Synthese des symmetrischen Piperidin-basierten homochiralen Anilinosquarains **(S,S)-3PipSQ-OC6**.

3.1.3. Synthese symmetrischer Anilinosquaraine mit Pyrrolidin-basierten homochiralen Alkylgruppen, die in 2-Position substituiert sind

Schulz et al. beobachteten bei der Herstellung chiraler organischer Photodioden aus dem Prolinol-basierten Squarain **ProSQ-C6**, dass die Ladungsträgerextraktion und Lagerstabilität der Photodioden in Anwesenheit einer Lithiumfluorid-Zwischenschicht stark beeinträchtigt wird.^[20] Photodioden auf Basis der verwandten symmetrischen Dialkyl-Anilinosquaraine zeigten hingegen bessere Leistungen, wenn eine dünne LiF-Pufferschicht eingeführt wurde.^[42] Eine naheliegende Vermutung ist daher, dass die Ethergruppe des **ProSQ** mit Lithiumfluorid reagiert und durch die Zersetzung des Squarains die Leistung der Photodiode verringert wird.

Um diese Hypothese zu überprüfen und den Einfluss der funktionellen Gruppe auf das Aggregationsverhalten zu untersuchen, sollte ein Derivat des **(S,S)-ProSQ-C6** synthetisiert werden, das anstelle der Ethergruppen Methylengruppen besitzt (**(R,R)-PyrSQ-C8**, Abb. 3-8). Zu beachten ist, dass sich mit dieser Modifikation die CIP-Diskriptoren unter Erhalt der absoluten Konfiguration von *(S,S)* zu *(R,R)* ändern.

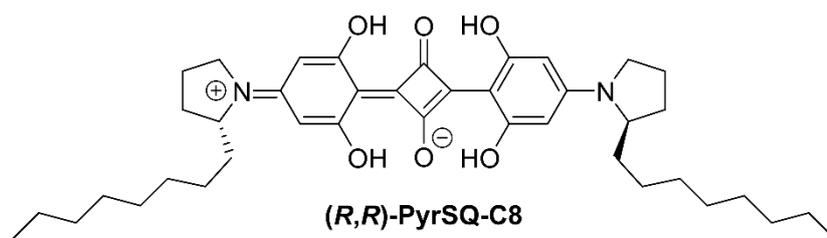


Abb. 3-8: Strukturformel des symmetrischen, Pyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (*R,R*)-PyrSQ-C8.

Die hierbei verfolgte Syntheseroute des für die nachfolgende Kondensationsreaktion erforderlichen (*R*)-Octylpyrrolidins **15** über eine intermediäre *Wittig*-Reaktion ist in Abb. 3-9 dargestellt. Als chirale Ausgangsverbindung wurde in diesem Fall (*S*)-Cbz-Prolinol **12** gewählt, da die Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe im letzten Schritt bei der Hydrierung des Olefins abgespalten wird und so die Synthese praktischerweise verkürzt werden kann.

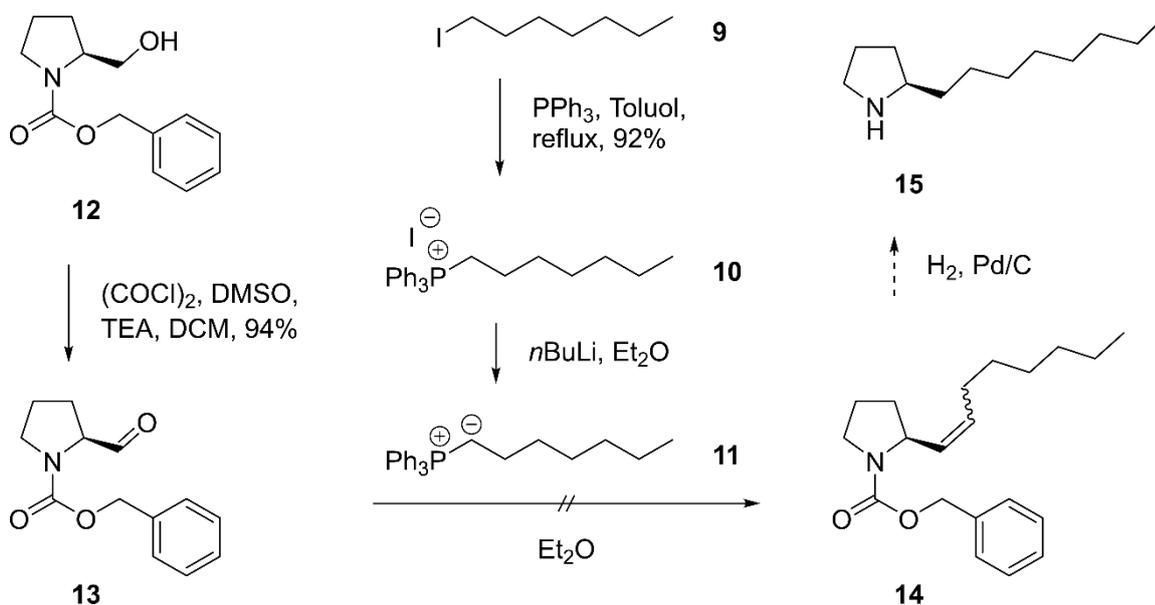


Abb. 3-9: Versuchte Synthese des (*R*)-2-Octylpyrrolidins **15** aus (*S*)-Cbz-Prolinol **12** über eine intermediäre *Wittig*-Reaktion.

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Majik et al.* für (*2R*)-Tetradecylpyrrolidin.^[223] Die Oxidation des (*S*)-Cbz-Prolinols **12** zum Aldehyd mittels Pyridiniumchlorochromat (PCC) wurde durch eine *Swern*-Reaktion entsprechend der Literaturvorschrift von *Denmark et al.*^[224] ersetzt, da unter Befolgung der ursprünglichen Vorschrift eine Ausbeute von lediglich 8.3% erreicht wurde. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde das (*S*)-Cbz-Prolineal **13** mit einer Ausbeute von 94% erhalten. Unterdessen wurde *n*-Heptyliodid **9** zum Phosphoniumsalz **10** umgesetzt. Nachdem das erhaltene hochviskose Öl in Methanol aufgenommen und durch Waschen

mit Diethylether gereinigt wurde, betrug die Ausbeute 92%. Entgegen der Literaturvorschrift^[225] handelte es sich bei dem Produkt zunächst um ein transparentes zähflüssiges Material, das sich erst im getrockneten Zustand nach einiger Zeit und unter mechanischer Einwirkung zu einem farblosen Feststoff verfestigte. Dieses gereinigte Phosphoniumsalz **10** wurde mit *n*-Butyllithium zum Phosphor-Ylid **11** umgesetzt und sofort in der anschließenden *Wittig*-Reaktion mit (*S*)-Cbz-Prolinal **13** verwendet. Allerdings wurde in dieser Reaktion lediglich eine Mischung verschiedener Nebenprodukte erhalten und das Olefinierungsprodukt **14** konnte weder nachgewiesen noch isoliert werden.

Eine Möglichkeit wäre die Reaktion durch *Wittig*-artige Alternativen zu ersetzen, wie beispielsweise eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion oder eine *Julia-Kocienski*-Olefinierung.^[226] Andererseits kann zur C-C-Bindungsknüpfung auch eine *Grignard*-Reaktion verwendet werden, indem der Aldehyd oder andere reaktive Verbindungen wie Säurechloride oder *Weinreb*-Amide mit einem Magnesiumorganyl zur Reaktion gebracht werden.^[226] Die gängigen Carbamat-basierten Aminschutzgruppen eignen sich jedoch nicht für *Grignard*-Reaktionen, da die Carbonylgruppe vom Magnesiumorganyl angegriffen wird.^[227] Für die in Abb. 3-10 dargestellten Syntheserouten wurde daher eine Benzylgruppe ausgewählt, die ebenso wie die Benzyloxycarbonylgruppe reduktionslabil ist.^[227] Idealerweise wird sie bei der Reduktion des bei der *Grignard*-Reaktion erhaltenen sekundären Alkohols **18** oder Ketons **21** abgespalten. Andernfalls wird anschließend das erhaltene Benzyl-geschützte (*R*)-2-Octylpyrrolidin **24** durch katalytische Hydrierung in das freie Amin **15** überführt.

Die vorgeschlagenen Syntheserouten wurden im Zuge einer Bachelorarbeit von *Sarah Jurytko* getestet.^[228] Die Synthese des Carbonsäurechlorids **20** aus (*S*)-*N*-Benzylprolin **19** sowie des *Weinreb*-Amids **23** aus (*S*)-*N*-Benzylprolinethylester **22** gestaltete sich schwierig und wurde daher aufgrund des begrenzten Zeitrahmens nicht weiter verfolgt. Die Oxidation des (*S*)-*N*-Benzylprolinols **16** zum Aldehyden **17** unter *Swern*-Bedingungen^[224] gelang hingegen quantitativ. Auch die anschließende *Grignard*-Reaktion^[229] mit dem kommerziell erhältlichen Heptylmagnesiumiodid (H₁₅C₇MgI) wurde quantitativ zur Diastereomerenmischung des sekundären Alkohols (*S*)-(N-Benzylpyrrolidin-2-yl)-octan-1-ol **18** umgesetzt. Eine Aufreinigung dieser Zwischenprodukte mittels Säulenchromatographie oder Destillation war allerdings nicht möglich. Das liegt daran, dass im Gegensatz zur Aminschtzung in Form von Carbamaten die Basizität desamins

bei einer Alkylierung erhalten bleibt und Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können, welche die Aufreinigung erschweren.

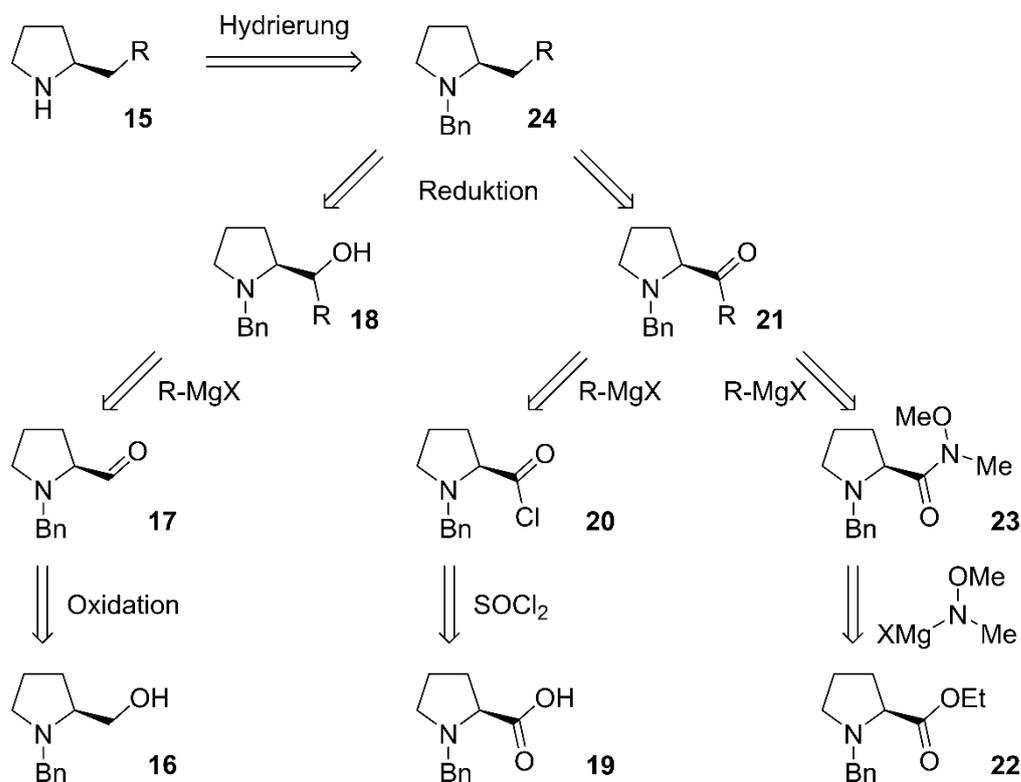


Abb. 3-10: Vorgeslagene Synthese des (*R*)-2-Octylpyrrolidins **15** aus einem Benzyl-geschützten (*S*)-Prolinol **16**, (*S*)-Prolin **19** oder (*S*)-Prolinethylester **22** über eine intermediäre *Grignard*-Reaktion (X = Br, I; R = *n*-C₇H₁₅).

Die Desoxygenierung sekundärer Alkohole erfolgt in der Regel über einen Eliminierungsschritt, der den Verlust der stereochemischen Information zur Folge hat – ein deutlicher Nachteil gegenüber der Syntheseroute über eine *Wittig*-Reaktion, da eine aufwändige Racematspaltung erforderlich ist. Anschließend wird die Doppelbindung hydriert, wobei eine zeitgleiche Abspaltung der Schutzgruppe erwartet wird. Mittels Thionylchlorid und Triethylamin, eine Methode, die *Enders et al.* erfolgreich auf dialkylierte Benzyl-geschützte Prolinole (tertiäre Alkohole) angewendet hatten,^[230] konnte kein Alken erhalten werden. Um die Abgangsgruppenqualität zu verbessern, wurde die Reaktion mit Methansulfonsäurechlorid in Pyridin und Chloroform^[231] wiederholt, doch auch diese Reaktionsbedingungen führten nicht zum gewünschten Produkt.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die Hydroxygruppe durch eine *Barton-McCombie*-Reaktion zu entfernen. Hierbei wird der Alkohol zunächst in ein Thiocarbonyl-Derivat umgewandelt, im zweiten Reaktionsschritt erfolgt dann eine radikalische Desoxygenierung

mit Tributylzinnhydrid (Bu_3SnH) unter Zugabe eines Radikalstarters wie AIBN.^[232] Die schlechte Atomökonomie dieser Reaktion, welche die Reaktion im industriellen Maßstab unrentabel macht, sowie die schwer abtrennbaren, toxischen Zinnverbindungen, welche die Leistung der hergestellten Photodioden erheblich verringern könnten, sprechen jedoch gegen diese Alternative. Unter Verwendung eines *Gilman*-Reagenzes (R_2CuLi) hingegen könnte die Desoxygenierung und damit auch der Verlust des Stereozentrums umgangen werden.^[226] Hierfür muss Prolinol durch nukleophile Substitution in ein Alkylhalogenid überführt werden, welches mit der lithiumhaltigen kupferorganischen Verbindung direkt zum Alkylpyrrolidin umgesetzt werden kann. Zum Schutz des Amins empfiehlt sich der Einsatz einer Boc-Gruppe, da sie den Reaktionsbedingungen Stand hält und sich bereits in anderen Synthesen unter anderem durch ihre einfache Abspaltung bewährt hat.

Aufgrund der beschriebenen Probleme und dem zunehmenden Aufwand wurde die Synthese des homochiralen Octylpyrrolidin-basierten Anilinosquarains vorerst nicht weiterverfolgt. Allerdings ist es gelungen, ein Methyl-Derivat aus dem kommerziell erhältlichen (*R*)-Methylpyrrolidin **25** in einer zweistufigen Eintopf-Kondensationsreaktion herzustellen (Abb. 3-11). Die Ausbeute war mit 47% vergleichsweise hoch, was möglicherweise auf die hohe Reinheit des Edukts zurückgeführt werden kann.

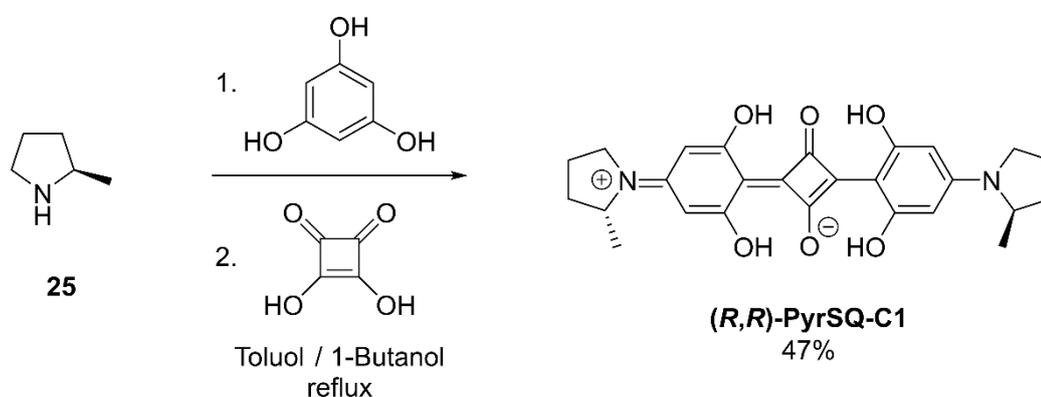


Abb. 3-11: Synthese des symmetrischen Pyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (*R,R*)-PyrSQ-C1.

Die Synthese und erste Untersuchungen des (*R,R*)-PyrSQ-C1 in Lösung wurden bereits im Zuge der Masterarbeit unternommen.^[222] In Laufe dieser Doktorarbeit wurden jedoch neue Erkenntnisse über dieses Squarain erlangt, die in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert werden.^[233]

3.1.4. Synthese symmetrischer Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine

Schulz *et al.* und Stoll *et al.* zeigten mit ihren Untersuchungen an symmetrischen, Prolinol-basierten homochiralen Anilinosquarainen ((*S,S*)-ProSQ-C6, -C10 und -C16), dass sowohl kolloidale Lösungen als auch dünne Schichten der Squaraine einen starken exzitonischen Zirkularen Dichroismus (CD) aufweisen.^[152,153], der in Photodioden vollständig in einen polarisationsabhängigen Photostrom transferiert werden kann.^[20] Um das komplexe Aggregationsverhalten dieser Squarainklasse näher zu studieren und die Leistung chiraler Photodioden auf molekularer Ebene durch Anpassung der Alkylkettenlänge zu optimieren, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine Reihe weiterer ProSQ-Derivate synthetisiert, teils in Form von Praktikumsversuchen. (*S,S*)-ProSQ-C8 und -C12 wurden von Marvin Schumacher im Rahmen einer Masterarbeit hergestellt.^[234]

Der jeweilige enantiomerenreine Prolinoether **28** wurde unter leichter Abwandlung der literaturbekannten Synthesevorschriften^[152,153] aus (*S*)- oder (*R*)-Prolinol **26** hergestellt (Abb. 3-12).

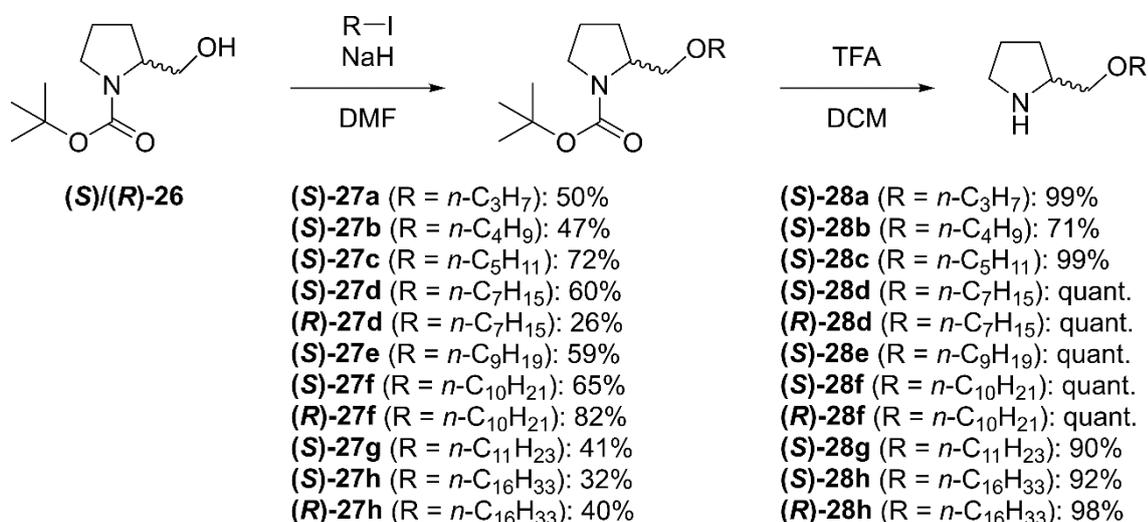


Abb. 3-12: Synthese der enantiomerenreinen Prolinoether **28** aus (*S*)- beziehungsweise (*R*)-*N*-Boc-prolinol **26**.

Die *Williamson*-Ethersynthese mit *n*-Alkyliodiden wurde im Fall von (*S*)-**27c** (*n*-Pentylgruppe) und (*R*)-**27f** (*n*-Decylgruppe) durch erneute Zugabe von Natriumhydrid und des entsprechenden Alkyliodids ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung wiederholt, um verbliebenes Edukt **26** umzusetzen. In diesen Reaktionen wurden mit 72% und 82% die höchsten Ausbeuten erzielt, was darauf hinweist, dass durch erneute Zugabe der

Reaktanden die Ausbeute des Boc-Prolinolethers **27** effektiv erhöht werden kann. Die durchschnittliche Ausbeute aller Ethersynthesen betrug etwa 50%. Eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Alkylkettenlänge kann nicht beurteilt werden, da selbst für physikalisch identische Enantiomere erhebliche Schwankungen der Ausbeute beobachtet wurden. Die saure Entschützung des Prolinolethers zum freien Amin **28** verlief in der Regel quantitativ, Abweichungen sind größtenteils auf unzureichende Extraktion des Produkts bei der Aufarbeitung zurückzuführen.

In der abschließenden zweistufigen Eintopfsynthese der symmetrischen homochiralen Anilinosquaraine **ProSQ** aus den jeweiligen Prolinolethern **28** wurden Ausbeuten von bis zu 26% erreicht. Gegenüber der Literaturvorschrift, die lediglich das Abfiltrieren des Produkts und anschließende Umkristallisation in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol vorsah,^[153] wurde die Aufreinigung um eine Säulenchromatographie und eine weitere Umkristallisation in Dichlormethan/Cyclohexan erweitert. Die so erhaltenen, analytisch (NMR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse) hochreinen Squaraine wurden in der Regel als dunkelgrüne, abhängig von den Kristallisationsbedingungen oft auch als dunkelrote Feststoffe erhalten. Im Fall der kurzkettigen **ProSQs** (**-C5**, **-C4**, **-C3**) wurden zudem braun- bis goldglänzende Polymorphe beobachtet.

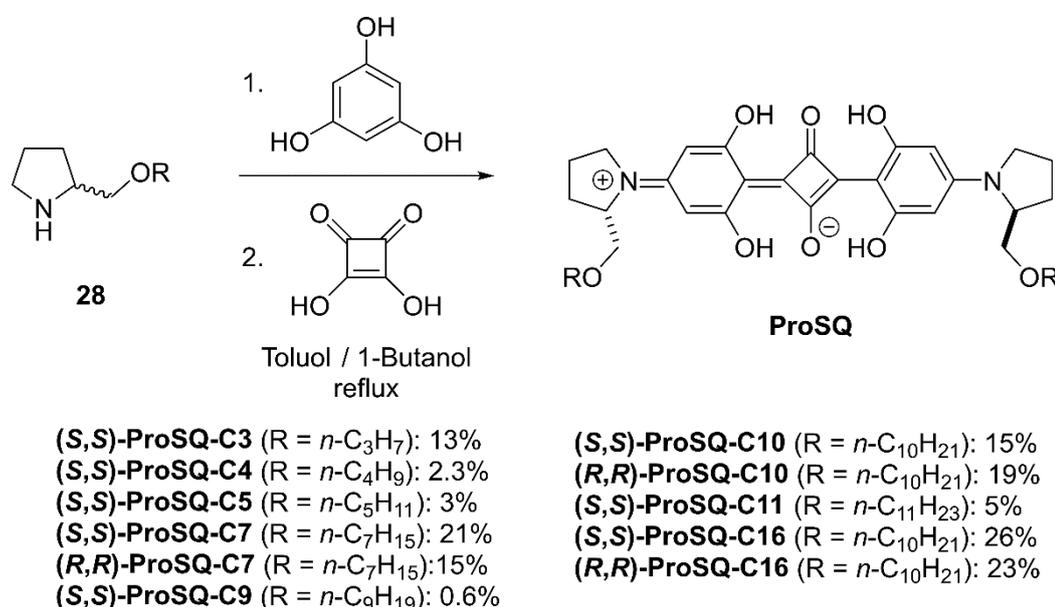


Abb. 3-13: Synthese der symmetrischen Prolinol-basierten homochiralen Anilinosquaraine **ProSQ** aus den jeweiligen enantiomerenreinen Prolinolethern **28**.

Wie die Untersuchungen von *Schulz et al.* zeigen, hat die Enantiomerenreinheit der synthetisierten Materialien einen signifikanten Einfluss auf die chiroptischen

Eigenschaften der aus ihnen hergestellten dünnen Filme.^[42,136] Daher wurde die Enantiomerenreinheit der zur Synthese eingesetzten, kommerziell von *Fluorochem* ((*R*)-Enantiomer) und *ChemPUR* ((*S*)-Enantiomer) bezogenen Enantiomere von *N*-Boc-prolinol überprüft, indem stellvertretend (*S,S*)- und (*R,R*)-**ProSQ-C16** mittels analytischer chiraler HPLC analysiert wurden. Abb. 3-14 zeigt die analytischen Chromatogramme der einzelnen Enantiomere sowie einer 1:1-Mischung der beiden Verbindungen.

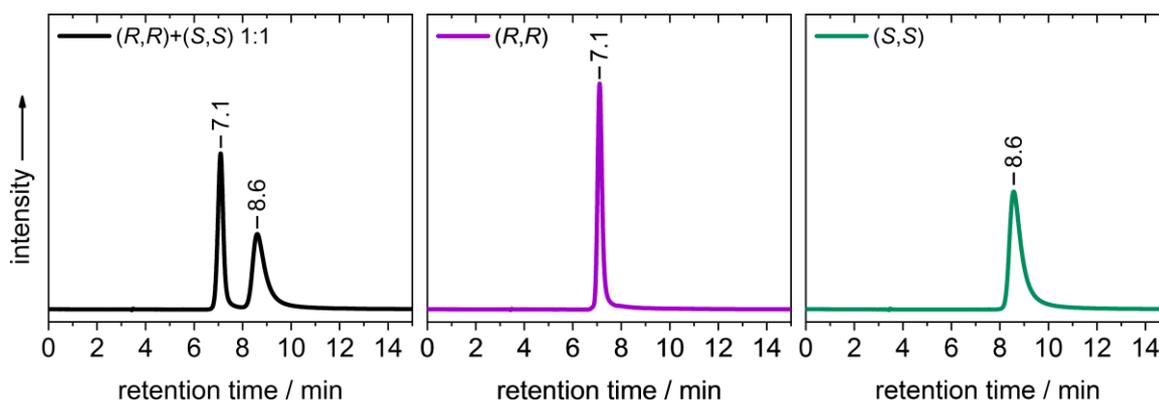


Abb. 3-14: Analytische Chromatogramme der chiralen HPLC-Analyse der synthetisierten Prolinol-basierten Anilinosquaraine (*S,S*)- und (*R,R*)-**ProSQ-C16** mit Retentionszeiten. Links: 1:1 Mischung von (*R,R*)- und (*S,S*)-**ProSQ-C16**; Mitte: reines (*R,R*)-**ProSQ-C16** (Integralfläche 100%); Rechts (*S,S*)-**ProSQ-C16** (Integralfläche 100%). Parameter: Stationäre Phase: *DAICEL Chiralpak IA*, Mobile Phase: *n*-Hexan/Ethanol 75:25; Flussrate 1 mL/min; Detektion: UV/Vis, $\lambda = 640$ nm.

Für das (*R,R*)-Enantiomer wird ein einziger scharfer Peak bei einer Retentionszeit von 7.1 Minuten und für das (*S,S*)-Enantiomer ein verbreiteter Peak bei 8.6 Minuten beobachtet. Die Peaks weisen nur wenig *tailing* auf, sodass die eher geringe Differenz in der Retentionszeit der beiden Enantiomere groß genug ist, um eine gute Trennung der 1:1-Mischung zu erzielen. Die integrale Fläche der Peaks beträgt jeweils 100%, was die hohe Reinheit der Squaraine beweist. Dieses Resultat wird durch die spektroskopischen Untersuchungen dünner Filme der beiden synthetisierten Squaraine (*S,S*)- und (*R,R*)-**ProSQ-C16** bestätigt, deren Spektren einen spiegelverkehrten und ansonsten identischen Kurvenverlauf aufweisen (Abb. 9-25 im Anhang).

4. Molekulare Eigenschaften der Squaraine in Lösung

Um das Aggregationsverhalten in einem frühen Stadium zu untersuchen, wurden Aggregatlösungen hergestellt und diese mittels UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der generell geringen Löslichkeit der Squaraine wurden hierfür Stammlösungen in einem guten Lösungsmittel, meist in Chloroform, mit einer Konzentration von etwa $c = 10^{-4}$ M hergestellt und diese anschließend mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch auf eine Konzentration von etwa 4 bis 6 μM verdünnt. Die Zusammensetzung der Lösungsmittelmischungen wird stets in Volumenprozent angegeben. Die Proben mit einem Gesamtvolumen von 3 mL wurden kurz vor den Messungen in 5 mL-Schnappdeckelgläschen präpariert, indem das Lösungsmittel(gemisch) vorgelegt, mit der Stammlösung versetzt und zügig durch mehrmaliges Aufziehen der Lösung mit einer Glas-*Pasteur*-Pipette durchmischt wurde. Wenn nicht anders angegeben, wurden die erhaltenen Proben unverzüglich danach in eine Küvette überführt und gemessen. Da die Messungen der Absorptions- und CD-Spektren einer Probe in der Regel nicht am selben Gerät erfolgten, sind die Aufnahmen um etwa fünf Minuten versetzt, wobei die UV-Vis-Absorptionsspektren stets vor den CD-Spektren gemessen wurden.

4.1. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation des Methylpyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (*R,R*)-PyrSQ-C1 in Lösung

Um ein passendes Lösungsmittel für die anschließenden Aggregationsuntersuchungen zu finden, wurde das homochirale Anilinosquarain (*R,R*)-PyrSQ-C1 mit unterschiedlichen Lösungsmitteln versetzt. Die Aggregationstendenz der Verbindung im gewählten Konzentrationsbereich (3.85 μM) war allerdings sehr gering, mutmaßlich mangels hinreichend starker intermolekularer Wechselwirkungen der terminalen, sterisch eher anspruchsvollen und unpolaren (*R*)-Methylpyrrolidiningruppen. In den meisten organischen Lösungsmitteln wurde lediglich eine Monomer-Absorptionsbande registriert. Ein Großteil der Spektren wurde daher nicht in die nachfolgende Diskussion aufgenommen, sie können aber bei Interesse dem Anhang (Abb. 9-5) entnommen werden. Zusätzlich wird dort auch

das solvatochrome Verhalten der Verbindung durch eine Auftragung der spektralen Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen die relative Polarität des jeweiligen Lösungsmittels (Abb. 9-6) analysiert.

In Abb. 4-1 sind einige ausgewählte UV-Vis-Absorptionsspektren von (*R,R*)-PyrSQ-C1 mit den zugehörigen CD-Spektren gezeigt. Zur Präparation der spektroskopischen Proben wurde entweder eine konzentrierte Chloroform- (links) oder Toluol- (rechts) Stammlösung verwendet. Die Monomer-Absorptionsspektren der Verbindung in den jeweils mit demselben Lösungsmittel auf 3.85 μM verdünnten Proben sind in grau dargestellt. Bei den übrigen Lösungen handelt es sich um mindestens binäre Mischungen, die 1.7% des für die Herstellung der Stammlösung verwendeten Lösungsmittels enthalten.

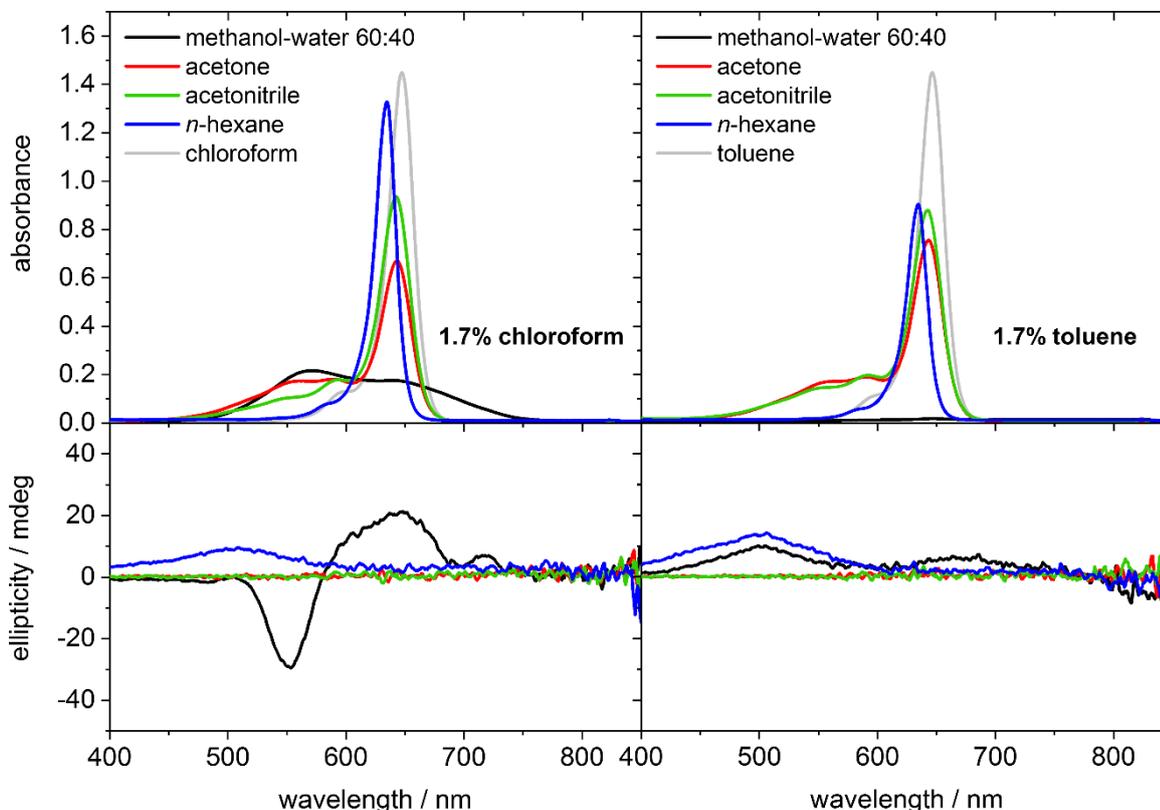


Abb. 4-1: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von (*R,R*)-PyrSQ-C1 ($c = 3.85 \mu\text{M}$) in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Proben wurden aus einer Chloroform- (links) beziehungsweise Toluol- (rechts) Stammlösung ($c = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% des jeweiligen Lösungsmittels (50 μL auf 3 mL).

In reinem Chloroform beziehungsweise Toluol wird die für Squaraine typische, scharfe Monomer-Absorptionsbande des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs mit einem Maximum bei etwa 647 nm beobachtet (Abb. 4-1 oben, grau). Die hypsochrome Schulter bei etwa 598 nm ist auf eine zusätzliche vibronische 0-1 Progression zurückzuführen.^[235] Ein CD-

Signal wurde im monomeren Zustand nicht erwartet, da sich das chirale Zentrum nicht unmittelbar am Chromophor befindet.^[220,221,236] Diese Annahme wurde experimentell bestätigt. In den polar-aprotischen Lösungsmitteln Aceton (rot) und Acetonitril (grün) nimmt die Monomer-Absorptionsbande zugunsten einer hypsochromen, breiten Bande im Bereich von 450 bis mindestens 600 nm stark ab, welche auf die Bildung von H-Aggregaten hindeutet. Die Aggregation fällt in Aceton insgesamt etwas stärker aus als in Acetonitril, wobei unter Verwendung einer Chloroform-Stammlösung (Abb. 4-1, links) in Aceton mehr und in Acetonitril weniger Aggregat gebildet wird als unter Verwendung einer Toluol-Stammlösung (Abb. 4-1, rechts). Wie in Abb. 4-1 im Fall Toluol-haltiger Lösungen gut zu sehen, ist die spektrale Signatur der teils aggregierten Lösungen sehr ähnlich. Unterschiede zeigen sich in einer insgesamt geringfügig mehr ins Blaue verschobenen Absorption und einer ausgeprägteren vibronischen Schulter in Acetonitril gegenüber Lösungen in Aceton. Diese Beobachtungen können solvatochromen Effekten zugeschrieben werden. Zudem sind diese H-Aggregate in beiden Lösungsmitteln überraschenderweise nicht CD-aktiv (Abb. 4-1 unten), was die Ähnlichkeit der Aggregate zusätzlich unterstreicht und auf die Bildung achiraler Aggregate schließen lässt.

Bei Lösungen in *n*-Hexan (Abb. 4-1, blau), insbesondere im Fall Toluol-haltiger Lösungen (Abb. 4-1, rechts), fällt auf, dass die Monomer-Absorptionsbande bei etwa 635 nm zwar ähnlich stark abnimmt wie in den polar-aprotischen Lösungsmitteln, jedoch ohne augenscheinliche Aggregation. Dennoch wird im hypsochromen Bereich von 400 bis 600 nm ein positives CD-Signal (+14 mdeg) registriert. Auch Chloroform-haltige *n*-Hexan-Lösungen weisen diesen CD-Effekt auf (Abb. 4-1, links). Innerhalb weniger Minuten nimmt die Monomer-Absorption in beiden Lösungen stetig ab, jedoch ohne, dass sich das CD-Signal gleichermaßen erhöht (Anhang, Abb. 9-7). Die Herkunft dieses Phänomens offenbart sich, wenn die Küvette mit der Probenlösung nach der Messung entleert und gespült wird: der Farbstoff wird auf den Quarzglasinnenwänden der Küvette abgeschieden und führt beim Spülen der Küvette zu einer starken Verfärbung des zum Spülen verwendeten Lösungsmittels (Dichlormethan oder Chloroform). Es bleibt jedoch unklar, warum das CD-Signal trotz abnehmender Monomer-Absorption konstant bleibt und warum im entsprechenden Spektralbereich keine Absorptionsbande zu sehen ist. Eine Vermutung ist, dass nur ein Teil des gelösten Squarains an den Glaswänden, die im Strahlengang liegen, adsorbiert wird und dass die weitere Abnahme der Monomer-Absorption auf eine Fällung des Squarains zurückzuführen ist.

Als am vielversprechendsten für lösungsmittelinduzierte Aggregationsstudien erwiesen sich die polar-aprotischen Lösungsmittel, da in diesen Lösungsmitteln Aggregatbanden beobachtet werden konnten. In polar-protischen Lösungsmitteln, wie Ethanol und Methanol, wurde hingegen im gewählten Konzentrationsbereich keine Aggregation beobachtet (Anhang, Abb. 9-5). Eine Möglichkeit diese Beobachtung zu erklären wäre, dass protische Lösungsmittel die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche das π -konjugierte Squarainrückgrat planarisieren, stärker aufbrechen und so einer Aggregation entgegenwirken.^[237] Um eine Aggregation durch solvophobe Effekte dennoch zu erzwingen,^[101] wurde eine binäre Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis 60:40 (Volumenanteile) verwendet. In Anwesenheit kleiner Mengen Toluol (Abb. 4-1, rechts) fällt die Verbindung fast vollständig aus, was zu einer gänzlichen Entfärbung der Lösung und schwachen, sehr breiten CD-Signalen führt. Ein positiver *Cotton*-Effekt wird, wie schon in *n*-Hexan, bei etwa 500 nm (+10 mdeg) und ein zusätzlicher bei etwa 680 nm (+6 mdeg) registriert. In Chloroform-haltigen Lösungen (Abb. 4-1 links) wird hingegen eine breite, doppelhügelige Absorptionsbande zwischen 450 und 770 nm registriert. Der stärker ausgeprägte Hügel erreicht sein Maximum bei etwa 570 nm. Der zweite Hügel, dessen Intensität 81% des ersten Hügels ausmacht, besitzt ein Maximum bei etwa 640 nm. Die Verbindung scheint in dieser Lösungsmittelmischung vollständig aggregiert zu sein: Eine Monomer-Absorptionsbande, die mit der Aggregatbande überlappen und ein zusätzliches lokales Maximum im Bereich des kleineren Hügels erzeugen würde, ist nicht zu erkennen.

Die doppelhügelige Form der Absorptionsbande erinnert stark an die der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine in wässrigen DMSO-Lösungen^[53,55] und in dünnen Filmen^[48,51–56,115], deren Festkörpereigenschaften im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls näher untersucht wurden^[51] (siehe Kapitel 5.1). *Hestand et al.* zeigten anhand theoretischer Berechnungen, dass die spektralen Banden aus der Kopplung zwischen einem *Coulombschen* H-Aggregatzustand und einem ladungsseparierten elektronischen CT-Zustand (CT = *charge transfer*) resultieren, welche zur Aufspaltung des angeregten Zustands führt.^[53,56] Ob die doppelhügelige Aggregatbande für (*R,R*)-PyrSQ-C1 in wässrigen Methanol-Lösungen ebenfalls mit intermolekularem Ladungstransfer (ICT) begründet werden kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher analysiert.

Die Aggregation der homochiralen Verbindung (*R,R*)-PyrSQ-C1 in der Methanol-Wasser-Mischung mit 1.7% Chloroform wird von einem bisignaten CD-Effekt begleitet, der im

Bereich der hypsochromen Bande negativ (-30 mdeg bei 553 nm) und im Bereich der bathochromen Bande positiv ($+20$ mdeg bei 646 nm) ist (Abb. 4-1 links unten, schwarz). Der erste *Cotton*-Effekt (bei höheren Wellenlängen) ist breiter und weniger intensiv als der zweite. Allein auf Grundlage des Vorzeichenwechsels kann nach der Exzitonen-Chiralitätsmethode von *Harada* und *Nakanishi* eine rechtsgängig helikale Anordnung der aggregierten Moleküle angenommen werden.^[142]

Überraschenderweise fiel in zeitabhängigen Untersuchungen der Lösung auf, dass sich der CD innerhalb weniger Minuten umkehrt (Abb. 4-2).

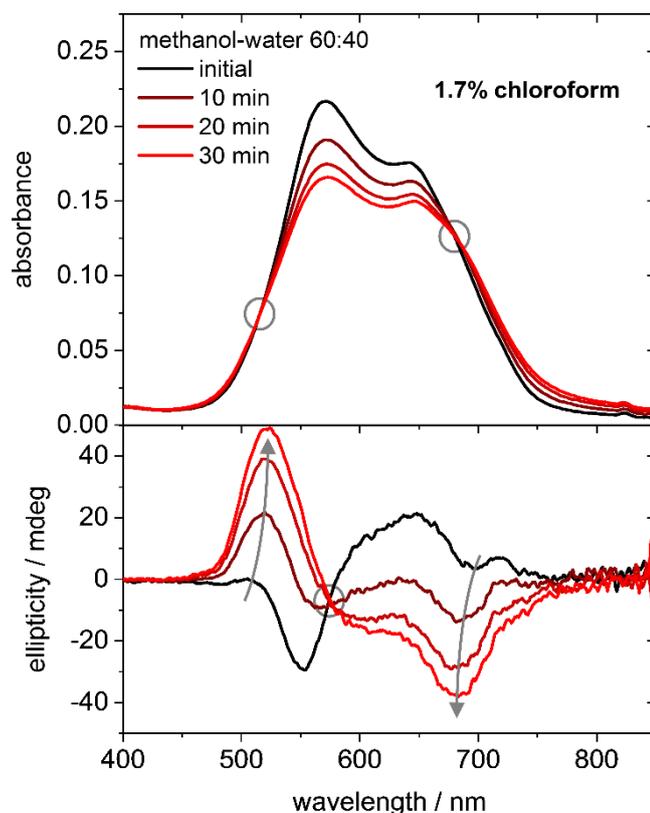


Abb. 4-2: Zeitabhängige UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(*R,R*)-PyrSQ-C1** ($c = 3.85 \mu\text{M}$) in einer Methanol-Wasser-Mischung 60:40. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform ($50 \mu\text{L}$ auf 3 mL). Die grauen Kreise markieren isosbestische Punkte.

Die kleine „Delle“ im Kurvenverlauf knapp unter 700 nm, welche bereits im Anfangsspektrum zu erkennen ist, vertieft sich, sodass bereits nach 10 min ein negativer CD von -14 mdeg gemessen wird. Auch im Bereich der hypsochromen Absorptionsbande wechselt der CD vom Negativen ins Positive und erreicht bereits nach 10 min $+22$ mdeg. Nach einer halben Stunde übersteigen die maximalen CD-Werte die Anfangswerte und erreichen $+49$ mdeg beziehungsweise -38 mdeg. Die CD-Maxima sind weiter auseinander

als zuvor und liegen bei 524 nm und 683 nm. Der isosbestische Punkt bei 575 nm (Abb. 4-2 links unten, grauer Kreis) deutet darauf hin, dass es sich um eine Transformation zwischen zwei Spezies handelt.

Auch im UV-Vis-Absorptionsspektrum wird eine Verbreiterung des Spektrums registriert, wobei sich die relative Intensität der beiden Absorptionsmaxima angleicht. Insgesamt nimmt die Absorption im betrachteten Spektralbereich ab, was die Vermutung nahelegt, dass es zur Fällung des Aggregats kommt. Dem widersprechen allerdings die zwei isosbestischen Punkte bei 511 nm und 684 nm, welche nicht auftreten dürften, wenn neben der Transformation zwischen zwei Aggregattypen (bereits anhand der CD-Spektren festgestellt) ein weiterer Prozess das Absorptionsspektrum beeinflussen würde. Die beobachtete Hypochromie könnte daher ein Resultat der veränderten Aggregatstruktur sein.^[238]

Dem zeitlichen Verlauf der dargestellten Spektren ist zu entnehmen, dass die kinetischen Prozesse in der wässrigen Methanol-Lösung des **(R,R)-PyrSQ-C1** nach einer halben Stunde noch nicht abgeschlossen sind (Abb. 4-2). Mit der Absicht, die Aggregatlösung zu equilibrieren, wurde diese kurzzeitig erhitzt (unter 45°C) und einen Tag stengelassen, hierbei war das Aggregat jedoch ausgefallen. Nichtsdestotrotz scheint Chloroform eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der gebildeten Aggregatspezies einzunehmen, wie aus einem Vergleich mit der entsprechenden Toluol-haltigen Lösung hervorgeht (Abb. 4-1 rechts). Neben der Methanol-Wasser-Mischung wurden auch andere wässrige Lösungen des Squarains hergestellt, jedoch wurde bei diesen Lösungen entweder keine Änderung des Farbeindrucks gegenüber nicht-aggregierter Monomer-Lösungen (Acetonitril/Wasser 70:30) oder eine schnelle Entfärbung der Lösung innerhalb einer Stunde (DMSO/Wasser 70:30) beobachtet. Aus diesem Grund wurden diese Lösungen spektroskopisch nicht untersucht.

Neben der ternären Mischung aus Methanol, Wasser und Chloroform wurde auch das Aggregationsverhalten in binären Aceton-Chloroform-Lösungen näher betrachtet. Bereits während der Masterarbeit wurden Titrationsexperimente durchgeführt, indem in einer Chloroform-Lösung des **(R,R)-PyrSQ-C1** der Anteil des „schlechten“ Lösungsmittels Aceton stetig erhöht wurde, um das Aggregationsverhalten spektroskopisch zu verfolgen.^[222] Hierbei fiel auf, dass eine Fällung des Aggregats in den nachfolgenden Tagen ausblieb und sich die Aggregation in diesen Lösungen im Laufe der Zeit weiter

verstärkt (Anhang, Abb. 9-8). Diese Beobachtungen veranlassten weitere zeitabhängige Studien im Rahmen der Promotion. Abb. 4-3 zeigt das Ergebnis dieser Experimente anhand einer Probe in Aceton, die über den Zeitraum eines Monats regelmäßig spektroskopisch untersucht und hierfür in einem klimatisierten Raum gelagert wurde. Für diese Messungen wurde eine höher konzentrierte Stammlösung verwendet, um die Aggregation zusätzlich zu verstärken. Tatsächlich führte diese Konzentrationserhöhung lediglich zu einer Intensivierung der Monomer-Absorptionsbande im initial gemessenen Spektrum (vergleiche Abb. 4-1). Dies deutet darauf hin, dass auch hier Chloroform, dessen Anteil unverändert 1.7% beträgt, wesentlich an der Aggregation beteiligt ist. Weiterhin stützen die Spektren von Lösungen mit höherem Chloroform-Anteil, welche eine intensivere Aggregatbande aufweisen, diese Annahme (vergleiche Abb. 9-8 im Anhang).

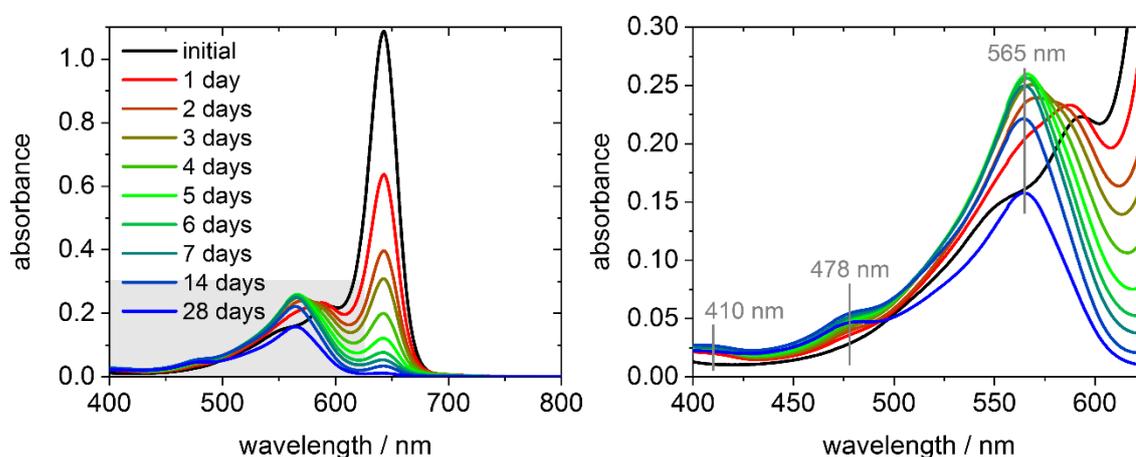


Abb. 4-3: Zeitabhängige UV-Vis-Absorptionsspektren von **(R,R)-PyrSQ-C1** ($c = 4.91 \mu\text{M}$) in Aceton, vollständiges Spektrum (links) und Vergrößerung des grau hinterlegten, kurzwelligen Spektralbereichs (rechts). Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Die Intensität der Monomer-Absorptionsbande bei 643 nm nimmt in der ersten Woche täglich um etwa ein Drittel ab (Abb. 4-3 links). Gleichzeitig nimmt die Absorption im hypsochromen Bereich zwischen 450 und 600 nm deutlich zu, erreicht nach fünf Tagen ein Maximum und nimmt dann ebenfalls ab. Bei genauerer Betrachtung (Abb. 4-3 rechts) wird kurz nach Herstellung der Lösung (schwarze Linie) eine Bande bei etwa 560 nm registriert, dessen Maximum sich jedoch schon am nächsten Tag (rote Linie) zu höheren Wellenlängen verlagert. Aufgrund der Überlappung mit der vibronischen Schulter der Monomer-Absorptionsbande liegt das Maximum der H-Aggregatbande zunächst bei etwa 590 nm und verschiebt sich mit Abnahme der Monomer-Konzentration in der Lösung zu

565 nm. Des Weiteren werden zwei schwache Absorptionsbanden bei 410 nm und 478 nm beobachtet, die mit der Zeit kontinuierlich zunehmen.

Die Gesamtintensität der Spektren im UV-Vis-Bereich nimmt deutlich ab, obwohl keine Fällung der Lösung festgestellt werden konnte. Ein einfaches Experiment, bei dem identische Lösungen des **(R,R)-PyrSQ-C1** in Chloroform einerseits lichtgeschützt und andererseits unter normaler Laborbeleuchtung gelagert wurden, zeigte, dass die Proben nicht photostabil sind und das Squarain sich in verdünnten Lösungen langsam zersetzt. Eine solche Zersetzung wurde im Festkörper und in dünnen Schichten nicht beobachtet. Die beiden Banden unterhalb von 500 nm sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit den Zersetzungsprodukten zuzuschreiben. Wann die kinetischen Prozesse der Aggregation abgeschlossen sind, lässt sich aufgrund der Zersetzung nur schwer beurteilen, es ist lediglich zu erkennen, dass in den ersten fünf Tagen die Bildung des H-Aggregats überwiegt. Danach dominieren die Zerfallsprozesse, sodass die Absorption bei 656 nm in den darauffolgenden Tagen wieder abnimmt. Die zu Beginn der Messungen registrierte Bande bei 560 nm lässt die Vermutung zu, dass ein kinetisches Aggregat innerhalb der ersten zwei Tage in ein thermodynamisch stabileres Aggregat mit einem Maximum bei 565 nm umgewandelt wird.

4.2. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs) in organischen Lösungsmitteln

Die Prolinol-basierten homochiralen Anilinosquaraine **ProSQ-C6** (Hexylgruppe) und **ProSQ-C16** (Hexadecylgruppe) wurden bereits von *Schulz et al.* in Acetonitril-Lösung, in dünnen Schichten und erfolgreich in organischen Photodioden untersucht.^[20,136,153] Zu einem Teil dieser Arbeiten^[136] wurde durch die Synthese sowie Aufreinigung des **ProSQ-C16** und anschließende Titrationsexperimente beigetragen. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, wurden viele weitere Derivate der **ProSQs** synthetisiert und anschließend in Lösung sowie teilweise in dünnen Schichten analysiert, um die besten Kandidaten zur Optimierung der charakteristischen Kenngrößen entsprechender Photodioden ausfindig zu machen.

Eines der intensiver untersuchten **ProSQ**-Derivate ist das **(S,S)-ProSQ-C7**, dessen terminalen Alkylgruppen um ein Kohlenstoffatom länger sind als beim **ProSQ-C6**, welches in Bezug auf **ProSQ**-basierte Photodioden bislang den Maßstab setzt. Wie schon beim **(R,R)-PyrSQ-C1** wurden verschiedene Lösungsmittel auf eine Eignung für Aggregationsstudien getestet (Abb. 4-4).

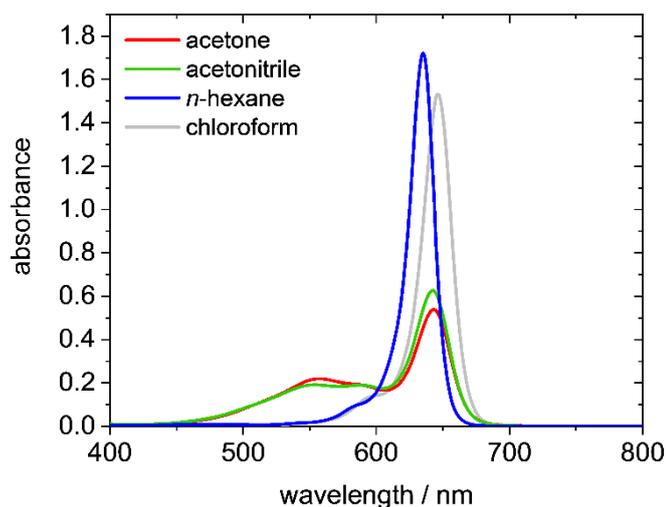


Abb. 4-4: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C7** ($c = 4.04 \mu\text{M}$) in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Hierbei wurde ein zum **(R,R)-PyrSQ-C1** sehr ähnliches Aggregationsverhalten beobachtet: In Aceton und Acetonitril wird neben der Monomer-Absorptionsbande bei

etwa 643 nm ebenfalls eine breite, CD-inaktive H-Aggregatbande bei etwa 550 nm registriert. Die Aggregation des **(S,S)-ProSQ-C7** fällt in diesen Proben geringfügig stärker aus als beim **(R,R)-PyrSQ-C1** (vergleiche Abb. 4-1). Lösungen in *n*-Hexan weisen bei der gewählten Konzentration keine Anzeichen einer Aggregation auf und sind, anders als beim **(R,R)-PyrSQ-C1**, vergleichsweise stabil.

Aufgrund der Ähnlichkeit zum **(R,R)-PyrSQ-C1** wurde **(S,S)-ProSQ-C7** ebenfalls in Aceton-Chloroform-Mischungen zeitabhängig und zugleich unter Variation der Lösungsmittelanteile untersucht, wobei allerdings eine etwas weniger konzentrierte Stammlösung verwendet wurde. In Abb. 4-5 ist ein Foto dieser spektroskopisch analysierten Lösungen zu sehen, welches kurz nach der ersten Messreihe entstanden ist: die Aggregation des Squarains mit zunehmendem Anteil des „schlechten“ Lösungsmittels Aceton ist mit bloßem Auge an der Farbe der Lösungen leicht nachzuverfolgen, welche von cyanfarben über blau zu violett wechselt.



Abb. 4-5: Foto von **(S,S)-ProSQ-C7**-Lösungen ($c = 4.04 \mu\text{M}$) in Aceton-Chloroform-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen Aceton in Volumenprozent (100–0% von links nach rechts) nach der ersten Messreihe. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL). Zur Verdeutlichung der Farbunterschiede wurde der Kontrast erhöht.

Die Lösungen wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung sowie nach zwei, fünf und neun Tagen gemessen (Abb. 4-6). Erste Anzeichen einer Aggregation sind bereits bei einem Anteil von nur 20% Aceton in Chloroform zu erkennen (Abb. 4-6, links oben). Die Spektren stimmen in der Lage aller Absorptionsbanden gut mit denen des **(R,R)-PyrSQ-C1** überein: in den Initialmessungen ist die Aggregatbande bei kürzeren Wellenlängen (554 nm) zu finden als in den Tagen darauf, in denen das Absorptionsmaximum stets bei 565 nm liegt. Dies spricht dafür, dass zunächst eine thermodynamisch weniger stabile Spezies gebildet wird. Zudem nimmt auch hier die H-Aggregatbande nach fünf und neun Tagen deutlich ab und es werden die beiden bereits bekannten Zersetzungsprodukt-Banden bei 410 und 478 nm sichtbar (vergleiche Abb. 4-3). Die Zersetzung scheint in Lösungen

des **(S,S)-ProSQ-C7** schneller einzutreten als in Lösungen des **(R,R)-PyrSQ-C1** und mit dem Aceton-Anteil (beziehungsweise der Aggregatmenge) zu korrelieren.

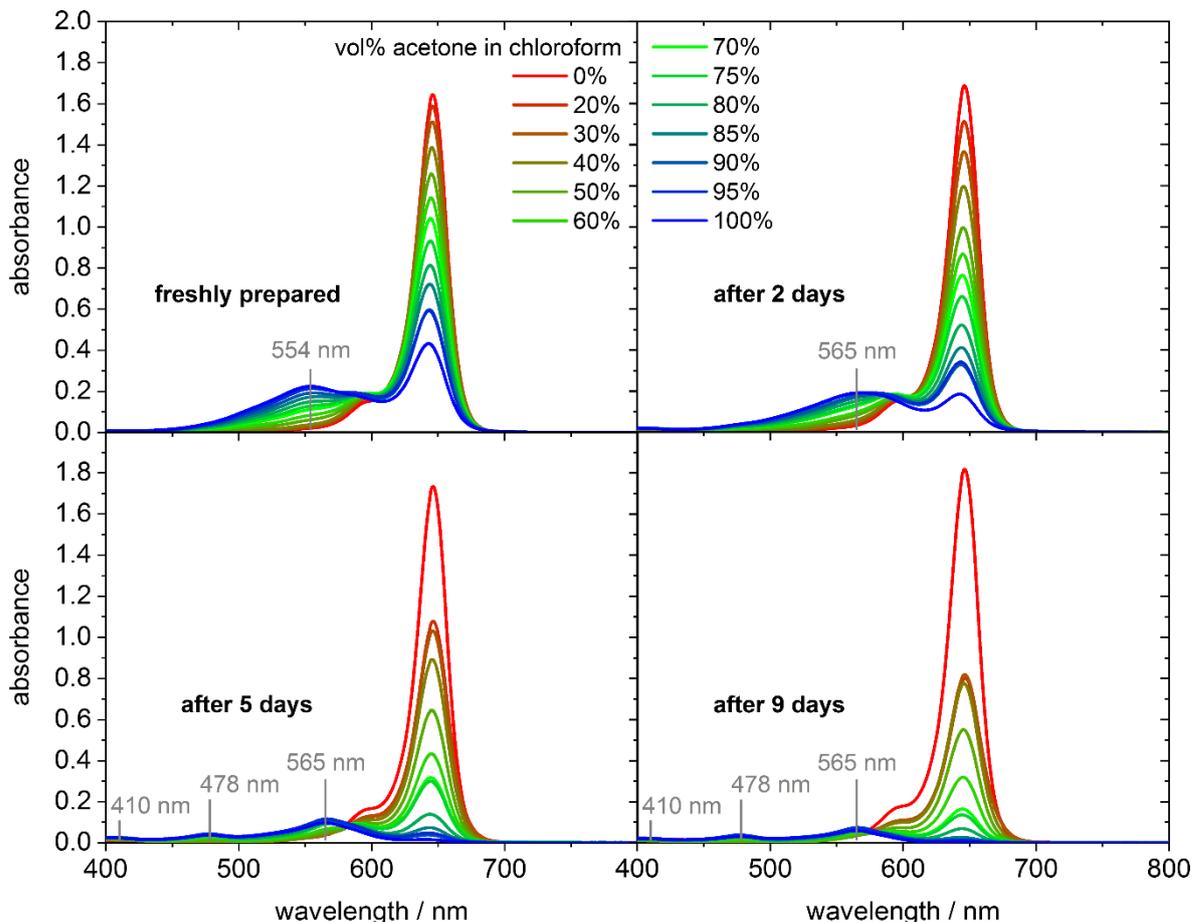


Abb. 4-6: UV-Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C7** ($c = 4.04 \mu\text{M}$) in Chloroform mit unterschiedlichen Anteilen Aceton in Volumenprozent (0–100%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen (links oben), nach zwei (rechts oben), fünf (links unten) und neun (rechts unten) Tagen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.42 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Vom **ProSQ-C16**, das die längsten terminalen Alkylgruppen in der Reihe der hergestellten Prolinol-basierten Anilinosquaraine trägt, wurden beide Enantiomere, das **(S,S)**- und das **(R,R)**-Enantiomer, spektroskopisch in Lösung untersucht (Abb. 4-7). Anstelle von Aceton wurde Acetonitril als schlechtes Lösungsmittel gewählt und dessen Anteil in Chloroform variiert. Die Konzentration der beiden Verbindungen in den hergestellten Proben war höher als bei den Titrationsexperimenten mit **(S,S)-ProSQ-C7**. Zur Diskussion der (chir)optischen Eigenschaften der beiden Enantiomere wurden die von *Matthias Schulz* gemessenen und für die Publikation verwendeten Spektren ausgewählt, da diese aufgrund der ähnlichen Konzentration und der identischen Präparationsvorschrift besser miteinander verglichen werden können.^[136] Die geringere Enantiomerenreinheit des hierbei

verwendeten **(S,S)-ProSQ-C16** hat hierbei keine Auswirkungen auf den Verlauf der CD-Spektren. Dies liegt zum einen an der bevorzugten Aggregation von Molekülen gleicher Händigkeit (chirale Diskriminierung) und zum anderen an der sehr geringen Konzentration der enantiomeren oder diastereomeren Verunreinigungen, die weit unterhalb der kritischen Aggregationskonzentration liegt.^[136]

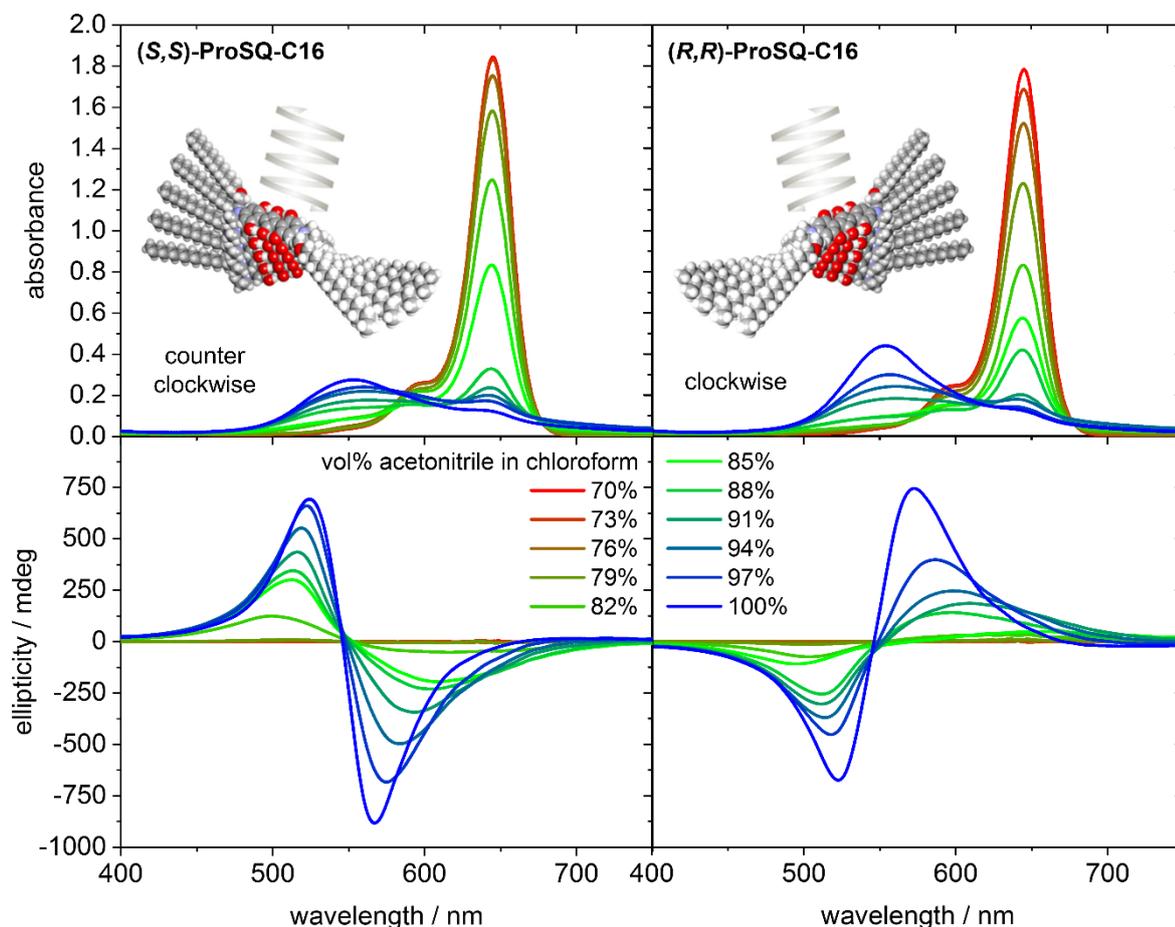


Abb. 4-7: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C16** ($c \approx 5.7 \mu\text{M}$) in Chloroform mit unterschiedlichen Anteilen Acetonitril in Volumenprozent (70–100%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 1.7 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 3.3% Chloroform (100 μL auf 3 mL). Die eingefügten Skizzen veranschaulichen die molekulare Anordnung innerhalb der chiralen Aggregate, jedoch ohne die Anzahl beteiligter Moleküle, den Torsionswinkel oder die intermolekularen Abstände zwingend korrekt wiederzugeben.^[136] Adaption mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413. © 2018, Springer Nature.

Wie zu erwarten sind die UV-Vis-Absorptions-Spektren der beiden Enantiomere qualitativ identisch (Abb. 4-7, oben). Die Monomer-Absorptionsbande bei 646 nm nimmt mit zunehmendem Acetonitril-Anteil zu Gunsten einer breiten, hypsochromen Aggregatbande bei etwa 550 nm ab. Überraschenderweise weist diese Aggregatspezies, anders als beim kurzkettenigen Derivat **(S,S)-ProSQ-C7**, einen starken bisignaten CD-Effekt auf (Abb. 4-7,

unten). Der Vorzeichenwechsel im Bereich des Absorptionsmaximums ist charakteristisch für exzitonische CD-Effekte.^[139–141] Die Aggregatspezies lässt keine vibronische Progression erkennen, was auf eine starke exzitonische Kopplung hindeutet.^[86] Aus dem exzitonischen CD und der Blauverschiebung der Aggregatbande lässt sich unweigerlich darauf schließen, dass es sich um ein in sich helikal verdrehtes H-Aggregat handelt.^[142,239] Im Fall des (*S,S*)-Enantiomers besitzt das Aggregat eine negative Exzitonenchiralität, welche anhand des negativen *Cotton*-Effekts bei höheren Wellenlängen (erster *Cotton*-Effekt) abgeleitet werden kann.^[142] Demnach sind die Moleküle in einer linksgängigen Helix (gegen den Uhrzeigersinn) angeordnet, wie in der Skizze in Abb. 4-7 (links) symbolisch dargestellt. Das (*R,R*)-Enantiomer verhält sich, wie zu erwarten, spiegelbildlich: Der erste *Cotton*-Effekt (bei höheren Wellenlängen) ist positiv und damit auch die Exzitonenchiralität, die Moleküle sind demnach in einer rechtsgängigen Helix (mit dem Uhrzeigersinn) angeordnet (Skizze in Abb. 4-7, rechts). Die CD-Spektren der beiden Enantiomere verhalten sich spiegelbildlich zueinander und sind ansonsten, bis auf geringe experimentelle Abweichungen, identisch. Der CD-Peak bei höheren Wellenlängen ist stets der intensivere, beim (*S,S*)-Enantiomer erreicht er bei 567 nm einen Wert von -882 mdeg.

4.3. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs) in wässrig-organischen Lösungen

Wie die vorherigen Experimente zeigen, aggregieren die **ProSQs** unterhalb einer Konzentration von 6 μM nur unvollständig oder gar nicht in organischen Lösungsmitteln. Dies gilt insbesondere für Derivate mit sehr kurzen terminalen Alkylketten. Aus diesem Grund wurden, wie schon beim **(R,R)-PyrSQ-C1**, wässrige Lösungsmittelmischungen verwendet, um mittels solvophober Effekte die Aggregation der Moleküle zu forcieren.^[101] Hierfür haben sich unter anderem Methanol-Wasser-Mischungen als geeignet herausgestellt, da sie, im Gegensatz zu anderen Lösungsmittelmischungen, weniger zur Fällung der Aggregate neigen. Als Beispiel werden im Anhang Spektren von **(S,S)-ProSQ-C5** in wässrigen Aceton- und Methanol-Lösungen nebeneinander aufgeführt (Abb. 9-9). Diese zeigen einen sehr ähnlichen spektralen Verlauf, insbesondere mit Blick auf die jeweiligen CD-Spektren, jedoch sind die in Aceton-haltigen Lösungen aufgenommenen Spektren weniger intensiv und die Basislinie ist aufgrund der sofort eintretenden Fällung erhöht. In wässrigen Acetonitril-Lösungen werden hingegen auch stabile Aggregate gebildet, wie *Stoll et al.* bereits durch ihre Untersuchungen am **(S,S)-ProSQ-C10** gezeigt haben.^[152] In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden nun wässrige Methanol-Lösungen dieser Verbindung studiert, die sich in ihren chiroptischen Eigenschaften merklich von den wässrigen Acetonitril-Lösungen unterscheiden. Hierbei wies eine der Proben mit hohem Wasseranteil bemerkenswerte Eigenschaften auf, sodass diese Probe mittels Fluoreszenz-Spektroskopie und CPL-Spektroskopie (CPL = *circularly polarised luminescence*) eingehender untersucht wurde. Theoretische Berechnungen geben zudem konkrete Hinweise auf die molekulare Anordnung der Moleküle innerhalb der gebildeten Aggregate. Zum Schluss werden die spektroskopischen Eigenschaften entsprechender **ProSQ**-Proben in Abhängigkeit von der Länge der terminalen Alkylgruppen verglichen.

Für die Titrationsexperimente wurden Lösungsmittelmischungen aus Methanol mit 0% bis 40% Wasser verwendet – Lösungsmittelmischungen mit höheren Wasseranteilen mischten sich nicht hinreichend mit der verwendeten Chloroform-Stammlösung und führten zur sofortigen Fällung der Verbindung. Alle Proben wurden mit der gleichen Konzentration hergestellt und für Langzeitstudien lichtgeschützt in einem klimatisierten Raum gelagert. Nachfolgend wird das Aggregationsverhalten der Prolinol-basierten Anilinosquaraine an

ausgewählten Beispielen diskutiert, die vollständigen Titrationsexperimente aller untersuchten **(S,S)-ProSQs** – darunter Messungen von *Marvin Schumacher* (**(S,S)-ProSQ-C8** und **-C12**), die im Rahmen einer Masterarbeit angefertigt wurden^[234] – können dem Anhang entnommen werden (Abb. 9-10 bis Abb. 9-18).

Die Untersuchungen der (chir)optischen Eigenschaften der **ProSQs** in organisch-wässrigen Lösungen mittels *Müller*-Matrix-Polarimetrie und Fluoreszenz-Spektroskopie wurde während eines Forschungsaufenthalts und von *Manuela Schiek* an der *Universität zu Köln* im AK *Klaus Meerholz* durchgeführt. CPL-Messungen wurden von *Jacopo Tessarolo* an der *Technischen Universität Dortmund* im AK *Guido Clever* durchgeführt. *Mattia Anzola* führte an der *Università degli Studi di Parma* im AK *Anna Painelli* die theoretischen Berechnungen durch. Eine ausführliche Beschreibung dieser Berechnungen kann der Dissertation von *Mattia Anzola* entnommen werden.^[240]

UV-Vis und CD-Spektren der Lösungsmitteltitration

In Abb. 4-8 sind UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** in wässrigen Methanol-Lösungen dargestellt, welche unmittelbar nach Herstellung der Proben aufgenommen wurden. Die gezeigten Spektren werden zunächst rein phänomenologisch beschrieben, da ihre Interpretation ohne weitere Untersuchungen mittels Fluoreszenzspektroskopie und theoretischen Berechnungen, welche im weiteren Verlauf des Kapitels diskutiert werden, nicht eindeutig möglich ist.

Mit zunehmendem Wasseranteil nimmt die Monomer-Absorptionsbande bei 646 nm kontinuierlich ab, wobei gleichzeitig rot- und blauverschobene spektrale Banden an Intensität gewinnen (Abb. 4-8, oben). Das **(S,S)-ProSQ-C10** besitzt vergleichsweise lange hydrophobe Alkylgruppen, sodass Methanol als „schlechtes“ Lösungsmittel bereits ausreicht, um eine Aggregation dieser Verbindung hervorzurufen. Ab einem Wassergehalt von 20% ist die Monomerbande nicht mehr zu erkennen, was auf einen vollständig aggregierten Zustand schließen lässt. Die blauverschobene Bande bei etwa 550 nm nimmt mit steigendem Wassergehalt kontinuierlich zu, nur bei 40% Wassergehalt fällt die Intensität der Bande plötzlich ab. Die rotverschobene Bande hingegen unterliegt stärkeren Schwankungen in Bezug auf ihre Intensität, Lage und Form. Ohne eine Zugabe von Wasser wird eine sehr breite Absorptionsbande beobachtet, welche weit über den gezeigten

Messbereich hinaus zu höheren Wellenlängen ausläuft. In der Mitte läuft die Bande spitz zusammen, das Maximum liegt knapp unter 800 nm. Die Probe mit 4% Wasseranteil hingegen absorbiert etwa doppelt so stark im langwelligeren Bereich, die Bande ist schmaler und das Maximum ist zu etwa 750 nm verschoben. Mit weiter steigendem Wasseranteil nimmt die Intensität der bathochromen Bande kontinuierlich ab, nur die Probe mit 40% Wasseranteil verhält sich wieder anders: die Intensität steigt nochmal an und das Maximum verschiebt sich zu etwa 720 nm.

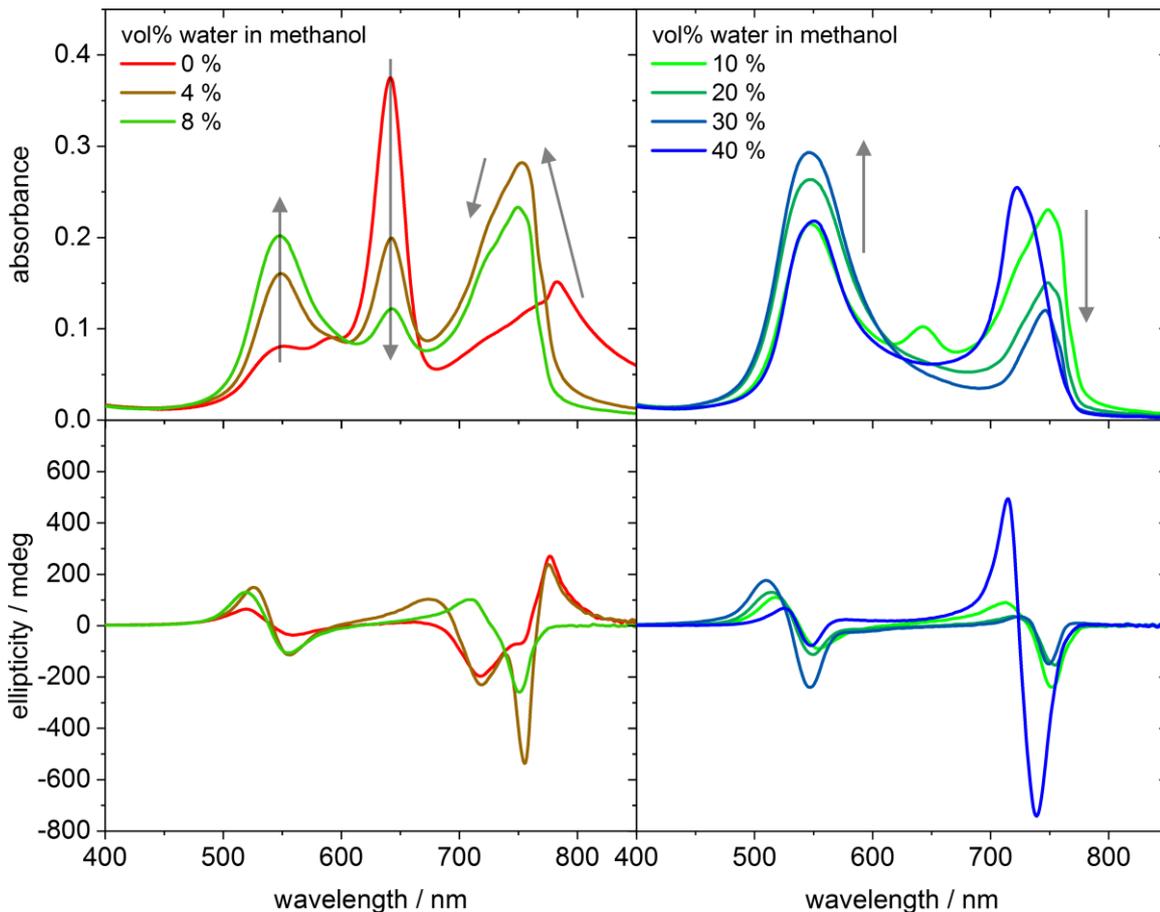


Abb. 4-8: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Zirkularer Dichroismus wird sowohl im Bereich der blauverschobenen als auch der rotverschobenen Banden detektiert (Abb. 4-8, unten). Im kurzwelligen Bereich wird stets ein bisignater CD-Effekt gemessen, welcher bei höheren Wellenlängen ein negatives Vorzeichen besitzt. Die Intensität dieses CD-Signals korreliert mit der Intensität der hypsochromen Absorptionsbande. Im langwelligen Spektralbereich sind die gemessenen CD-Signale vor allem für Lösungen mit niedrigem Wasseranteil komplexer: In Methanol

ist das CD-Signal nahe des Absorptionsmaximums bei 775 nm positiv und bei 720 nm negativ mit einem Plateau bei 750 nm. Bei einem Wassergehalt von 4% werden zwei weitere, zusätzliche CD-Peaks registriert, ein positiver bei 680 nm und ein negativer bei 755 nm. Bei einem Wassergehalt von 8% sind wiederum nur ein positives CD-Signal bei 710 nm und ein negatives bei 750 nm zu sehen. De facto ist der gemessene CD somit umgekehrt zu dem in Methanol gemessenen CD. Mit weiter steigendem Wasseranteil verschiebt sich das Maximum des positiven CD-Effekts von 710 nm zu 725 nm. Im Fall der 40%-Probe wird ein auffallend starker, bisignater CD-Effekt gemessen, der wie die zugehörige Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Bei 715 nm erreicht der *Cotton*-Effekt +494 mdeg und bei 739 nm -741 mdeg.

Im Vergleich mit weiteren **ProSQ**-Derivaten zeigt sich, dass die komplexe CD-Bandenstruktur im langwelligen Spektralbereich nicht zufällig ist und je nach Wasseranteil einem wiederkehrenden Muster folgt (Abb. 4-9). In Methanol wird für **(S,S)-ProSQ-C6**, **-C7** und **-C8** ebenfalls ein bisignates CD-Signal mit positivem Vorzeichen bei größeren Wellenlängen und einem negativen Vorzeichen bei kürzeren Wellenlängen beobachtet, wobei auch das Plateau zwischen den beiden CD-Peaks zu erkennen ist. In Proben mit 4% Wasseranteil werden für **(S,S)-ProSQ-C8** ebenfalls zwei negative CD-Signale ähnlicher Lage detektiert, wobei der Peak bei kürzeren Wellenlängen intensiver ist. Mit abnehmender Alkylkettenlänge nimmt dieser Peak weiter zu und der zweite Peak reduziert sich zu einem Plateau, wodurch die Spektren wiederum denen in wasserfreiem Methanol ähnlich sind. In Methanol-Lösungen mit 8% Wasseranteil ist das bisignate CD-Signal von **(S,S)-ProSQ-C10** vollständig umgekehrt, wohingegen für Derivate mit kürzeren Alkylketten der Vorzeichenwechsel noch nicht ganz vollzogen zu sein, sich diesem jedoch über die komplexere Bandenstruktur anzunähern scheint. Die Spektren deuten demnach darauf hin, dass unter weniger stark aggregationsinduzierenden Bedingungen neben der noch stärker CD-aktiven Spezies in 40%-Wasser-Mischungen zwei weitere Aggregatspezies mit zueinander umgekehrten, bisignaten CD-Signalen im langwelligen Spektralbereich gebildet werden.

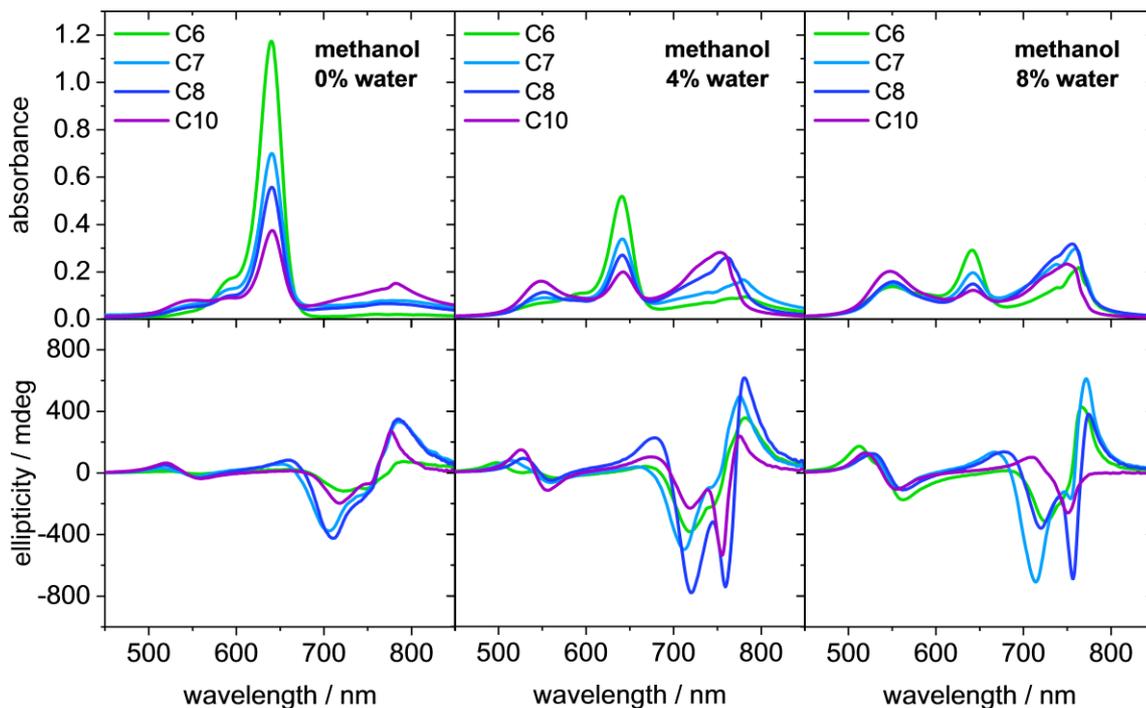


Abb. 4-9: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C6**, **-C7**, **-C8** und **-C10** ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit geringen Wasseranteilen (0%, 4% und 8%) in Volumenprozent unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Zeit- und Temperaturabhängigkeit (chir)optischer Eigenschaften

Wie auf den Fotos in Abb. 4-10 zu sehen, verändern sich die kolloidalen Lösungen von **(S,S)-ProSQ-C10** mit der Zeit. Proben mit geringen Wasseranteilen bis etwa 10% lassen nach einiger Zeit eine deutliche, violette Fällung erkennen, die sich am Boden des Probengefäßes absetzt oder auf der Oberfläche der Lösung schwimmt. Diese sukzessive Fällung macht es fast unmöglich, parallel ablaufende Aggregationsprozesse zuverlässig spektroskopisch zu verfolgen. Eine Ausnahme bildet die Probe mit 40% Wasseranteil, welche keine Anzeichen einer Fällung erkennen ließ. Sowohl diese Eigenschaft als auch der starke CD-Effekt und die unkomplizierten, scharfbandigen Absorptions- und CD-Spektren machen diese Probe in hohem Maße interessant für weitere spektroskopische und theoretische Studien.



Abb. 4-10: Fotos von **(S,S)-ProSQ-C10**-Lösungen ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol-Wasser-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0-40%) nach der ersten Messreihe (oben) und nach drei Tagen (unten). Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL). Zur Verdeutlichung der Farbunterschiede wurde der Kontrast erhöht.

In zeitabhängigen Messungen von **(S,S)-ProSQ-C10** in Methanol mit 40% Wasseranteil wurde festgestellt, dass die rotverschobene Absorptionsbande und der zugehörige bisignate CD-Effekt im Equilibrierungsprozess sehr stark an Intensität hinzugewinnen (Abb. 4-11, links). Bereits nach 15 min ist die Absorption am Maximum etwa 40% und der CD-Peak bei größeren Wellenlängen etwa 70% stärker als zu Beginn der Messungen. Nach einem Tag sind die Proben equilibriert und das negative CD-Signal erreicht bei 737 nm einen Maximalwert von -1814 mdeg (entspricht $\Delta Abs^{CP} = -0.055$ gemäß der Formel (2-4)). Die hypsochrome Absorptionsbande bei 550 nm wird indes schmaler, wobei die Absorption am Maximum nur geringfügig abnimmt und das bisignate CD-Signal im Grunde unverändert bleibt. Der isodichroische Punkt bei 665 nm im UV-Vis-Absorptionsspektrum und bei 605 nm im CD-Spektrum deuten darauf hin, dass es sich um eine Transformation zwischen zwei Spezies handelt.

Gemäß der Formel (2-12) kann aus den gemessenen Werten ein konzentrationsunabhängiger, auf die Absorption normierter Dissymmetriefaktor g berechnet werden, indem das Verhältnis der differentiellen Absorption zirkular polarisierten Lichts ΔAbs^{CP} zur Absorption unpolarisierten Lichts bestimmt wird. Der so erhaltene g -Wert kann allerdings, insbesondere im Fall der nicht-equilibrierten Proben, von den wahren Werten abweichen, da die Spektren nicht simultan, sondern nacheinander an zwei verschiedenen Geräten aufgenommen wurden.^[82,83,130] Die spektrale Auflösung der bestimmten g -Faktoren (Abb. 4-11, rechts) zeigt, dass im Bereich des negativen CD-Peaks

bei 742 nm die Dissymmetrie am größten ist, wohingegen der g -Faktor im Bereich des positiven CD-Peaks durch eine höhere Überlappung mit dem Absorptionsmaximum geringer ausfällt. Des Weiteren bleibt der g -Faktor über den gesamten UV-Vis-Bereich zeitlich überwiegend konstant, nur im Bereich des stark negativen CD-Peaks nimmt der g -Wert mit der Zeit im Betrag zu: während er zu Beginn der Messungen noch -0.12 beträgt, sind es nach 15 Minuten bereits -0.17 und im äquilibrierten Zustand nach 24 Stunden sogar -0.23 . Diese überproportionale Zunahme des CD-Effekts im Verhältnis zur Absorption kann verschiedene Gründe haben. Zum einen könnte dies mit der höheren Ordnung der Aggregate zusammenhängen, wofür auch die Verschmälerung der Absorptionsbanden spricht. Zum anderen können verschiedene Faktoren wie intermolekularer Abstand, Rotationswinkel zwischen den Monomeren Einheiten und Aggregatgröße eine Rolle spielen.^[87,130]

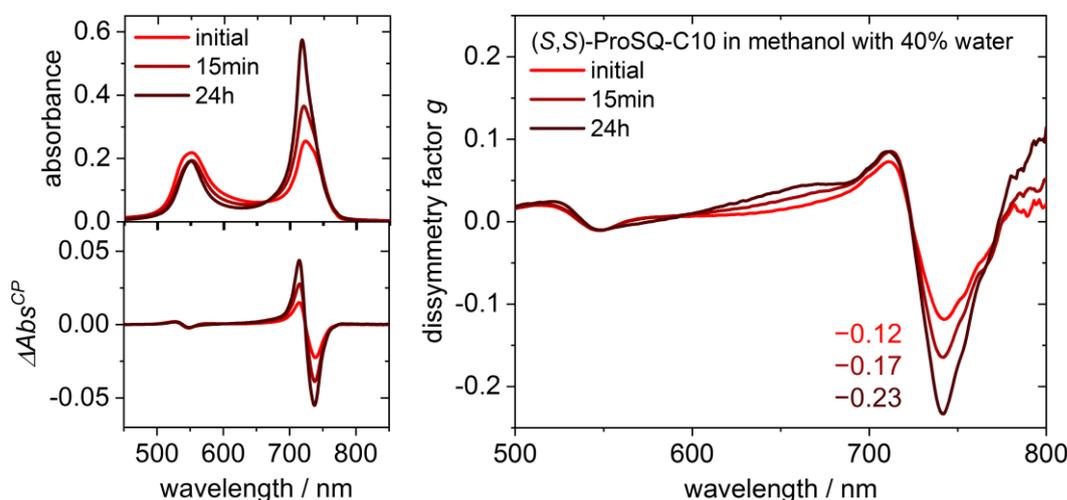


Abb. 4-11: Links: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasseranteil unmittelbar nach Herstellung der Lösungen, nach 15 min und nach 24 Stunden. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL). Rechts: Zugehörige, spektral aufgelöste Dissymmetrie-Faktoren g , die jeweiligen Maxima sind im Graphen angegeben.

Eine Interpretation der spektralen Banden hinsichtlich der molekularen Anordnung der Moleküle allein auf Grundlage der UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren ist nicht eindeutig möglich. Gemäß der molekularen Exzitonentheorie nach *Davydov*^[76] und *Kasha*^[77–79] (siehe Kapitel 2.2.1) kann die hypsochrome Absorptionsbande einem H-Aggregat und die bathochrome Bande einem J-Aggregat zugeordnet werden. Die beiden Banden könnten aber auch zu einer einzigen Aggregatspezies gehören, bei der die Chromophore nicht parallel zueinander ausgerichtet sind und infolgedessen die Oszillatorstärke auf den höher- (UDC) und den niederenergetischen Zustand (LDC) verteilt

wird. Eine solche *Davydov*-Aufspaltung ist in Lösung allerdings ungewöhnlich und wird eher in Festkörpern beobachtet.^[48,49,55,76,233,241] Zudem gibt es noch eine weitere Erklärungsmöglichkeit, die über das *Frenkel*-exzitonische, allein auf *Coulomb*-Wechselwirkungen beruhende Model hinausgeht. Für *n*-Alkyl-Anilinosquaraine ist bekannt und theoretisch belegt, dass sie im Festkörper und in wässrigen DMSO-Lösungen versetzte H-Aggregatstapel bilden, bei denen intermolekularer Ladungstransfer (ICT) eine zusätzliche Aufspaltung des höherenergetischen Zustands und damit auch der hypsochromen Absorptionsbande hervorruft.^[53,55] Aufgrund des gemeinsamen Chromophorgerüsts ist es naheliegend, eine solche molekulare Anordnung mit ICT-Wechselwirkungen auch für **ProSQs** in Betracht zu ziehen.

Stoll et al., die das **(S,S)-ProSQ-C10** bereits in Acetonitril mit bis zu 30 vol.-% Wasseranteil untersucht haben, berichteten ebenfalls von einem sehr ähnlichen doppelbandigen Aggregat-Absorptionsspektrum mit einer hypsochromen und einer bathochromen Bande, jedoch abweichenden CD-Spektren (Abb. 2-28).^[152] Beim Erhitzen einer equilibrierten Probe (3.8 μM) mit 30% Wasseranteil auf 60 °C wurden wohldefinierte isosbestische Punkte in den UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren beobachtet, die auf eine glatte Umwandlung eines einzigen Aggregats in den nicht-aggregierten Zustand hindeuten. Für die beiden Banden konnte keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Aus diesen Beobachtungen schlossen sie, dass die gemessenen Spektren einer einzigen Aggregatspezies mit einer helikalen Aggregatstruktur angehören und stellten die Einzigartigkeit der bemerkenswert starken, symmetrischen Aufspaltung heraus, ohne jedoch den Ursprung dieser Aufspaltung zu diskutieren.^[152]

Analog hierzu wurden in dieser Arbeit temperaturabhängige Messungen mit einer ähnlich konzentrierten Probe in Methanol mit 40% Wasseranteil durchgeführt. Die Aggregation war in diesen Proben allerdings so stark, dass keine Disassemblierung registriert werden konnte. Aufgrund der niedrigen Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel wurde die Probe auf maximal 60 °C erhitzt. Die Spektren blieben hierbei nahezu unverändert. Erst nach einigen Tagen und mehrmaligem Erhitzen veränderten sich die Spektren, doch die lange Zeitspanne und die Flüchtigkeit der Lösungsmittel werfen die Frage auf, ob diese Veränderungen nicht beispielsweise auf eine Änderung der Probenzusammensetzung zurückzuführen sind. In Abb. 4-12 sind die Spektren dieser gealterten Probe, welche einen enormen *g*-Wert von bis zu -0.37 erreicht, graphisch dargestellt. Der CD der Probe war so groß, dass er außerhalb des messbaren Bereichs von ± 2000 mdeg lag. Um das CD-Signal

dennoch messen zu können, wurde die Probe in eine dünnere Küvette mit 1 mm statt 1 cm optische Weglänge überführt und sowohl Absorption als auch CD erneut gemessen. Nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz skaliert die Absorption und damit auch der CD (siehe Kapitel 2.2.3) linear mit der Weglänge.^[82,83] Der so gemessene CD ist daher um den Faktor 10 kleiner, als wenn die Messung mit einer 1 cm-Küvette durchgeführt wird. Umgerechnet auf 1 cm Weglänge entspricht der gemessene Wert einem erstaunlich großen CD von -4279 mdeg, der die Auflösung des Geräts um mehr als das Doppelte übersteigt. Der g -Faktor hingegen ist von der Weglänge unabhängig.

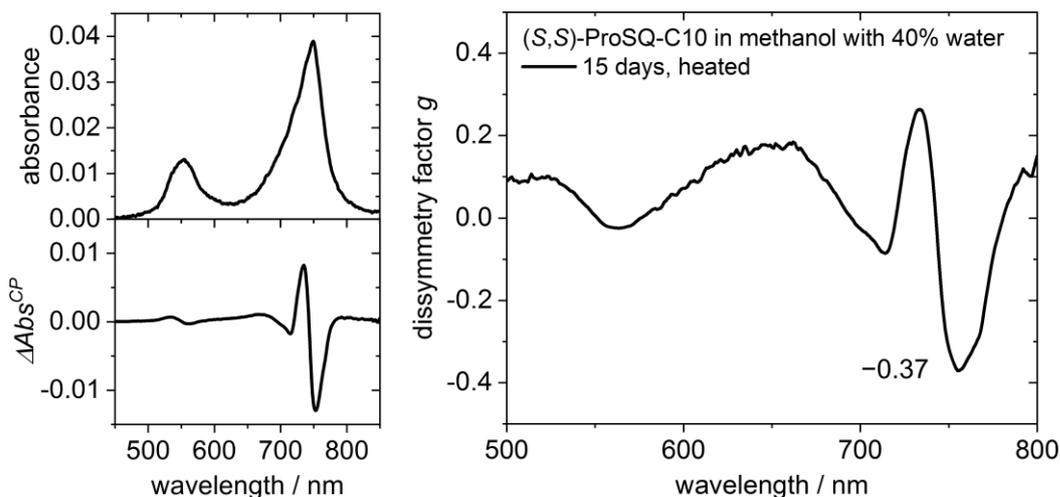


Abb. 4-12: Links: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasseranteil nach 15 Tagen und mehrmaligem Erhitzen auf 60°C . Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform ($50 \mu\text{L}$ auf 3 mL). Die optische Weglänge wurde auf 0.1 cm reduziert, um den starken CD-Effekt messen zu können. Rechts: Zugehöriger, spektral aufgelöster Dissymmetrie-Faktor g , das Maximum ist im Graphen angegeben.

Fluoreszenz- und CPL-Spektroskopie

Fluoreszenz-Spektroskopie kann ebenfalls ein nützliches Mittel sein, um Aggregatstrukturen zu identifizieren. Nach der klassischen Exzitonentheorie weisen J-Aggregate typischerweise eine starke Fluoreszenz auf, wohingegen H-Aggregate nicht-fluoreszent sind.^[73] Das liegt daran, dass ein strahlender Übergang in der Regel aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand erfolgt und dass dieser Zustand für optische Übergänge erlaubten sein muss.^[79,80] Abweichungen von der koplanar-parallelen Orientierung, etwa bei einer helikalen Anordnung oder einer *Davydov*-Aufspaltung, führen zu einer Umverteilung der Oszillatorstärke auf die zwei exzitonischen Zustände, wodurch strahlende Übergänge möglich werden (siehe Kapitel 2.2.1). In diesem Fall wird bei einer

Anregung in einen der beiden Zustände ein und dieselbe Fluoreszenzbande erwartet, welche relativ zur niederenergetischen (langwelligen) Absorptionsbande geringfügig rotverschoben ist (*Stokes-Verschiebung*).

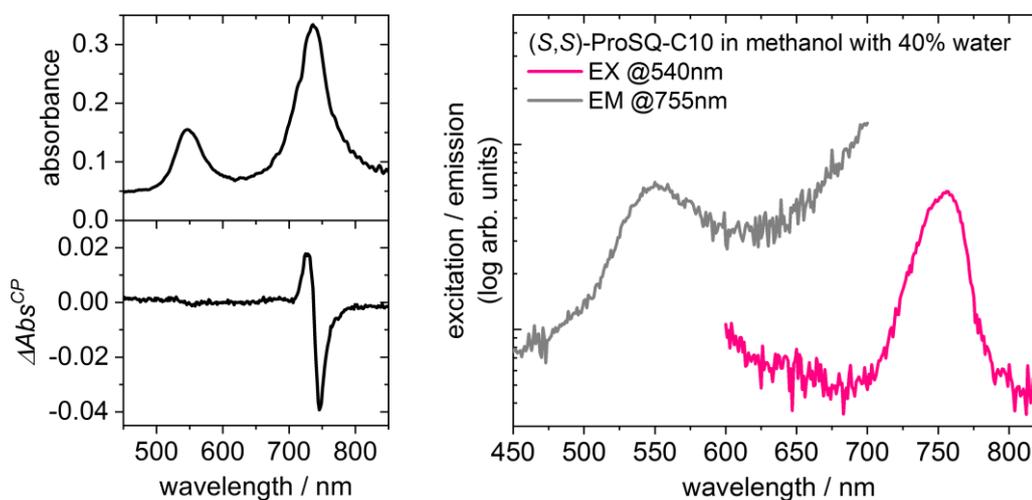


Abb. 4-13: Links: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasser einige Minuten (15-30 min) nach Herstellung der Lösungen, gemessen an einem *Müller-Matrix*-Ellipsometer. Die Probe wurde aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthält daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL). Rechts: Emissions- (Anregung bei 540 nm) und Anregungsspektrum (Emission bei 755 nm) der Probe.

Um sich dies zu Nutze zu machen, wurde eine Probe von **(S,S)-ProSQ-C10** in Methanol mit 40% Wasseranteil mittels Fluoreszenz-spektroskopischer Methoden untersucht. In Abb. 4-13 sind die Emissions- und Anregungsspektren (rechts) sowie die zugehörigen UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren (links) der Probe abgebildet. Die hierbei gemessene Fluoreszenz war schwach, aber dennoch gut vom Hintergrundrauschen zu unterscheiden. Das Emissionsspektrum (Abb. 4-13 rechts, pink) zeigt, dass bei einer Anregung im Bereich der hypsochromen Bande (bei 540 nm) Licht im Bereich der bathochromen Bande (bei 755 nm) emittiert wird. Das Anregungsspektrum, welches die Intensität der Fluoreszenz bei 755 nm in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge wiedergibt (Abb. 4-13 rechts, grau) folgt dem Verlauf der hypsochromen Bande. Beide Messungen deuten darauf hin, dass die zwei Absorptionsbanden zur gleichen Spezies gehören.

Als Pendant zur CD-Spektroskopie gewinnt die CPL-Spektroskopie in den letzten Jahren zunehmenden an Bedeutung.^[242–244] Sie misst die Intensitätsdifferenz zwischen links und rechts zirkular polarisierter Emission einer chiralen Probe. Diese zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) kann ähnlich zum CD mithilfe eines Dissymmetriefaktors g_{lum} quantifiziert werden, welcher analog definiert ist als das Verhältnis der differentiellen

Emission links- (l_L) und rechtszirkular (l_R) polarisierten Lichts Δl^{CP} zur Emission unpolarisierten Lichts l (vergleiche Formel (2-12) in Kapitel 2.2.3):^[245]

$$g_{lum}(\lambda) = \frac{\Delta l^{CP}}{l} = \frac{l_L - l_R}{\frac{1}{2}(l_L + l_R)} \quad (4-1)$$

Aufgrund der geringen Intensität der Fluoreszenz der hier verwendeten, stark verdünnten kolloidalen Lösungen wurde die Detektorspannung stark erhöht und die Bandbreite der Anregung und Emission auf bis zu 35 nm gesetzt, wodurch die spektrale Auflösung nicht ausreicht, um vibronische Bandenstrukturen zu analysieren. Zudem sind, bedingt durch diese messtechnische Einschränkung, die genannten Dissymmetriefaktoren mit Vorbehalt zu betrachten. Die nachfolgend gezeigten Spektren sind das Ergebnis einer Akkumulation von jeweils 20 Einzelspektren, die über einen Zeitraum von fünf Stunden aufgenommen wurden. Angesichts dieser langen Messzeit wurden zur Kontrolle zusätzlich UV-Vis-Absorptionsspektren der Proben vor und nach den CPL-Messungen aufgenommen.

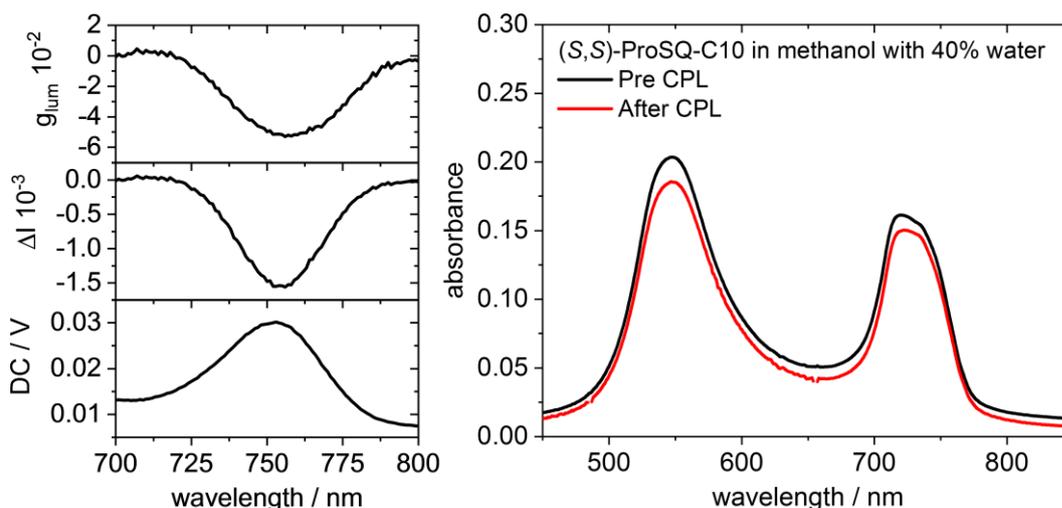


Abb. 4-14: Links: CPL-spektroskopische Messungen an einer äquilibrierten Probe von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasser (Anregung bei 540 nm). Die Probe wurde aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hergestellt und enthält daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL). Die Gesamtintensität der Fluoreszenz wurde als DC-Signal des Detektors gemessen. Bandbreiten: 35 nm (Anregung) und 30 nm (Emission). Rechts: UV-Vis-Absorptionsspektren der Probe vor und nach den CPL-Messungen. Ein leichter Versatz der Spektren ist auf die Verwendung von zwei verschiedenen Basislinien zurückzuführen.

In Abb. 4-14 (links) sind die Emissionsspektren einer äquilibrierten Probe von **(S,S)-ProSQ-C10** in Methanol mit 40% Wasser dargestellt. Bei Anregung im Bereich der blauverschobenen Bande (540 nm) wird, wie schon bei den unpolarisierten Fluoreszenz-Messungen, eine Emissionsbande bei etwa 750 nm registriert (hier als DC-Signal des Detektors aufgenommen, welches sich bei konstanter Betriebsspannung linear zur

Intensität der unpolarisierten Emission verhält). Im Bereich dieser Bande wird rechts-zirkular polarisiertes Licht stärker emittiert als links-zirkular polarisiertes Licht, wie an dem negativen CPL-Signal (als ΔI^{CP} dargestellt) zu erkennen. Der aus diesen Werten berechnete Dissymmetrie-Faktor g_{lum} ist mit -0.053 relativ groß^[242–244], jedoch deutlich kleiner als der absorptive Dissymmetriefaktor (g oder g_{abs}).

Beim Vergleich des Absorptionsspektrums mit den Spektren der zuvor untersuchten äquilibrierten Proben (Abb. 4-11 und Abb. 4-13) fällt auf, dass die rotverschobene Bande eine geringere Intensität aufweist und das Spektrum eher dem einer nicht-äquilibrierten Probe ähnelt. Die Ursache für diese Abweichung ist unklar, deutet jedoch darauf hin, dass der g_{lum} -Wert für Proben mit einer stärker ausgeprägten rotverschobenen Bande noch größer sein könnte, wie es auch beim absorptiven g -Wert der Fall ist. Aus diesem Grund ist es an dieser Stelle sinnvoll, den g_{abs} -Faktor einer initial gemessenen Probe für eine Gegenüberstellung heranzuziehen ($g = 0.12$, siehe Abb. 4-11).

Das Verhältnis der beiden Dissymmetriefaktoren entspricht etwa $g_{lum}/g_{abs} \approx 0.44$. Dass dieser Wert unter 1 liegt, ist nicht ungewöhnlich: *Tanaka et al.* sammelten und verglichen die literaturbekannten Absorptions- und Lumineszenz- g -Faktoren chiraler organischer Moleküle verschiedener Verbindungsklassen und stellten hierbei fest, dass g_{lum} sich proportional verhält zu und in der Regel kleiner ist als g_{abs} , wobei der Proportionalitätskoeffizient von der Verbindungsklasse abhängt.^[245]

Ergänzend wurden weitere Lösungen mit 4% (Abb. 4-15 oben) und 0% (Abb. 4-15 unten) Wasseranteil mittels CPL-Spektroskopie untersucht, da diese Proben andere CD-Signale mit abweichenden Vorzeichen aufweisen. Wie schon zuvor geschildert und nun auch an den UV-Vis-Absorptionsspektren zu sehen, kommt es zur Fällung der Aggregate und damit zu einer deutlichen Verringerung der Spektrenintensität innerhalb der für die Messung benötigten fünf Stunden. Bei den CPL-Spektren handelt es sich daher um über diese Zeitspanne gemittelte Werte. Wie schon bei der 40%-Probe wird knapp über 750 nm ein negatives CPL-Signal gemessen, das im Fall der 4%-Probe in Relation zur unpolarisierten Fluoreszenz geringfügig stärker ($g_{lum} = -0.059$) und im Fall der 0%-Probe schwächer ($g_{lum} = -0.035$) ist. Die Überlagerung mit der Emission des Monomers, welches aufgrund der großen Anregungsbandbreite ebenfalls angeregt wird, verfälscht jedoch dieses Ergebnis, weshalb auf einen Vergleich der g_{lum} - mit g_{abs} -Werten verzichtet wird.

Auch im Bereich der Monomer-Emissionsbande wird ein CPL-Signal detektiert, welches allerdings, wie am fehlenden g_{lum} zu erkennen, nicht signifikant ist.

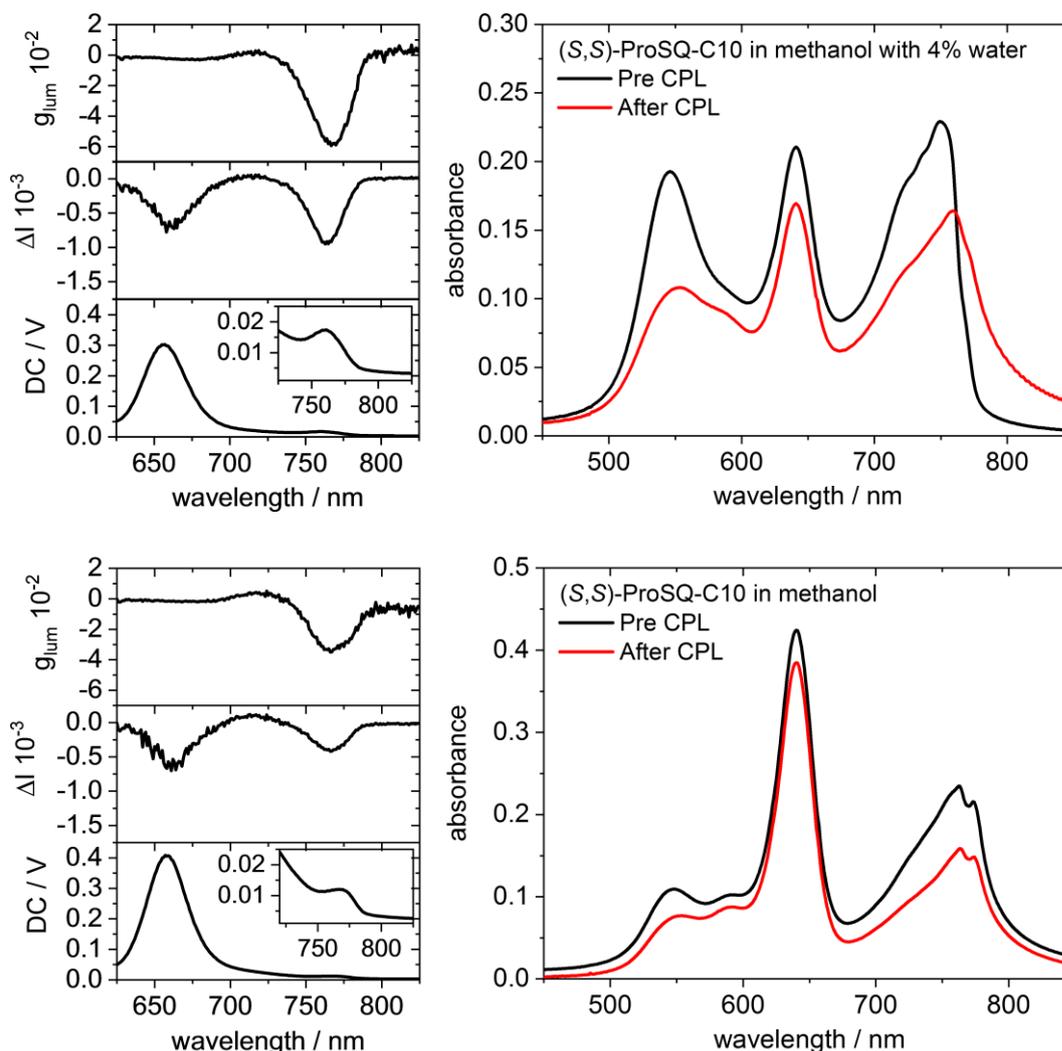


Abb. 4-15: Links: CPL-spektroskopische Messungen an frisch hergestellten Proben von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 4% Wasser (oben) und ohne Wasseranteil (unten). Die Anregung erfolgte bei 540 nm. Die Gesamtintensität der Fluoreszenz wurde als DC-Signal des Detektors gemessen. Bandbreiten der oberen Messungen: 35 nm (Anregung) und 18 nm (Emission). Bandbreiten der unteren Messungen: 30 nm (Anregung) und 15 nm (Emission). Rechts: UV-Vis-Absorptionsspektren der Proben vor und nach den CPL-Messungen. Ein leichter Versatz der Spektren ist auf die Verwendung von zwei verschiedenen Basislinien zurückzuführen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthält daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Festzuhalten bleibt, dass es trotz der sehr geringen Intensität der Aggregat-Fluoreszenz gelungen ist, ein signifikantes CPL-Signal zu messen, was dank des hohen g_{lum} -Faktors möglich war. Die zirkular polarisierte Lumineszenz im langwelligen Bereich bei Anregung im kurzwelligen Bereich ist ein weiteres Indiz für die Zusammengehörigkeit der zwei Banden zu ein und demselben chiralen Aggregat. Während für das Monomer, wie zu

erwarten, im Grunde keine chirale Asymmetrie der Fluoreszenz vorgefunden wurde, werden im Bereich der langwelligen Aggregatbande hohe Dissymmetrie-Faktoren g_{lum} bis -0.059 detektiert. Die CPL-Spektren der drei betrachteten Proben mit 0%, 4% und 40% Wasseranteil in Methanol unterscheiden sich unter den hier gewählten Messbedingungen geringfügig in der Intensität und Verschiebung, jedoch nicht im Vorzeichen des Signals.

Theoretische Berechnungen möglicher Aggregatstrukturen

Weiterhin ungeklärt ist die Frage nach dem Ursprung der zwei weit aufgespaltenen Aggregatbanden, die offensichtlich zu einer einzigen, chiralen Spezies gehören. Um diese zu beantworten, wurden für Lösungen des **(S,S)-ProSQ-C10** in Methanol-Wasser-Mischungen theoretische Berechnungen auf Basis des ESM (engl.: *essential states model*) durchgeführt.^[89,90] In diesem Model wird die elektronische Struktur der Squaraine durch eine Basis von drei diabatischen Zuständen beschrieben, die den mesomeren Grenzstrukturen entsprechen (siehe Abb. 2-1). Die Ladungsdichte wird hierbei auf positive und negative Punktladungen reduziert, welche an den Stickstoffatomen (Elektronen-Donor) beziehungsweise dem Quadratsäurezentrum (Elektronen-Akzeptor) lokalisiert sind. Da vibronische Effekte in Squarainen sehr klein sind, wurden diese im Zuge der Berechnungen vernachlässigt.

Gleich zu Beginn wurde eine *Davydov*-Aufspaltung als mögliche Ursache der Bandenaufspaltung ausgeschlossen, da die experimentellen CD-Spektren (Abb. 4-8) dieser Annahme widersprechen. Die Spektren weisen sowohl im Bereich der blauverschobenen als auch der rotverschobenen Absorptionsbande ein bisignates CD-Signal mit identischen Vorzeichen auf. Wären die zwei Banden dem oberen und unteren elektronischen Anregungsniveau zuzuordnen, müssten die zwei bisignaten Signale entgegengesetzte Vorzeichen haben. Des Weiteren wurde auch die Möglichkeit, dass die zwei Banden das Ergebnis einer gleichzeitigen Anwesenheit unterschiedlicher Aggregate sind, als nicht sehr wahrscheinlich erachtet, da die zwei Banden auch dann zu beobachten sind, wenn die experimentellen Bedingungen oder auch die Alkylkettenlänge (siehe Abb. 4-21) variiert werden. Daher wurden für die Berechnungen, inspiriert von den Studien von *Hestand et al.*,^[53] in erster Linie intermolekulare Ladungstransfer-Wechselwirkungen (engl.: *intermolecular charge-transfer*, ICT) in Betracht gezogen.

Auch *Hestand et al.* machten sich das ESM zu Nutze, um die charakteristische doppelhügelige Absorptionsbande der achiralen *n*-Alkyl-Anilinosquaraine durch zusätzliche ICT-Wechselwirkungen zu erklären.^[53] Kristallstrukturen der Verbindungen waren hierbei der Ausgangspunkt für die Annahme einer versetzten π -Stapelung, in der die Donor- und Akzeptoreinheit des jeweils benachbarten Moleküls einander nahekommen und die kurzreichweitigen Wechselwirkungen ermöglichen. Leider sind die **ProSQs**, insbesondere, wenn sie lange Alkylketten besitzen, sehr schwer zu kristallisieren. Lediglich für ein Derivat mit sehr kurzen terminalen Propylgruppen (**(S,S)-ProSQ-C3**) ist es gelungen, eine Kristallstruktur zu erhalten, welche in Kapitel 5.3 diskutiert wird. Angesichts der molekularen Unterschiede zum **(S,S)-ProSQ-C10**, der Tatsache, dass die Kristallstruktur Cyclohexan enthält und dass die Gegebenheiten in Lösung gänzlich verschieden von denen im Festkörper sein können, lieferte die Kristallstruktur keine Informationen, die für eine Simulation der (chir)optischen Eigenschaften des **(S,S)-ProSQ-C10** in wässrigen Methanol-Lösungen nützlich sein könnten. Daher wurden Spektren für zwei potenzielle dimere Aggregatstrukturen berechnet, welche schematisch in Abb. 4-16 dargestellt sind.

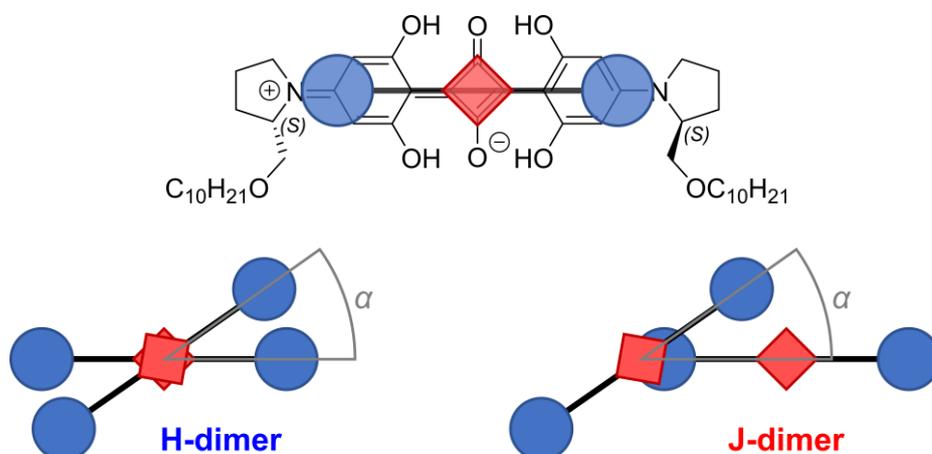


Abb. 4-16: Schematische Darstellung chiraler Squarain-Aggregate am Beispiel von H- und J-Dimeren, in denen die Moleküle um den Rotationswinkel α gegeneinander verdreht sind. Die roten Quadrate symbolisieren die Akzeptor-Einheit (Quadratsäurezentrum) und die blauen Kreise die Donor-Einheiten.

In beiden Konfigurationen wurde der intramolekulare Donor-Akzeptor-Abstand (definiert als Abstand zwischen dem Quadratsäurezentrum und dem zum Stickstoffatom benachbarten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom) auf 5.3 \AA und der intermolekulare Abstand zwischen den Molekülachsen auf 4 \AA gesetzt. Der Rotationswinkel α betrug in diesen Simulationen 25° und es wurde von einer rechtshändigen Helizität ausgegangen.

Weitere Parameter und Einzelheiten zu den Berechnungen können der Dissertation von *Mattia Anzola* entnommen werden.^[240] In der als H-Dimer bezeichneten Konfiguration sind die Moleküle direkt übereinandergestapelt, sodass die zwei Quadratsäurezentren übereinander liegen. In der J-Dimer-Konfiguration sind die Moleküle versetzt gestapelt, wobei sich das Quadratsäurezentrum des einen Moleküls in unmittelbarer Nähe zur Donor-Einheit des anderen Moleküls befindet. Diese Konfiguration ähnelt der von *Hestand et al.* für achirale *n*-Alkyl-Anilinosquaraine experimentell und durch theoretische Berechnungen belegten Aggregatstruktur, welche sowohl in dünnen Filmen als auch in wässrigen DMSO-Lösungen vorkommt.^[53]

Zunächst wurden die Spektren ohne Beteiligung intermolekularer Ladungstransfer-Wechselwirkungen berechnet (Abb. 4-17 links). Wie nach der klassischen Exzitonentheorie zu erwarten (siehe Kapitel 2.2.1), wird für das H-Dimer eine relativ zum Monomer hypsochrom verschobene Absorptionsbande und für das J-Dimer eine bathochrom verschobene Bande erhalten. Durch die Rotation wird die Oszillatorstärke zum Teil auch auf den zuvor dunklen Zustand umverteilt, was im Fall des H-Dimers aufgrund der etwas deutlicheren Aufspaltung des angeregten Zustands an einer zusätzlichen, schwachen rotverschobenen Bande zu erkennen ist. Im Bereich dieser Absorptionsbanden erscheint ein bisignates CD-Signal mit einem positiven Peak bei größeren und einem negativen Peak bei kürzeren Wellenlängen. Umgekehrt verhält es sich mit dem CD-Spektrum des chiralen J-Dimers, welches einen negativen Peak bei größeren Wellenlängen und einen positiven Peak bei kürzeren Wellenlängen aufweist. Dies widerspricht der Exziton-Chiralitätsregel von *Harada* und *Nakanishi*,^[142] die nur für H-Aggregate zutreffend ist und sich für J-Aggregate umkehren kann.^[144]

Im nächsten Schritt wurden neben elektrostatischen *Coulomb*-Wechselwirkungen auch intermolekulare Ladungstransferwechselwirkungen (ICT) in die Berechnungen einbezogen (Abb. 4-17 rechts). Hierbei kommt es für beide Konformationen zu einer sehr starken Aufspaltung der exzitonischen Zustände. Insbesondere das J-Dimer-Absorptionsspektrum ähnelt in der Lage und Intensität der CD-Banden (jedoch nicht in ihrem Vorzeichen, hierzu später mehr) den experimentell erhaltenen Daten (gepunktete Linien in Abb. 4-17). In der Tat werden für beide Konformationen sowohl an der blau- als auch an der rotverschobenen Absorptionsbande bisignate CD-Signale mit identischen Vorzeichen erhalten. Diese Ergebnisse bekräftigen, dass ICT-Wechselwirkungen der Schlüssel sein könnten, um die beobachteten Spektren dieser chiralen Squarain-Aggregate zu verstehen.

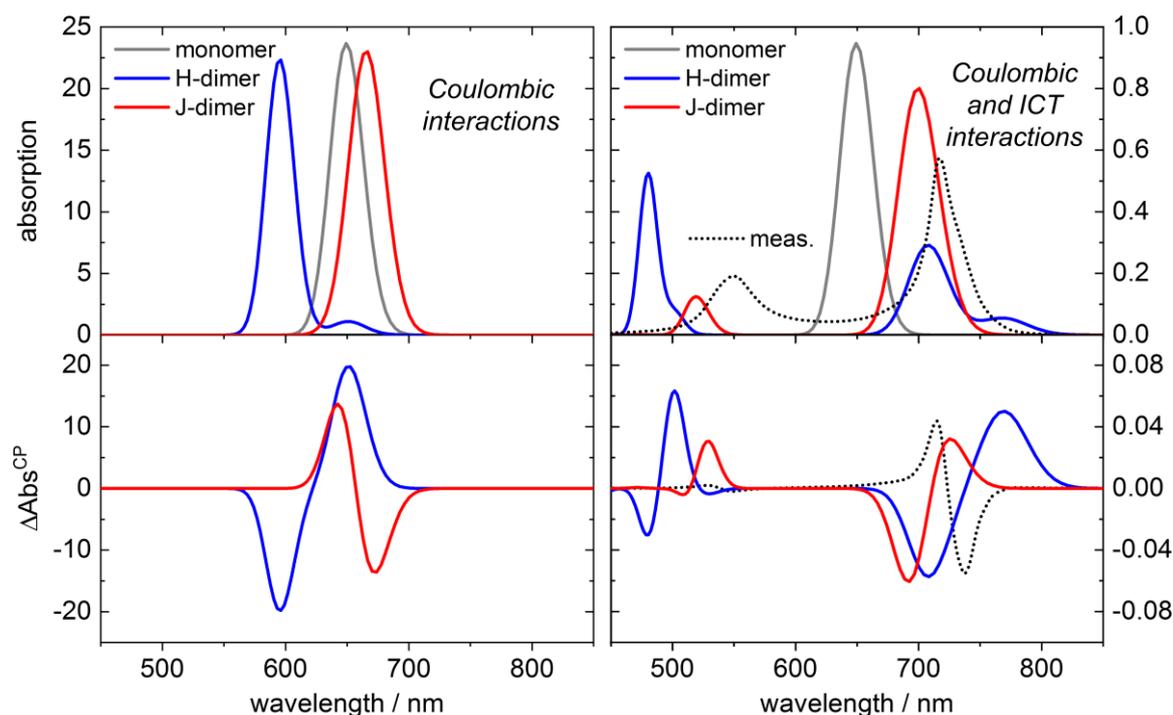


Abb. 4-17: Simulierte Absorptions- und CD-Spektren chiraler H- und J-Dimere des **(S,S)-ProSQ-C10** (siehe Abb. 4-16), links: basierend auf reinen elektrostatischen *Coulomb*-Wechselwirkungen, recht: unter Berücksichtigung zusätzlicher intermolekularer Ladungstransfer-Wechselwirkungen (ICT). Die Skalen auf der rechten Seite gehören zu den gemessenen Spektren (gepunktet) und wurden in den Dimensionen an die der berechneten Spektren (linke Skalen) angepasst.

Um mehr Informationen über die Struktur der Aggregate zu gewinnen, bediente man sich anschließend Methoden der Molekulardynamik (MD) (Details zu den verwendeten Methoden sind der Dissertation von *Mattia Anzola* zu entnehmen^[240]). Berechnet wurden die Geometrien von Aggregaten aus vier **(S,S)-ProSQ-C10**-Molekülen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, reinem Methanol und einer 60:40-Mischung aus Methanol und Wasser. In beiden Lösungsmitteln nehmen die Moleküle überwiegend rechtshändige helikale Anordnungen ein. Eine der stabilsten Strukturen ist in Abb. 4-18 dargestellt.

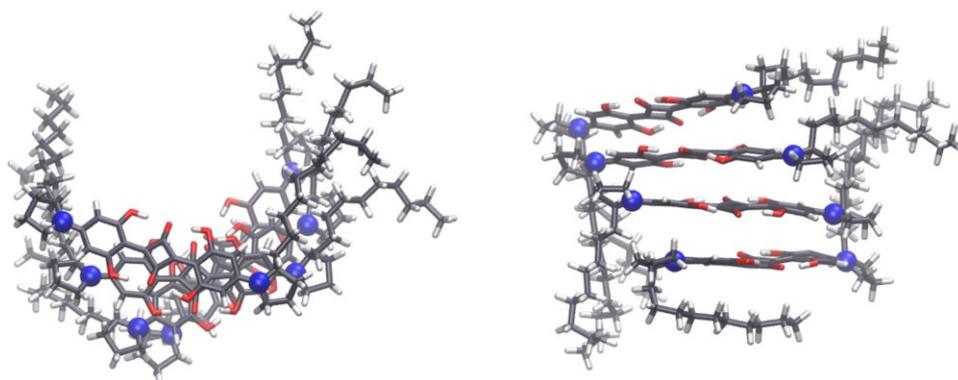


Abb. 4-18: Eines der stabilsten Konformere des **(S,S)-ProSQ-C10**-Tetramers mit Blick entlang der Stapelrichtung (links) und von der Seite betrachtet (rechts).

Zur quantitativen Beschreibung der Aggregate werden drei Parameter definiert: der Molekülebenenabstand d , der Gleitwinkel θ und der Rotationswinkel α (Abb. 4-19). Statistische Untersuchungen zeigten, dass für den Molekülebenenabstand d eine breite Verteilung zwischen 4 Å und 6 Å mit einem Peak bei 4.5 Å zu erwarten ist. Der Rotationswinkel beträgt im Schnitt 31.5°. Der Gleitwinkel θ bewegt sich zwischen 40° und 60°, also im Bereich des magischen Winkels von 54.7°, der in der klassischen Exzitonentheorie den Wendepunkt zwischen H- und J-Aggregatzustand markiert. Die höchste Wahrscheinlichkeit liegt bei 51.5° und somit tendenziell bei einer J-artigen Molekülanordnung. Zu beachten ist jedoch, dass infolge starker Wechselwirkungen zwischen den quadrupolaren Molekülen der magische Winkel verschoben sein kann, sodass *Kasha*-untypisches spektroskopisches Verhalten beobachtet wird.^[93] So belegten *Sanyal et al.*^[90] und *Zheng et al.*^[93] durch theoretische Berechnungen auf Grundlage des ESM die Existenz eines rotverschobenen H-Aggregates, welches die Beobachtung eines „nicht-fluoreszenten J-Aggregates“ durch *Belfield et al.* erklärt.^[113]

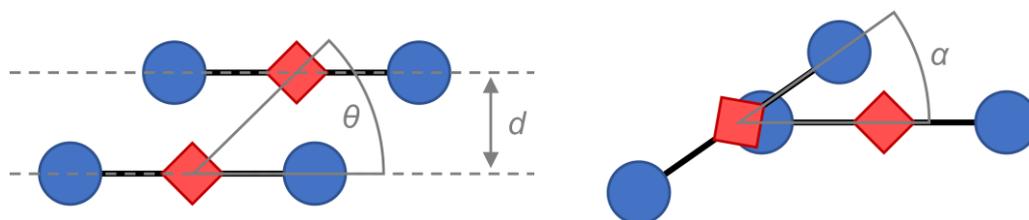


Abb. 4-19: Schematische Darstellung der zur Beschreibung der Aggregatstruktur relevanten Parameter: Gleitwinkel θ (translatorischer Versatz), Rotationswinkel α (rotatorischer Versatz) und Molekülebenenabstand d .

Diese statistisch ermittelten Parameter sind ausreichend, um die Geometrie eines „durchschnittlichen Aggregats“ festzulegen und auf dieser Grundlage erneut Absorptions- und CD-Spektren zu simulieren. Dieses Mal wurde das intermolekulare Ladungstransferintegral β variiert, welches die Stärke des ICT beschreibt und in den vorausgegangenen Berechnungen bei 0.6 fixiert gewesen ist. Zudem wurden die Spektren nicht nur für Dimere, sondern auch Trimere und Tetramere berechnet (Abb. 4-20).

Die Absorptionsspektren des Dimers weisen erneut eine doppelbandige Struktur auf, welche sich aus den ICT-Wechselwirkungen ergibt. Mit zunehmendem ICT-Integral β wird die Energiedifferenz zwischen den hellen Zuständen und damit auch die Bandenaufspaltung größer. In den CD-Spektren werden zwei gut definierte bisignate CD-Signale erhalten, welche dem Trend der zwei Absorptionsbanden folgen. Dabei fällt auf,

dass die blauverschobene Bande mit zunehmendem ICT-Integral an Intensität gewinnt. Die Absorptions- und CD-Spektren des Trimers und des Tetramers ähneln für $\beta = 0.4$ denen des Dimers. Wenn allerdings das ICT-Integral erhöht wird, wird die Interpretation der Spektren schwieriger. Durch die Wechselwirkung mit weiteren Molekülen werden die exzitonischen Zustände nochmals aufgespalten und die Absorptionsspektren enthalten Beiträge einer größeren Anzahl elektronischer Übergänge. Dennoch bleibt die rotverschobene Bande sowohl in den Absorptions- als auch in den CD-Spektren gut aufgelöst.

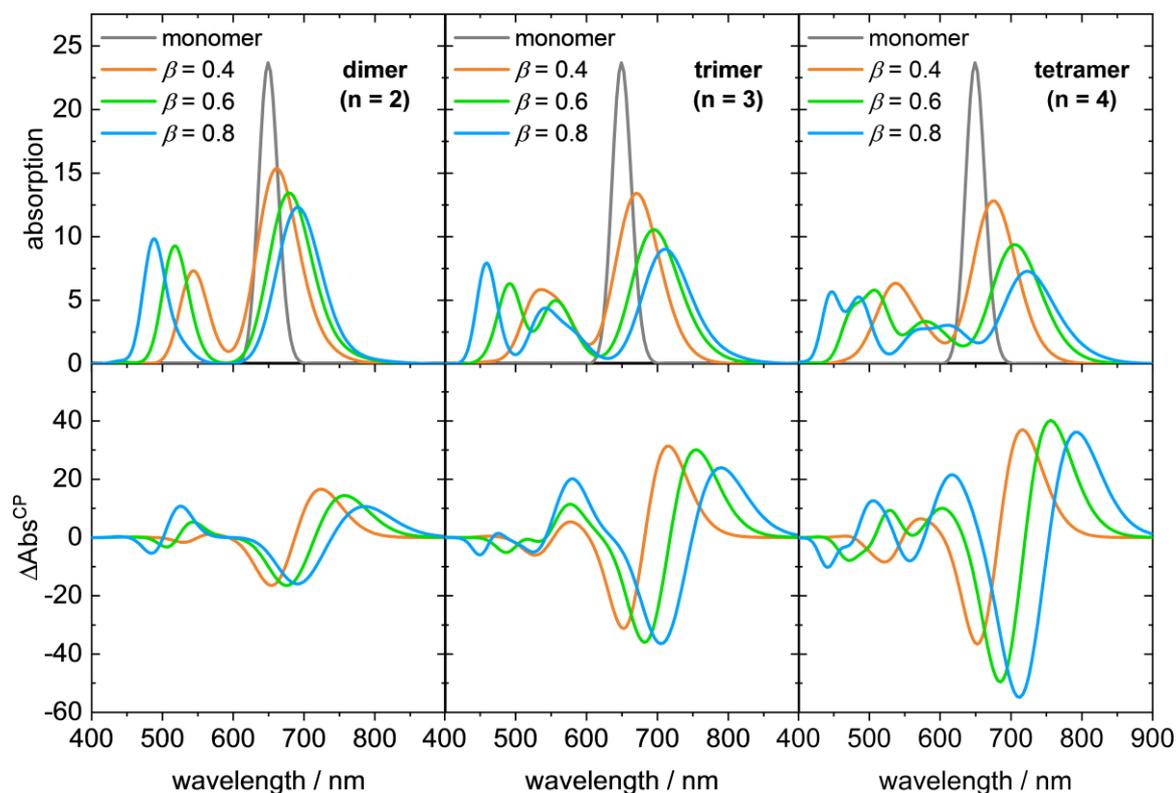


Abb. 4-20: Simulierte Absorptions- und CD-Spektren eines chiralen Dimers, Trimers und Tetramers des **(S,S)-ProSQ-C10** auf Basis statistisch ermittelter geometrischer Parameter und unter Variation des intermolekularen Ladungstransferintegrals β .

Die experimentellen Daten des **(S,S)-ProSQ-C10** in wässrigen Methanol-Lösungen, insbesondere der Probe mit 40% Wasseranteil, werden am besten durch die für Dimere erhaltenen Spektren beschrieben. Sie ermöglichen es, den physikalischen Ursprung der zwei beobachteten Banden und der beiden zugehörigen bisignaten CD-Signale zu verstehen. Allerdings fällt auch auf, dass die Vorzeichen der CD-Signale der kalkulierten Spektren nicht mit denen der experimentellen Spektren übereinstimmen. Dies könnte an der Komplexität der bei einer Aggregation stattfindenden Mechanismen liegen, welche stark von den gewählten Herstellungsparametern abhängen. *Jyothish et al.* zeigten, dass

unter kinetischer und thermodynamischer Kontrolle zwei verschiedene Aggregatspezies eines chiralen Squarains in Chloroform-Acetonitril-Lösungen gebildet werden.^[149] Durch Temperaturerhöhung bis zur vollständigen Disassemblierung eines bei 15 °C erzeugten Aggregats und anschließende langsame Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur kam es zur Umkehr des zuvor gemessenen bisignaten CD-Signals (Abb. 2-23 rechts). In dem hier betrachteten organisch-wässrigen System hingegen war die Aggregation so stark, dass es nicht möglich war, durch Temperaturerhöhung eine Disassemblierung zu erreichen oder durch die zugeführte Wärme eine kinetische Barriere zu überschreiten. Die niedrigen Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel begrenzten die maximale Temperatur auf 60 °C. Auch eine Konzentrationserniedrigung war durch die messtechnischen Gegebenheiten nur eingeschränkt möglich und für eine Disassemblierung nicht hinreichend.

Bei den theoretisch berechneten Spektren handelt es sich stets um Daten thermodynamisch günstiger Aggregate. Es konnte daher nicht durch Simulationen überprüft werden, ob die gebildete Spezies einem kinetisch gefangenen Aggregat zugeordnet werden kann. Der Grund für die Diskrepanz zwischen den Simulationen und den experimentellen Ergebnissen, welche sich im Vorzeichen der CD-Signale unterscheiden, bleibt daher bislang ungeklärt. Dennoch ist es gelungen, die experimentellen Spektren in ESM-basierten Simulationen hinreichend zu reproduzieren um die starke Bandenaufspaltung auf die Beteiligung intermolekularen Ladungstransfers (ICT) zurückführen zu können.

Abhängigkeit (chir)optischer Eigenschaften von der Alkylkettenlänge

Beim **(S,S)-ProSQ-C10** handelt es sich um das erste in der Literatur erwähnte Prolinol-basierte Anilinosquarain.^[152] Schon damals beobachteten *Stoll et al.*^[152] ein doppelbandiges Absorptionsverhalten in kolloidalen wässrigen Acetonitril-Lösungen, nun wurde unter Verwendung wässriger Methanol-Lösungen ein ähnliches Absorptions- jedoch abweichendes CD-spektroskopisches Verhalten derselben Verbindung entdeckt. Anhand theoretischer Berechnung konnten die (chir)optischen Eigenschaften der Verbindung in diesen Lösungen auf einen hohen Beitrag intermolekularen Ladungstransfers (ICT) zurückgeführt werden. Nun wurden wässrige Methanol-Lösungen von weiteren **ProSQs** mit systematisch variierten terminalen *n*-Alkylgruppen untersucht, um den Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Aggregationsverhalten eingehend zu studieren.

Die terminalen Alkylketten der untersuchten, symmetrisch substituierten **ProSQ**-Derivate decken alle linearen Alkylgruppen mit drei (Propyl) bis zwölf (Dodecyl) sowie sechzehn (Hexadecyl) Kohlenstoffatomen ab. Die Aggregationstendenz nimmt sowohl mit dem Wasseranteil als auch mit der Alkylkettenlänge zu, was durch die im Anhang aufgeführten vollständigen Spektren der Titrationsexperimente der **(S,S)-ProSQ**-Derivate (Abb. 9-10 bis Abb. 9-18) belegt wird. In Methanol-Lösungen mit 40% Wasseranteil sind alle untersuchten Verbindungen vollständig aggregiert. Zudem sind diese Lösungen im Gegensatz zu den Lösungen mit geringerem Wasseranteil stabil, nur im Fall des **(S,S)-ProSQ-C16** wird eine geringfügige Fällung registriert, die an einem violetten Rückstand an den Probengefäßwänden zu erkennen ist. Aus diesem Grund werden nachfolgend nur die initial aufgenommenen Spektren der **ProSQs** in Methanol-Lösungen mit 40% Wasseranteil miteinander verglichen.

Wie in Abb. 4-21 zu sehen, werden für alle Derivate zwei Absorptionsbanden beobachtet, deren spektrale Lage und Stärke von der Länge der Alkylketten abhängt. Im Bereich dieser Absorptionsbanden wird jeweils ein bisignates CD-Signal detektiert, wobei stets der Peak bei höheren Wellenlängen negativ und der bei kürzeren Wellenlängen positiv ist. Die theoretischen Berechnungen von *Mattia Anzola* zeigen, dass die zwei beobachteten Absorptionsbanden auf ein helikales Aggregat mit signifikanten intermolekularen Ladungstransfer-Wechselwirkungen zurückgeführt werden können.^[240] Diese ICT-Wechselwirkungen sind für die zusätzliche starke Aufspaltung des exzitonischen Zustands verantwortlich. Obwohl es sich somit nicht um H- und J-Aggregate oder eine *Davydov*-Aufspaltung handelt, wird der Einfachheit halber in der nachfolgenden Diskussion die rotverschobene, niederenergetische Bande bei höheren Wellenlängen als J-Bande und die hochenergetische, blauverschobene Bande als H-Bande bezeichnet. Die Verbindungen werden gemäß der Anzahl der in einer terminalen Alkylkette enthaltenen Kohlenstoffatome durch **CX** (mit X = 3–12, 16) abgekürzt.

Die Absorptionsspektren der **ProSQs** mit kurzen Alkylketten (**C3** bis **C5**) werden von der H-Bande dominiert, welche etwa die fünffache Intensität der J-Bande besitzt. Erst ab einer Alkylkettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen (**C6**) nimmt die Intensität der J-Bande deutlich zu, bleibt für **C8**, **C9** und **C10** auf einem hohen Niveau und fällt dann mit weiter zunehmender Alkylkettenlänge rapide ab. Unterdessen nimmt die Intensität der H-Bande für **C8** und **C9** nur um etwa ein Viertel bis ein Drittel der ursprünglichen Intensität ab und steigt dann auf einen Wert an, der über dem für kurzkettenige Derivate gemessenen Wert

liegt. Für **C7** und **C10** sind die zwei Absorptionsbanden etwa gleich groß, allerdings ist die Intensität an den Absorptionsmaxima des **C7**-Aggregats insgesamt geringer. Bei genauerem Hinsehen fällt auf, dass die J-Bande verbreitert ist und einen zusätzlichen kleinen Peak bei höheren Wellenlängen aufweist. Im Fall von **C6** sind sogar jeweils zwei Peaks im Bereich der H- und der J-Bande zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass zwei sehr ähnliche Aggregate zur selben Zeit vorliegen.

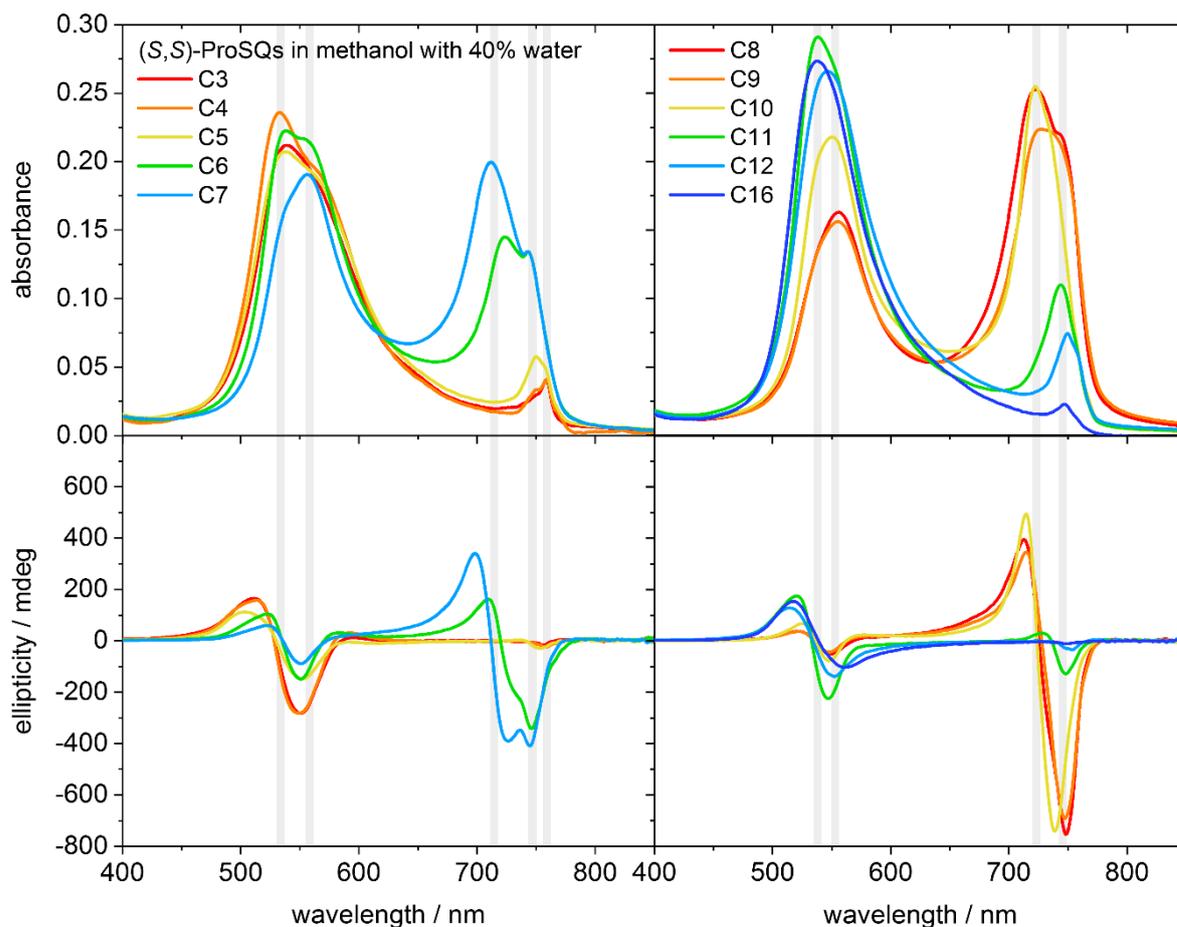


Abb. 4-21: UV-Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQs** ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen (**C3–C12**, **C16**) in Methanol mit 40% Wasser unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die grauen Balken markieren die ungefähre Lage der Absorptionsmaxima. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Zeitabhängige Untersuchungen (Abb. 4-22) zeigen, dass für **C5**, **C6** und **C7** die jeweils innen liegenden Peaks relativ zu den äußeren Peaks an Intensität gewinnen, für **C8** nimmt hingegen der äußere Peak der J-Bande zu. Insgesamt nimmt für alle untersuchten **ProSQ**-Derivate die H-Bande über die Zeit stets zugunsten der J-Bande ab, mit Ausnahme von **C12**. Die Spektren der sehr langkettigen Derivate (**C11**, **C12**, **C16**, nur **C12** beispielhaft gezeigt) ändern sich dabei kaum mit der Zeit. Die isosbestischen Punkte, welche in der

Regel zwischen den beiden Absorptionsbanden liegen, unterstützen die Annahme, dass eine Transformation zwischen zwei Aggregatspezies stattfindet.

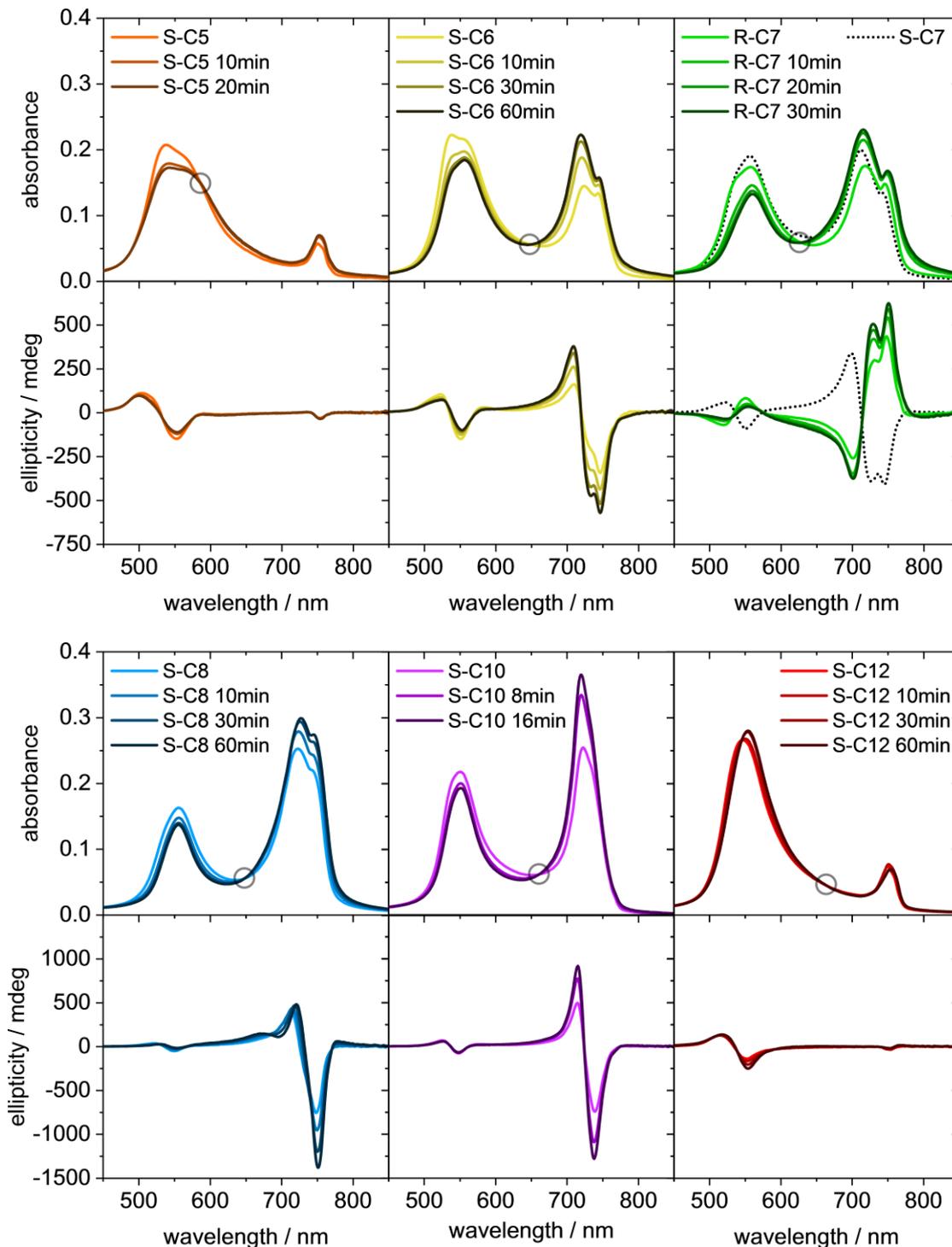


Abb. 4-22: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **ProSQs** ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasseranteil unmittelbar nach Herstellung der Lösungen sowie nach verschiedenen Zeitabständen aufgenommene Spektren. Die grauen Kreise in den Absorptionsspektren markieren isosbestische Punkte. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

In den korrespondierenden CD-Spektren (Abb. 4-21 und Abb. 4-22) werden, wie eingangs erwähnt, stets zwei bisignate CD-Signale beobachtet, jeweils einer im Bereich der H- und der J-Bande. Im Fall von (*S,S*)-Stereoisomeren sind die jeweils niederenergetischen Peaks negativ und die höherenergetischen Peaks positiv. (*R,R*)-Enantiomere verhalten sich spiegelbildlich, wie in Abb. 4-22 am Beispiel von **S-C7** (*(S,S)*- und *(R,R)*-**ProSQ-C7**) zu sehen. Dieses Beispiel zeigt ebenfalls sehr gut die hohe Reproduzierbarkeit, aber auch die experimentell bedingten Schwankungen im spektralen Kurvenverlauf dieser nicht-äquilibrierten Proben. Die Intensität der CD-Signale folgt grob der Intensität der korrespondierenden Absorptionsbande, wobei das CD-Signal im Bereich der J-Bande im Verhältnis sehr viel stärker ausfällt. Die in den Absorptionsspektren beobachteten zusätzlichen Peaks spiegeln sich auch in den CD-Spektren wider, insbesondere für **S-C6** und **S-C7**, die im Bereich der J-Bande jeweils zwei negative, dicht beieinander liegende CD-Peaks erkennen lassen.

Von zentralem Interesse für die Anwendung der Verbindungen in chiroptischen elektronischen Bauteilen^[20] ist die Intensität der CD-Signale, insbesondere im Verhältnis zur unpolarisierten Absorption. Wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird, erreichen **ProSQs** in dünnen Schichten gigantische CD-Werte.^[136] Auch in Lösungen sind die gemessenen Werte aufgrund der exzitonischen Kopplung der Chromophore außergewöhnlich groß.^[130] Um die gemessenen Daten der verschiedenen Verbindungen vergleichen zu können, wurden die jeweiligen Absorptions- und CD-Maxima gegen die Alkylkettenlänge aufgetragen (Abb. 4-23). Die genauen Werte können der Tabelle 9-1 (Absorptionsmaxima) und der Tabelle 9-2 (CD-Maxima) entnommen werden.

Die Graphen zeigen anschaulich, was zuvor bereits qualitativ beschrieben wurde: Die maximale Absorption im Bereich der H-Bande nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge zunächst von etwa 0.22 auf 0.16 ab und steigt dann für langkettige Derivate (**C11**, **C12**, **C16**) ungefähr 20% über die für kurz-kettige Derivate gemessene Intensität auf etwa 0.28. Die J-Bande hingegen ist für **C3**, **C4** und **C5** kaum vorhanden, nimmt aber mit weiter zunehmender Alkylkettenlänge rapide zu, bis das Absorptionsmaximum für **C7** gleich auf ist mit dem der H-Bande (etwa 0.20). Für **C8**, **C9** und **C10** ist die J-Bande intensiver als die H-Bande, für **C11**, **C12** und **C16** fällt ihre Intensität erneut stark ab. Auch der CD ist für die drei kurz-kettigen (**C3**, **C4**, **C5**) und die drei langkettigen Derivate (**C11**, **C12**, **C16**) im J-Bereich im Verhältnis zum CD im H-Bereich sehr schwach. Derivate mit terminalen Alkylketten mittlerer Kettenlänge, insbesondere **C8**, **C9** und **C10**, besitzen sehr viel

stärkere CD-Signale im J-Bereich und erreichen maximal etwa +500 mdeg und -750 mdeg, wohingegen im H-Bereich von allen Verbindungen maximal etwa +170 mdeg und -280 mdeg erreicht werden.

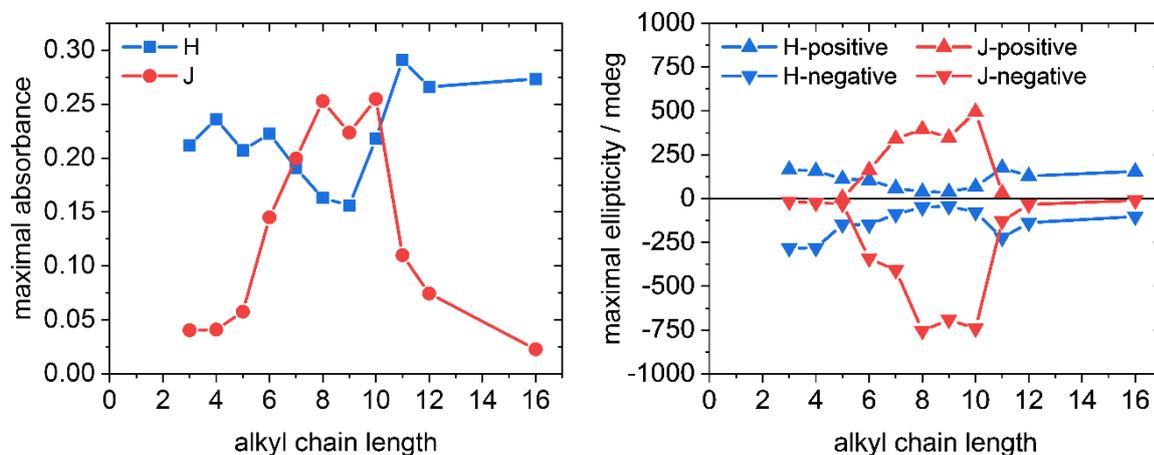


Abb. 4-23: Absorptions- (links) und CD- (rechts) Maxima der H- (blau) und J-artigen (rot) Banden von (**S,S**)-ProSQs ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasser unmittelbar nach Herstellung der Lösungen gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der terminalen Alkylketten. Dargestellt sind jeweils die maximalen CD-Werte mit positivem und negativem Vorzeichen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Um die CD-Werte in Relation zur Stärke der Absorption zu setzen, wurden zusätzlich die Dissymmetrie-Faktoren g bestimmt. Allerdings wurden die Absorption und der CD der Proben nacheinander an zwei unterschiedlichen Geräten gemessen, sodass die erhaltenen g -Werte, insbesondere, da die Proben nicht äquilibriumiert waren, von den tatsächlichen Werten abweichen können.^[82,83,130] Die spektral aufgelösten g -Faktoren sind im Anhang in Abb. 9-19 graphisch dargestellt. In Abb. 4-24 sind die jeweiligen Maxima im Bereich der zwei Absorptionsbanden gegen die Alkylkettenlänge aufgetragen. Die genauen Werte können der Tabelle 9-3 entnommen werden.

Der Trend der maximalen g -Faktoren mit der Alkylkettenlänge ähnelt sehr dem für CD-Werte beobachteten Trend. Im Bereich der H-Bande werden aufgrund der geringeren Überlappung mit dem Absorptionsmaximum höhere Werte für das positive CD-Signal erhalten, obwohl der negative CD-Peak meistens der intensivere der zwei Peaks ist. Für **C3** wird mit +0.066 der höchste Wert errechnet. Im Bereich der J-Bande sind die positiven g -Faktoren für **C6** bis **C10** auf einem ähnlich hohen Niveau wie der höchste positive g -Wert im Bereich der H-Bande (etwa +0.05 bis +0.07). Die negativen g -Faktoren sind für dieselben intermediären Alkylkettenlängen teilweise doppelt so hoch wie die positiven

(etwa -0.08 bis -0.12). Die größten g -Faktoren werden für **C10** erhalten, sie betragen $+0.073$ und -0.119 .

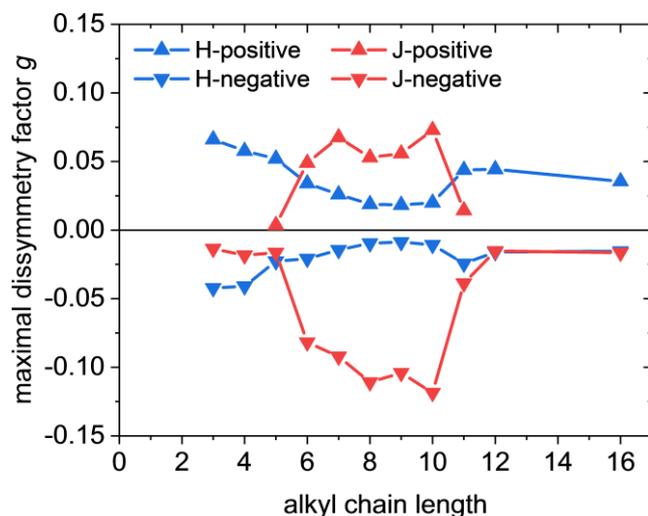


Abb. 4-24: Maximale Dissymmetrie-Faktoren g im Bereich der H- (blau) und J-artigen (rot) Banden von **(S,S)-ProSQs** ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit 40% Wasser unmittelbar nach Herstellung der Lösungen gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der terminalen Alkylketten. Dargestellt sind jeweils die maximalen g -Faktoren mit positivem und negativem Vorzeichen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c \approx 2.30 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

Im nächsten Schritt auf dem Weg zu chiralen Photodetektoren^[20] werden dünne Schichten der vielversprechendsten Verbindungen hergestellt, um das Aggregationsverhalten im Festkörper zu prüfen. Zwei Derivate, **C6** und **C16**, wurden bereits von *Schulz et al.* in reinen und mit PCBM gemischten Schichten untersucht.^[153] Hierbei wurden sehr ähnliche, weit aufgespaltene doppelbandige Absorptionsspektren erhalten, allerdings war der CD-Effekt im Bereich der J-Bande umgekehrt zu dem der H-Bande. Dies spricht eher für ein *Davydov*-Splitting als für ICT-Wechselwirkungen,^[240] weshalb die Aggregation in dünnen Schichten vermutlich anders ist als in Lösung. Dennoch deuten die in Lösung erzielten Ergebnisse darauf hin, dass Alkylketten mit acht, neun und zehn Kohlenstoffatomen besonders gut geeignet sein könnten, um chirale Aggregate mit starken CD-Effekten zu erzeugen. Ob sich diese Trends tatsächlich auch auf dünne Schichten übertragen lassen, bleibt noch zu überprüfen.

5. Organisation der Squaraine im Festkörper

Im Verlauf mehrerer mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* sowie von Kooperationspartnern wurden, meist (und daher wenn nicht anders angegeben) mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroform-Lösungen, teilweise aber auch durch thermisches Aufdampfen oder Eintrocknen von Lösungen, dünne Filme der Squaraine auf Glassubstraten erzeugt, anhand derer ihr Verhalten im Festkörper analysiert werden konnte. Die Eigenschaften dünner Filme hängen stark von Prozessierungsparametern ab, welche daher im experimentellen Teil (Kapitel 8.1) oder im jeweiligen Abschnitt genannt werden.

Die absolute Absorbanz der Proben wurde aus der Transmission T ($Abs = -\log T$) erhalten. Mittels *Müller*-Matrix-Ellipsometrie wurde akkurat der zirkulare (und lineare) Dichroismus der Proben bestimmt. Ellipsometrische Messungen dienen darüber hinaus dazu, dielektrische Materialeigenschaften wie Permittivität und Extinktionskoeffizienten sowie Schichtdicken der dünnen Filme zu bestimmen.

Mikroskopische Methoden lieferten ein direktes Bild der Dünnschichtmorphologie. Lichtmikroskopie unter Einsatz von Polarisationsfiltern machen Doppelbrechung und Interferenz sichtbar. Mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) können mesoskopische Strukturen sowie die Rauheit der Filme analysiert werden.

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde der Kristallinitätsgrad und damit das Maß der Ordnung innerhalb der Filme untersucht. Sie diente aber auch dazu, eine Verbindung zwischen dünnen Filmen und Einkristallstrukturen herzustellen, welche wichtige Informationen zur möglichen Anordnung der Moleküle in dünnen Schichten liefern.

Darüber hinaus wird über das spektrale Absorptionsverhalten Bezug genommen auf die Aggregationsexperimente in Lösung, welche Einblicke in ein frühes Stadium der Aggregation gewähren. Anders als in Lösung wird die Analyse der Aggregation in dünnen Filmen häufig durch das Vorliegen mehrerer oder geringfügig abweichender Aggregatformen sowie Anisotropie, die durch Vorzugsorientierung der Moleküle in Filmen nicht gemittelt wird, erschwert.

Die Löslichkeit der beiden 3-Hydroxypyrrolidin-basierten Anilinosquaraine (**(S,S)-3PyrSQ-OC16** und **(S,S)-3PyrSQ-2MB**) war zu gering für die lösungsprozessierte

Herstellung dünner Filme, weshalb diese Squaraine nicht näher im Festkörper untersucht wurden. Das **(S,S)-3PipSQ-OC6** konnte zwar zu dünnen Filmen verarbeitet werden, diese wiesen allerdings suboptimale Eigenschaften auf und wurden daher nicht in die nachfolgende Diskussion aufgenommen. Die für **(S,S)-3PipSQ-OC6** erhaltenen Daten sind im Anhang (Abb. 9-20 und Abb. 9-21) dargestellt. Sie zeigen ihre geringe Kristallinität bei niedrigen Temperaturen sowie die bei 180°C einsetzende Entnetzung der Filme.

5.1. Festkörpereigenschaften symmetrischer Anilinosquaraine mit achiralen linearen Alkylsubstituenten

Lösungsprozessierte und getemperte dünne Filme einer Serie von *N,N*-Di-*n*-alkylsubstituierten Anilinosquarainen (Abb. 5-1) wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und spektroskopische Ellipsometrie (SE) systematisch auf ihre Struktur und ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Die Kristallstruktur von **nPSQ** (*n*-Pentyl-Derivat) stellte die fehlende Verbindung her, die es erlaubt, mögliche *odd-even*-Effekte zu identifizieren, die von einer geraden beziehungsweise ungeraden Anzahl der Kohlenstoffatome der variablen terminalen Alkylkette herrühren.^[246]

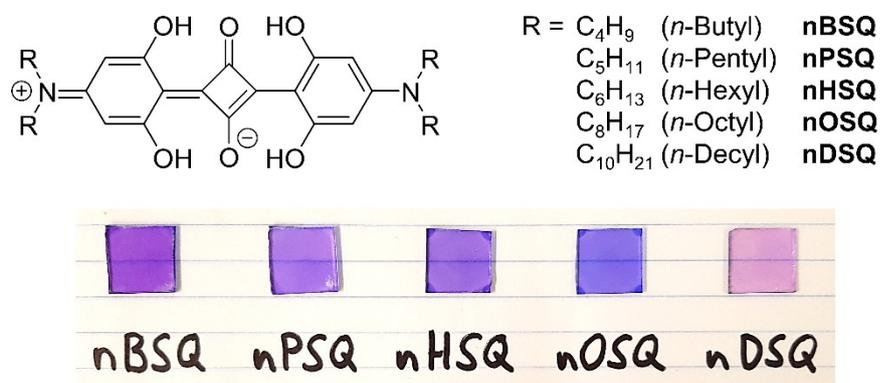


Abb. 5-1: Allgemeine Strukturformel von Di-*n*-Alkyl-Anilinosquarainen und Fotos hergestellter dünner Filme. Zur Verdeutlichung der Farbunterschiede wurde der Kontrast erhöht.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Die Untersuchungen der Festkörpereigenschaften von Di-*n*-alkyl-substituierten Anilinosquarainen wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* und von Kooperationspartnern an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* (Manuela Schiek, Matthias Schulz), der *Syddansk Universitet*

Sønderborg (Frank Balzer) und der Universität zu Köln (Manuela Schiek im AK Klaus Meerholz, Manuela Schiek, Philipp Warzanowski und Alessandro Revelli im AK Markus Grüninger) durchgeführt. Kristallstrukturen von **nPrSQ**^[53] (*n*-Propyl-Derivat), **nBSQ**^[48,53,59], und **nHSQ**^[115] waren schon publiziert. Die Parameter der Einheitszelle von **nPSQ** waren ebenfalls bekannt,^[54] allerdings wurde keine CIF-Datei (*Crystallographic Information File*) zur Verfügung gestellt, die für die nachfolgenden Auswertungen notwendig war und die im Rahmen dieser Arbeit nachgeliefert werden konnte. Für **nBSQ** sind sogar drei Datensätze mit geringfügig unterschiedlichen Einheitszellparametern bekannt, welche die Variabilität struktureller Parameter verdeutlichen. Für die nachfolgende Diskussion wurden **nBSQ**-Strukturdaten von *Hestand et al.*^[53] verwendet.

Dünne Filme wurden mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroform-Lösungen der jeweiligen Squaraine hergestellt und bei 120°C unter Inertgasatmosphäre getempert. Die Konzentration der Lösungen variierte zwischen 3 und 5 mg/mL für unterschiedliche Schichtdicken.

Die beschriebenen Ergebnisse sind bis auf die Daten, die sich aus der Kristallstruktur von **nOSQ** ergeben, sowie einige zusätzliche Diskussionen bereits publiziert.^[51]

Kristallstruktur und molekulares Packungsmotiv

Das charakteristische Packungsmotiv der Anilinosquaraine hängt zum einen von den terminalen Substituenten am Stickstoffatom und zum anderen von den Prozessierungsbedingungen ab.^[48,49,51,62,98,115,247] Für Anilinosquaraine mit sterisch anspruchsvollen (aromatischen oder verzweigten Alkyl-) Substituenten sind monokline und orthorhombische Kristallstrukturen bekannt.^[49,51] Sie enthalten zwei oder vier invariante Moleküle je Einheitszelle, wodurch ein ausgeprägtes *Davydov*-Splitting in Absorptionsspektren kristalliner Filme beobachtet wird. Im Fall von Anilinosquarainen mit linearen *n*-Alkylgruppen hingegen wurden trikline Kristallstrukturen mit nur einem Molekül je Einheitszelle ermittelt (Abb. 5-2 rechts), sodass ein *Davydov*-Splitting automatisch ausgeschlossen werden kann.^[48,53,59,115] Stattdessen ermöglicht die dichte Anordnung der Moleküle in versetzten π -Stapeln einen kurzreichweitigen intermolekularen Ladungstransfer (ICT). Die Absorptionsspektren weisen daher eine charakteristische zweihügelige spektrale Signatur auf, deren Maxima im grünen und tiefroten

Spektralbereich liegen (Abb. 5-2 links). Sorgfältige theoretische Berechnungen von *Hestand et al.* belegen, dass die spektralen Banden auf die Kopplung eines *Frenkel*-exzitonischen H-Aggregats und einer ICT-Resonanz zurückgeführt werden können.^[53,56]

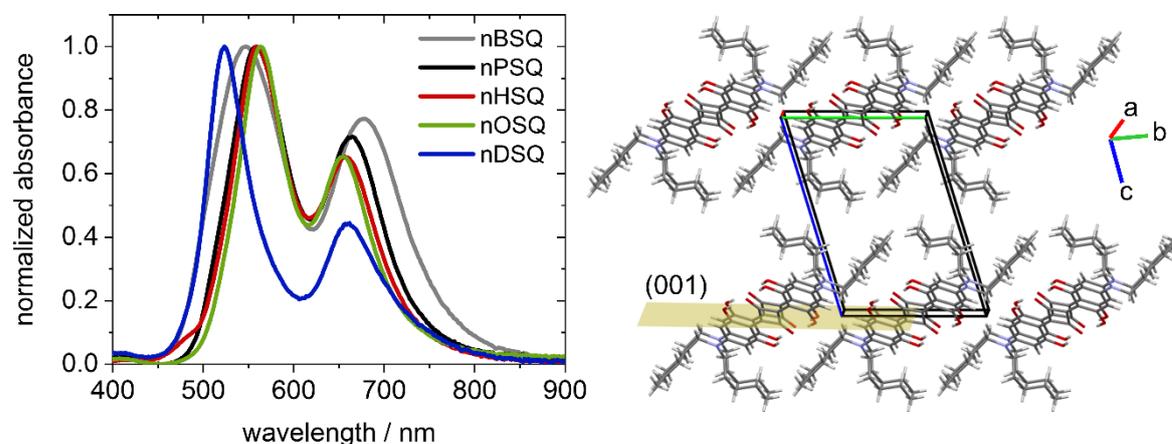


Abb. 5-2: Links: Normierte Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner, bei 120°C getemperter Filme der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine. Rechts: Seitliche Ansicht auf die Einkristallstruktur von **nPSQ** fast entlang der kristallographischen *a*-Achse, die der molekularen Packungsrichtung entspricht. Die Kristallebene (001) wird als eine gelbe Fläche angedeutet.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Obwohl die Einheitszellen der triklinen Kristallstrukturen (Raumgruppe $P\bar{1}$) eine geringe Symmetrie besitzen, sind die Moleküle in hochgeordneten dreidimensionalen Stapelnetzwerken organisiert. Ausschlaggebend für das Absorptionsverhalten sind dabei die relative Orientierung und Entfernung benachbarter Moleküle.^[53,56] Um diese strukturellen Parameter quantitativ zu beschreiben, wurden unter anderem die planparallelen Verschiebungen entlang der kurzen (Δx) und langen (Δy) Molekülachse berechnet, wie auch der Abstand zwischen den vom jeweiligen konjugierten, planaren Rückgrat aufgespannten Flächen (Δz). Abb. 5-3 (links) veranschaulicht diese geometrischen Parameter anhand einer Skizze. Diese und weitere berechnete Werte sind im Anhang in der Tabelle 9-4 aufgelistet. Ausgewählte Werte der Tabelle wurden zudem gegen die Alkylkettenlänge aufgetragen, um die Trendverläufe sichtbar zu machen (Abb. 5-3 rechts).

Die Trendverläufe werden nachfolgend zunächst ohne die Daten für **nOSQ** diskutiert, da sich diese teilweise von denen der übrigen *n*-Alkyl-Anilinosquaraine unterscheiden und ohne ein *n*-Alkyl-Anilinosquarainderivat mit einer ungeraden Anzahl von sieben Kohlenstoffatomen je terminale Alkylkette (*n*-Heptylgruppe) die Beurteilung möglicher *odd-even*-Effekte mit dieser Verbindung nicht möglich ist.

Die planparallele Verschiebung entlang der kurzen (Δx , schwarze Fünfecke) und langen (Δy , rote Punkte) Molekülachse zeigen eine alternierende Größenentwicklung mit entgegengesetztem Kurs. Die Entfernung zwischen den Molekülrückgrat-Flächen (Δz , nicht gezeigt) bleibt hingegen für alle Moleküle praktisch konstant bei 3.3 Å.

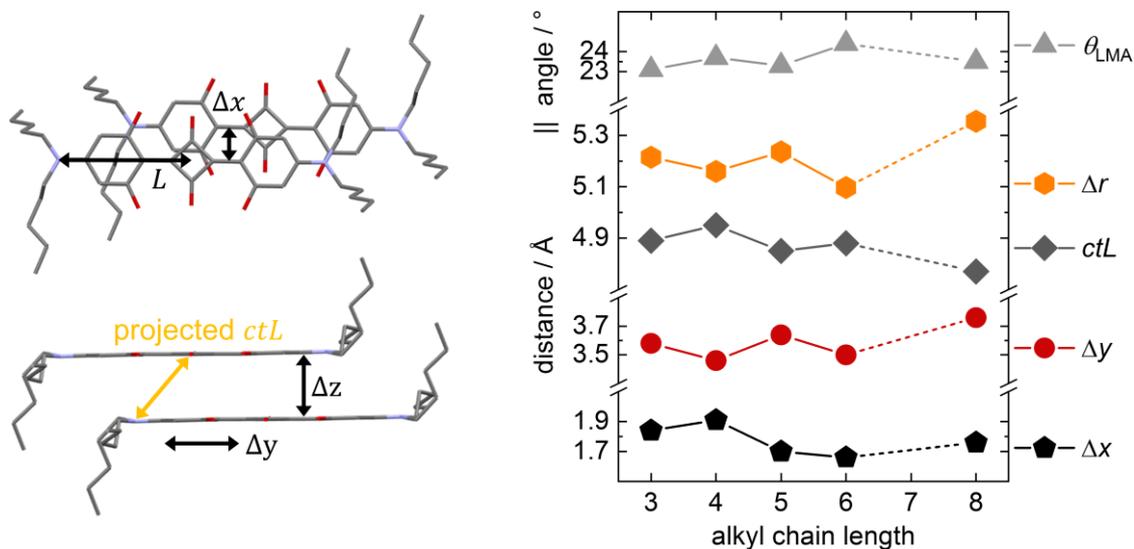


Abb. 5-3: Links: Skizzen von zwei gestapelten, benachbarten Molekülen zur Veranschaulichung der geometrischen Parameter. Rechts: Ausgewählte Werte der Tabelle 9-4 aufgetragen gegen die Alkylkettenlänge: Verschiebung entlang der kurzen (Δx) und langen (Δy) Molekülachse, Ladungstransferlänge (ctL), kürzeste translationale Entfernung innerhalb eines Stapels (Δr , entspricht a) und Neigungswinkel (θ_{LMA}) zwischen der langen Molekülachse und der a-b-Fläche, welche die Kristallebene (001) ist.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Die exakten Werte sind sehr von der Definition der molekularen Achsen und Flächen abhängig. Aus diesem Grund wurde ein *MatLab*-Code, der alle Koordinaten zur Berechnung der geometrischen Parameter enthält, in der *Supporting Information* des veröffentlichten Artikels zur Verfügung gestellt.^[51] Der *MatLab*-Code für **nOSQ** kann dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden. Die geringfügigen Abweichungen können einen Einfluss auf die beobachteten Trends haben, selbst wenn für die Berechnungen ein und dieselbe Kristallstruktur verwendet wird. Dies gilt insbesondere für die Ladungstransferlänge (ctL), welche durch den kürzesten Abstand zwischen einem Stickstoffatom zum Mittelpunkt des Quadratsäurezentrums des benachbarten Moleküls beschrieben wird. Hierbei handelt es sich um die Entfernung, die von Elektronen im Zuge eines intermolekularen Ladungstransfers überwunden werden muss. *Zheng et al.* fanden eine kontinuierliche Zunahme der Ladungstransferlänge von **nPrSQ** über **nBSQ** zu **nHSQ**, begleitet von einer kontinuierlichen Abnahme des Ladungstransferintegrals, welches die

Intensität des ICT widerspiegelt.^[56] In unserem Fall, unter Zuhilfenahme derselben kristallographischen Daten, nimmt die ctL von **nPrSQ** zu **nBSQ** zu, sinkt für **nPSQ** auf einen Wert unter dem von **nPrSQ**, und steigt wieder für **nHSQ**, bleibt jedoch weiterhin unter dem Wert von **nPrSQ** (Abb. 5-3, graue Quadrate). Somit haben wir einen *odd-even*-Effekt für die Ladungstransferlänge (ctL) mit einem insgesamt abnehmenden Trend festgestellt, der scheinbar im Gegensatz zu vorherigen theoretischen Überlegungen steht. Das gleiche alternierende Verhalten kann für den Molekülneigungswinkel (θ_{LMA}) zwischen der langen Molekülachse und der (001)-Kristallebene beobachtet werden, jedoch mit einem insgesamt steigenden Trend (graue Dreiecke). Der unkomplizierteste Parameter ist die kürzeste translationale Entfernung innerhalb eines Molekülstapels (Δr), da diese der Länge der kristallographischen a-Achse entspricht. Δr folgt einer alternierenden Entwicklung mit entgegengesetztem Kurs im Vergleich zu ctL und mit einem insgesamt abnehmenden Verlauf (orangene Sechsecke).

Es ist deutlich zu erkennen, dass alle dargestellten Werte von **nPrSQ** über **nBSQ** und **nPSQ** zu **nHSQ** eine alternierende Entwicklung zeigen – strukturelle *odd-even*-Effekte sind in *n*-Alkyl-Anilinosquarain-Einkristallen eindeutig vorhanden. Außen vor geblieben sind bisher die Einkristallstrukturdaten von **nOSQ**. Diese folgen nur im Fall von ctL und Δy klar dem von den anderen Verbindungen vorgegebenen Trend. Am meisten sticht die translationale Entfernung zwischen π -gestapelten Molekülen heraus (Δr , orangene Sechsecke), welche entgegen dem zuvor insgesamt abnehmenden Kurs stark zunimmt. Das liegt daran, dass neben der Verschiebung entlang der langen Molekülachse (Δy , rote Kreise) auch die entlang der kurzen Molekülachse (Δx , schwarze Fünfecke) zunimmt, welche zuvor einen insgesamt abnehmend Kurs aufzeigte. Die Ladungstransferlänge (ctL) nimmt hierbei weiter ab, da mit zunehmendem Δy der Donor-Akzeptor-Abstand (Entfernung zwischen dem Stickstoffatom und dem Quadratsäurezentrum) abnimmt.

Ein Blick auf die dreidimensionale Packung der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine in den jeweiligen Einkristallen (Abb. 5-4) bietet einige Anhaltspunkte, um den beobachteten Alkylkettenlängen-abhängigen *odd-even*-Effekt und das geringfügig abweichende Verhalten von **nOSQ** zu verstehen. Im Gegensatz zum sehr rigiden, π -konjugierten Rückgrat, das aufgrund attraktiver π -Wechselwirkungen maßgeblich für die dichte Packung in Molekülstapeln verantwortlich ist, sind die terminalen Alkylketten sehr flexibel und wechselwirken über vergleichsweise schwache Dispersionskräfte. Die Orientierung dieser Alkylketten im Kristallgitter wird zum einen von der Intensivierung

intermolekularer Wechselwirkung und zum anderen davon bestimmt, eine möglichst dichte Packung der Moleküle zu erzielen und so Hohlräume im Kristallgitter zu reduzieren. Die vielen Rotationsfreiheitsgrade führen zu einer sehr individuellen Orientierung der Alkylketten in den jeweiligen Einkristallen. Dennoch sind einige gemeinsame Merkmale zu erkennen. So ist stets eine Alkylgruppe fast senkrecht und die andere Alkylgruppe am selben Stickstoffatom eher horizontal zur Molekülebene ausgerichtet. Diese zweite, zur Seite abstehende Alkylgruppe bildet nicht nur attraktive Wechselwirkungen zu Alkylgruppen der zwei direkt benachbarten Moleküle innerhalb des π -Stapels, sondern auch zu Alkylgruppen benachbarter, in kristallographischer c -Richtung translational wiederholter Molekülstapel aus (gelbe Markierungen in Abb. 5-4).

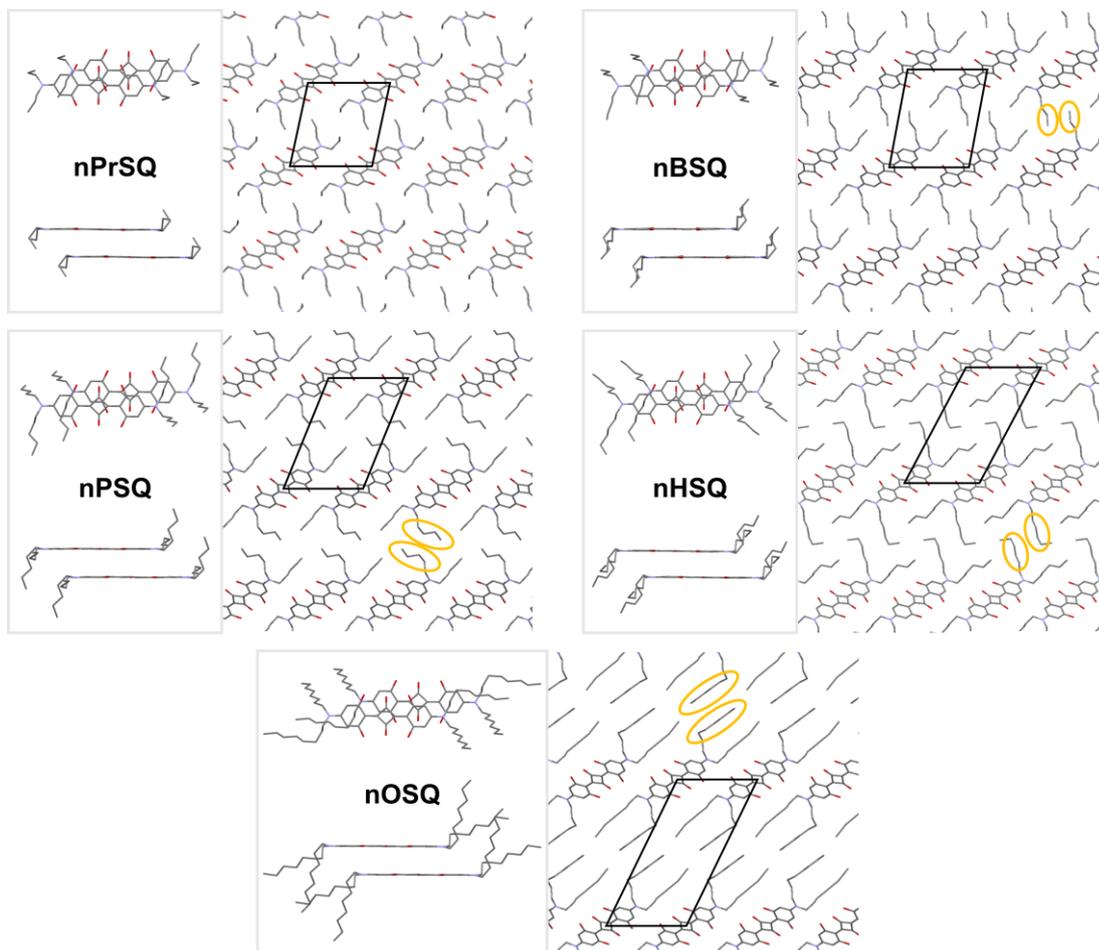


Abb. 5-4: Mehrdimensionale molekulare Packung in Einkristallen der n -Alkyl-Anilinosquaraine mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse sowie Skizzen von jeweils zwei gestapelten, benachbarten Molekülen. Zum besseren Vergleich sind die Größenordnungen in allen Darstellungen der Kristallpackung etwa gleich gewählt. Die gelben Ellipsen markieren beispielhaft intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Alkylketten benachbarter Molekülstapel. Die schwarzen Rauten entsprechen den jeweiligen projizierten Einheitszellen, die so gewählt wurden, dass sie in der Projektion die Abstände zwischen Zentren benachbarter, über die eingezeichneten Wechselwirkungen interagierender Molekülstapel wiedergeben.

Im Fall von **nOSQ** fällt auf, dass die seitlich abstehende Alkylgruppe nach dem dritten Kohlenstoffatom eine andere Richtung einschlägt (Abb. 5-4 unten). Mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse ist zu erkennen, dass diese, anders als bei den Verbindungen mit kürzeren Alkylketten, planparallel (jedoch weiterhin windschief, siehe Skizzen) zur senkrecht stehenden Alkylgruppe orientiert ist. Der Unterschied in den Molekülpackungsparametern wird also auch von einem anderen dreidimensionalen Packungsprinzip begleitet. Der gefundene *odd-even*-Effekt in der Kristallstruktur der kurzkettenigen *n*-Alkyl-Anilinosquaraine lässt sich hingegen nicht so leicht aus der komplexen Orientierung der Alkylketten innerhalb der Einkristalle ableiten. Für **nBSQ** und **nHSQ** kann lediglich eine leichte Tendenz zur Interkalation der Alkylgruppen benachbarter Molekülstapel im Vergleich zum **nPSQ** registriert werden. Dabei arrangieren sich die Alkylgruppen verstärkt in Richtung des benachbarten Molekülstapels.

Die Einkristallstrukturen haben tief in die molekulare Packung der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine blicken lassen. Die genaue molekulare Packung kann jedoch für verarbeitete dünne Filme von der Kristallstruktur abweichen, während die Parameter der Einheitszelle weiterhin die Beschaffenheit der dünnen Filme sinnvoll beschreiben können.

Röntgendiffraktometrie an dünnen Filmen

Die fünf verfügbaren Verbindungen, **nBSQ**, **nPSQ**, **nHSQ**, **nOSQ** und **nDSQ**, wurden mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösungen auf ein Glassubstrat aufgebracht und anschließend bei 120°C getempert, um gleichmäßige Filme zu erhalten. Für die gewählten Prozessierungsparameter sind die Eigenschaften der Filme schichtdickenunabhängig. Alle Proben zeigen in Röntgenbeugungsexperimenten (Abb. 5-5, links) eine charakteristische, stark bevorzugte *out-of-plane*-Orientierung der Moleküle: Ein Vergleich mit Beugungspeaks, die aus den Einkristallstrukturdaten errechnet wurden, deutet darauf hin, dass nur die kristallographische (001)-Ebene parallel zur Substratoberfläche liegt. Abb. 5-2 (rechts) illustriert die Seitenansicht der molekularen Orientierung mit horizontaler Ausrichtung der (001)-Ebene exemplarisch an der Kristallstruktur von **nPSQ**. Die molekulare π -Stapelrichtung, die immer der kristallographischen a-Achse folgt, verläuft somit stets parallel zur Substratebene. Demnach bildet die Maximierung der intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb eines Molekülstapels die Triebkraft für die bevorzugte *out-of-plane*-Orientierung. Der Winkel

zwischen der langen Molekülachse und der Substratebene (θ_{LMA}) ist für alle untersuchten Verbindungen sehr ähnlich und zeigt, mit Ausnahme von **nOSQ**, einen schwachen alternierenden Trend zu größeren Winkeln (Abb. 5-3, graue Dreiecke). Mit etwa 23 bis 24° ist das molekulare Rückgrat eher horizontal zur Substratebene ausgerichtet.

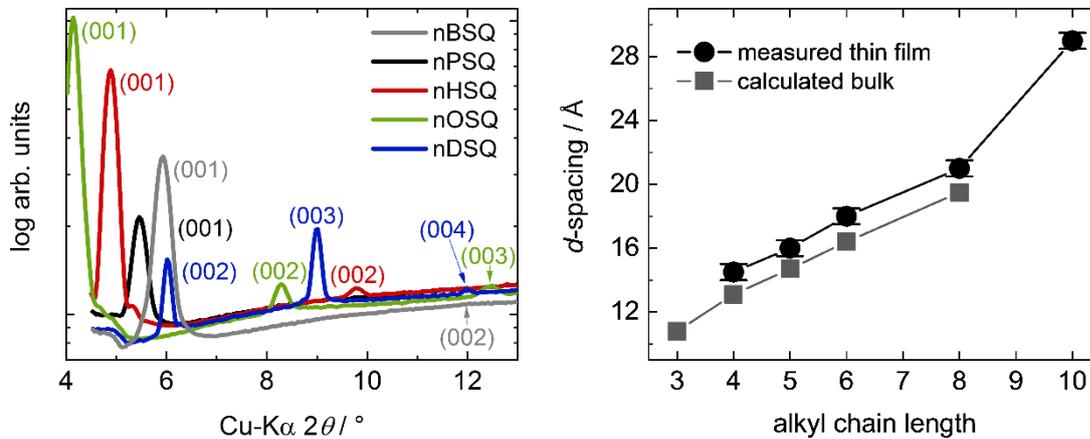


Abb. 5-5: Links: Röntgendiffraktogramme dünner, bei 120°C getemperter Filme der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine. Die Schichtdicke der Filme variiert, sodass die Peak-Intensitäten beliebig sind. In Klammern sind die Miller-Indizes (hkl) den jeweiligen Reflexen zugeordnet. Rechts: Gemessene (schwarze Punkte) und berechnete (graue Quadrate) Abstände zwischen (001)-Kristallebenen (*d*-spacing) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der terminalen Alkylketten.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Der in dünnen Filmen gemessene Gitterebenenabstand $d_{(001)}$ nimmt kontinuierlich mit der Alkylkettenlänge zu und ist gegenüber den jeweiligen, aus Einkristallstrukturen berechneten Werten stets leicht erhöht (Abb. 5-5, rechts). **nDSQ** scheint einen überproportional vergrößerten Gitterebenenabstand aufzuweisen. Dieser Trend ist konsistent mit der stetigen Zunahme der kristallographischen *c*-Achse (Tabelle 9-4).

Die systematisch erhöhten Werte können nicht allein durch die unterschiedlichen Temperaturen erklärt werden, welche während der Einkristall-Beugungsexperimente niedrig waren und bei Messungen an dünnen Schichten der Umgebungstemperatur entsprachen. Dies wird am Beispiel der Einkristalldaten von **nBSQ** deutlich: der Gitterebenenabstand $d_{(001)}$, der aus bei Raumtemperatur^[59] aufgenommenen Einkristalldaten berechnet wurde, beträgt 13.33 Å. Für Messungen bei 93 K^[48] und 100 K^[53] fällt $d_{(001)}$ unsystematisch auf 13.24 beziehungsweise 13.06 Å. Für dünne Filme hingegen wurde bei Raumtemperatur ein Gitterebenenabstand von 14.5 Å bestimmt (Tabelle 5-1). Daher könnte die systematische räumliche Ausdehnung in *z*-Richtung ein

Hinweis auf eine kristalline Phase in dünnen Filmen sein, die der Struktur im Einkristall sehr ähnlich ist.

Tabelle 5-1: Röntgendiffraktometrie an dünnen Filmen: gemessene 2θ -Werte (siehe Abb. 5-5) und korrespondierende Gitterebenenabstände für (001) (Cu- K_{α} -Strahlung, Raumtemperatur). Angegebene Abweichungen sind geschätzte experimentelle Fehler.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

	$2\theta / ^{\circ}$ für (001)	$d_{(001)} / \text{Å}$
nBSQ	5.9 ± 0.05	14.5 ± 0.5
nPSQ	5.5 ± 0.05	16 ± 0.5
nHSQ	4.9 ± 0.05	18 ± 0.5
nOSQ	4.15 ± 0.05	21 ± 0.5
nDSQ	3.0 ± 0.05	29 ± 0.5

Morphologie und optische Eigenschaften dünner Filme

Mikroskopische Untersuchungen dienen dazu, mögliche Vorzugsorientierungen in der Ebene der Filme zu identifizieren. Alle untersuchten Filme erscheinen unter einem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren matt und weisen keine auffälligen Merkmale auf (Abb. 9-21 im Anhang). Nur die **nDSQ**-Probe lässt eine Mikrostruktur anhand der gesprenkelten Doppelbrechung erahnen. Die detaillierte Oberflächenstruktur wurde für alle Proben mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht (Abb. 5-6).

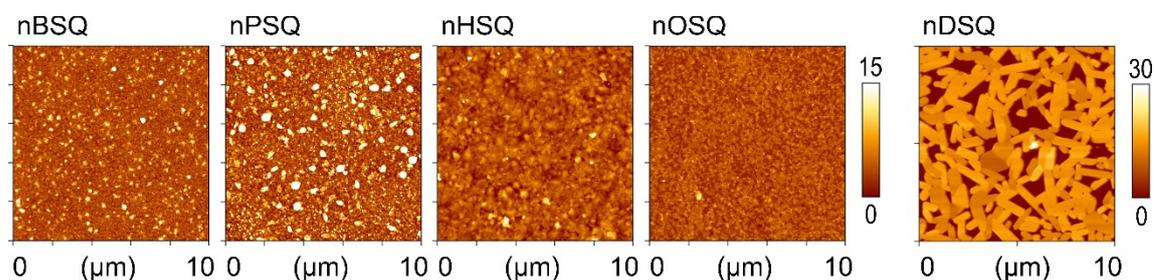


Abb. 5-6: AFM-Aufnahmen dünner Filme von **nBSQ** ($R_{\text{RMS}} = 3.0$ nm), **nPSQ** ($R_{\text{RMS}} = 5.5$ nm), **nHSQ** ($R_{\text{RMS}} = 2.1$ nm), **nOSQ** ($R_{\text{RMS}} = 1.3$ nm) und **nDSQ** ($R_{\text{RMS}} = 6.7$ nm). Die Höhenskala ist mit 0-15 nm für die ersten vier Aufnahmen identisch, für die letzte ist sie auf 30 nm verdoppelt. Alle Aufnahmen sind $10 \times 10 \mu\text{m}$ groß.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Die **nDSQ**-Filme sind unzusammenhängend und bestehen aus zufällig angeordneten länglichen Kristalliten, die weniger als ein Mikrometer breit und höchstens wenige Mikrometer lang sind. Alle anderen Proben bestehen aus zusammenhängenden Filmen mit einer isotropen körnigen Nanotextur. Unter diesen geschlossenen Filmen ist die **nPSQ**-Probe die rauste Probe mit lose gepackten Schichten sphärischer Nanocluster auf dem geschlossenen Film. Diese Cluster sind der Grund für die erhöhte quadratisch gemittelte Rauigkeit R_{RMS} (engl.: *root-mean-squared roughness*) der **nPSQ**-Filme, während der darunterliegende Film eine ähnliche Rauigkeit wie die Filme von **nBSQ**, **nHSQ** und **nOSQ** aufweist. Die Oberflächenrauigkeit der **nDSQ**-Probe ist durch ihre Mikrotextur weiter erhöht.

Basierend auf den mikroskopischen Daten kann angenommen werden, dass alle Proben in der Ebene einheitliche, richtungsunabhängige Eigenschaften besitzen. Für **nDSQ** stimmt diese Aussage aus einer makroskopischen Perspektive, wenn über die strukturellen Merkmale gemittelt wird. Zusammen mit der starken *out-of-plane*-Orientierung, die mittels Röntgendiffraktometrie festgestellt wurde, können die Eigenschaften der Filme als effektiv uniaxial anisotrop klassifiziert werden. Anzumerken ist, dass einzelne Kristalle aufgrund ihrer triklinen Raumgruppe eine biaxiale Anisotropie aufweisen. Rotationsbeschichtete Filme sind jedoch nicht einkristallin, sondern können als zweidimensionale, effektiv uniaxiale Materialien verstanden werden. Das bedeutet, im Schnitt besitzen sie einheitliche Eigenschaften in der Ebene (*in-plane*), welche sich von den Eigenschaften senkrecht zur Ebene (*out-of-plane*) unterscheiden.

Zur grundlegenden Beschreibung der optischen Eigenschaften wurden unpolarisierte Absorptionsspektren unter senkrecht einfallendem Lichtstrahl aufgenommen (Abb. 5-7). Diese Spektren spiegeln die optischen Extinktionseigenschaften in der Filmebene wider und zeigen die charakteristische doppelbandige Signatur. Zur Vereinfachung werden Banden bei kürzeren Wellenlängen als „H-Peak“ und die bei größeren Wellenlängen als „CT-Peak“ bezeichnet. Tatsächlich resultiert die Aufspaltung des angeregten Zustands aus der Kopplung zwischen einem *Coulombschen* H-Aggregat-Zustand und einem ladungsseparierten elektronischen CT-Zustand unter Umverteilung der Oszillatorstärke.^[53,56] Ein *Davydov*-Splitting kann anhand der Einkristallstruktur, die nur ein Molekül je Einheitszelle enthält, ausgeschlossen werden.^[88]

Zur weiteren Charakterisierung der Spektren wurden die Peakintensitätsverhältnisse berechnet, indem die Intensität des H-Peaks durch die des CT-Peaks geteilt wurde (Abb. 5-7 rechts oben), und die Energiedifferenz der beiden Peaks bestimmt (Abb. 5-7 rechts unten). Das Peakverhältnis nimmt zugunsten des H-Peaks von **nBSQ** über **nPSQ** zu **nHSQ** stetig zu, für **nOSQ** bleibt das Verhältnis in etwa gleich. Für **nDSQ** steigt es wieder stark an, begleitet von einer Verschiebung des dominanten H-Peaks zu kürzeren Wellenlängen. Hieraus ergibt sich die größte Bandenaufspaltung unter den fünf Verbindungen, wodurch **nDSQ** aus der Reihe fällt. Für die übrigen vier Verbindungen nimmt die Bandenaufspaltung mit zunehmender Kettenlänge asymptotisch ab, was überwiegend auf eine leichte Verschiebung des CT-Peaks zu größeren Wellenlängen zurückgeführt werden kann.

Die spektrale Bandbreite der beiden Peaks wurde den Absorptionsspektren direkt entnommen, da sie nicht zufriedenstellend durch einen Fit, zum Beispiel in Form von zwei *Gauß*-schen Glockenkurven, bestimmt werden konnte. Insbesondere die hohe Absorption zwischen den zwei Peaks kann auf diese Weise nicht reproduziert werden, welche die Halbwertsbreite (FWHM, *full-width at half-maximum*) des CT-Peaks auf der Seite kurzer Wellenlängen verbreitert. Aus diesem Grund wurde für den CT-Peak die halbe Breite beim halben Maximum (HWHM, *half-width at half-maximum*) bestimmt und verdoppelt, außer für **nDSQ**, da in diesem Fall die Halbwertsbreite dem Spektrum entnommen werden konnte. Für den H-Peak konnte die Halbwertsbreite für alle Verbindungen bestimmt werden.

Abgesehen von der Streuung der Messdaten kann ein klarer Trend der Bandbreite mit der Alkylkettenlänge beobachtet und anhand der eingezeichneten schwarzen Linien in Abb. 5-7 (rechts unten) nachvollzogen werden. Die Halbwertsbreite des H-Peaks wird asymptotisch schmaler (blaue Kreise). Diese Verschmälerung korreliert mit der zunehmenden Oszillatorstärke (graue Kreise in Abb. 5-7 rechts oben). Für den CT-Peak (rote Quadrate) hingegen ist ein *odd-even*-Effekt zu erkennen: die Breite nimmt alternierend mit zunehmender Kettenlänge ab, nur **nDSQ** fällt erneut aus der Reihe. Während der H-Peak für die anderen Verbindungen breiter ist als der CT-Peak, ist der CT-Peak im Fall von **nDSQ** fast auf die Breite des H-Peaks verbreitert. Der *odd-even*-Effekt des CT-Peaks korreliert mit der Ladungstransferlänge *ctL* (graue Quadrate in Abb. 5-3 rechts). Dies lässt die Vermutung zu, dass die Peakbreite ein Indikator sein könnte für das Vermögen, ICT-Zustände zu bilden.

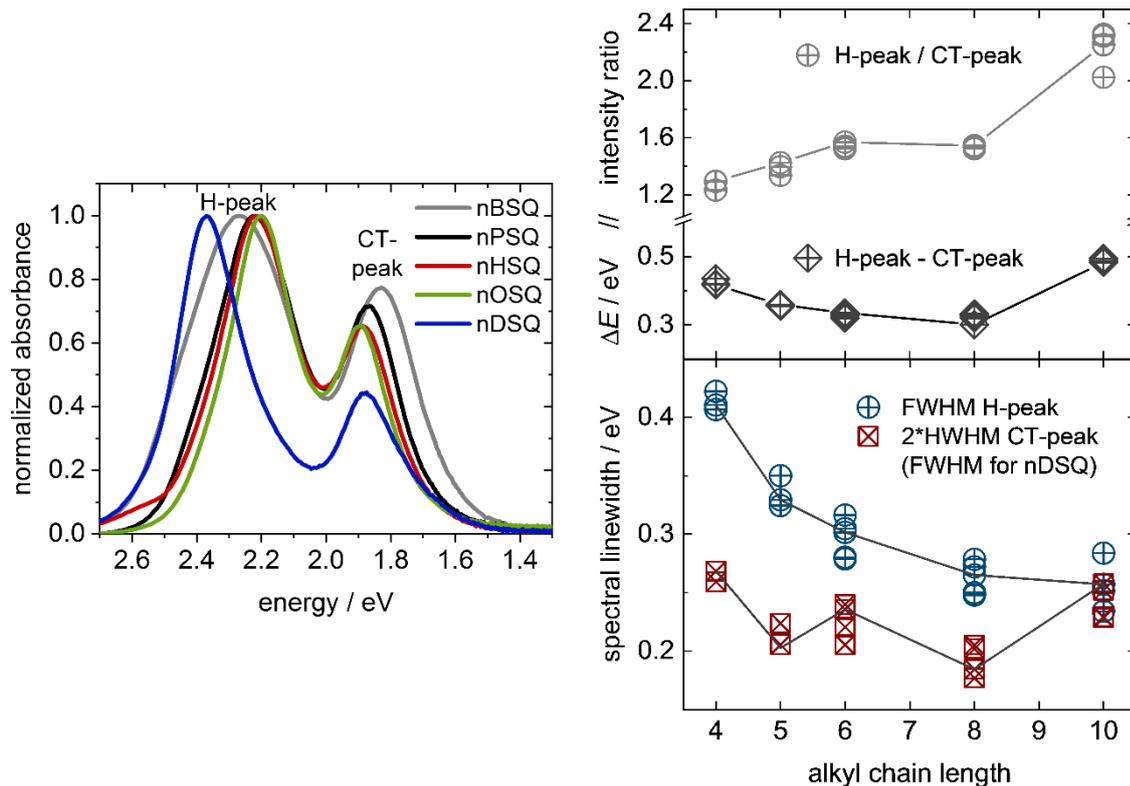


Abb. 5-7: Links: Unpolarisierte Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner, bei 120°C getemperter Filme der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren auf den jeweiligen Peak bei kürzeren Wellenlängen (H-Peak) normiert und auf einer Energieskala aufgetragen. Rechts oben: Streudiagramm des Peakintensitätsverhältnisses jeder Verbindung (graue Kreise) und der Energiedifferenz ΔE zwischen zwei charakteristischen Peaks (graue Quadrate) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb einer terminalen Alkylkette. Rechts unten: Spektrale Bandenbreite des H-Peaks (blaue Kreise) und des CT-Peaks (rote Quadrate) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb einer terminalen Alkylkette. Die Halbwertsbreite (FWHM) der H-Peaks und die doppelte halbe Breite beim halben Maximum (2*HWHM) der CT-Peaks wurden ohne Peakanalyse aus den Absorptionsspektren bestimmt. Als H-Peak wird die Bande bei kleineren Wellenlängen und als CT-Peak die bei größeren Wellenlängen bezeichnet. Die eingezeichneten Linien dienen dazu, den Blick des Betrachters zu leiten. Die Datenpunkte wurden von verschiedenen Proben und/oder von verschiedenen Stellen einer Probe erhalten (eine Probe von **nBSQ** und **nPSQ** und drei verschiedene Messstellen je Probe; zwei Proben von **nHSQ**, **nOSQ** und **nDSQ** und zwei oder drei verschiedene Messstellen je Probe).^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüniger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Im nächsten Schritt wurden die optischen Eigenschaften mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE) quantifiziert. Aufgrund der effektiv uniaxialen Anisotropie der dünnen Filme, wurden zwei Sätze orthogonal zueinanderstehender Komponenten optischer Konstanten, dem Brechungsindex n und dem Extinktionskoeffizienten k , bestimmt: n_o und k_o beschreiben die (ordentlichen) *in-plane*-Komponenten, wohingegen n_e und k_e die (außerordentlichen) *out-of-plane*-Komponenten wiedergeben. Zusammen ergeben sie gemäß $N = n - ik$ den effektiv uniaxial anisotropen komplexen Brechungsindex (Abb. 5-8).

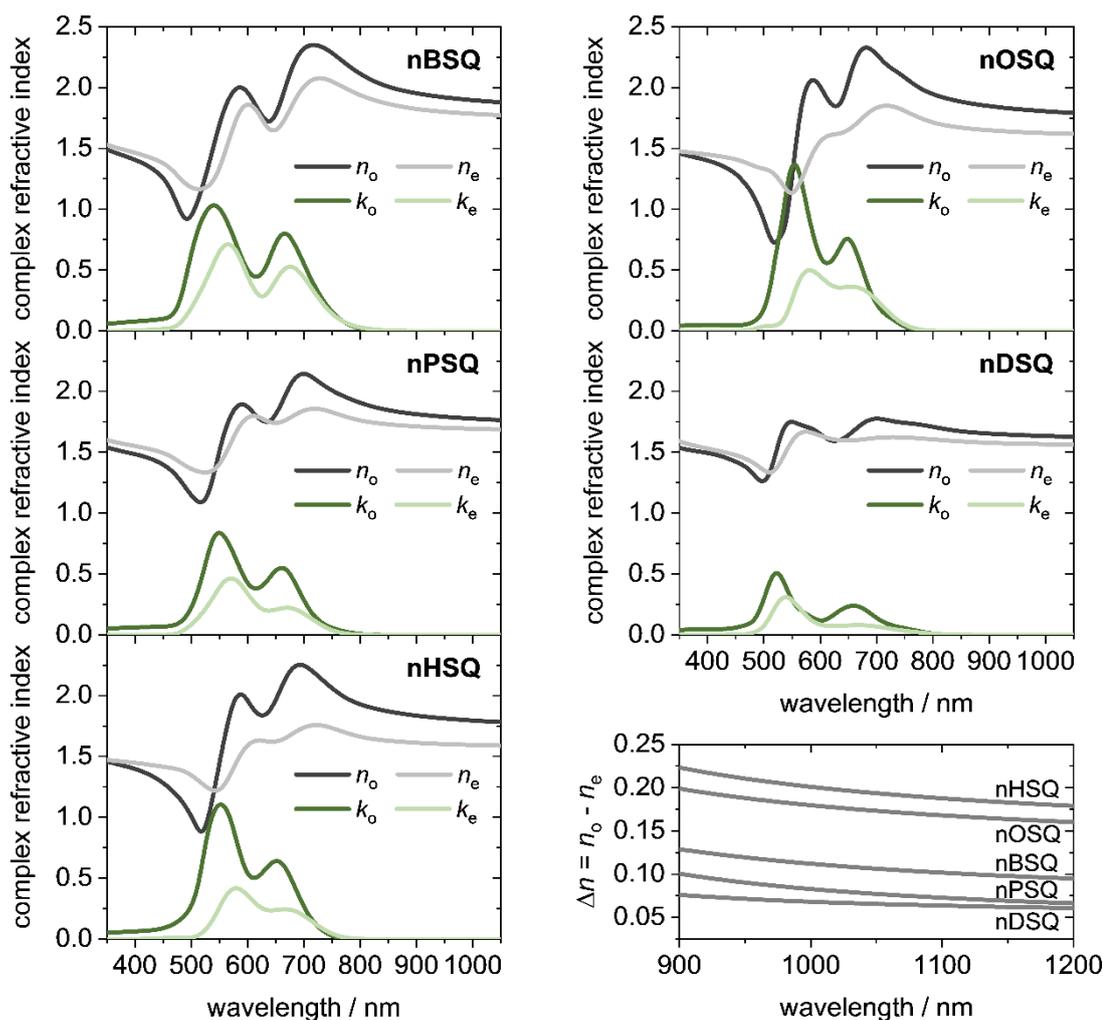


Abb. 5-8: Effektiv uniaxial anisotroper komplexer Brechungsindex dünner Filme von *n*-Alkyl-Anilinosquarainen, basierend auf der Analyse mehrerer Proben, und Doppelbrechung $\Delta n = n_o - n_e$ im transparenten Spektralbereich. n_o , k_o sind die ordentlichen (*in-plane*) und n_e , k_e die außerordentlichen (*out-of-plane*) optischen Konstanten (Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k) der dünnen Filme. Die Filme wurden mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösungen auf Glassubstrate aufgebracht und anschließend bei 120°C getempert. Die Schichtdicke der Proben, welche während der ellipsometrischen Messungen bestimmt wurde, variiert zwischen 20 und 40 nm.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüniger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Der ordentliche Brechungsindex n_o ist im transparenten Spektralbereich für alle Proben größer als der außerordentliche Brechungsindex n_e . Dies deutet auf eine eher horizontale Ausrichtung der Moleküle hin, wenn das Übergangsdipolmoment, wie in diesem Fall, auf der langen Molekülachse liegt.^[248] Diese Beobachtung ist vollkommen übereinstimmend mit dem auf Basis kristallographischer Daten berechneten molekularen Neigungswinkel θ_{LMA} (Tabelle 9-4). Die sich aus der Differenz der beiden Brechungsindizes ergebende Doppelbrechung $\Delta n = n_o - n_e$ variiert in diesem Bereich (Abb. 5-8 unten rechts), folgt jedoch keinem eindeutigen Trend. Sie kann weder mit dem molekularen Neigungswinkel

θ_{LMA} , noch mit der Alkylkettenlänge in Verbindung gebracht werden. Dies liegt gewiss unter anderem daran, dass ein diffiziler Parameter für das Maß der Ordnung, welche mit den Prozessierungsparametern variiert, eine dominante Rolle bei der Bestimmung der Doppelbrechung spielt. Zudem sollte die genaue Größe des außerordentlichen Brechungsindex aufgrund der inhärent geringeren Sensitivität in Reflexion durchgeführter Standard-SE-Messungen mit Vorsicht betrachtet werden. Daher wird von einer Interpretation der gefundenen Doppelbrechung abgesehen.

Die Permittivität entspricht dem Realteil der dielektrischen Funktion und hängt auf einfache Weise mit den beiden optischen Konstanten n und k zusammen ($Re(\epsilon) = n^2 - k^2$). Für organische Feststoffe kann die Permittivität nahe einer starken exzitonischen Resonanz kleiner 1 oder sogar negativ werden.^[249] Sie kann als eine Art Maß für die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen verstanden werden. Bei den untersuchten Verbindungen tritt dieser Fall auf der kurzwelligen Seite der H-Resonanz ein (Abb. 5-9 links). Für **nOSQ** sinkt die Permittivität hier bis in den negativen Bereich, wohingegen sie für **nHSQ**, **nBSQ** und **nPSQ** Werte zwischen 0 und 1 erreicht und für **nDSQ** über 1 bleibt (in der Reihenfolge abnehmender intermolekularer Wechselwirkungen aufgezählt). Für **nDSQ**-Proben fällt auf, dass die Permittivität einen insgesamt deutlich weniger ausschweifenden Verlauf aufweist. Die gleiche Abfolge wird auch für den ordentlichen Absorptionskoeffizienten $\alpha_o = 4\pi k_o/\lambda$ der H-Resonanz beobachtet (Abb. 5-9 rechts).

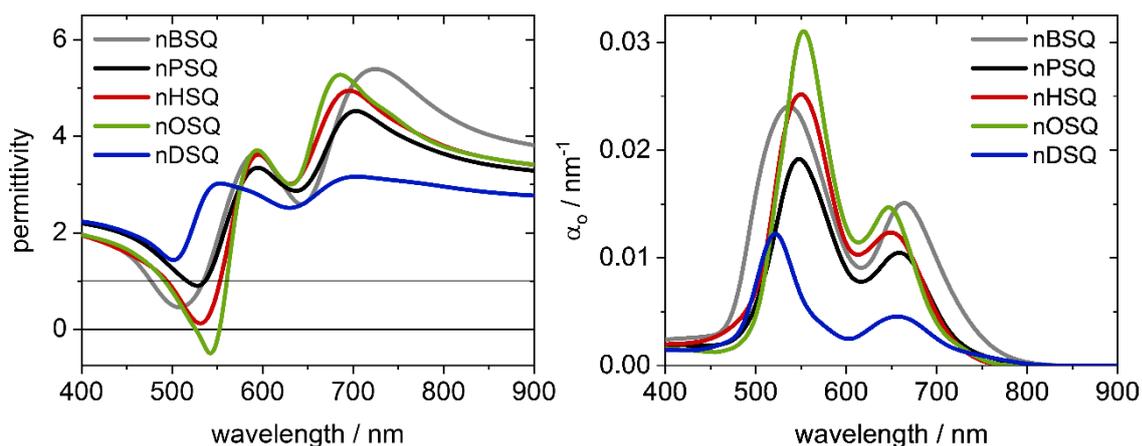


Abb. 5-9: Links: Realteil der ordentlichen dielektrischen Funktion (Permittivität) $Re(\epsilon_o) = n_o^2 - k_o^2$. Rechts: Ordentlicher Absorptionskoeffizient $\alpha_o = 4\pi k_o/\lambda$. Alle Daten basieren auf dem ordentlichen komplexen Brechungsindex (Abb. 5-8).^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Das Absorptionsvermögen dünner Filme von **nOSQ**, **nHSQ** und **nBSQ** (in abnehmender Reihenfolge) ist nahe an dem der Spitzenkandidaten für organische Photovoltaik, deren ordentlicher Extinktionskoeffizient k_0 1 übersteigt.^[250] Dünne Filme von **nPSQ** kommen diesem Wert nahe, wohingegen **nDSQ**-Filme, möglicherweise aufgrund ihrer Mikrotextrur, ein deutlich geringeres Absorptionsvermögen aufweisen. Die Werte des ordentlichen Absorptionskoeffizienten α_0 an den beiden Maxima wie auch das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks und die Energiedifferenz sind in Tabelle 5-2 aufgelistet. Wie erwartet stimmen diese Werte mit den aus unpolarisierten Absorptionsspektren (Abb. 5-7) erhaltenen Werten überein und zeigen den gleichen Trend mit zunehmender Alkylkettenlänge auf. Dies belegt, dass der komplexe Brechungsindex, der aus den gemodelten ellipsometrischen Daten erhalten wurde, gut geeignet ist, um die tatsächlichen Extinktionseigenschaften der Filme zu beschreiben.^[51]

Tabelle 5-2: Ordentlicher Absorptionskoeffizient α_0 dünner rotationsbeschichteter und bei 120°C getemperter Filme von *n*-Alkyl-Anilinosquarainen. α_0 wurde aus ellipsometrischen Datenfits erhalten und basiert auf dem ordentlichen komplexen Brechungsindex (Abb. 5-8). Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

	α_0 H-Peak / nm ⁻¹	H-Peak / nm	α_0 CT-Peak / nm ⁻¹	CT-Peak / nm ⁻¹	Intensitäts- Verhältnis	Energie- Differenz / eV
nBSQ	0.0241	535	0.0151	665	1.59	0.45
nPSQ	0.0192	547	0.0105	658	1.83	0.38
nHSQ	0.0252	550	0.0124	648	2.04	0.34
nOSQ	0.0310	554	0.0147	641	2.11	0.30
nDSQ	0.0122	521	0.0046	655	2.68	0.47

Um einen umfassenden Eindruck von den *n*-Alkyl-Anilinosquarainen in Filmen und Einkristallen im Hinblick auf einen Alkylkettenlängen-abhängigen Effekt zu erhalten, wurden einige Daten ausgewählt und in Abb. 5-10 zusammengefasst. Die Gitterebenenabstände (Abb. 5-10a) sind hierbei wiederholt aufgeführt, um zu veranschaulichen, dass zum einen der Gitterebenenabstand mit zunehmender Alkylkettenlänge ansteigt und zum anderen in dünnen Filmen systematisch vergrößert ist, was auf eine geringfügig abweichende kristalline Phase in dünnen Filmen hindeuten könnte. Ein sehr ähnlicher kontinuierlicher Anstieg wird für das Intensitätenverhältnis des

H-Peaks zum CT-Peak beobachtet, welches auf Basis des ordentlichen Absorptionskoeffizienten berechnet und im oberen Teil der Abb. 5-10b aufgetragen wurde.

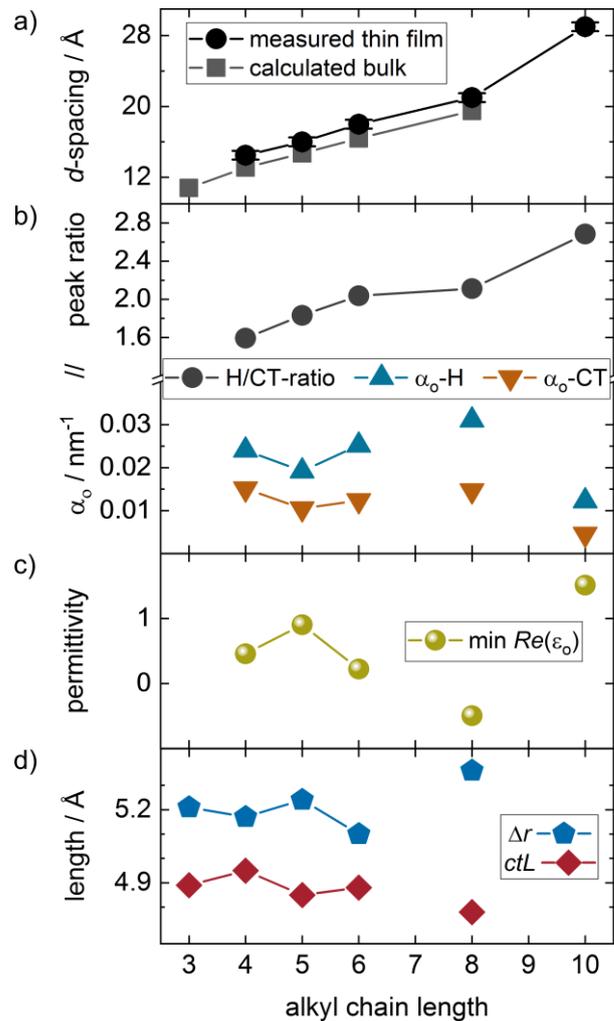


Abb. 5-10: Auftragung ausgewählter Parameter gegen die Länge der terminalen Alkylkette der untersuchten *n*-Alkyl-Anilinosquaraine: a) Gitterebenenabstände zwischen (001)-Ebenen in dünnen Filmen gemessen (Sechsecke) und aus Einkristallstrukturdaten berechnet (Quadrate), dieselben Daten wie in Abb. 5-5 rechts (siehe auch Tabelle 5-1 für gemessene Werte). b) Ordentlicher Absorptionskoeffizient α_0 : Peakintensitätsverhältnis (oberer Teil, Kreise) und Maxima (unterer Teil) des H-Peaks (blaue Dreiecke) und des CT-Peaks (orangene Dreiecke). Genaue Werte können der Tabelle 5-2 entnommen werden. c) Minima der ordentlichen Permittivität $Re(\epsilon_0) = n_0^2 - k_0^2$. d) Translationale Entfernung zwischen π -gestapelten Molekülen Δr (blaue Fünfecke) und Ladungstransferlänge ctL (rote Quadrate) berechnet aus Einkristallstrukturdaten (siehe Tabelle 9-4 für Daten). „H“ steht für den Peak bei kürzeren Wellenlängen, „CT“ für den Peak bei größeren Wellenlängen. Die eingezeichneten Linien dienen dazu, den Blick des Betrachters zu leiten.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüniger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Selbst der steile Anstieg in Richtung **nDSQ** ist hier ebenso vorhanden. Im Gegensatz dazu offenbart der Verlauf des ordentlichen Absorptionskoeffizienten α_0 für den H-Peak und CT-Peak, wie in Abb. 5-10b im unteren Teil dargestellt, dass Alkylkettenlängen-abhängige

odd-even-Effekte für beide Resonanzen vorhanden sind. Aktuell bleibt der plötzlich abfallende Kurs von α_0 für **nDSQ** rätselhaft. Dies könnte an einer Unterschätzung des Absorptionsvermögens aufgrund der Diskontinuität der dünnen Filme liegen (Abb. 5-6), aber könnte ebenso von einer anderen Packungsgeometrie herrühren. Die Blauverschiebung des H-Peaks und sein vergrößertes Intensitätsverhältnis kombiniert mit dem größeren Gitterebenenabstand unterstützen diese Annahme.

Das Minimum der ordentlichen Permittivität in unmittelbarer spektraler Nähe zum H-Peak korreliert invers mit der Oszillatorstärke der Resonanz. Infolgedessen ist der Verlauf des Permittivitätsminimums mit der Alkylkettenlänge (Abb. 5-10c) im Vergleich zu dem des Absorptionskoeffizienten α_0 am H-Peak (Abb. 5-10b, blaue Dreiecke) invertiert. Der Verlauf des Permittivitätsminimums korreliert für kurzkettige *n*-Alkyl-Anilinosquaraine (**nBSQ**, **nPSQ** und **nHSQ**) zudem stark mit der translationalen Distanz zwischen π -gestapelten Molekülen Δr (Abb. 5-10d, blaue Fünfecke). Im Gegenzug korreliert die Ladungstransferlänge ctL (Abb. 5-10d, rote Quadrate) direkt mit dem ordentlichen Absorptionskoeffizient α_0 am CT-Peak (Abb. 5-10b, orangene Dreiecke). Die hervorragende Übereinstimmung der kristallographischen Daten mit denen in dünnen Filmen wird mit Blick auf die Werte von **nHSQ** noch deutlicher: α_0 -H ist größer, Δr kürzer und das Permittivitätsminimum tiefer als bei **nPSQ** und **nBSQ**. α_0 -CT und ctL hingegen liegen zwischen **nPSQ** und **nBSQ**, genauer gesagt sind sie größer als bei **nPSQ** und kleiner als bei **nBSQ**. Für dünne Filme von **nOSQ** korrelieren hingegen nicht alle Werte auf dieselbe Weise mit den kristallographischen Daten wie die der kurzkettigen Derivate. So ist α_0 am CT-Peak zusammen mit **nBSQ** am höchsten, wogegen die Ladungstransferlänge ctL im Einkristall deutlich kürzer als für alle anderen Verbindungen ist. Zudem erreicht die ordentliche Permittivität für **nOSQ**-Filme ein Rekordtief, obwohl Δr im Einkristall verglichen mit den anderen *n*-Alkyl-Anilinosquarainen und insbesondere im Vergleich mit **nHSQ** länger ist. Dennoch weisen die strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen, insbesondere die der kurzkettigen Anilinosquaraine, auf eine hohe Übereinstimmung hin, welche eine direkte Korrelation der Daten miteinander rechtfertigt.

Zusammenfassend haben wir einen *odd-even*-Effekt für die optischen und strukturellen Eigenschaften der dünnen Filme kurzkettiger *n*-Alkyl-Anilinosquaraine in der Ebene (*in-plane*) nachgewiesen. Der (001)-Gitterebenenabstand (*d-spacing*), welcher die strukturellen Eigenschaften aus der Ebene heraus (*out-of-plane*) beschreibt, zeigt hingegen

eine stete Zunahme mit zunehmender Länge der terminalen Alkylketten. Dies hängt inhärent mit der sich gleichermaßen ausdehnenden kristallographischen c-Achse zusammen. Die *in-plane*-Permittivität und die Ladungstransferlänge, die beide als ein Maß für die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen verstanden werden können, unterliegen wiederum einem *odd-even*-Effekt. Intuitiv leichter nachvollziehbar folgt die translationale Distanz Δr zwischen benachbarten Molekülen innerhalb eines Molekülstapels (entspricht der kristallographischen a-Achse) der Wechselwirkungsfähigkeit benachbarter Moleküle und damit auch dem Permittivitätsminimum. Die Ausrichtung der molekularen Stapel parallel zur Substratebene infolge der vergleichsweise starken π -Wechselwirkungen ist die Triebkraft hinter der bevorzugten (001)-Orientierung. Somit liegen die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen in der Ebene. Demnach sind intermolekulare *in-plane*-Wechselwirkungen einem *odd-even*-Effekt unterworfen, während die intermolekularen *out-of-plane*-Wechselwirkungen direkt der Alkylkettenlänge folgen.

Optische Eigenschaften und XRD dünner Filme von nBSQ mit PCBM

Die *n*-Alkyl-Anilinosquaraine besitzen in dünnen Schichten im Großen und Ganzen sehr ähnliche Eigenschaften: Sie alle weisen ein verschoben-gestapeltes Packungsmotiv und das charakteristische doppelhügelige Absorptionsverhalten auf. In Mischung mit einem Akzeptormaterial hingegen sind deutlichere Unterschiede zwischen Derivaten variierender terminaler Alkylkettenlänge erkennbar: *Zheng et al.* untersuchten die Morphologie binärer dünner Filme von **nBSQ**, **nPSQ** und **nHSQ** mit unterschiedlichen Anteilen **PCBM** und **PC₇₁BM** sowie ihren Einfluss auf Solarzeleigenschaften.^[54,56] Hierbei stellten sie fest, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge die Kristallinität, aber auch die Phasenseparation nicht-getemperter Filme zunimmt. Während sich eine hohe Kristallinität allgemein vorteilhaft auf den Ladungstransport auswirkt, führt eine starke Trennung der Donor- und Akzeptor-Phasen zu einer wenigen effizienten Ladungstrennung und infolgedessen zu mehr geminaler Rekombination. Als aktive Schicht in Photodioden verarbeitet stellte sich heraus, dass der Wirkungsgrad entsprechender Solarzellen von der Phasenseparation dominiert wird. Die höchsten Wirkungsgrade wurden daher für **nBSQ** gemessen (Mischungsverhältnis Donor/Akzeptor 1:2). **nPrSQ** wurde aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht in Solarzellen untersucht.^[54] An diese Erkenntnisse anknüpfend wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit **nBSQ** mit unterschiedlichen Anteilen **PCBM** in dünnen

Schichten und Solarzellen untersucht, wobei die aktive Schicht bei gemäßigten Temperaturen getempert wurde. Hierdurch sollte überprüft werden, ob die Kristallinität der Donorschicht unter Erhalt einer hinreichend großen Phasendurchmischung erhöht und so die Performance der Solarzelle verbessert werden kann.

Die Filme wurden durch Aufschleudern einer Chloroformlösung mit einer Gesamtkonzentration von 4 mg/mL (**nBSQ**-Lösung) beziehungsweise 15 mg/mL (**nBSQ-PCBM**-Lösung) erzeugt. Zur Variation der Schichtdicke wurden die Prozessparameter wie im experimentellen Teil angegeben verwendet.

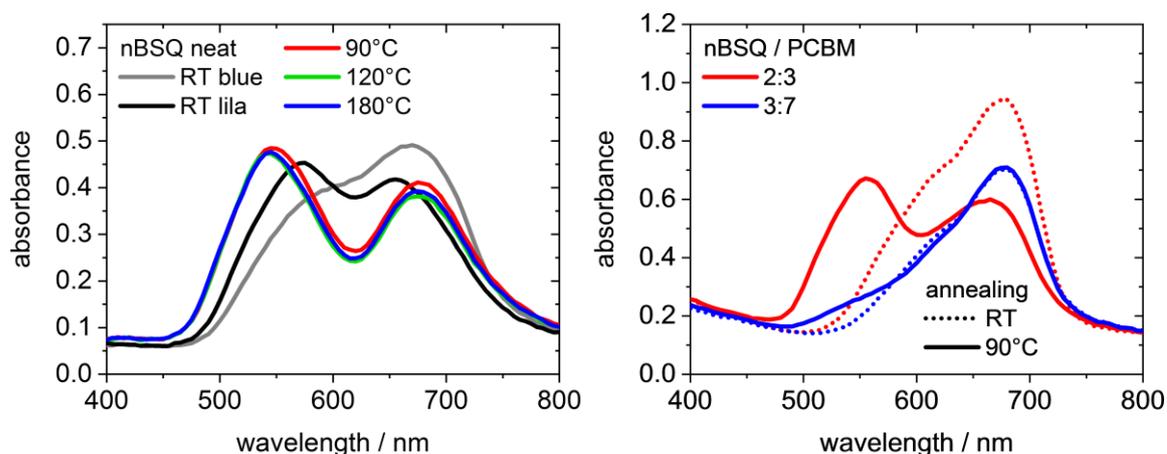


Abb. 5-11: Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner Filme mittlerer Schichtdicke von **nBSQ**. Links: reine **nBSQ**-Filme, bei unterschiedlichen Temperaturen getempert (25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C). Rechts: Mischfilme von **nBSQ** mit **PCBM** 2:3 und 3:7, jeweils bei 25°C (RT) und 90°C getempert.

In Abb. 5-11 (links) sind die Absorptionsspektren reiner, bei unterschiedlichen Temperaturen getempert **nBSQ**-Filme gezeigt. Nicht-getemperte Filme wiesen blaue und lilafarbene Bereiche auf, die einzeln vermessen werden konnten. Die blauen Bereiche haben ein Absorptionsmaximum bei etwa 670 nm und eine Schulter bei 590 nm, wohingegen die lilafarbenen Bereiche eine doppelbandige Absorption mit je einem Maximum bei 575 nm und 655 nm besitzen. Das Absorptionsverhalten der beiden Bereiche kann auf mehr (lila) und weniger (blau) geordnete Zustände in diesem dünnen Film zurückgeführt werden. Werden die Filme bei 90°C getempert, nimmt die Bandenaufspaltung zu und die Maxima werden bei 545 nm und 675 nm registriert. Dies kann mit einer Umorganisation der Moleküle in einer dichteren Kristallpackung erklärt werden: *Zheng et al.* wiesen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HTXRD) die Existenz von zwei Polymorphen mit einem Phasenübergang bei 90°C nach.^[54] XRD-

Messungen belegen, dass die Kristallinität der Filme mit dem Tempern stark zunimmt (Abb. 5-12).

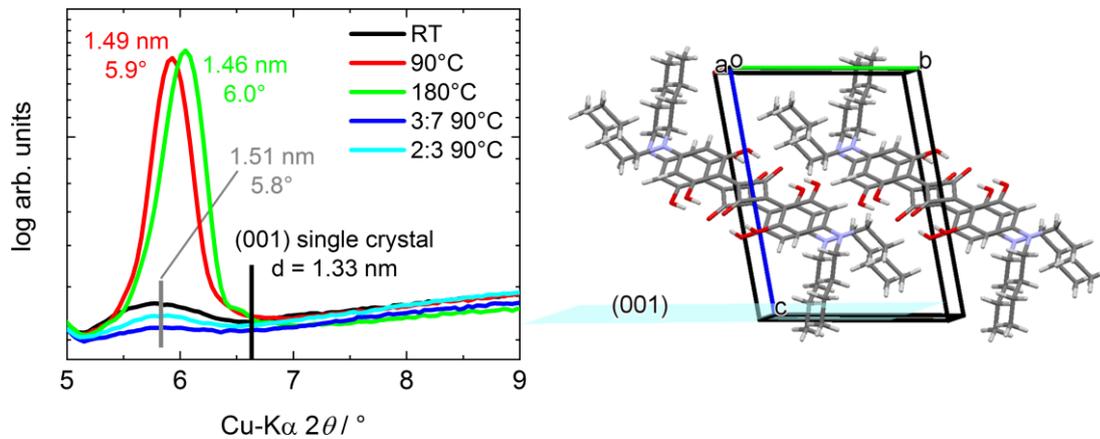


Abb. 5-12: Links: Röntgendiffraktogramme dünner Filme von **nBSQ** und **nBSQ/PCBM**-Mischfilmen (Mischungsverhältnis wird angegeben), die bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C (RT), 90°C und 180°C) getempert wurden. Rechts: Seitliche Ansicht auf die Einkristallstruktur von **nBSQ** fast entlang der kristallographischen a-Achse, die der molekularen Packungsrichtung entspricht. Die Kristallebene (001), welche parallel zur Substratoberfläche liegt, wird als eine blaue Fläche angedeutet.

Eine weitere Temperaturerhöhung (auf 120°C und 180°C) hatte keinen nennenswerten Einfluss auf das Absorptionsspektrum der dünnen Filme. Die Bandenaufspaltung (Maxima bei 555 nm und 665 nm) ist nicht so groß wie in getemperten, jedoch größer als in ungetemperten reinen **nBSQ**-Filmen. Röntgendiffraktogramme zeigen, dass die Kristallinität der getemperten 2:3-Probe höher ist als die der 3:7-Probe (Abb. 5-12).

Für die Studien wurden zwei Mischungsverhältnisse von **nBSQ** mit **PCBM** ausgewählt: 2:3 und 3:7. Das Mischungsverhältnis von 2:3 geht auf die Arbeiten von *Chen et al.* zurück, deren Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 5.02% bis heute den Rekord für **nBSQ**-basierte BHJ-Einfachsolarzellen halten.^[12,52] Das Mischungsverhältnis 3:7 hingegen war in den Untersuchungen von *Zheng et al.* die beste Wahl für die höherkristallinen aktiven Schichten von **nPSQ** und **nHSQ**.^[54] In Abb. 5-11 rechts sind die Spektren nicht-getempert und bei 90°C getempert dünner Filme dargestellt. Sowohl bei der 2:3- als auch bei der 3:7-Mischung wird eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 680 nm und einer Schulter bei etwa 630 nm beobachtet. Die Spektren unterscheiden sich lediglich in ihrer Intensität, was mit dem unterschiedlichen **nBSQ**-Anteil zusammenhängt. Die bei 90°C getemperten Filme hingegen sind auffallend verschieden. Während Filme mit höherem **PCBM**-Anteil (3:7) sich kaum verändern, wird für 2:3-Filme die für Aggregate typische doppelhügelige Absorption beobachtet.

Um den Einfluss der **PCBM**-Beimischung auf die Bandenstruktur besser bewerten zu können, wurden Spektren dünner, bei 90°C getemperter Filme eingehender analysiert und einander gegenübergestellt (Abb. 5-13). Zwischen reinen **nBSQ**-Filmen und den 2:3-Mischfilmen wird eine leichte Farbänderung von einem rötlichen zu einem bläulichen Violett-Farbtönen beobachtet. Dies korreliert mit einer Verringerung der Bandenaufspaltung, welche gleichzeitig mit einer stärkeren relativen Absorption im Bereich zwischen den beiden Peak-Maxima einhergeht. Zudem gleichen sich die Peak-Intensitäten geringfügig an. Die Breite des H-Peaks bleibt hierbei konstant, während die der CT-Bande abnimmt.

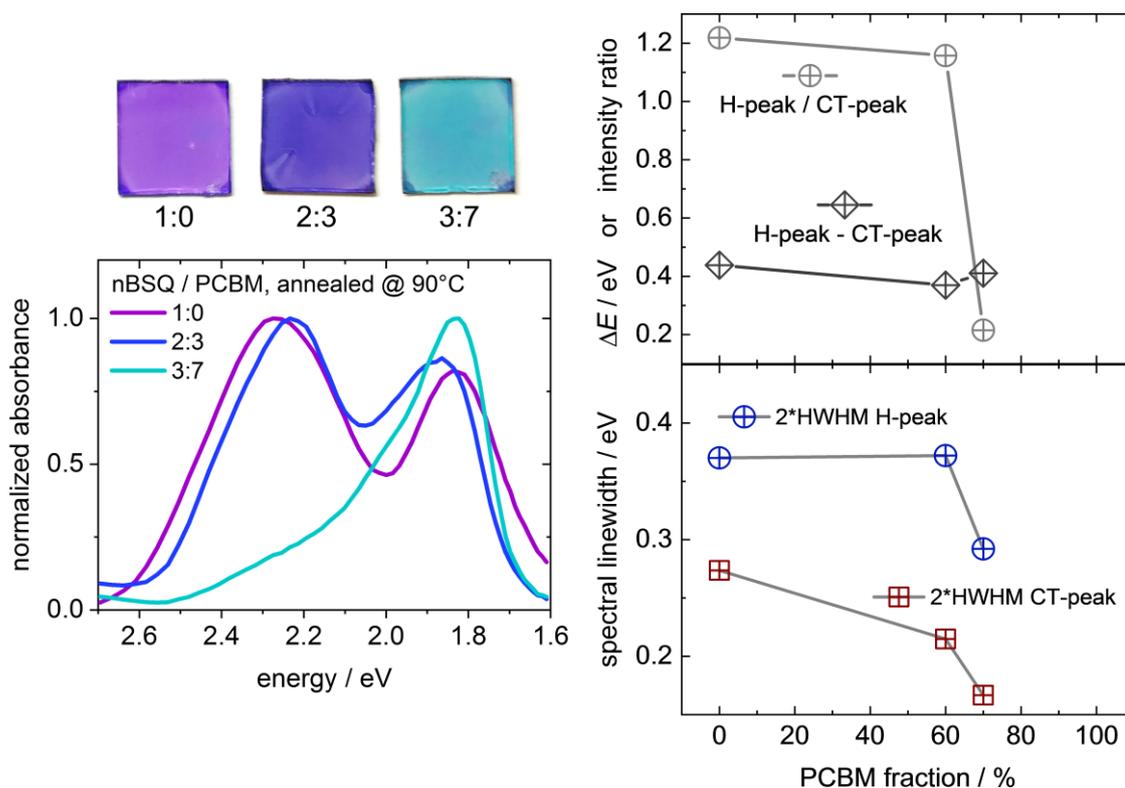


Abb. 5-13: Links: Fotos (erhöhter Kontrast) und unpolarisierte Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner, bei 90°C getemperter Mischfilme von **nBSQ** mit unterschiedlichen Massenanteilen **PCBM**. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren auf den jeweiligen höchsten Peak normiert und auf einer Energieskala aufgetragen. Rechts oben: Streudiagramm des Peakintensitätsverhältnisses jeder Verbindung (graue Kreise) und der Energiedifferenz ΔE zwischen zwei charakteristischen Peaks (graue Quadrate) aufgetragen gegen den **PCBM**-Anteil. Rechts unten: Spektrale Bandenbreite des H-Peaks (blaue Kreise) und des CT-Peaks (rote Quadrate) aufgetragen gegen den **PCBM**-Anteil. Die doppelte halbe Breite beim halben Maximum ($2 \cdot \text{HWHM}$) der Peaks wurden ohne Peakanalyse aus den Absorptionsspektren bestimmt. Als H-Peak wird die Bande bei kleineren Wellenlängen und als CT-Peak die bei größeren Wellenlängen bezeichnet, wobei anzumerken ist, dass die für 2:3-Mischfilme beobachtete Absorptionsbande einem nicht-aggregierten, amorphen Zustand zuzuordnen ist. Die eingezeichneten Linien dienen dazu, den Blick des Betrachters zu leiten.

Die 3:7-Mischfilme haben eine türkise Farbe, welche ihrer überwiegend amorphen Filmbeschaffenheit zuzuschreiben ist. Aus diesem Grund ist diese Probe nur bedingt mit

den anderen zwei Proben vergleichbar. An den Streudiagrammen in Abb. 5-13 (rechts) wird jedoch deutlich, dass die geringe Erhöhung des **PCBM**-Anteils um 10% zwischen der 2:3- und der 3:7-Probe gravierende Auswirkungen auf die Filmmorphologie hat und die kritische Aggregationskonzentration des **nBSQ** auf einen Bereich zwischen 30% und 40% eingegrenzt werden kann. Die schwache Erhebung im Bereich der H-Banden deutet darauf hin, dass ein kleiner Anteil der **nBSQ**-Moleküle in den 3:7-Mischfilmen aggregiert vorliegen könnte. Die geringere Aufspaltung in den 2:3-Mischfilmen im Vergleich zu reinen **nBSQ**-Filmen könnte andererseits durch schwächere Kopplung aufgrund einer weniger dichten Packung erklärt werden.

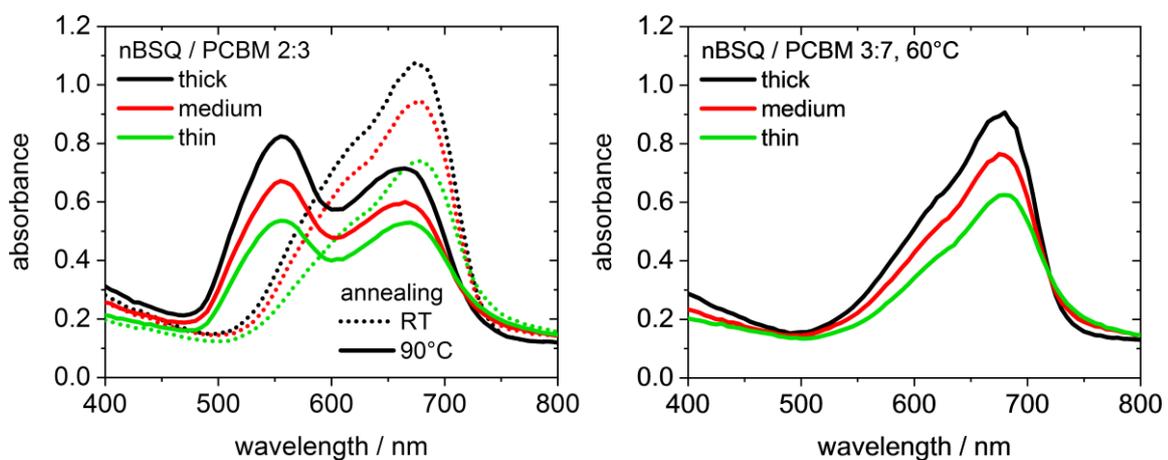


Abb. 5-14: Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner **nBSQ-PCBM**-Mischfilme mit drei unterschiedlichen Schichtdicken. Links: **nBSQ / PCBM** 2:3, bei 25°C (RT) und 90°C getempert. Rechts: **nBSQ / PCBM** 3:7, bei 60°C getempert. Die Schichtdicken liegen bei etwa 130 nm (dick), 100 nm (mittel) und 80 nm (dünn).

Für den später folgenden Einsatz der Mischfilme als aktive Schicht in BHJ-Photodioden wurden Proben unterschiedlicher Schichtdicke angefertigt (Abb. 5-14). Da Filme mit einem Mischungsverhältnis von 3:7 sich durch das Tempern bei Temperaturen bis 90°C kaum verändern, wurden die Filme bei lediglich 60°C getempert, um eine übermäßige Phasenseparation zu vermeiden.^[56] Die spektroskopischen Messungen zeigen, dass das Aggregations- und somit auch das Absorptionsverhalten von der Schichtdicke unabhängig ist.

5.2. Festkörpereigenschaften des Methylpyrrolidin-basierten homochiralen Anilinosquarains (*R,R*)-PyrSQ-C1

Das enantiomerenreine (*R*)-2-Methylpyrrolidin-basierte Anilinosquarain (*R,R*)-PyrSQ-C1 kristallisiert in zwei chiralen Polymorphen: einer monoklinen C_2 - und einer orthorhombischen $P2_12_12_1$ -Struktur. Mittels verschiedener Präparationsmethoden wurde die Kontrolle der Polymorphbildung in dünnen Filmen anvisiert. Die lokale Oberflächenstruktur der erhaltenen texturierten Filme wird mit den korrespondierenden optischen Eigenschaften in Verbindung gebracht. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem ungewöhnlichen *Davydov*-Splitting, der Anisotropie der chiroptischen Antwort, welche aus der bevorzugten *out-of-plane*-Orientierung der Kristallite resultiert, sowie auf der Polymorph-spezifischen Exzitonenkopplung.

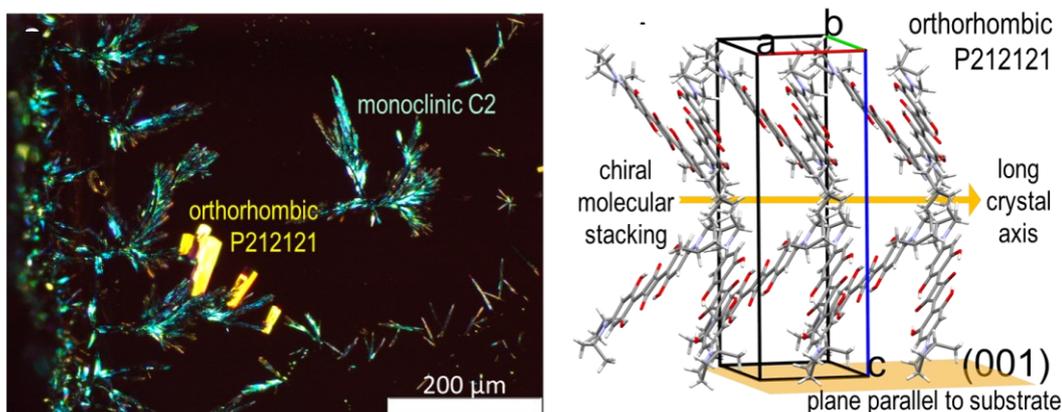


Abb. 5-15: Links: Mikroskopische Aufnahme der monoklinen (grün-bläulich) und orthorhombischen (gold-glänzend) Kristallite von (*R,R*)-PyrSQ-C1. Rechts: Molekulare Packung des orthorhombischen Polymorphs und Orientierung im Einkristall: π -Stapelrichtung entlang der langen Kristallachse parallel zur Substratoberfläche.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Die Kristallstrukturen der beiden Polymorphe von (*R,R*)-PyrSQ-C1 wurden von Kooperationspartnern an der *Technischen Universität Dortmund* (Julian J. Holstein im AK Guido Clever) und der *Universität Jyväskylä* (Jana Anhäuser und Rakesh Puttreddy im AK Kari Rissanen) bestimmt. Die Proben wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* und von Kooperationspartnern an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* (Manuela Schiek), der *Universitat de Barcelona* (Oriol Arteaga), der *Syddansk Universitet Sønderborg*

(Frank Balzer) und der Universität zu Köln (Manuela Schiek im AK Klaus Meerholz) hergestellt und untersucht. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse wurden bereits publiziert.^[233]

Polymorphe Kristallstrukturen

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Dichlormethan- beziehungsweise Dichlormethan-Acetonitril-Lösung durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel gezüchtet. Es wurden zwei verschiedene Kristallstrukturen identifiziert: ein monokliner *C2*-Polymorph mit zwei Molekülen je Einheitszelle und ein orthorhombischer *P2₁2₁2₁*-Polymorph mit vier Molekülen je Einheitszelle. Die Parameter der jeweiligen chiralen Elementarzellen sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Einheitszellparameter der **(*R,R*)-PyrSQ-C1** Polymorphe.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Polymorph	a / Å	b / Å	c / Å	β / °	Z
<i>C2</i> monoklin	21.095(4)	5.1030(10)	21.500(4)	109.77(3)	2
<i>P2₁2₁2₁</i> orthorhombisch	8.12190(10)	11.3482(2)	23.8457(3)	90	4

Die Packung der Moleküle ist aus verschiedenen Perspektiven für das monokline Polymorph in Abb. 5-16 und für das orthorhombische Polymorph in Abb. 5-17 dargestellt. Die flexible Orientierung der Methylgruppen begünstigt den Polymorphismus.

Innerhalb des *C2*-Polymorphs nehmen die beiden Squarain-Moleküle eine Konformation mit einer *trans*-Anordnung der Methylgruppen relativ zum konjugierten Rückgrat ein, was zu einer *up-up*-Orientierung dieser Gruppen führt. Daraus resultiert eine wellenförmige Struktur des Moleküls: das Molekül ist nicht vollkommen coplanar entlang des konjugierten Rückgrats. Allerdings liegen auch etwa 15% der Pyrrolidinringe ungeordnet vor, was zu einer *cis*-Konformation mit einer *up-down*-Orientierung der Methylgruppen führt. Eine Fischgrat-Packung mit einem Winkel von etwa 85° wird bei Betrachtung in [100]-Richtung sichtbar (Abb. 5-16 unten links). Die molekulare Stapelung erfolgt entlang der kristallographischen b-Achse (Abb. 5-16 rechts).

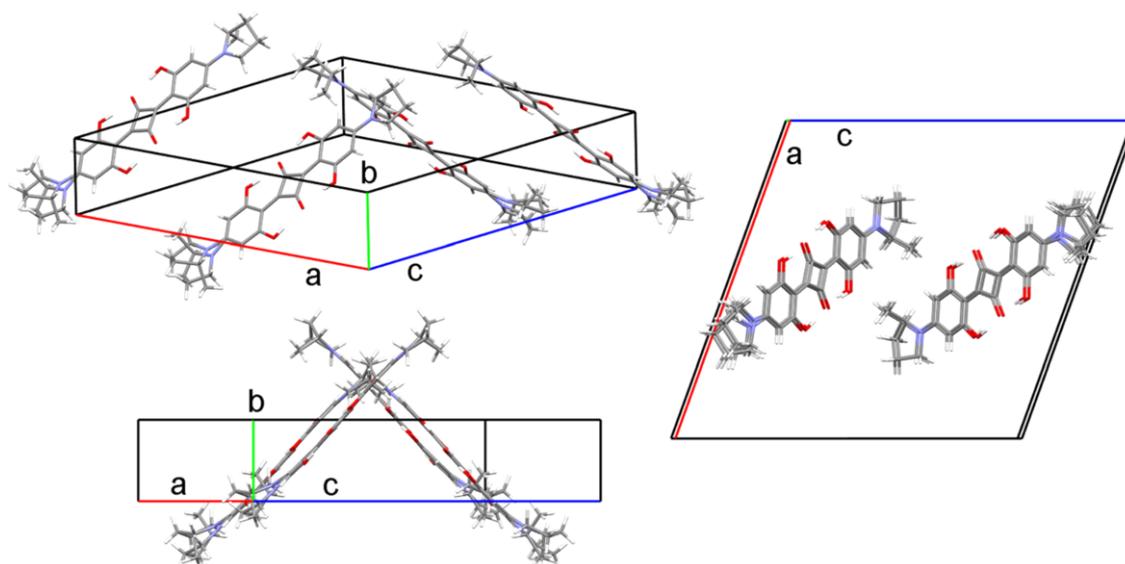


Abb. 5-16: Molekulare Packung des monoklinen (***R,R***)-PyrSQ-C1 Polymorphs (*C2*) mit zwei Molekülen je Einheitszelle.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Das $P2_12_12_1$ -Polymorph enthält je Einheitszelle vier Moleküle mit einem vollständig coplanaren konjugierten Rückgrat. Hierbei nehmen die Moleküle eine Konformation mit einer *cis*-Anordnung der Methylgruppen relativ zum konjugierten Rückgrat ein, woraus sich eine *up-down*-Orientierung der Methylgruppen ergibt. Eine Fischgrat-Packung mit einem flachen Winkel von 117° wird bei Betrachtung in $[010]$ -Richtung sichtbar (Abb. 5-17 unten links). Die molekulare Stapelung erfolgt entlang der kristallographischen *a*-Achse und besteht aus zwei ineinander greifenden Molekülstapeln. Der Neigungswinkel zwischen Molekülen dieser zwei Stapel beträgt etwa 3° , während die Moleküle innerhalb eines Stapels coplanar sind. Die Moleküle der zwei Stapel sind etwa 115° gegeneinander rotiert (Abb. 5-17 rechts).

Eine solche Polymorphbildung mit derartigen Packungsmotiven hat große Ähnlichkeit zur Kristallisation des *N,N*-Diisobutyl-Anilinosquarains (**SQIB**).^[49] Das monokline und orthorhombische **SQIB**-Polymorph kristallisieren in zentrosymmetrischen Raumgruppen mit $P2_1/c$ - beziehungsweise $Pbcn$ -Einheitszellen. Das Packungsmotiv ist grundsätzlich verschieden von dem der *N,N*-Di-*n*-alkylanilino-Squaraine, welche typischerweise in einer triklinen $P-1$ Einheitszelle mit einer einzigen molekularen π -Stapel-Anordnung kristallisieren.^[51,53,115]

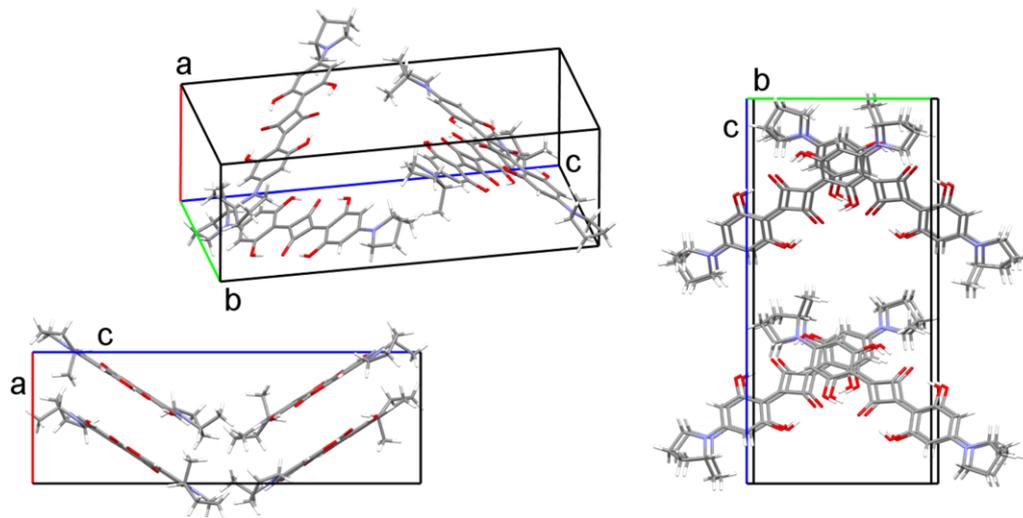


Abb. 5-17: Molekulare Packung des orthorhombischen (*R,R*)-PyrSQ-C1 Polymorphs ($P2_12_12_1$) mit zwei Molekülen je Einheitszelle.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Thermisch aufgedampfte Proben

Mittels thermischer Gasphasenabscheidung von (*R,R*)-PyrSQ-C1 unter Hochvakuum auf unbeheizten Glassubstraten wurden kontinuierliche amorphe dünne Filme erhalten. Im Folgenden werden Proben mit initialen Schichtdicken von 80 nm diskutiert. Ein nachträgliches Tempern solcher Proben induziert eine Kristallisation zum monoklinen Polymorph mit einer bevorzugten *out-of-plane*-Orientierung. In Abb. 5-18 sind die Röntgendiffraktogramme der frisch aufgedampften und von nachträglich bei 100°C, 140°C und 180°C getemperten dünnen Filmen gezeigt. Die Entwicklung eines einzigen Peaks, welcher indikativ für die zur Oberfläche parallel verlaufende (100)-Ebene des monoklinen Polymorphs ist, weist auf einen höheren Kristallinitätsgrad mit steigender Temperatur hin. Man beachte, dass aufgrund der systematischen Auslöschung der (*h*00)-Peaks mit ungeraden *h* nur der (200)-Peak zu sehen ist. Eine weitere Temperaturerhöhung führte zur Verdampfung des organischen Materials. Die bei 180°C getemperte Probe besitzt eine körnige Struktur und eine gewisse Doppelreflexion, wie in der Mikroskopieaufnahme zwischen gekreuzten Polarisatoren in Abb. 5-18 (Mitte) zu sehen ist. Eine Skizze der molekularen Packung mit Blick auf die monokline (100)-Ebene ist in Abb. 5-18 rechts dargestellt.

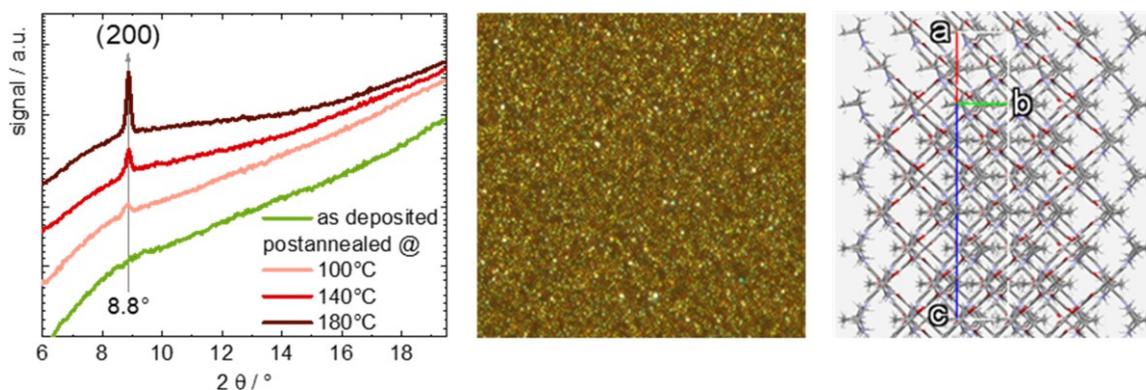


Abb. 5-18: Links: Röntgendiffraktogramme dünner, aus der Gasphase abgeschiedener (***R,R***)-PyrSQ-C1-Filme mit nominalen Schichtdicken von 80 nm, welche später bei 100°C, 140°C und 180°C getempert wurden. Mitte: Mikroskopieaufnahme eines nachträglich bei 180°C getemperten dünnen (***R,R***)-PyrSQ-C1-Films zwischen gekreuzten Polarisatoren (Größe des Bildausschnitts: $50 \times 50 \mu\text{m}^2$). Rechts: Darstellung der molekularen Packung einschließlich der Einheitszelle und mit Blick auf die (100)-Kristallebene.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Die spektroskopische Charakterisierung der Proben wurde in Transmission bei senkrechtem Lichteinfall, also mit Blick auf die (100)-Ebene, durchgeführt. Das Absorptionsspektrum nicht-getempelter Filme ähnelt dem einer Chloroform-Lösung des (***R,R***)-PyrSQ-C1, wobei die Absorption im Film deutlich rotverschoben ist. Das Maximum befindet sich bei 665 nm (statt wie in Lösung bei 647 nm) mit einer vibronischen Schulter bei 610 nm (Abb. 5-19 links). Das Spektrum deutet auf eine zufällige (amorphe) Anordnung der Moleküle hin, da keine Anzeichen einer *Frenkel*-exzitonischen Kopplung zu erkennen sind. Für getemperte Proben ändert sich der spektrale Verlauf. Das Absorptionsspektrum wird breiter und es ist ein *Davydov*-Splitting zu erkennen, welches typisch für molekulare Aggregation und *Frenkel*-exzitonische Kopplung mit einer schiefwinkligen/chiralen molekularen Anordnung ist.^[88] Die Peak-Maxima der oberen *Davydov*-Komponente (engl.: *upper Davydov component*, UDC) und der unteren *Davydov*-Komponente (engl.: *lower Davydov component*, LDC) befinden sich für bei 100°C getemperte Filme bei 580 nm und 660 nm. Dies entspricht einer energetischen Aufspaltung von 260 meV. Wenn die Temperatur auf 140°C erhöht wird, erfahren beide Peaks eine Rotverschiebung zu 590 nm und 670 nm (entspricht einer energetischen Aufspaltung von 250 meV). Das Spektrum verbreitert sich durch Tempern bei 180°C, wobei sich die LDC zu 700 nm verschiebt und die UDC schwächer ausgeprägt bei 590 nm verbleibt. Die Aufspaltungsenergie erhöht sich auf 330 meV.

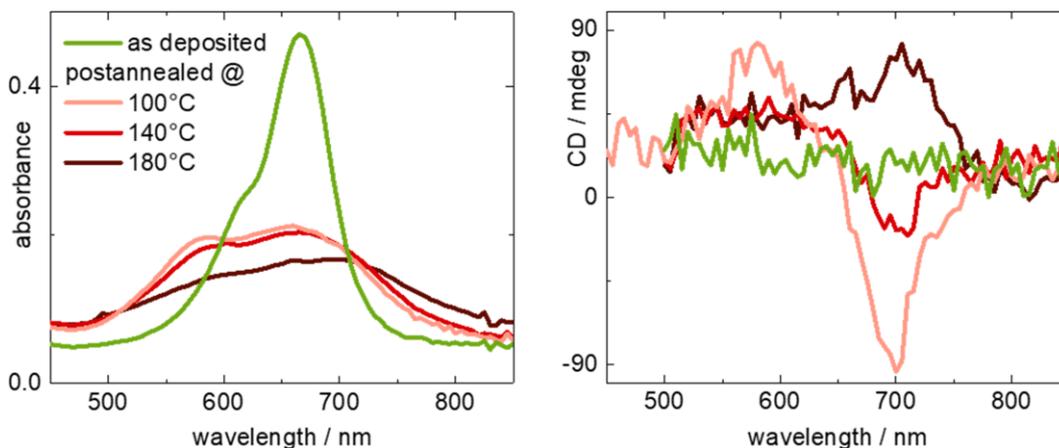


Abb. 5-19: Links: Absorptionsspektren aus der Dampfphase abgeschiedener dünner Filme von **(R,R)-PyrSQ-C1** mit einer nominalen Schichtdicke von 80 nm, welche später bei 100°C, 140°C und 180°C getempert wurden. Rechts: Korrespondierende CD-Spektren.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

In Abb. 5-19 rechts sind die aus *Müller*-Matrix-Messungen extrahierten CD-Spektren der Proben gezeigt. Leider sind die CD-Signale zu schwach, um sich vom instrumentellen Grundrauschen abzuheben. Auch mittels lokal auflösender bildgebender *Müller*-Matrix-Polarimetrie konnte kein deutliches CD-Signal detektiert werden. Für amorphe Filme ist ein solches Verhalten aufgrund der fehlenden eindeutigen exzitonischen Kopplung zwischen den Molekülen zu erwarten.^[136] Für diese mikrokristallinen Filme von **(R,R)-PyrSQ-C1** hingegen ist die CD-Antwort anisotrop.^[251] Daher kann zu diesem Zeitpunkt nur für die hier untersuchte (100)-Kristallebene des monoklinen Polymorphs festgestellt werden, dass diese CD-inaktiv ist.

Durch Eintrocknen aus Lösung hergestellte Proben (*drop-casting*)

(R,R)-PyrSQ-C1 hat eine zu geringe Löslichkeit und eine zu hohe Neigung zur Kristallisation, um kontinuierliche Filme aus einer Lösung mittels Rotationsbeschichtung herzustellen. Tropft man eine Toluol-Lösung von **(R,R)-PyrSQ-C1** auf ein Glassubstrat und lässt das Lösungsmittel abdampfen (engl.: *drop-casting*), so treten gleichzeitig zwei Polymorphe mit einer bevorzugten *out-of-plane*-Orientierung auf. Das Röntgendiffraktogramm in Abb. 5-20 (blaue Kurve) zeigt, dass für das monokline Polymorph die (100)-Kristallebene und für das orthorhombische Polymorph die (001)-Ebene parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet ist. Zum Vergleich ist das

Röntgendiffraktogramm der thermisch aufgedampften und anschließend bei 180°C getemperten Probe nochmal dargestellt, welche nur das monokline Polymorph derselben Orientierung aufweist (Abb. 5-20, grüne Kurve). Durch *drop-casting* aus Chloroform-Lösungen wird ebenfalls ausschließlich das monokline Polymorph, jedoch mit mehrfacher Orientierung erhalten. Aus dem Röntgendiffraktogramm (Abb. 5-20, violette Kurve) konnten die zur Substratebene parallel ausgerichteten Kristallebenen (100), (001), (101) und (20-1) identifiziert werden. Die (100)-Orientierung scheint die dominanteste zu sein, da auch ein Beugungspeak zweiter Ordnung zu erkennen ist. Allen Orientierungen ist gemeinsam, dass die molekulare Stapelrichtung entlang der b-Achse parallel zur Substratoberfläche verläuft. Die b-Achse ist die Hauptachse der Einheitszelle mit der höchsten Rotationssymmetrie. Dadurch verläuft die zweifache Rotationsachse parallel zur molekularen Stapelrichtung. Starke intermolekulare Wechselwirkungen sind die Triebkraft für diese Orientierung und – typisch für Squaraine – nur für stark templatierende Metalloberflächen wurde bislang eine Benetzung mit nicht-gestapelten Molekülen beobachtet.^[252]

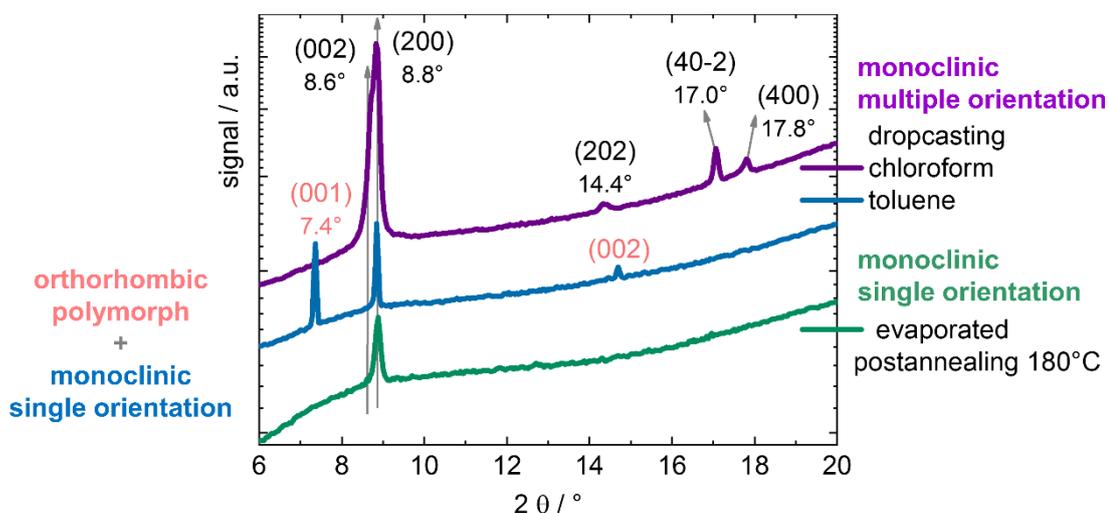


Abb. 5-20: Röntgendiffraktogramme dünner Filme von **(R,R)-PyrSQ-C1**, welche durch thermisches Aufdampfen aus der Gasphase und anschließendes Tempern bei 180°C (grün) oder mittels *drop-casting* aus Toluol- (blau) beziehungsweise Chloroform-Lösung (violett) hergestellt wurden.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Drop-casting aus Chloroform-Lösungen

Mikroskopische Untersuchungen der aus Chloroform erhaltenen Proben zeigen die Bildung von Trocknungsändern aus verschiedenen geformten Kristalliten (Abb. 5-21 links). Diese werden aufgrund ihrer Doppelbrechung zwischen den gekreuzten Polarisatoren des Mikroskops sichtbar. Im unteren Bereich der Trocknungsänder entstehen lamellenartige Kristallite, deren Form mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert wurde (Abb. 5-21 rechts). Sie sind mehrere hundert Nanometer hoch, aber transparent genug für eine Untersuchung mittels lokaler optischer Transmissionsspektroskopie.

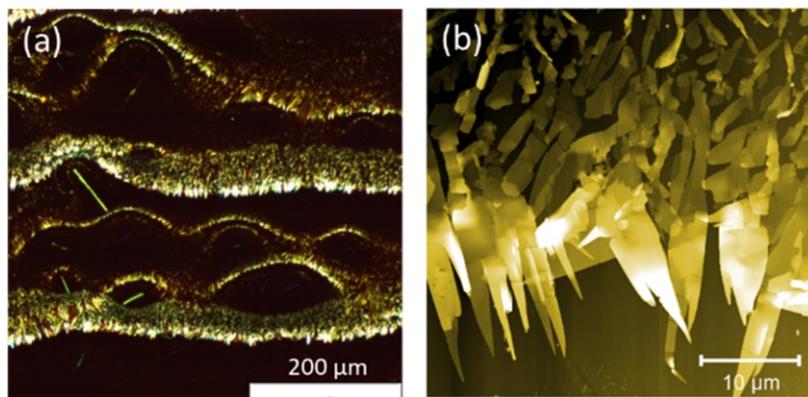


Abb. 5-21: Links: Mikroskopieaufnahme eines mittels *drop-casting* aus Chloroform-Lösung hergestellten dünnen (***R,R***)-PyrSQ-C1-Films zwischen gekreuzten Polarisatoren. Rechts: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (AFM) monokliner lamellenartiger Kristallite im äußeren Bereich des Trocknungsrandes (Größe des Bildausschnitts: $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, Höhenskala 400 nm).^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Ein repräsentatives Absorptionsspektrum der lamellenartigen Kristallite ist in Abb. 5-22 gezeigt. Zu sehen ist ein *Davydov*-Splitting, das dem der aus der Gasphase abgeschiedenen und nachträglich getemperten dünnen Filme ähnelt, allerdings mit geringfügig zu 575 nm (UDC) und 650 nm (LDC) verschobenen Maxima (entspricht einer energetischen Aufspaltung von 250 meV). Zudem wird ein signifikanter CD-Effekt im Bereich der Absorptionsbanden gemessen (schwarze Kurve in Abb. 5-22). Die spektrale Form ist komplex und besteht aus zwei positiven und einem negativen Signal mit einem Minimum bei 600 nm und einem Maximum bei 490 nm. Bisignate Signale und ihre Überlagerungen sind typisch für exzitonische CD-Spektren.^[136,140] Dass das spektrale Integral annähernd null erreicht, ist ein weiteres Indiz für den exzitonischen Ursprung der CD-Signale.^[253] Der Dissymmetriefaktor g , welcher als das Verhältnis der differentiellen Absorption zur

unpolarisierten Absorption definiert ist, liegt schätzungsweise in der Größenordnung von 10^{-2} im Bereich des CD-Minimums bei 600 nm.

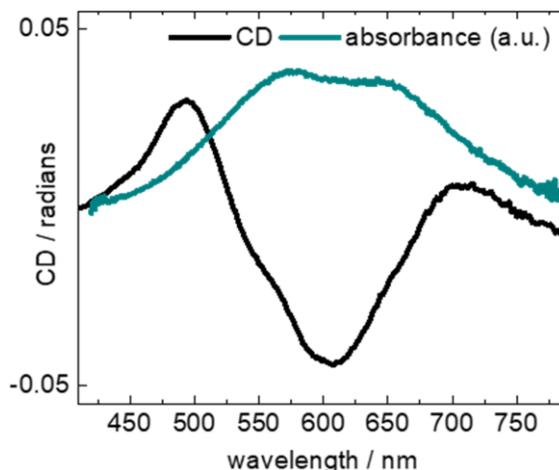


Abb. 5-22: Lokales Absorptions- und CD-Spektrum der lamellenartigen Kristallite, welche mittels *drop-casting* aus einer Chloroform-Lösung von **(R,R)-PyrSQ-C1** hergestellt wurden.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Zusätzlich wurde die CD-Antwort bei 490 nm und 600 nm mittels bildgebender *Müller*-Matrix-Polarimetrie ortsaufgelöst aufgenommen. Wie in Abb. 5-23 zu sehen, geben nur die lamellenartigen Kristallite im äußeren Bereich der Trocknungsränder ein deutliches CD-Signal.

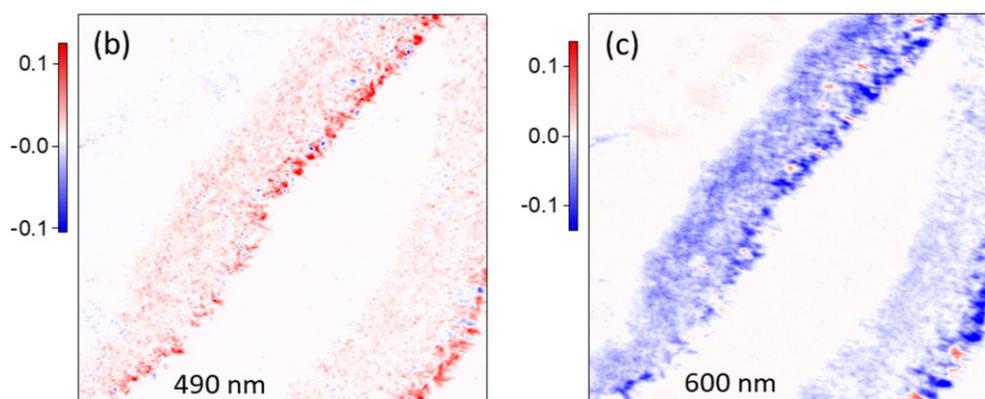


Abb. 5-23: 2D-Spektren eines mittels *drop-casting* aus einer Chloroform-Lösung hergestellten dünnen **(R,R)-PyrSQ-C1**-Films, welche die ortsaufgelöste CD-Antwort bei 490 nm (links) und 600 nm (rechts) zeigen. Die Spektren wurden mittels bildgebender *Müller*-Matrix-Polarimetrie aufgenommen (Bildgröße $330 \times 248 \mu\text{m}^2$).^[233] In beiden Abbildungen ist dieselbe Probenregion dargestellt. Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Das CD-Signal ist eindeutig positiv bei 490 nm (Abb. 5-23 links) und negativ bei 600 nm (Abb. 5-23 rechts). Demnach nehmen die monoklinen Kristallite eine andere Orientierung im Vergleich zum umgebenden Material ein. Dabei können wir die (100)-Orientierung ausschließen, weil diese Kristallebene bei der Charakterisierung nachträglich getemperter, aufgedampfter dünner Filme CD-inaktiv zu sein scheint. Bisher bleibt allerdings ungeklärt, welche der im Röntgendiffraktogramm beobachteten Kristallebenen ((001), (101) oder (20-1)) die größte CD-Aktivität aufweist und im Fall der CD-aktiven lamellenartigen Kristalliten parallel zur Substratebene orientiert ist.

Drop-casting aus Toluol-Lösungen

Bei den aus einer Toluol-Lösung erhaltenen Proben ist es leicht, die Polymorphe und ihre Orientierung zuzuordnen (Abb. 5-24 links). Die fransigen grün-bläulichen Kristalle bestehen aus dem monoklinen Polymorph mit einer (100)-Orientierung. Die ziegelartigen, gold-glänzenden Kristallite gehören zum orthorhombischen Polymorph mit einer (001)-Orientierung. Der quasimetallische Glanz deutet auf starke intermolekulare Wechselwirkungen hin.^[249] Die Dicke der ziegelartigen Kristallite variiert stark zwischen 150 nm und mehreren Mikrometern. Eine AFM-Aufnahme eines kleinen Kristallits (200 nm × 20 μm) offenbart seine sehr flache Oberfläche (Abb. 5-24 rechts).

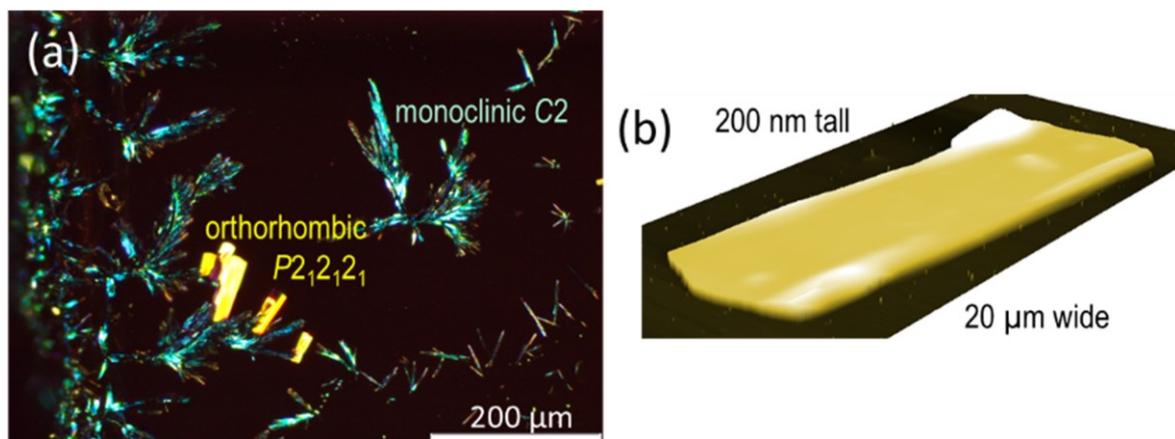


Abb. 5-24: Links: Mikroskopieaufnahme eines dünnen (*R,R*)-PyrSQ-C1-Films zwischen gekreuzten Polarisatoren, welche gleichzeitig auftretende monokline (grün-bläulich) und orthorhombische (gold-glänzend) Kristallite zeigt. Rechts: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (AFM) eines orthorhombischen, gold-glänzenden, ziegelartigen Kristallits.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Dieser kleine, ziegelartige Kristallit ist für weitere Untersuchungen mittels optischer Transmissionsspektroskopie gut geeignet. Seine polarisierten spektromikroskopischen Aufnahmen sind repräsentativ, da alle ziegelartigen Kristallite einen charakteristischen linearen Dichroismus (LD) zeigen. Ausgewählte linear polarisierte Absorptionsspektren dieses Kristallits sind in Abb. 5-25 dargestellt. Für die linear polarisierte Absorption entlang der langen Kristallitachse ist das Spektrum sehr breit und reicht von etwa 500 nm bis 780 nm (lila Kurve in Abb. 5-25). Die linear polarisierte Absorption entlang der kurzen Achse des Kristallits ist im Vergleich sehr scharfbandig mit einem gut erkennbaren Maximum bei 545 nm (cyanfarbene Kurve in Abb. 5-25). Dieses Verhalten ist bemerkenswert und legt nahe, es durch weitere theoretische Studien eingehender zu untersuchen.

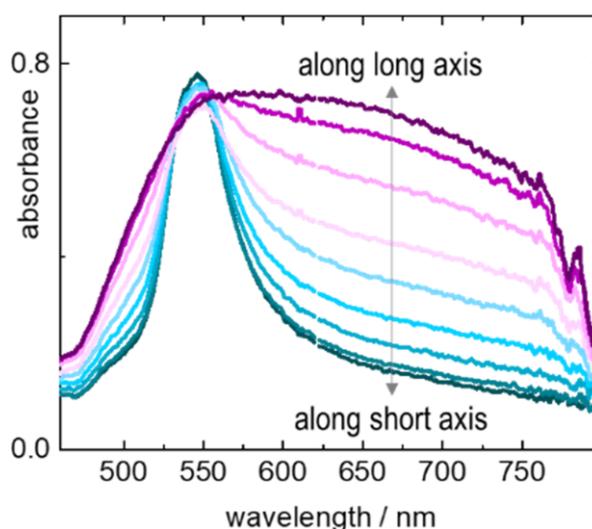


Abb. 5-25: Linear polarisierte Absorptionsspektren eines ziegelartigen orthorhombischen Kristalliten, welcher mittels *drop-casting* aus einer Chloroform-Lösung des (***R,R***)-PyrSQ-C1 erhalten wurde. Aufgenommen für 90° azimuthale Rotation des Polarisators, wobei die Transmissionsachse von parallel (lila) bis senkrecht (cyan) zur langen Kristallitachse variiert wurde.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Mit Hilfe polarisierter Spektro-Mikroskopie wurde die maximale Absorbanz sowie Reflexion und Transmission der Kristallite orts- und polarisationsabhängig analysiert (Abb. 5-26).^[254] Die Reflexion ist maximal, wenn die lange Axe des Kristallits parallel zur Polarisationsrichtung ist, wohingegen die maximale Transmission für senkrecht zur langen Kristallitachse polarisiertes Licht erhalten wird. Die Polarisationsrichtungen für eine maximale Absorbanz zwischen gekreuzten Polarisatoren ist parallel und senkrecht zur langen Kristallitachse.

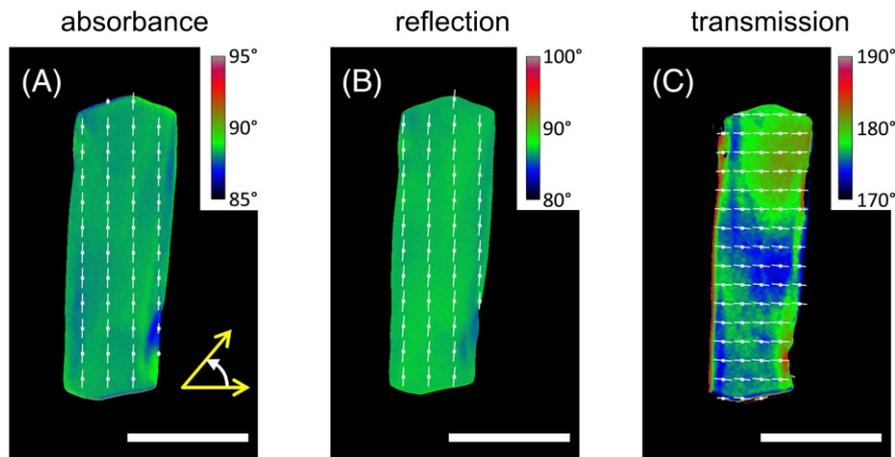


Abb. 5-26: Ortsaufgelöste Polarisationsanalyse des ziegelartigen orthorhombischen Kristallits, welcher in Abb. 5-24 gezeigt ist (weiße Skala entspricht 20 μm). Die Polarisatorausrichtung für eine maximale Absorbanz zwischen gekreuzten Polarisatoren (links) sowie maximale Reflexion (mittig) und maximale Transmission (rechts) im Strahlengang eines einzelnen Polarisators sind farblich codiert und durch weiße Linien dargestellt.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Anhand dieser Ergebnisse und auf Grundlage einfacher Exzitonentheorie kann ein Strukturmodell der molekularen Anordnung aufgestellt werden.^[18,93,255] Aus den Röntgendiffraktometrie-Messungen ist bereits bekannt, dass die Moleküle *out-of-plane* orientiert sind und dass die (001)-Kristallebene parallel zur Substatoberfläche liegt. Typischerweise ist die molekulare Stapelrichtung entlang der kürzeren Achse der Einheitszelle, somit ist die kristallographische a-Achse entlang der langen Kristallitachse ausgerichtet. Eine Skizze basierend auf der orthorhombischen Einkristallstruktur ist in Abb. 5-27 (links) dargestellt.

Das Übergangsdipolmoment von Anilinosquarainen liegt für gewöhnlich auf der langen Molekülachse wie in Abb. 5-27 (rechts) eingezeichnet.^[36,49,99,100] In einem molekularen Dimer-*Frenkel*-Exzitonenbild mit schiefwinkelig Orientierung kann eine Vektoraddition der molekularen Übergangsdipolmomente verwendet werden, um die x- und y-Komponente des exzitonischen Übergangsdipolmoments zu berechnen (Abb. 5-27 rechts).^[18] Hierbei entspricht die x-Komponente der LDC oder J-artigen Komponente mit rotverschobener Übergangsenergie. Die y-Komponente ist folglich der UDC oder H-artigen Komponente mit blauverschobener Übergangsenergie zuzuordnen.^[93] Wird eine graphische Vektoraddition der projizierten Übergangsdipolmomente an diesem Beispiel durchgeführt, liegt die x-Komponente parallel zur langen Achse und die y-Komponente parallel zur kurzen Achse des ziegelartigen Kristalliten. Dies passt gut zur bemerkenswert breiten

Absorption (J-artige x-Komponente) entlang der langen Kristallitachse und zur scharfen, blauverschobenen Absorption (H-artige y-Komponente) entlang der kurzen Kristallitachse. Somit haben wir ein vollständiges Bild der molekularen und der linear-exzitonischen Übergangsdipolmoment-Orientierung der orthorhombischen ziegelartigen Kristallite.

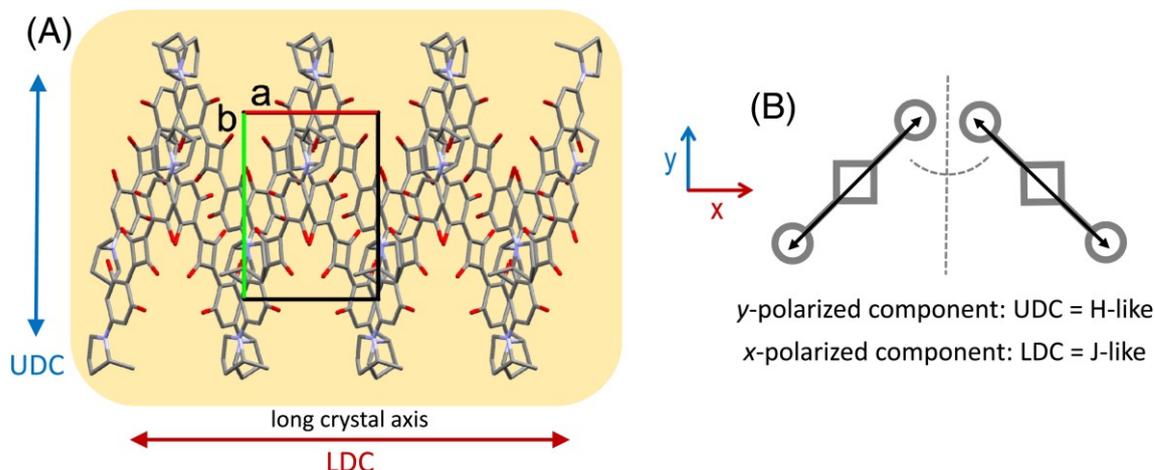


Abb. 5-27: Links: Strukturmodell der molekularen Anordnung und der Orientierung der exzitonischen Übergangsdipolmomente innerhalb der orthorhombischen ziegelartigen Kristallite. Rechts: *Frenkel*-exzitonisches Modell eines molekularen Dimers. Das molekulare Dipolmoment liegt entlang der langen Molekülachse. Die x- und y-polarisierten exzitonischen Komponenten werden durch graphische Vektoraddition berechnet. Für das links dargestellte Strukturmodell bedeutet das, dass die obere *Davydov*-Komponente (UDC) entlang der kurzen Kristallitachse und die untere *Davydov*-Komponente (LDC) entlang der langen Kristallitachse polarisiert ist.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

Den CD der ziegelartigen Kristallite konnten wir durch lokale, ortsauflösende, bildgebende *Müller*-Matrix-Polarimetrie messen (Abb. 5-28). Die CD-Topographie von drei benachbarten Kristalliten, welche durch die Zahlen 1, 2 und 3 gekennzeichnet sind, wurde bei drei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen (Abb. 5-28 rechts). Der ungefähre spektrale Verlauf des Kristalliten 1 ist in Abb. 5-28 links aufgetragen. Er offenbart spektrale Signaturen, welche in den linear polarisierten Absorptionsspektren (Abb. 5-25) nicht aufgelöst sind. Das Vorzeichen des CD ändert sich in einem schmalen Spektralbereich. Für den Kristalliten 1 ist der CD bei 618 nm positiv (Abb. 5-28 oben), bei 623 nm negativ (Abb. 5-28 mittig) und bei 630 nm positiv (Abb. 5-28 unten). Das ist der überwiegend vorherrschende Fall. Diese spektrale Antwort gehört zu dünnen Kristalliten von (*R,R*)-PyrSQ-C1 in einer (001)-Orientierung. Für die dickeren Kristallite, wie den Kristallit 3, sind die polarimetrischen Messungen durch Bildartefakte beeinträchtigt. In einem speziellen Fall (Kristallit 2) wurde ein zum Kristallit 1 umgekehrter spektraler

Verlauf des CD registriert. Eine mögliche Erklärung für die gespiegelte spektrale Form kann entweder das Vorliegen eines Kristalliten des (*S,S*)-Enantiomers oder eine andere kristallographische Orientierung des (*R,R*)-PyrSQ-C1-Kristallits sein. Das könnte die (010)-Orientierung sein, welche aufgrund geringer Streuwahrscheinlichkeit im Röntgendiffraktogramm schwer zu erkennen sein sollte. In diesem Stadium können keine weiteren Schlussfolgerungen aus den Experimenten gezogen werden. Einzig quantenchemische Berechnungen könnten einen weiteren Einblick ermöglichen.

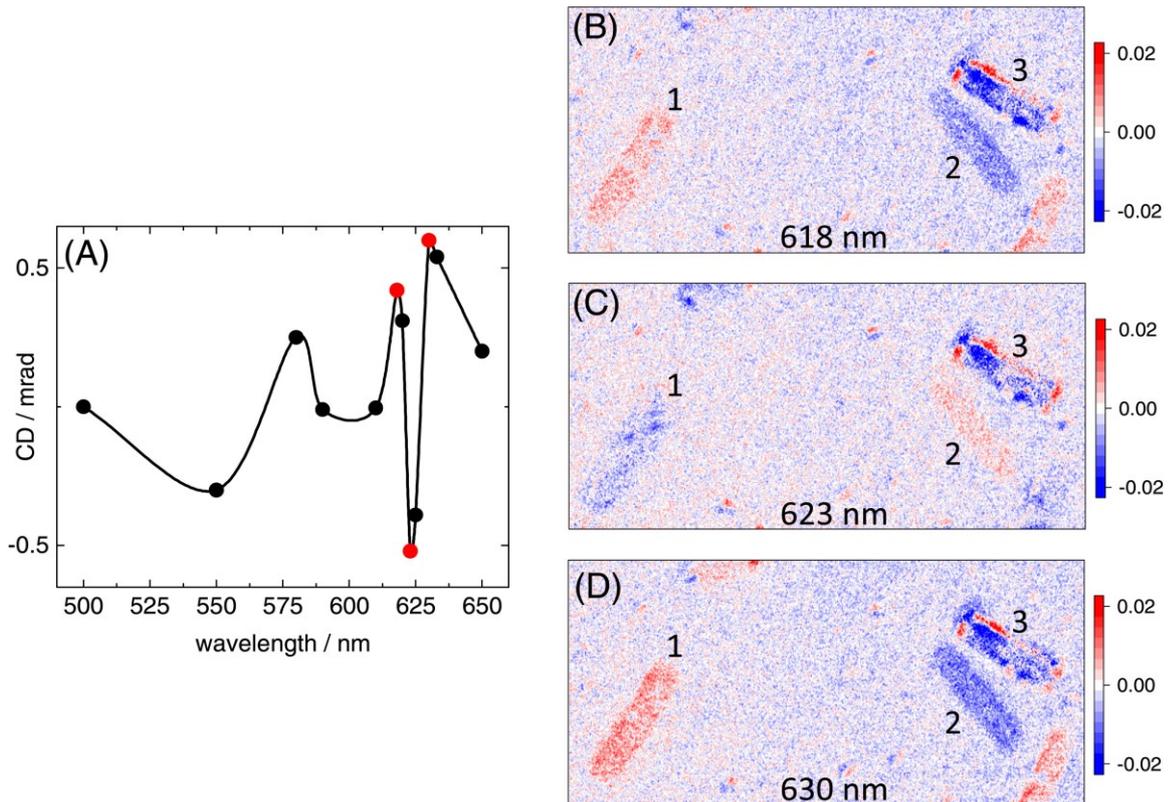


Abb. 5-28: Im linken Graphen ist der lokale CD des ziegelartigen Kristallits 1, wie in den folgenden 2D-Graphen gekennzeichnet, für ausgewählte Wellenlängen aufgetragen. Die schwarze B-Spline-Kurve dient dazu, den Blick des Betrachters zu leiten. Für die rot markierten spektralen Positionen sind die CD-Signale bei 618 nm (oben), 623 nm (mittig) und 630 nm (rechts) von drei verschiedenen Kristalliten orts aufgelöst gezeigt. Die 2D-Scans wurden mittels bildgebender Müller-Matrix-Polarimetrie erhalten (Bildgröße $248 \times 180 \mu\text{m}^2$). Anzumerken ist, dass der spektrale Verlauf des Kristallits 2 (seltener Fall) umgekehrt ist zu dem des Kristallits 1 (typisch). Der dickere Kristallit 3 zeigt Bildartefakte aufgrund der begrenzten Sensitivität, verursacht durch die stark vergrößernde optische Bildgebung.^[233] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, 32, 619–631. © 2020, John Wiley and Sons.

5.3. Festkörpereigenschaften Prolinol-basierter homochiraler Anilinosquaraine (ProSQs)

Zwei Vertreter der Prolinol-basierten Anilinosquaraine, **ProSQ-C6** und **ProSQ-C16**, wurden bereits von *Schulz et al.* in dünnen Filmen sowie Photodioden untersucht.^[153] Angewendet in chiralen Photodetektoren zur direkten Detektion zirkular polarisierten Lichts wurden für das **ProSQ-C6** zudem vielversprechende Ergebnisse erzielt.^[20] Um die Effizienz solcher CPL-Photodetektoren weiter zu steigern, ist es erstrebenswert, den Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Aggregationsverhalten in dünnen Schichten genauer zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher drei neue **ProSQ**-Derivate in dünnen Filmen untersucht, das **ProSQ-C3**, **-C7** und **-C10**. Um die (chir)optischen Eigenschaften akkurat zu quantifizieren, wurde *Müller*-Matrix-Ellipsometrie verwendet. Da die spektroskopischen Messungen dünner **ProSQ-C16**-Filme von *Schulz et al.* an konventionellen Spektro(polari)metern durchgeführt wurden,^[153] wurden diese Filme erneut spektroskopisch analysiert. Hierbei offenbarte sich der enorme intrinsische zirkulare Dichroismus der dünnen, getemperten **ProSQ**-Filme.^[136] Mittels optischer Mikroskopie und AFM wurden wichtige Erkenntnisse über die Morphologie der dünnen Filme gewonnen, welche, unter anderem mittels lokaler Absorptionsspektroskopie, mit den optischen Eigenschaften der Filme in Verbindung gebracht werden konnten. Zudem wurde **ProSQ-C7** auch in weniger stark getemperten Donor-Akzeptor-Mischfilmen eingesetzt und der Einfluss der Akzeptor-Zugabe auf (chir)optische Eigenschaften überprüft.

Die **ProSQs** sind weniger leicht zu kristallisieren als die *n*-Alkyl-Anilinosquaraine, wobei die Kristallisation generell durch lange terminale Alkylgruppen erschwert wird. Aus diesem Grund liegt bislang nur für das Derivat mit den kürzesten terminalen Alkylgruppen, **(S,S)-ProSQ-C3**, eine Kristallstruktur vor. Diese wird nachfolgend ausführlich diskutiert sowie überprüft, ob die Verhältnisse im Einkristall auf die in dünnen Filmen übertragen werden können.

Kristallstruktur und molekulares Packungsmotiv von (*S,S*)-ProSQ-C3

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert, kristallisieren *n*-Alkyl-Anilinosquaraine vorrangig im triklinen Kristallstrukturtyp mit einem Molekül je Einheitszelle.^[48,51,59,115] Die dichte molekulare Packung in versetzten π -Stapeln ermöglicht intermolekularen Ladungstransfer (ICT), welcher zur charakteristischen Aufspaltung der Absorptionsbande führt.^[53] Für Anilinosquaraine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie Di-*iso*-butylamino (**SQIB**) oder 1-Methylpyrrolidinyl (**(R,R)-PyrSQ-C1**), werden monokline und orthorhombische Polymorphe beobachtet, die zwei oder vier invariante Moleküle je Einheitszelle aufweisen.^[49,233] Die spektrale Aufspaltung in Absorptionsspektren entsprechender kristalliner Filme ist auf ein ausgeprägtes *Davydov*-Splitting zurückzuführen. Die Alkyloxymethyl-Pyrrolidinylgruppen der **ProSQs** haben mit **(R,R)-PyrSQ-C1** den Pyrrolidin-Grundkörper gemein, besitzen andererseits aber auch lineare Alkylgruppen ähnlich den *n*-Alkyl-Anilinosquarainen. Diese strukturelle Ambivalenz erschwert die Vorhersage ihrer bevorzugten molekularen Anordnung. Zugleich macht diese Tatsache es aber auch spannend, den Einfluss der Alkylkettenlänge auf die molekulare Packung dieser Squaraine zu erforschen. Aggregationsexperimente in wässrigen Lösungen, deren Ergebnisse für **(S,S)-ProSQ-C10** durch quantenchemische Berechnungen gestützt werden (siehe Kapitel 4.3), zeigen, dass eine π -Stapelung mit starken ICT-Wechselwirkungen möglich ist und von starkem zirkularem Dichroismus (CD) im roten Spektralbereich begleitet wird – eine Eigenschaft, die für eine Anwendung der Verbindungen in chiralen Photodetektoren angestrebt wird.^[20] Doch die Verhältnisse in Lösung müssen nicht denen in kristallinen Filmen entsprechen. Einkristallstrukturanalysen gepaart mit Röntgendiffraktometriemessungen an dünnen, kristallinen Filmen stellen daher ein wichtiges Mittel dar, um die molekulare Anordnung direkt im Festkörper zu analysieren.

Für das Derivat mit der kürzesten Kettenlänge, **(S,S)-ProSQ-C3**, ist es gelungen, Kristalle zu züchten, die für eine Analyse am Einkristall-Röntgendiffraktometer geeignet waren. Mittels Gasphasendiffusion^[256] wurden glänzende, gelbbraune, brettartige Kristalle erhalten. Die Analyse ergab, dass es sich um eine chirale, orthorhombische Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_12_12_1$ handelt. Die Einheitszelle enthält acht **(S,S)-ProSQ-C3**-Moleküle sowie acht Moleküle des Antisolvens Cyclohexan. Die Einheitszellparameter des Cokristalls sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Einheitszellparameter des (*S,S*)-ProSQ-C3-Pseudo-Polymorphs.

Pseudo-Polymorph	a / Å	b / Å	c / Å	Z
$P2_12_12_1$ orthorhombisch	11.0616(7)	13.6690(9)	46.931(3)	8

Die molekulare Packung ist in Abb. 5-29 aus verschiedenen Blickwinkeln dargestellt. Die Stapelung der Moleküle ist im Detail recht kompliziert. Es gibt zwei versetzt- π -gestapelte Dimere, deren Molekülachsen parallel zueinander, jedoch schräg und leicht verkippt zu den kristallographischen Achsen stehen. Diese Dimere stapeln alternierend entlang der kristallographischen b-Achse, wobei alle Moleküle innerhalb eines Stapels koplanar zueinander sind (Abb. 5-29 oben). Der benachbarte Molekülstapel besteht ebenfalls aus alternierenden Dimeren, allerdings sind die Dimerstapel-Achsen im Vergleich zum benachbarten Stapel verkippt (Abb. 5-29 unten). Insgesamt gibt es vier Dimere, also acht Moleküle in der Einheitszelle. Die acht Cyclohexan-Moleküle füllen den Raum zwischen den Alkylgruppen der alternierend gestapelten Dimere aus.

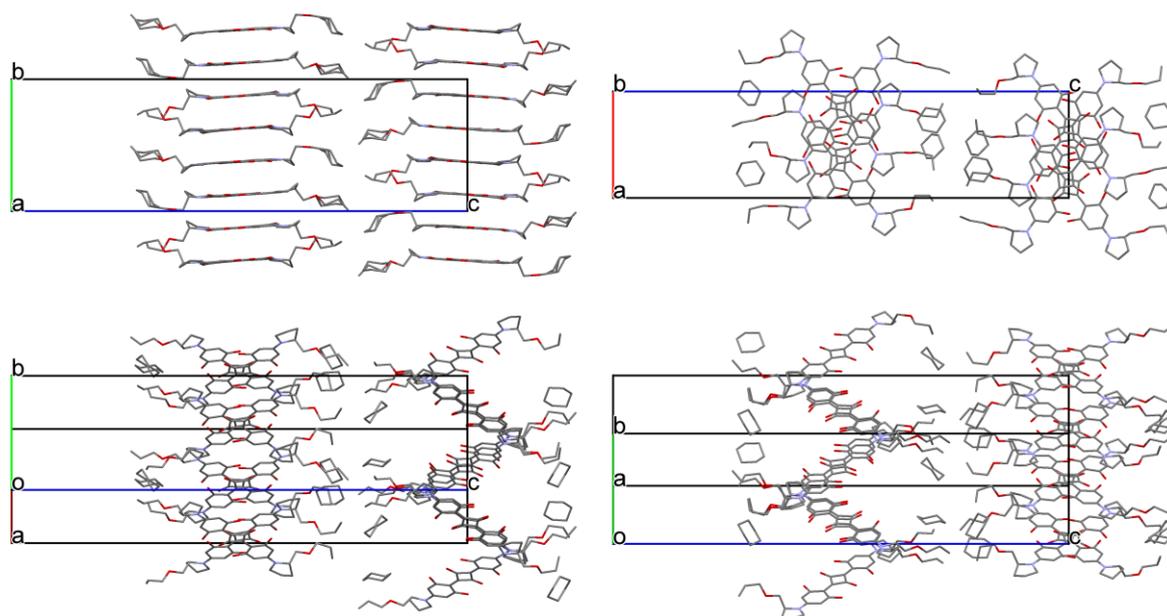


Abb. 5-29: Molekulare Packung des chiralen, orthorhombischen (*S,S*)-ProSQ-C3 Pseudo-Polymorphs ($P2_12_12_1$) mit acht Squarain- und acht Lösungsmittel-Molekülen je Einheitszelle aus verschiedenen Blickwinkeln. Links oben: Blick entlang der kristallographischen a-Achse. Rechts oben: Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Unten: gekippte Ansichten auf die molekulare Packung, jeweils so um die c-Achse rotiert, dass die π -Stapel sichtbar werden. Die kristallographische c-Achse ist stets horizontal ausgerichtet. Die Wasserstoffatome wurden für mehr Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Bei diesem Cokristall handelt es sich um ein sogenanntes Pseudo-Polymorph, da es durch den Einschluss von Lösungsmittelmolekülen prinzipiell andere Eigenschaften besitzt und

eine andere molekulare Anordnung aufweisen kann als Polymorphe, die nur aus **(S,S)-ProSQ-C3**-Molekülen bestehen.^[257] Dennoch hat die Kristallstruktur mehr als nur die Raumgruppe mit dem orthorhombischen Polymorph des **(R,R)-PyrSQ-C1** gemeinsam, welcher aus gegeneinander rotiert gestapelten Monomeren besteht und daher nur halb so viele Moleküle je Einheitszelle besitzt.^[233] In beiden Fällen nehmen die Substituenten eine *cis*-Anordnung mit einer *up-down*-Orientierung ein. Der Winkel zwischen den Molekülebenen der zwei alternierenden Molekülstapel ist mit etwa 173° noch flacher als beim **(R,R)-PyrSQ-C1** (117°)^[233], sodass die Fischgrat-artige Packung kaum noch zu erkennen ist. Der Winkel zwischen benachbarten, gegeneinander rotierten Molekülen innerhalb eines Molekülstapels beträgt bei Projektion auf die Molekülebenen etwa 107° (statt 115°)^[233].

Die Molekülebenen-Abstände innerhalb eines alternierenden Molekülstapels sind in den Dimeren wie auch zwischen den jeweils benachbarten, gegeneinander rotierten Molekülen nahezu identisch. Daher ist es sinnvoll, sowohl Dimere aus parallelen als auch gegeneinander rotierten Molekülen im Hinblick auf mögliche exzitonische Wechselwirkungen zu betrachten.

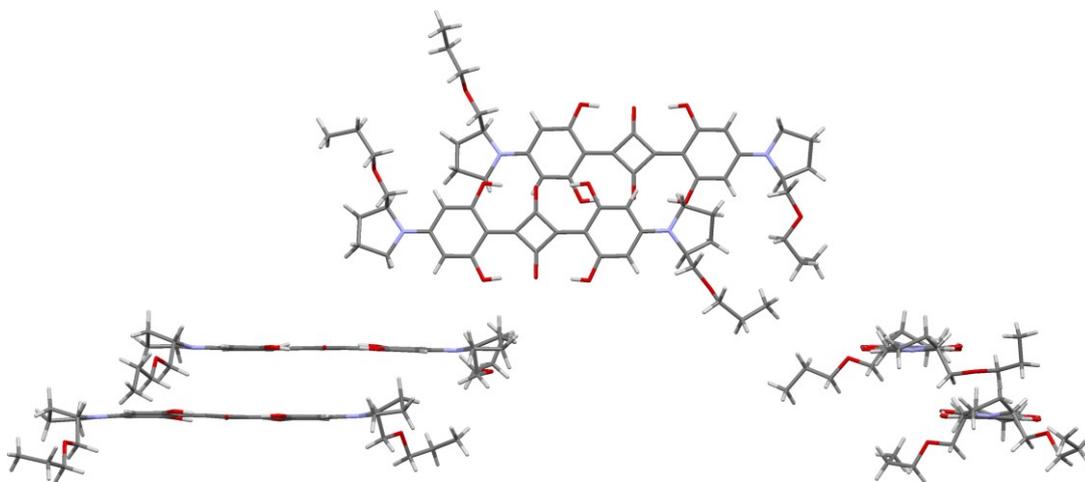


Abb. 5-30: CT-Dimer des **(S,S)-ProSQ-C3** aus verschiedenen Blickwinkeln, von oben (mittig) und jeweils entlang der kurzen (links) beziehungsweise langen (rechts) Molekülachse.

In Abb. 5-30 ist ein Dimer mit parallel zueinander ausgerichteten Molekülachsen aus drei verschiedenen Blickwinkeln dargestellt. Die versetzte π -Stapelung ähnelt sehr dem molekularen Packungsmotiv der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine im triklinen Kristallstrukturtyp.^[48,51,59,115] Die räumliche Nähe der Donor- und Akzeptorgruppen des jeweils anderen Moleküls ermöglicht kurzreichweitigen intermolekularen Ladungstransfer

(ICT). Die Kopplung *Frenkel*-exzitonischer *Coulomb*-Wechselwirkungen mit ICT-Resonanzen führt zur energetischen Aufspaltung des erlaubten (hellen) exzitonischen Zustands und infolge dessen zu zwei ausgeprägten Banden in korrespondierenden Absorptionsspektren.^[53] Diese Dimere werden daher nachfolgend auch als CT-Dimere bezeichnet.

In Abb. 5-31 ist ein Dimer aus zwei gegeneinander rotierten Molekülen, ebenfalls aus drei verschiedenen Blickwinkeln, dargestellt. Diese molekulare Anordnung entspricht dem im orthorhombischen (*R,R*)-PyrSQ-C1-Polymorph (mit derselben Raumgruppe) gefundenen Strukturmotiv.^[233] Die gegeneinander verdrehten Moleküle überlappen auf sehr ähnliche Weise im Bereich der Phenylringe. Die molekularen Übergangsdipolmomente, welche auf der langen Molekülachse liegen,^[36,49,99,100] sind schiefwinklig angeordnet, sodass sowohl der untere als auch der obere *Frenkel*-exzitonische Zustand populierte wird.^[76] Die hieraus resultierende spektrale Aufspaltung entspricht der *Davydov*-Aufspaltung der beiden Energieniveaus. Diese Dimere werden nachfolgend als *Davydov*-Dimere bezeichnet.

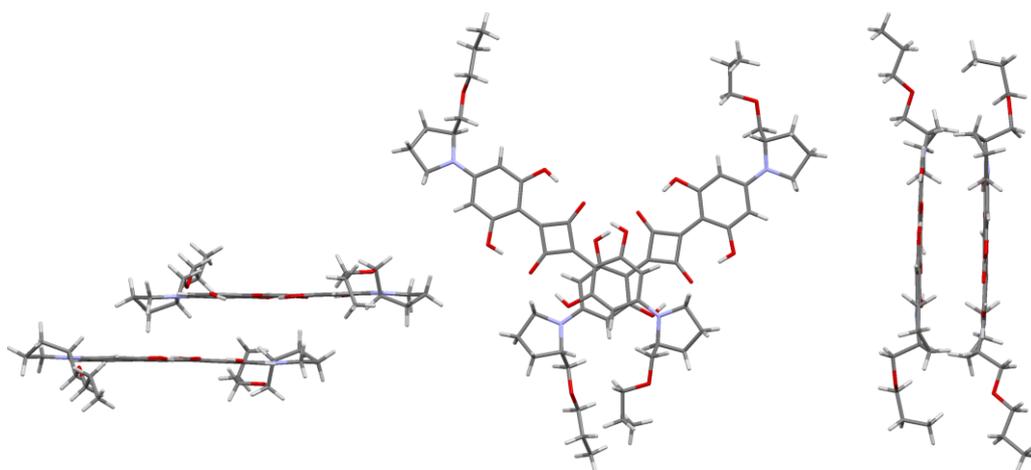


Abb. 5-31: *Davydov*-Dimer des (*S,S*)-ProSQ-C3 aus verschiedenen Blickwinkeln, Von oben (mittig) und aus zwei seitlichen Perspektiven (links und rechts).

Zusammenfassend stellt die Kristallstruktur des (*S,S*)-ProSQ-C3 Pseudo-Polymorphs eine interessante Kombination aus CT- und *Davydov*-Aggregaten dar, wodurch Ähnlichkeiten sowohl zu mit linearen Alkylgruppen substituierten Anilinosquarainen als auch zu solchen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bestehen. Fraglich ist, ob eine ähnliche molekulare Anordnung auch in dünnen, aus Chloroform-Lösung erhaltenen Schichten eingenommen wird, welche kein Cyclohexan enthalten.

Optische Eigenschaften und XRD dünner Filme von (*S,S*)-ProSQ-C3

(*S,S*)-ProSQ-C3 wurde mittels Rotationsbeschichtung aus einer Chloroform-Lösung (3 mg/mL) auf ein Glassubstrat aufgebracht. Filme identischer, großer Schichtdicke (etwa 110 nm) wurden bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Zudem wurden durch die Wahl verschiedener Prozessierungsparameter Filme unterschiedlicher Schichtdicke erhalten. Filme mit der größten Schichtdicke wurden bei Rotationsgeschwindigkeiten von 2000 U/min und Filme mit der kleinsten Schichtdicke bei 4000 U/min hergestellt. Die Schichtdicken wurden auf Basis ellipsometrischer Daten anhand eines mathematischen Modells hergeleitet. Aufgrund der hohen Rauigkeit der Filme, welche die Schichtdickenbestimmung anhand dieser Methode erschwert, wird die geschätzte Abweichung der Daten mit angegeben. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen dieser Filme sind in Abb. 5-32 aufgetragen. Der Einfachheit halber werden nachfolgend blauverschobene, hochenergetische Absorptionsbanden als H-Banden und rotverschobene, niederenergetische Banden als J-Banden bezeichnet, ohne hiermit eine Zuordnung zu H- und J-Aggregaten zu beabsichtigen.

Die Probenpräparation und Untersuchungen der (chir)optischen Eigenschaften dünner Filme von (*S,S*)-ProSQ-C3 wurden von *Manuela Schiek* im AK *Klaus Meerholz* und die XRD-Messungen von *Ruth Bruker* an der *Universität zu Köln* durchgeführt. AFM-Bilder und lokale Absorptionsspektren wurden von *Frank Balzer* am *Mads Clausen Institut* der *Syddansk Universitet Sønderborg* aufgenommen.

Anders als beispielsweise im Fall von **nBSQ** (Abb. 5-11 in Kapitel 5.1) sind die nicht-getemperten Filme des (*S,S*)-ProSQ-C3 (Abb. 5-32 links oben, RT) vollständig aggregiert. Die breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 545 nm bleibt bis zu einer Tempertemperatur von 120°C unverändert. Dünne Filme, die bei 180°C getempert wurden, weisen hingegen signifikante Änderungen auf. Die Intensität der H-Bande bei 545 nm nimmt stark ab, im Gegenzug erscheint eine breite, bei etwa 785 nm spitz zusammenlaufende J-Bande. Dies könnte mit einem Übergang unter kinetischer Kontrolle erzeugter, metastabiler H-Aggregate in eine neue, thermodynamisch stabilere molekulare Anordnung erklärt werden. Interessanterweise ist die Ausprägung der J-Bande schichtdickenabhängig (Abb. 5-32 rechts oben): Je dünner der bei 180°C getemperte Film, desto geringer ist die Intensität der J-Bande in Relation zur H-Bande und desto mehr ähnelt das Spektrum dem der nicht-getemperten dicken Filme. Zudem weist das Spektrum des

getemperten dünnen Films eine auffallende Ähnlichkeit zum in wässrigen Methanol-Lösungen (40% Wasseranteil) gemessenen Spektrum auf (siehe Abb. 4-21), sowohl in der Lage der Absorptionsmaxima als auch in der Form des Spektrums.

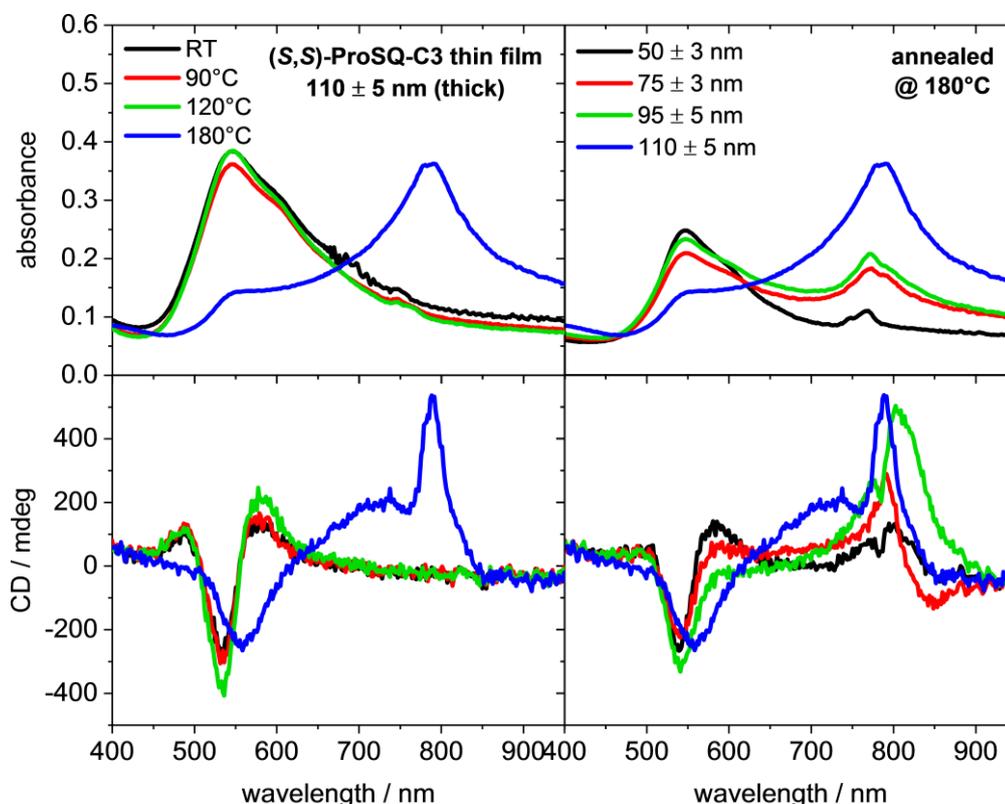


Abb. 5-32: Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) und CD-Spektren dünner Filme von **(S,S)-ProSQ-C3**. Links: dicke Schichten, die bei 25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C getempert wurden. Rechts: bei 180°C getemperte Proben unterschiedlicher Schichtdicke. Die angegebenen Schichtdicken wurden auf Basis ellipsometrischer Daten anhand eines mathematischen Modells hergeleitet. Aufgrund der hohen Rauigkeit der Filme, welche die Schichtdickenbestimmung erschwert, wird die geschätzte Abweichung der Daten mit angegeben.

Im Bereich des Absorptionsmaximums der hypsochromen Bande wird stets ein negatives CD-Signal gemessen (Abb. 5-32 unten), welches von zwei flacheren, positiven CD-Peaks begleitet wird, die je zu kürzeren und größeren Wellenlängen verschoben sind (in organisch-wässrigen Lösungen wurde hingegen ein bisignates CD-Signal gemessen). Im Bereich der bathochromen Bande wird ein positives CD-Signal registriert, dessen Intensität mit der Intensität der korrespondierenden Absorptionsbande zunimmt. Die Form dieser CD-Bande variiert mit der Schichtdicke. Im Fall des dicken (110 nm), bei 180°C getemperten Films wird zusätzlich zu dem scharfen, positiven CD-Peak bei 790 nm ein breites, positives CD-Signal zwischen 650 nm und 750 nm registriert. Die veränderte Form der Bande im kurzwelligen Spektralbereich lässt zudem die Vermutung zu, dass diese

Bande (möglicherweise als Ergebnis einer Überlagerung mit dem CD-Peak der kinetischen Spezies) ebenfalls der thermodynamisch stabileren Spezies zuzuordnen ist.

Optische Mikroskopie- und AFM-Aufnahmen eines dünnen, bei 180°C getemperten Films von **(S,S)-ProSQ-C3** zeigen, dass die ansonsten homogen texturierten Filme stellenweise Flecken mit einer gröberen Textur aufweisen, welche von bis zu 5 μm langen, wurmartigen Strukturen umrandet sind (Abb. 5-33). Lokale Absorptionsspektren (Abb. 5-33 rechts) in den jeweiligen Bereichen der Probe weisen markante Unterschiede auf. Die groben Strukturen besitzen eine scharfe Absorptionsbande mit einem Maximum bei 780 nm, welche in den kurzwelligen Bereich flach ausläuft, mit einer kaum erkennbaren Erhebung bei etwa 540 nm. Dieses Absorptionsspektrum ähnelt dem für dickere, getemperte Filme erhaltenen Spektrum. Die weniger groben Strukturen besitzen eine dominante Absorptionsbande bei 545 nm und eine weniger stark ausgeprägte Bande bei 765 nm. Hiermit ähneln sie den nicht- oder nur wenig getemperten Proben (Abb. 5-32 links).

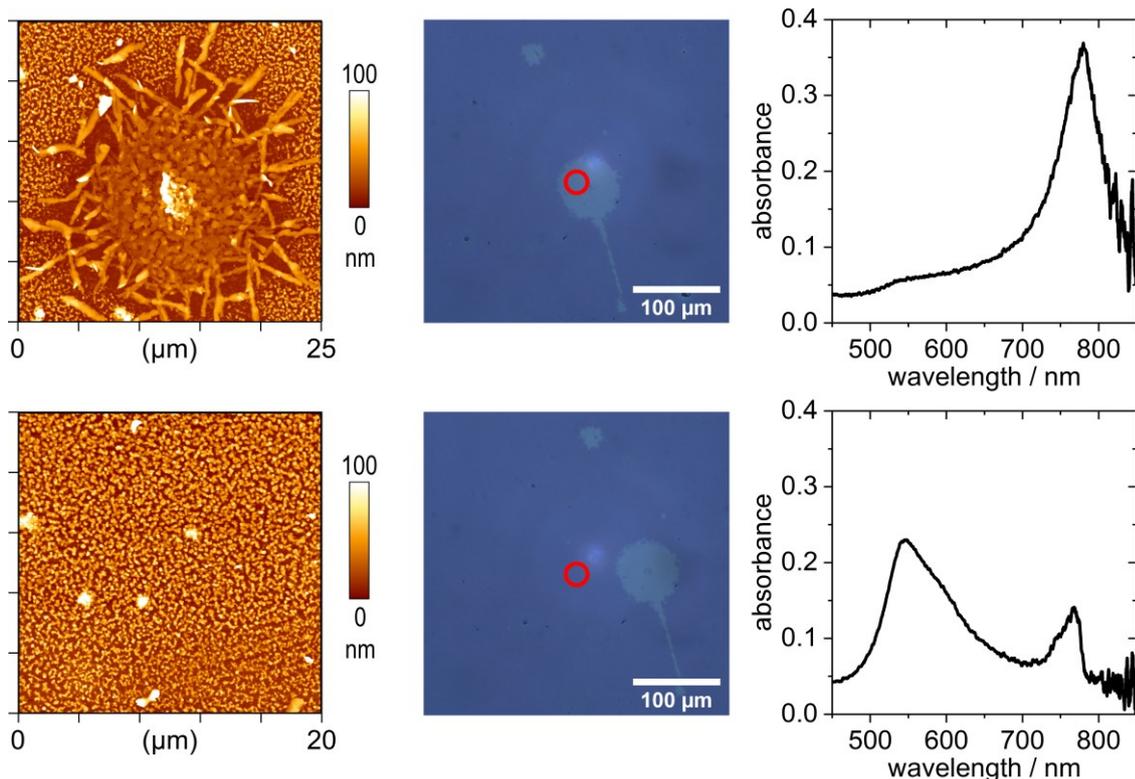


Abb. 5-33: AFM-Aufnahmen (links) und lokale Absorptionsspektren (rechts) eines dünnen, bei 180°C getemperten Films geringer Schichtdicke. Bereiche mit feiner (unten) und grober (oben) kristalliner Textur wurden einzeln spektroskopisch untersucht. Die roten Kreise in den optischen Mikroskopieaufnahmen (mittig, unpolarisiertes Durchlichtbild) geben die Position des Messbereichs auf der Probe an. Die AFM-Aufnahmen sind $25 \times 25 \mu\text{m}$ (oben) und $20 \times 20 \mu\text{m}$ (unten) groß.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass in dünnen Filmen des Squarains hinreichender Schichtdicke das Tempern eine Reorganisation der Moleküle in größere Strukturen mit signifikant abweichenden optischen Eigenschaften induziert. Innerhalb eines bestimmten Schichtdickenspektrums liegen in getemperten Filmen beide Texturen vor. Die feinere Textur könnte, den Spektren nicht-getemperter Filme nach zu urteilen, einem kinetisch gefangenen Polymorph mit dominanter blauverschobener Absorptionsbande zugeordnet werden. Unter thermodynamischer Kontrolle und bei hinreichender Schichtdicke ist der Übergang in ein thermodynamisch stabileres Polymorph möglich. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre, dass es sich bei den beiden Strukturen um Kristallite identischer molekularer Anordnung, also desselben Polymorphs, handelt, die jeweils eine unterschiedliche Orientierung relativ zur Substratebene einnehmen. Eine Einkristallstrukturanalyse gepaart mit Röntgendiffraktometrie an diesen dünnen Filmen könnte hierüber Aufschluss geben.

Um einen möglichen Zusammenhang mit der erhaltenen Einkristallstruktur herzustellen, wurden dünne, bei 120°C und 180°C getemperte Filme mithilfe von Röntgendiffraktometrie analysiert (Abb. 5-34). Hierfür wurden Chloroform-Lösungen des Squarains entweder mittels Rotationsbeschichtung (Abb. 5-34 rot) oder durch Eintrocknen (*drop-casting*) (Abb. 5-34 grün) zu dünnen Filmen verarbeitet. Für die bei 120°C getemperten Filme wurde ein Beugungspeak bei 4.4° gemessen, was einem Gitterebenenabstand von etwa 2.0 nm entspricht, wohingegen für die bei 180°C getemperten Filme der Beugungspeak geringfügig zu 4.5° verschoben war. Das für die Einkristallstruktur von **(S,S)-ProSQ-C3** berechnete Pulverdiffraktogramm hingegen besitzt einen dominanten Peak bei 3.76° (Gitterebenenabstand: etwa 2.3 nm), welcher zur (002)-Gitterebene des Kristalls gehört. Eine mögliche Interpretation wäre, dass im Fall des Einkristalls durch den Einschluss von Cyclohexan-Molekülen der Gitterebenenabstand entlang der kristallographischen c-Achse ausgedehnt wird und dass in Abwesenheit von Cyclohexan eine sehr ähnliche Kristallstruktur mit geringeren Gitterebenenabständen eingenommen wird. Es kann sich jedoch auch um verschiedene Polymorphe handeln. Tempern der Filme wiederum, wie schon anhand der spektroskopischen Daten festgestellt, induziert eine Umorganisation innerhalb der kristallinen Phasen, die sich auch in einer Verringerung des Gitterebenenabstands äußert.

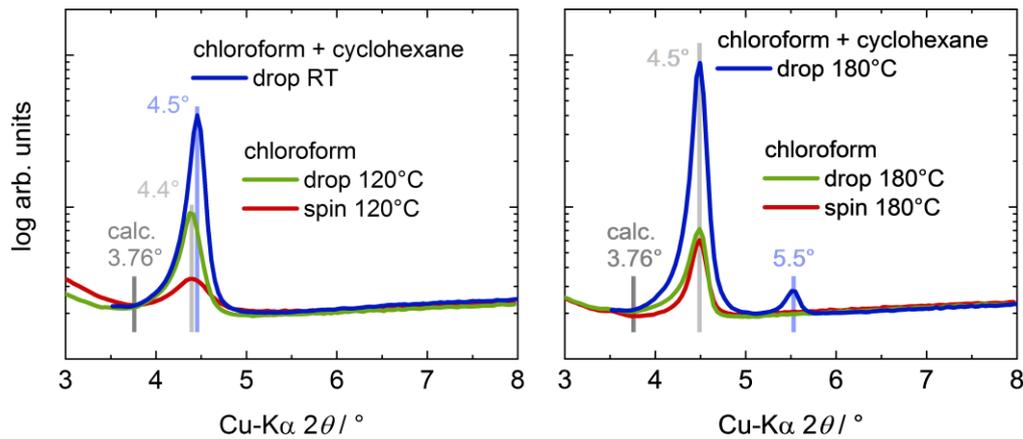


Abb. 5-34: Röntgendiffraktogramme dünner Filme von **(S,S)-ProSQ-C3**, welche mittels *drop-casting* aus einer Chloroform-Cyclohexan-Lösung (blau) beziehungsweise Chloroform-Lösung (grün) oder mittels Rotationsbeschichtung aus einer Chloroform-Lösung (rot) hergestellt wurden. Die Filme wurden anschließend teilweise bei 120°C (links) oder bei 180°C (rechts) getempert. Die Schichtdicke der Filme variiert, sodass die Peak-Intensitäten beliebig sind. Der graue Balken markiert die Position des für die diskutierte Einkristallstruktur berechneten Beugungs-Peaks.

Um in dünnen Filmen eine Kristallisation wie im Einkristall zu ermöglichen, wurde anschließend eine Mischlösung aus Chloroform und Cyclohexan verwendet und die durch Eintrocknen erzeugten Filme ungetempert und bei 180°C getempert untersucht (Abb. 5-34 blau). Der ungetemperte Film (Abb. 5-34 links) besaßen wie die bei 180°C getemperten, aus Chloroform erzeugten Filme einen Beugungspeak bei 4.5°, was auf eine sehr ähnliche oder identische molekulare Packung deutet. Wird der Film allerdings bei 180°C getempert, wird bei 5.5° ein weiterer Beugungspeak beobachtet, welcher auf eine Kristallstruktur höherer Symmetrie hindeutet. Dieser Peak wurde in den anderen bei 180°C getemperten Filmen nicht registriert, was an der um den Faktor 15 geringeren Intensität der Diffraktogramme liegen könnte. Eindeutig ist lediglich, dass der Peak im Diffraktogramm des ungetemperten, analog hergestellten Films fehlt, sodass trotz der nahezu unveränderten Position des Peaks bei 4.5° eine Umorganisation im Film festgestellt werden kann.

Der zusätzliche Beugungspeak ist ein Indiz dafür, dass die Kristallstruktur in den Filmen eine andere ist als im Einkristall, dessen berechnetem Pulverdiffraktogramm dieser Peak fehlt. Erste theoretische Berechnungen zeigen weiterhin, dass bei einer molekularen Anordnung wie der im Einkristall ein deutlich abweichendes Absorptionsprofil zu erwarten wäre, sodass davon auszugehen ist, dass die Einkristallstruktur nicht die Gegebenheiten in dünnen Filmen widerspiegelt.

Unpolarisierte optische Eigenschaften dünner, bei 180°C getemperter ProSQ-Filme

Neben dem **(S,S)-ProSQ-C3** wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere, ausgewählte Prolinol-basierte Anilinosquaraine (**ProSQs**) mit längeren terminalen Alkylketten in dünnen Schichten untersucht. Die Absorptions- und CD-Spektren dieser Derivate sind einander sehr ähnlich, weshalb sie gemeinsam diskutiert werden. Dünne Filme, die bei 180°C getempert wurden, zeichnen sich durch außergewöhnlich starke CD-Effekte im roten bis nah-infraroten Spektralbereich (780 nm) aus, weshalb diese im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen stehen (Abb. 5-35). Nachfolgend werden zunächst die unpolarisierten optischen Eigenschaften von **ProSQ-C7** dargelegt und anschließend die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu **ProSQ-C16** aufgezeigt, bevor auch die polarisierten optischen Eigenschaften einander gegenübergestellt und zusätzlich mit **ProSQ-C10** verglichen werden.

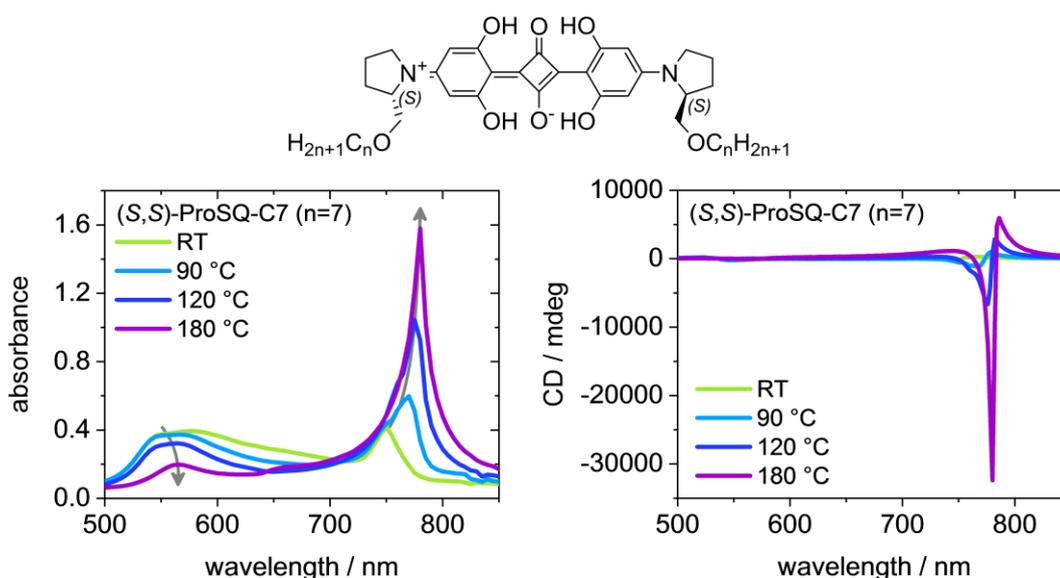


Abb. 5-35: Absorptions- (links, absolute Absorbanz $-\log(T)$) und CD-Spektren (rechts) dünner Filme eines Prolinol-basierten Anilinosquarains (**ProSQ**), die bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C) getempert wurden. Dünne, bei 180°C getemperte Filme der (S,S)-Enantiomere (Strukturformel oben) hinreichender terminaler Alkylkettenlänge weisen bei 780 nm extrem intensive negative CD-Werte auf. Als Beispiel sind hier die Spektren dünner Filme von **(S,S)-ProSQ-C7** gezeigt, deren mittlere Schichtdicke etwa 28 nm beträgt. Dieselben Spektren werden vergrößert auch in Abb. 5-36 und Abb. 9-23 gezeigt.

Im Fall von **ProSQ-C7** wurden die Filme durch Aufschleudern einer Chloroform-Lösung mit einer Gesamtkonzentration von 4 mg/mL (Temperatur-Serie) oder 6 mg/mL (Schichtdicken-Serie) erzeugt. Für dünne Filme des **ProSQ-C16** lag die Konzentration der Lösungen zwischen 3 und 6 mg/mL. Zur Variation der Schichtdicke wurden die *spin-coating*-Prozessparameter variiert. Abweichend von den Angaben im experimentellen Teil

(Kapitel 8.1) wurde für dicke Schichten des **ProSQ-C16** eine Drehgeschwindigkeit von 15000 U/min gewählt. Für **ProSQ-C7**-Filme wurden die Parameter 3000 U/min mit *ramping* 3, 3500 U/min mit *ramping* 2, sowie 4000 U/min mit *ramping* 1 verwendet. Die Messungen an **ProSQ-C7**-Proben wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* durchgeführt. Die Untersuchungen der dünnen Filme von **ProSQ-C16** wurden von *Matthias Schulz* und *Manuela Schiek* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* vorgenommen.

Zunächst wurden von **(S,S)-ProSQ-C7** dünne Filme mittlerer Schichtdicke hergestellt und bei 25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C getempert. Wie an den Fotos der Proben zu sehen (Abb. 5-36 rechts), sind die Filme nicht vollständig homogen. Die bei niedrigeren Temperaturen getemperten Proben sind im Randbereich blau und zur Mitte hin eher violett. Mit zunehmender Temperatur wird die blaue Färbung blasser, doch die violetten Bereiche auf der Probe bleiben bis 120°C Tempertemperatur bestehen. Nur die 180°C-Probe ist dem äußeren Anschein nach homogen.

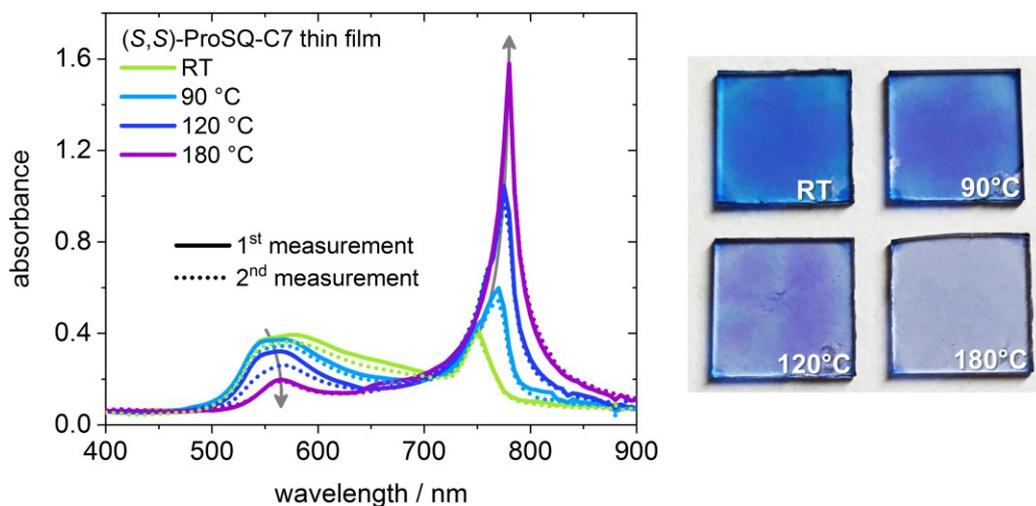


Abb. 5-36: Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner Filme von **ProSQ-C7**, die bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C) getempert wurden (links) sowie Fotos der untersuchten Proben (rechts). Zur Verdeutlichung der Farbunterschiede innerhalb einzelner Proben sowie zwischen verschiedenen Proben wurde der Kontrast erhöht. Die Proben wurden jeweils an zwei verschiedenen Stellen des Films spektroskopisch untersucht (durchgezogene und gepunktete Linien). Die mittlere Schichtdicke beträgt etwa 28 nm.

Die Spektren der Proben sind in Abb. 5-36 (links) dargestellt. Um einen besseren Eindruck vom spektralen Absorptionsverhalten der inhomogenen Proben zu erhalten, wurden die Proben jeweils an zwei unterschiedlichen Stellen im mittleren Bereich der Proben gemessen. Die so erhaltenen Spektren (durchgezogene und gepunktete Linien) unterschieden sich, abgesehen von der fleckigeren 120°C-Probe, kaum voneinander. Nicht-

getemperte Proben (RT) (Abb. 5-36 schwarz) besitzen eine scharfe Absorptionsbande bei 750 nm und eine breite Absorptionsbande zwischen 500 nm und 700 nm mit einem Maximum bei etwa 580 nm und einem Plateau bei 550 nm. Der Einfachheit halber wird die Bande bei kurzen Wellenlängen als H-Bande und die bei höheren Wellenlängen als J-Bande bezeichnet, ohne hiermit eine Zuordnung zu H- und J-Aggregaten zu beabsichtigen. Mit zunehmender Temperaturempertemperatur nimmt die Intensität der H-Bande zugunsten der J-Bande ab, welche auf fast das Vierfache der ursprünglichen Intensität ansteigt. Das Absorptionsmaximum der J-Bande verschiebt sich hierbei zu höheren Wellenlängen (780 nm). Das Absorptionsmaximum und das Plateau der H-Bande reduzieren sich unterdessen zu einem einzigen Maximum bei 565 nm.

Bei den standardmäßig aufgenommenen Absorptionsspektren handelt es sich stets um Absorbanz-Spektren, da die hierbei verwendeten Geräte die Transmission T der analytischen Proben messen, welche automatisch oder manuell anhand des negativen dekadischen Logarithmus in Absorbanz Abs umgerechnet wird ($Abs = -\log(T)$). An der Abschwächung der Strahlung sind nicht nur Absorption, sondern auch Streuung, Beugung und Reflexion beteiligt, wobei Reflexion im Fall dieser dünnen Filme nicht zu vernachlässigen ist. Zur besseren Charakterisierung der dünnen, bei 180°C getemperten Filme von **ProSQ-C7** wurden daher Filme unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt und neben ihrer Transmission T auch ihre Reflexion R gemessen. Aus diesen beiden Messgrößen, welche jeweils an derselben Probe in derselben Position aufgenommen wurden, wurde anschließend gemäß $A = 1 - R - T$ die Absorption A berechnet.

In Abb. 5-37 sind die Transmissions- (violett), Reflexions- (türkis) und Absorptionsspektren (gelb) für einige repräsentative dünne Filme graphisch dargestellt. Zusätzlich wurden die Maxima (im Fall von Transmission Minima) der spektroskopischen Größen für den H- und für den J-Bereich jeweils gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abb. 5-37 rechts unten). Das Maximum der H-Bande liegt stets bei 565 nm, das der J-Bande ist je nach Messgröße geringfügig verschoben (785 nm für Reflexion, 780 nm für Transmission, 765 nm für Absorption). An den Reflexionsspektren ist bereits zu erkennen, dass die Filme im Bereich der J-Bande sehr stark reflektieren ($R \approx 0.7$), im Bereich der H-Bande hingegen kaum. Die quantitative Analyse zeigt, dass die Reflexion im J-Bereich sogar fast doppelt so stark zur Absorbanz beiträgt wie die Absorption. Im H-Bereich sind die Verhältnisse umgekehrt, hier ist die Reflexion nur halb so groß wie die Absorption.

Im gewählten Schichtdickenbereich (15 nm bis 31 nm) sind die Unterschiede zwischen den Proben gering und die Spektren daher sehr ähnlich, dennoch lässt sich bei genauer Betrachtung ein Trend erkennen (Abb. 5-37 unten rechts). Im H-Bereich nimmt die Absorption, wie es für organische dünne Filme zu erwarten ist, mit der Schichtdicke zu, die Reflexion bleibt hierbei konstant. Im J-Bereich hingegen ist die abnehmende Transmission der Proben vielmehr durch eine Zunahme der Reflexion als der Absorption zu erklären.

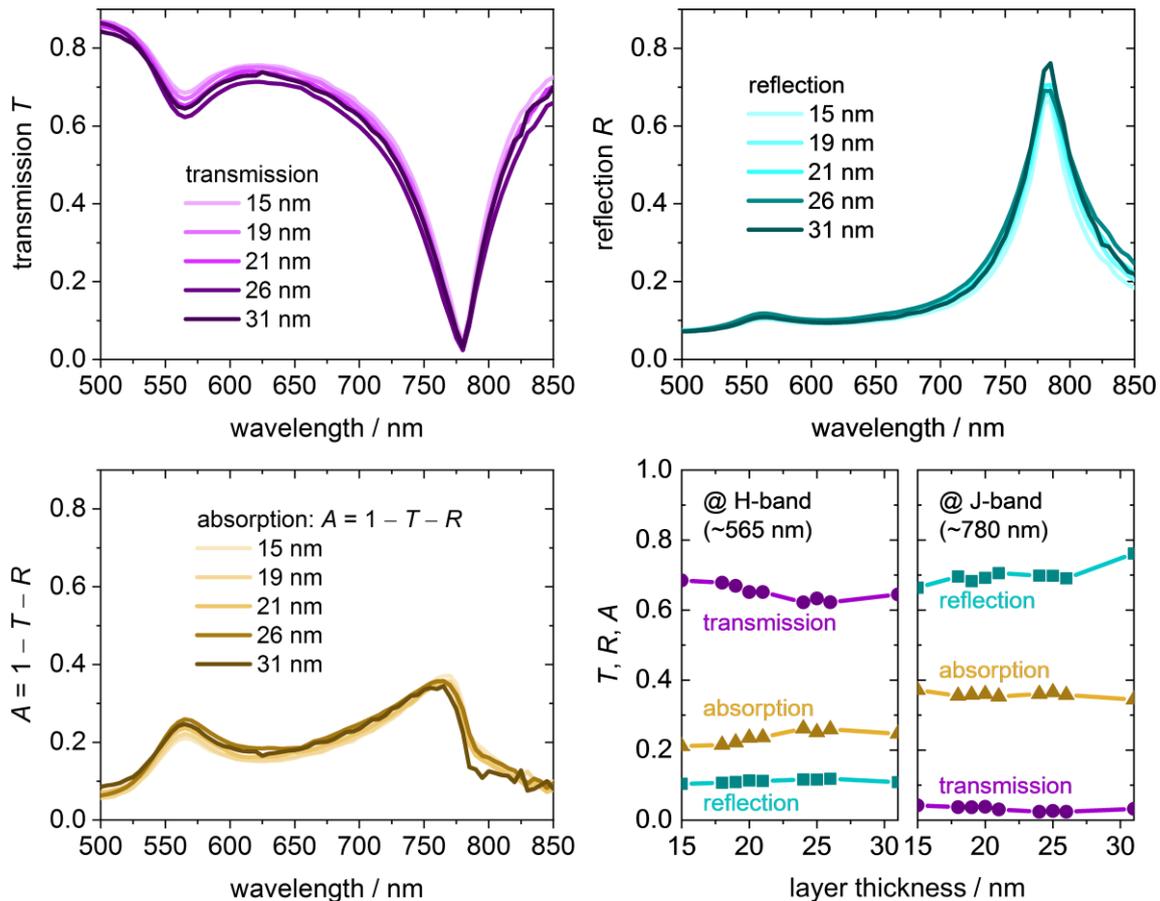


Abb. 5-37: Transmission (violett), Reflexion (türkis) und Absorption (gelb) dünner, bei 180°C getemperter Filme von **ProSQ-C7** unterschiedlicher Schichtdicke. Die Transmission T wurde unter senkrechtem Lichteinfall und die spiegelnde Reflexion R in einem Winkel von 15° jeweils an derselben Stelle einer Probe gemessen. Aus diesen beiden Messgrößen wurde die Absorption A gemäß $A = 1 - R - T$ berechnet. Unten rechts sind die maximalen Werte der drei Größen im Bereich der H- und J-Bande gegen die Schichtdicke aufgetragen.

Die effektiven optischen Konstanten dünner, bei 180°C getemperter **ProSQ-C7**-Filme wurden durch das Fitten ellipsometrischer Daten erhalten (Abb. 5-38 links). Der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex, der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k , erreichen mit 6.3 und 5.8 bemerkenswert große Werte im Bereich der J-Bande. Sie reproduzieren gut die soeben diskutierten Reflexions- und

Transmissionsspektren der dünnen Filme. Der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, $\varepsilon' = n^2 - k^2$ und $\varepsilon'' = 2nk$, wurden anhand der optischen Konstanten berechnet und sind in Abb. 5-38 (rechts) gezeigt. Im Spektralbereich in unmittelbarer Nähe zum Absorbanzmaximum bei 780 nm wird der Realteil ε' aufgrund der großen Oszillatorstärke der Resonanz negativ. Diese Eigenschaft, die plasmonische Materialien berühmt gemacht hat, obgleich sie einen anderen physikalischen Ursprung hat, ist in organischen exzitonischen Materialien bisher kaum erforscht.^[249,258]

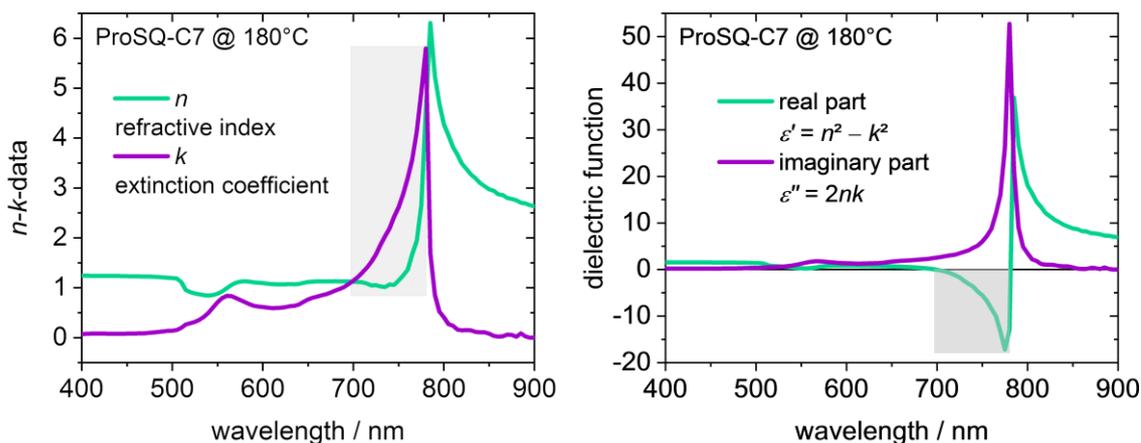


Abb. 5-38: Optische Konstanten (links) und die hieraus berechnete dielektrische Funktion (rechts) eines dünnen, bei 180°C getemperten Films von **ProSQ-C7** mit einer Schichtdicke von 25 nm. Der grau schattierte Bereich markiert jeweils die Region, in der der Realteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon' = n^2 - k^2$ negativ ist.

Die unpolarisierten optischen Eigenschaften der dünnen Filme von **ProSQ-C16**, welches sehr langkettige terminale Hexadecylgruppen anstelle von Heptylgruppen trägt, stimmen im hohen Maße mit denen der **ProSQ-C7**-Filme überein. In den Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$, Abb. 5-39) der dünnen Filme wird ebenfalls eine breite Absorptionsbande zwischen 500 nm und 700 nm registriert, die mit zunehmender Temperatur zugunsten einer scharfen, rotverschobenen Absorptionsbande bei 780 nm abnimmt. Die H-Bande geringfügig getemperteter Filme (RT, 60°C) weist eine sehr ähnliche doppelhügelige Struktur auf, allerdings sind die Maxima zu höheren Wellenlängen verschoben (etwa 580 nm und 610 nm). Das H-Banden-Maximum der bei 180°C getemperten Filme liegt bei etwas kürzeren Wellenlängen als für Filme des **ProSQ-C7** (etwa 555 nm statt 565 nm). Ein wichtiger Unterschied ist zudem, dass die Filme des **ProSQ-C16** für alle Temper-Temperaturen homogen sind (Fotos in Abb. 5-39 links). Auch für **ProSQ-C16**-Filme wird der Realteil der dielektrischen Funktion im Bereich der J-Bande negativ, allerdings weniger stark als für **ProSQ-C7**. Der Real- und Imaginärteil des

komplexen Brechungsindex, n und k , erreichen für Filme vergleichbarer Schichtdicke maximal 4.5 und 3.3, und der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind am Maximum nur etwa halb so groß wie für **ProSQ-C7**.

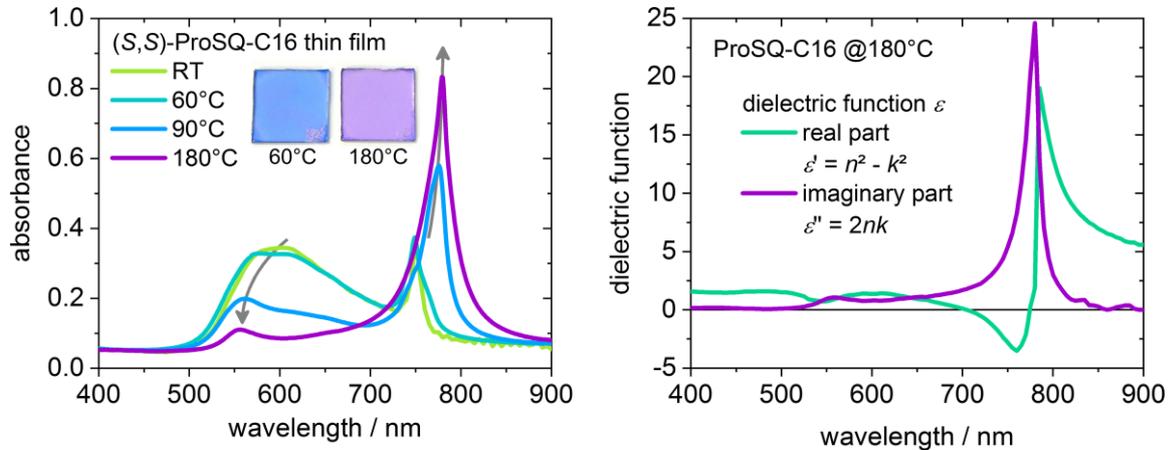


Abb. 5-39: Links: Absorptionsspektren (absolute Absorbanz $-\log(T)$) dünner Filme von **ProSQ-C16**, die bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C (RT), 60°C, 90°C und 180°C) getempert wurden, sowie Fotos der bei 60°C und bei 180°C getemperten Proben. Zur Verdeutlichung der Farbunterschiede zwischen diesen Proben wurde der Kontrast erhöht. Rechts: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion dünner Filme von **ProSQ-C16**, welche bei 180°C getempert wurden. Die mittlere Schichtdicke beträgt etwa 25 nm.^[136] Adaption mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2413. © 2018, Springer Nature.

Die Schichtdicke dünner Filme von **ProSQ-C16** wurde über einen sehr breiten Schichtdickenbereich von fast null bis 100 nm variiert, wodurch der Einfluss der Schichtdicke auf Transmission, Reflexion und Absorption der dünnen Filme genauer untersucht werden konnte. In Abb. 5-40 werden die erhaltenen Werte für **ProSQ-C7** und **-C16** einander gegenübergestellt. Die Trendverläufe stimmen überein: Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Transmission im H-Bereich aufgrund der zunehmenden Absorption ab, die Reflexion bleibt konstant. Im Gegensatz dazu nimmt die Transmission im J-Bereich bei Schichtdicken zwischen 15 nm und 40 nm aufgrund von zunehmender Reflexion ab, welche den Hauptanteil der Abschwächungsprozesse ausmacht. Unterhalb von 15 nm Schichtdicke kehren sich die Verhältnisse um, sodass im H-Bereich die Reflexion und im J-Bereich die Absorption überwiegt. Die dünnen Filme des **ProSQ-C7** absorbieren stärker im H-Bereich und reflektieren stärker im J-Bereich, sodass die Transmission insgesamt geringer ist als für **ProSQ-C16**.

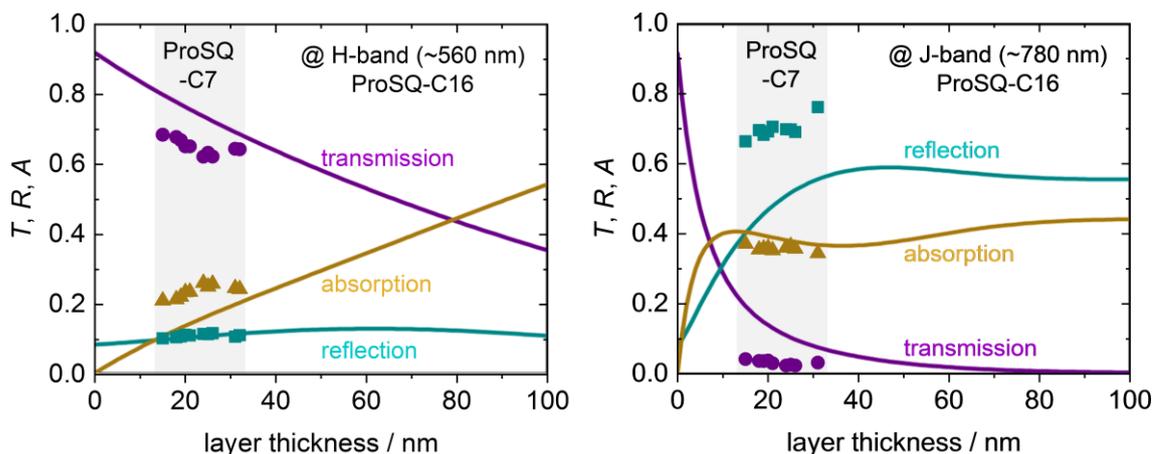


Abb. 5-40: Transmission (violett), Reflexion (türkis) und Absorption (gelb) dünner, bei 180°C getemperter Filme von **ProSQ-C16** an den Maxima im Bereich der H- (links) und J-Bande (rechts) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Die Transmission T wurde unter senkrechtem Lichteinfall und die spiegelnde Reflexion R in einem Winkel von 15° jeweils an derselben Stelle einer Probe gemessen. Aus diesen beiden Messgrößen wurde die Absorption A gemäß $A = 1 - R - T$ berechnet.^[136] Zum Vergleich sind die Messwerte des **ProSQ-C7** aus Abb. 5-37 ebenfalls aufgetragen (Symbole, grau hinterlegt). Adaption der Graphen von **ProSQ-C16** mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2413. © 2018, Springer Nature.

Im Hinblick auf eine Nutzung der beiden **ProSQs** in organischen Photodioden sind die beiden Derivate aufgrund der sehr ähnlichen unpolarisierten optischen Eigenschaften dünner, bei 180°C getemperter Filme den ersten Untersuchungen nach gleichermaßen gut geeignet. Messungen in Transmission und Reflexion haben gezeigt, dass die erhöhte Absorbanz der **ProSQ-C7**-Filme im Bereich der stark ausgeprägten, scharfen Bande bei 780 nm nicht auf eine höhere Absorption, sondern Reflexion zurückzuführen ist. Da jedoch nur absorbiertes Licht zur Generierung von Exzitonen beiträgt, bietet das *n*-Heptyl-Derivat in dieser Hinsicht keinen Vorteil. Zur Realisierung chiraler Photodetektoren sind daher in erster Linie nicht die unpolarisierten, sondern die polarisierten optischen Eigenschaften der dünnen, getemperten **ProSQ**-Filme durch Anpassung der Alkylkettenlänge zu optimieren, welche nachfolgend diskutiert werden.

Polarisierte optische Eigenschaften dünner, bei 180°C getemperter ProSQ-Filme

Die chiroptischen Untersuchungen dünner Filme von **(S,S)-ProSQ-C7** und **(R,R)-ProSQ-C16** wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* durchgeführt. Die Messungen an **(S,S)-ProSQ-C10**-Proben wurden von *Manuela Schiek* im AK *Klaus Meerholz* und AK *Markus Grüninger* an der *Universität*

zu Köln vorgenommen. Die eigenen Messungen werden durch experimentelle Daten dünner Filme von **(S,S)-** und **(R,R)-ProSQ-C16** ergänzt, welche von Kooperationspartnern an der *Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg* (*Matthias Schulz, Manuela Schiek*) gewonnen wurden (Abb. 5-44 und paar Datenpunkte in Abb. 5-45 sowie Abb. 5-47). Bei den gezeigten logarithmierten *Müller*-Matrizen wurde die letzte Reihe durch Symmetrie-Überlegungen ergänzt.^[259] Für ausgewählte Proben wurden die so erhaltenen Matrizen von *Oriol Arteaga* an der *Universitat de Barcelona* durch die Aufnahme vollständiger *Müller*-Matrizen verifiziert. AFM-Bilder wurden von *Frank Balzer* am *Mads Clausen Institut* der *Syddansk Universitet Sønderborg* aufgenommen. Einige der für das **(S,S)-** und **(R,R)-ProSQ-C16** beschriebenen Ergebnisse sind bereits publiziert.^[136]

Im Fall von **ProSQ-C10** wurden die Filme durch Aufschleudern einer Chloroform-Lösung mit einer Konzentration von 3 mg/mL bei 3000 U/min oder 4000 U/min beziehungsweise einer 5 mg/mL-konzentrierten Chloroform-Lösung bei 2000 U/min hergestellt. Bei den übrigen Proben handelt es sich um dieselben, deren unpolarisierten optischen Eigenschaften bereits diskutiert wurden.

Um den zirkularen Dichroismus (CD) der Proben akkurat zu bestimmen und von „*pseudo*-CD-Effekten“ abzugrenzen, die durch linearen Dichroismus (LD) zustande kommen, wurde *Müller*-Matrix-Ellipsometrie verwendet.^[131–133] Die einzelnen Matrix-Elemente der erhaltenen differenziellen *Müller*-Matrizen, welche gemäß der Formel (2-7) den angegebenen polarisationsoptischen Effekten zugeordnet werden können, werden in der Einheit Radiant, normiert auf das erste Matrix-Element I_{00} , vom Gerät ausgegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit der Filme verschiedener **ProSQ**-Derivate und zur Beurteilung der Schichtdickenabhängigkeit wurden die Matrizen der dünnen Filme zusätzlich auf die jeweilige Schichtdicke normiert.

Die vollständigen differenziellen *Müller*-Matrizen dünner, bei 180°C getemperter Filme von **(S,S)-ProSQ-C7** und **-C10** sind für drei verschiedene Schichtdicken in Abb. 5-41 beziehungsweise Abb. 5-42 gezeigt, wobei für **(S,S)-ProSQ-C10** aufgrund der Dauer der Messungen nur der Spektralbereich der J-Bande gemessen wurde. Im Bereich der H-Bande, die in bei 180°C getemperten Filmen nur noch eine sehr geringe Intensität besitzt, gehen die polarisierten optischen Eigenschaften gegen null. Die linearen Anisotropien aller Proben sind im Bereich der J-Bande mindestens um den Faktor 20 geringer als die zirkularen Anisotropien (siehe auch Tabelle 9-5). Die antidiagonalen Elemente der

Matrizen, welche den „wahren“ zirkularen Effekten zirkuläre Doppelbrechung (CB) und zirkularer Dichroismus (CD) entsprechen, sind außergewöhnlich groß. Mit zunehmender Schichtdicke (dunklere Linienfarbe) nehmen alle polarisationsoptischen Effekte für **(S,S)-ProSQ-C7** stark ab, für **(S,S)-ProSQ-C10** hingegen stark zu. In beiden Fällen handelt es sich um ein unerwartetes Verhalten, da die polarisationsoptischen Effekte für gewöhnlich linear mit der optischen Weglänge (hier Schichtdicke) skalieren. Dies wird lediglich von getemperten Proben des **ProSQ-C16** erfüllt, für die exemplarisch die *Müller*-Matrix einer repräsentativen Probe im Anhang (Abb. 9-24) gezeigt ist. Die polarisations-optischen Eigenschaften ähneln dennoch sehr denen der anderen **ProSQ**-Derivate, insbesondere denen des **ProSQ-C7**. Dies deutet darauf hin, dass die molekulare Anordnung auf supramolekularem Level für alle betrachteten **ProSQ**-Derivate im Wesentlichen identisch ist. Es stellt sich daher die Frage, wie die sehr unterschiedliche Schichtdickenabhängigkeit der polarisations-optischen Eigenschaften zu erklären ist.

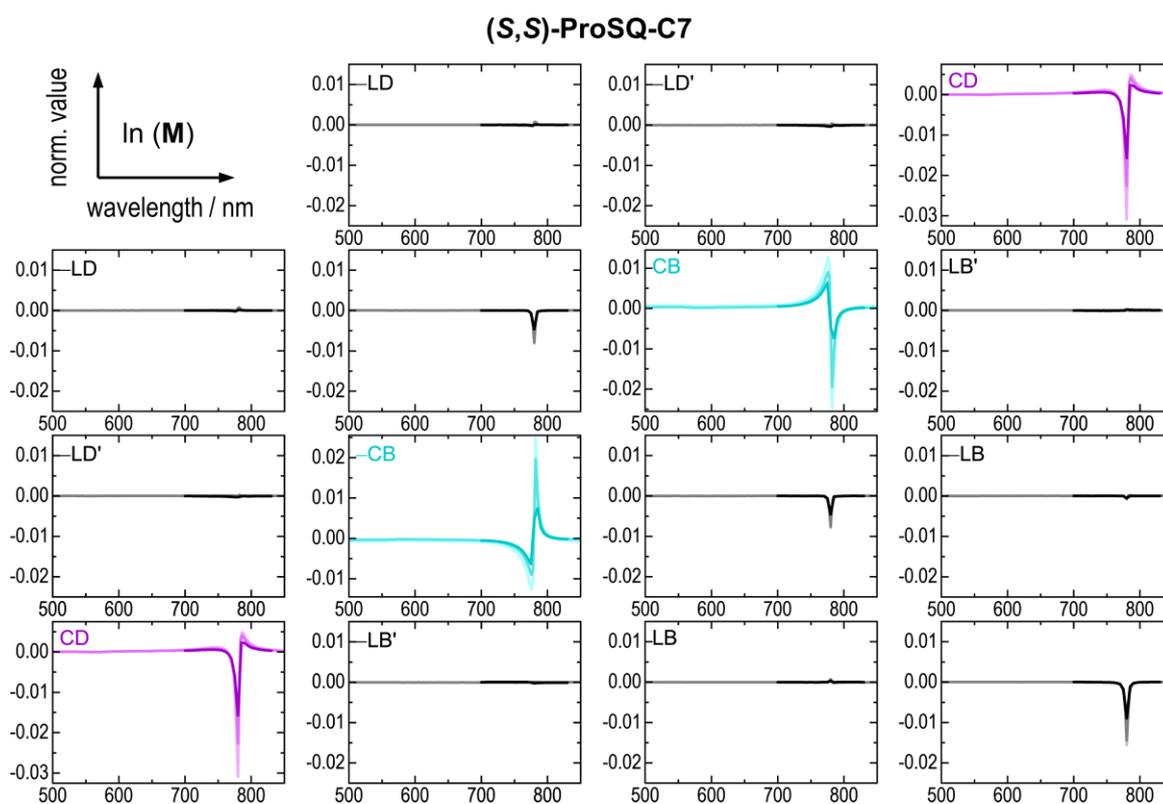


Abb. 5-41: *Müller*-Matrix-Spektroskopie. Berechnete differenzielle *Müller*-Matrizen L dünner, bei 180°C getempertter Filme von **(S,S)-ProSQ-C7** mit 15 nm, 25 nm und 32 nm Schichtdicke (Linienfarbe von hell nach dunkel). Die Zuordnung der Matrixelemente entspricht der Gleichung (2-7). Die Spektren sind auf die jeweilige Schichtdicke normiert und in rad/nm gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

Dünne Filme des **ProSQ-C10** erreichen für große Schichtdicken die insgesamt höchsten CD- und CB-Werte. Hiermit geht allerdings auch eine starke Zunahme der Depolarisations-Eigenschaften der Proben einher, welche durch die diagonalen Matrix-Elemente beschrieben werden (l_{11} , l_{22} und l_{33} , siehe (2-6)).^[131] Das Verhältnis dieser Elemente zum ersten Matrix-Element l_{00} muss (vor Normierung auf die Schichtdicke) zwischen 0 und 1 liegen, um von einer physikalisch realisierbaren *Müller*-Matrix ausgehen zu können.^[131,260] Diese Bedingung wird von der **ProSQ-C10**-Probe mit der größten Schichtdicke (40 nm) nicht erfüllt (siehe Tabelle 9-5), daher erfolgt die Interpretation dieser Messdaten unter Vorbehalt. Die Ursache der Überpolarisation ist unklar und kann auch für die anderen **ProSQ**-Filme nicht gänzlich ausgeschlossen werden.^[260]

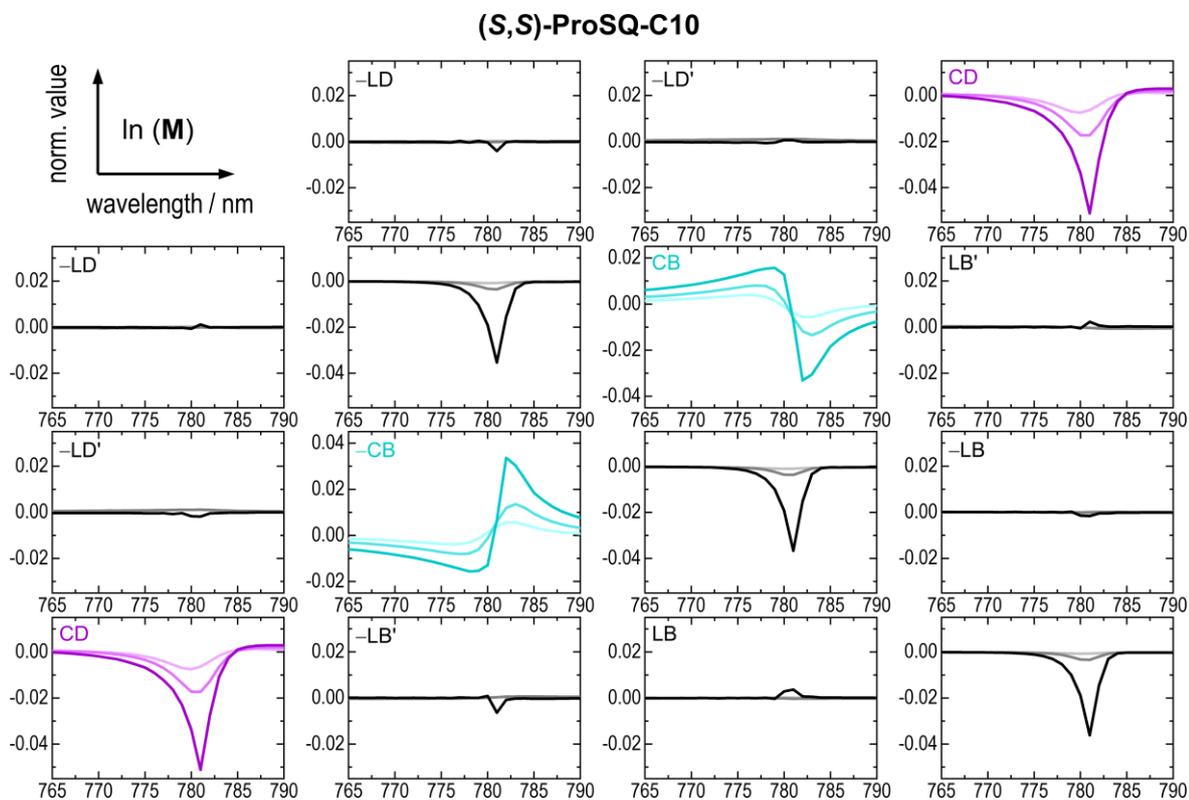


Abb. 5-42: *Müller*-Matrix-Spektroskopie. Berechnete differentielle *Müller*-Matrizen L dünner, bei 180°C getemperter Filme von **(S,S)-ProSQ-C10** mit 13 nm, 20 nm und 40 nm Schichtdicke (Linienfarbe von hell nach dunkel). Die Zuordnung der Matrixelemente entspricht der Gleichung (2-7). Die Spektren sind auf die jeweilige Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

Die spektroskopischen *Müller*-Matrix-Messungen zeigen, dass der beobachtete CD nicht durch lineare dichroische Effekte verfälscht wird, welche um mehrere Größenordnungen schwächer sind und daher nicht ins Gewicht fallen. Zudem weisen die dünnen Filme keine zirkular polarisierte *Bragg*-Reflexion auf, welche durch ellipsometrische Messungen in Reflexion überprüft wurde.^[136] Exemplarisch sind die Messdaten von **ProSQ-C10** im

Anhang dargestellt (Abb. 9-26, Abb. 9-27 und Abb. 9-28), die Daten von **ProSQ-C16** können der Publikation^[136] entnommen werden. Die Ergebnisse deuten daher darauf hin, dass der beobachtete CD eine intrinsische Materialeigenschaft darstellen und nicht von einer übergeordneten mesoskopischen Struktur herrührt.^[133,135] Die Schichtdickenabhängigkeit der dünnen Filme von **ProSQ-C7** und **-C10** stellt dies jedoch in Frage und verlangt nach zusätzlichen Untersuchungen.

Zur weiteren Diskussion wurden die aus den spektroskopischen *Müller*-Matrix-Messungen extrahierten CD-Spektren dieser und weiterer Proben in Milligrad umgerechnet und ebenfalls auf die Schichtdicke normiert. Interessanterweise ist das CD-Signal nicht bisignat, obwohl es einen exzitonischen Ursprung hat.^[86,261] Dennoch ist das CD-Spektrum konservativ: Wird das Signal auch über die breiteren Seitenbanden integriert, geht das Integral gegen null.^[136] Die (*S,S*)-Enantiomere (Abb. 5-43) absorbieren bevorzugt rechts-zirkular polarisiertes Licht (negativer *Cotton*-Effekt), wohingegen (*R,R*)-Enantiomere (Abb. 5-44) bevorzugt links-zirkular polarisiertes Licht absorbieren (positiver *Cotton*-Effekt).

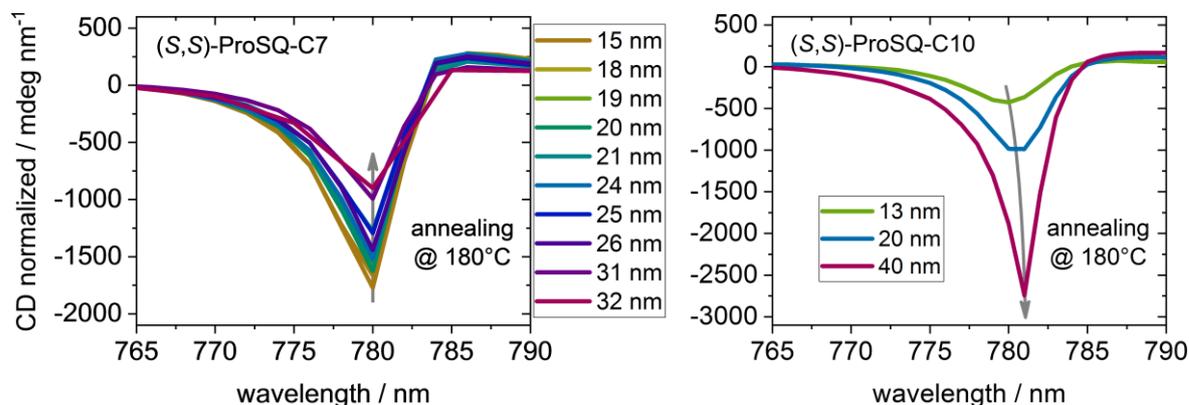


Abb. 5-43: Auf die Schichtdicke normierter CD dünner, bei 180°C getemperter Filme von (*S,S*)-**ProSQ-C7** (links) und **-C10** (rechts) unterschiedlicher Schichtdicke. Die Schichtdicken sind in der Legende angegeben.

Wie bereits bei der Diskussion der *Müller*-Matrizen festgestellt, nimmt die Intensität des CD-Signals dünner, bei 180°C getemperter Filme von (*S,S*)-**ProSQ-C7** mit zunehmender Schichtdicke ab. Dies wird auch durch weitere Messungen bestätigt (Abb. 5-43 links). In einem Schichtdickenbereich von 15 nm bis 32 nm reduziert sich das CD-Signal um etwa die Hälfte von etwa -1770 auf -900 mdeg nm⁻¹. Die Form des Signals scheint sich dabei nicht zu verändern und das Minimum bleibt bei 780 nm. Anders verhält es sich mit den (*S,S*)-**ProSQ-C10**-Filmen, deren CD mit zunehmender Schichtdicke stark an Intensität

hingewinnt. Während das CD-Signal von $-430 \text{ mdeg nm}^{-1}$ (13 nm Schichtdicke) über knapp $-1000 \text{ mdeg nm}^{-1}$ (20 nm Schichtdicke) auf $-2740 \text{ mdeg nm}^{-1}$ (40 nm Schichtdicke) ansteigt, verschiebt sich das Minimum geringfügig zu höheren Wellenlängen und nimmt die typische, spitz zulaufende Form an (Abb. 5-43 rechts). Der CD dünner Filme des **(R,R)-ProSQ-C16** bleibt für sämtliche Schichtdicken (2 nm bis 61 nm) konstant bei $+1000 \pm 120 \text{ mdeg nm}^{-1}$ (Abb. 5-44 rechts). Das Maximum verschiebt sich allerdings von 780 nm für sehr dünne Filme zu 784 nm für die dicksten Filme.^[136]

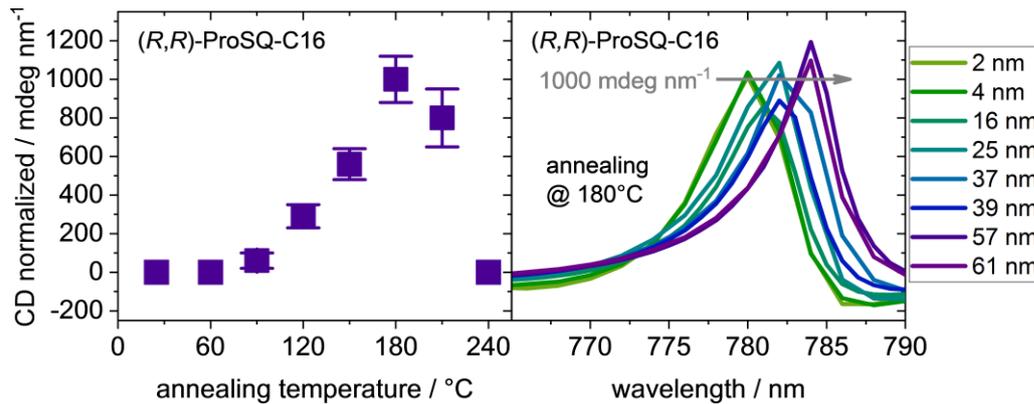


Abb. 5-44: Auf die Schichtdicke normierter CD dünner Filme von **(R,R)-ProSQ-C16**. Links: Gemittelte Maxima auf die Schichtdicke normierter CD-Spektren verschiedener Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Die Fehlerbalken sind Standardabweichungen. Rechts: Sammlung auf die Schichtdicke normierter CD-Spektren von Filmen unterschiedlicher Schichtdicke, welche bei 180°C getempert wurden. Die Schichtdicken sind in der Legende angegeben.^[136] Für das (S,S)-Enantiomer sind die Spektren spiegelverkehrt (siehe Abb. 9-25). Adaption mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2413. © 2018, Springer Nature.

Für dünne Filme des **ProSQ-C16** wurde zusätzlich das (S,S)-Enantiomer überprüft, welches sich genau spiegelbildlich zum (R,R)-Enantiomer verhält (Abb. 9-25 im Anhang), sowie die optimale Tempertemperatur, für die der größte auf die Schichtdicke normierte CD-Effekt beobachtet werden kann (Abb. 5-44). Hierfür wurden die dünnen Filme in 30°C-Schritten bei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Mit zunehmender Tempertemperatur nimmt das CD-Signal zu, bis es einen Sättigungspunkt erreicht und schließlich durch Zerstörung des Films verschwindet. Dieser Punkt wird bei 180°C erreicht.

Dissymmetriefaktoren und Morphologie dünner, bei 180°C getempertter ProSQ-Filme

Für eine grundlegende Quantifizierung der optischen Aktivität wurde der Dissymmetriefaktor g der bei 180°C getemperten Filme berechnet, indem der CD in der

Einheit der Absorption ΔAbs^{CP} auf die nicht-polarisierte Absorption normiert wurde, gemäß der Formel (2-12). Da die **ProSQ**-Filme stark reflektierten, musste die gemessene Absorbanz aufgrund der Reflexionsverluste zuvor korrigiert werden. Hierfür wurde die gemessene unpolarisierte maximale Absorbanz Abs^{meas} am Maximum bei etwa 780 nm gegen die Schichtdicke d aufgetragen und linear gefittet. Zur Bestimmung der Reflexionskorrigierten Absorbanz Abs^{cor} , welche durch Multiplikation der Steigung des linearen Fits mit der Schichtdicke erhalten wird, wurden nur Datenpunkte dünner Filme mittlerer Schichtdicke ausgewählt sowie stark abweichende Werte beim Fit ausgelassen.

Zunächst werden die Dissymmetriefaktoren dünner Filme von **ProSQ-C16** im Detail besprochen, da in diesen Filmen der CD, wie für organische Filme zu erwarten, linear mit der Schichtdicke skaliert. Anschließend werden die g -Faktoren von **ProSQ-C7**-Filmen diskutiert sowie die reflexionskorrigierten g -Faktoren dünner Filme aller drei **ProSQ**-Derivate (**-C7**, **-C10** und **-C16**) direkt miteinander verglichen. Schließlich werden AFM-Aufnahmen einiger dünner Filme gezeigt, welche einen Hinweis auf die mögliche Ursache der ungewöhnlichen, schichtdickenabhängigen Effekte liefern.

Die Auftragung der unpolarisierten maximalen Absorbanz Abs^{meas} gegen die Schichtdicke ist in Abb. 5-44 (links) dargestellt. Für dicke Filme (über 50 nm) wird eine Abweichung von dem einfachen Model bemerkt, sehr dünne Filme (unter 5 nm) passen hingegen sehr gut in den linearen Fit. Oberhalb von 60 nm Filmdicke werden die Filme bei 780 nm opak und wurden daher in den Experimenten nicht berücksichtigt.^[136]

Die nicht-korrigierten, scheinbaren (g^{ap}) und wahren, auf Reflexionsverluste korrigierten (g^{true}) Dissymmetriefaktoren dünner Filme von **(R,R)-ProSQ-C16** sind ebenfalls in Abb. 5-45 (rechts) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die nicht-korrigierten g -Faktoren g^{ap} skaliert mit der Schichtdicke (hell-violette, hohle Quadrate), wohingegen die korrigierten g -Faktoren g^{true} (violette Quadrate) von der Schichtdicke unabhängig sind. Somit beseitigt die Reflexions-Korrektur die artefaktische Schichtdickenabhängigkeit. Wird über die berechneten wahren g -Faktoren gemittelt, ergibt sich für Filme des **(R,R)**-Enantiomers ein extrem großer g^{true} -Wert von $+0.76 \pm 0.08$. Dieser Wert ist mit dem ursprünglich berechneten $(+0.75 \pm 0.07)^{[42,136]}$ fast identisch, die Daten konnten somit gut reproduziert werden.

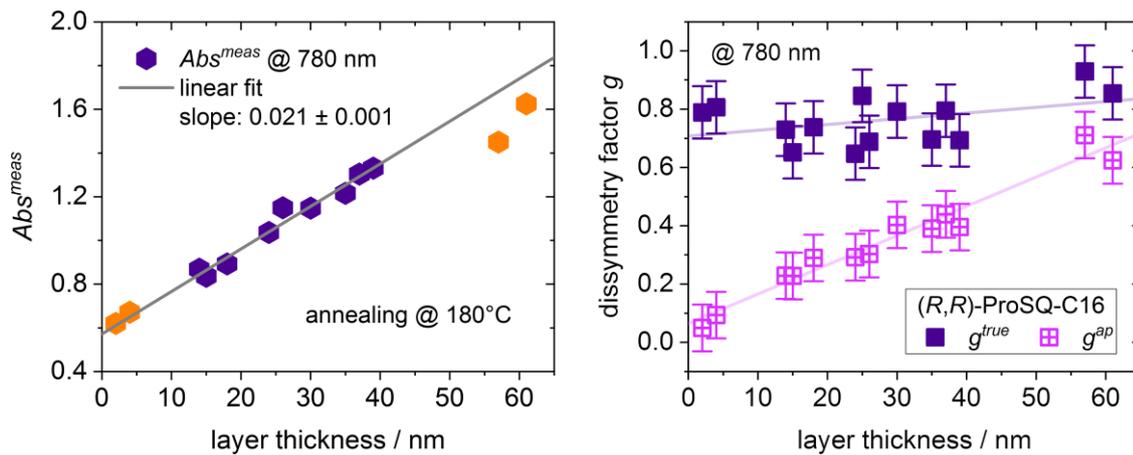


Abb. 5-45: g -Faktoren dünner, bei 180°C getemperter Filme von **(R,R)-ProSQ-C16**. Links: Gemessene unpolarisierte Absorption am Absorptionsmaximum (bei etwa 780 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Aus dem linearen Fit dieser Werte wird die Reflexions-korrigierte Absorbanz Abs^{cor} berechnet. Datenpunkte, die vor dem linearen Fit maskiert wurden, sind orange gekennzeichnet. Rechts: Maximale scheinbare (g^{ap}) und wahre (g^{true}) g -Faktoren (bei etwa 780 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Bei den Geraden handelt es sich um lineare Fits der Datenpunkte. Die Fehlerbalken sind keine Standardabweichungen, sondern wurden aus der experimentellen Unsicherheit der Messungen abgeleitet.^[136] Adaption mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2413. © 2018, Springer Nature.

Für intrinsischen CD wird erwartet, dass der Dissymmetriefaktor von der Schichtdicke unabhängig ist. Innerhalb des experimentellen Fehlers ist das für die dünnen Filme von **ProSQ-C16** gegeben. Der lineare Fit deutet auf eine leichte Tendenz zur Steigerung des g -Werts mit der Schichtdicke hin. Dies könnte an weiteren experimentellen Unsicherheiten und der Einfachheit des verwendeten Modells liegen, durch das die Reflexions-korrigierte Absorbanz berechnet wurde. Ungewöhnlich ist zudem, dass g^{true} größer ist als der nicht-korrigierte Wert, was unseres Wissens nach noch nicht dokumentiert wurde.^[136]

In der Literatur werden g -Werte für gewöhnlich überschätzt und müssen zu kleineren Werten korrigiert werden, um den wahren g -Faktor zu erhalten. Das liegt daran, dass die gemessenen CD-Signale von linearem Dichroismus überlagert und infolge dessen vergrößert oder durch mesoskopische strukturelle Ordnung, welche sich in schichtdickenabhängiger zirkularer *Bragg*-Reflexion manifestiert, amplifiziert werden.^[136] Letzteres wurde für rotationsbeschichtete und getemperte dünne Filme von Polyparaphenylenethynyl^[262] dokumentiert, welche einen g -Wert von -0.38 und für Polyfluorene sogar -0.8 ^[263] oder -1 ^[138] erreichen. Diese Werte werden von den Autoren klar als scheinbare Dissymmetriefaktoren aufgrund von mesoskopischer struktureller Ordnung identifiziert, welche in den **ProSQ-C16**-Proben nicht vorhanden ist. Der wahre Dissymmetriefaktor reduziert sich zu 10^{-3} (man beachte den Vorzeichenwechsel) für

Polyfluoren-Proben. Typische Dissymmetriefaktoren dünner Filme organischer Halbleiter, wie Poly- und Oligothiophene, liegen zwischen 10^{-3} und 10^{-2} und somit ein bis zwei Größenordnungen unterhalb des für getemperte dünne Filme von **ProSQ-C16** gemessenen g -Werts.^[136]

Darüber hinaus wurden die Daten nicht unter denselben Bedingungen ermittelt. Sie wurden größtenteils an konventionellen CD-Spektrometern gemessen, welche für (gewöhnlicherweise isotrope) Lösungen sehr gut geeignet, jedoch nicht auf anisotrope Proben ausgelegt sind.^[87] Zudem werden die dielektrischen Funktionen nicht angegeben, welche Informationen über die Stärke der exzitonischen Kopplungen geben. Ein Vergleich mit mittels Rotationsbeschichtung hergestellten, getemperten dünnen Filmen von (*S,S*)-NPTTPN (Phenylbithiophen mit chiralen Dimethylethylamingruppen), welche ebenfalls keine mesoskopische strukturelle Ordnung aufweisen, zeigt: Trotz ähnlicher spektraler Signatur liegt der g -Faktor weit unter dem für **ProSQ-C16** gemessenen Wert und der CD ist 150 mal kleiner.^[136] Die schwache exzitonische Kopplung in diesen Filmen ist nicht ausreichend, um eine partiell negative reale Permittivität hervorzurufen.^[136] Die außergewöhnlich großen CD-Werte in dünnen, getemperten Filmen von **ProSQ-C16** könnten daher durch eine „exzitonische Amplifizierung“ erklärt werden, welche für NPTTPN-Filme nicht erwartet werden kann.^[136]

Auch für dünne, bei 180°C getemperte Filme von (*S,S*)-**ProSQ-C7**, deren CD eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit aufweist, wurden die g -Faktoren bestimmt. Wie schon für (*R,R*)-**ProSQ-C16** wurde die unpolarisierte Absorbanz der dünnen Filme bei 780 nm auf Reflexionsverluste korrigiert, um den wahren Dissymmetriefaktor g^{true} zu ermitteln. Der lineare Fit über die gemessene Absorbanz Abs^{meas} sowie die berechneten g -Faktoren g^{ap} und g^{true} sind in Abb. 5-46 dargestellt.

Wie schon für das **ProSQ-C16** ist auch für **ProSQ-C7** der korrigierte g -Faktor g^{true} im Betrag höher als g^{ap} , doch der Unterschied zwischen beiden Werten ist durch die stärkere Reflexion (siehe Abb. 5-40) signifikant größer. Im betrachteten, schmalen Schichtdickenbereich, welcher von 15 nm bis 26 nm reicht, nimmt g^{ap} ähnlich wie für **ProSQ-C16** Werte von etwa -0.3 an und weist einen mit der Schichtdicke zunehmenden Trend auf. Der korrigierte g -Faktor g^{true} hingegen erreicht neue Rekordwerte von etwa -1.0 . Trotz der Reflexionskorrektur sind die ermittelten g^{true} -Werte schichtdickenabhängig. Der mit der Schichtdicke stark abnehmende Trend, welcher dem der

schichtdickennormierten CD-Spektren entspricht, wird im direkten graphischen Vergleich mit den für **ProSQ-C16** erhaltenen g^{true} -Werten besonders deutlich (Abb. 5-47).

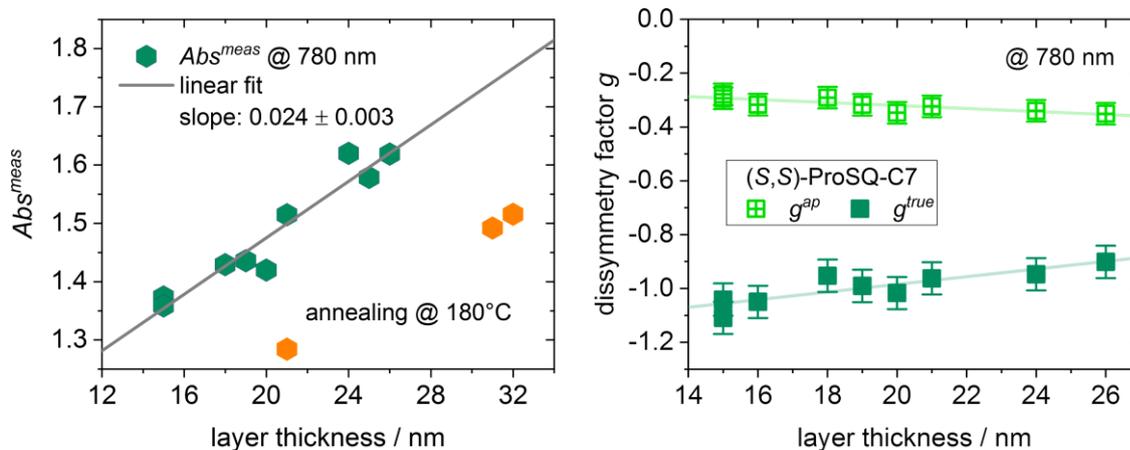


Abb. 5-46: g -Faktoren dünner, bei 180°C getemperter Filme von **(S,S)-ProSQ-C7**. Links: Gemessene unpolarisierte Absorption am Absorptionsmaximum (bei etwa 780 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Aus dem linearen Fit dieser Werte wird die Reflexions-korrigierte Absorbanz Abs^{cor} berechnet. Datenpunkte, die vor dem linearen Fit maskiert wurden, sind orange gekennzeichnet. Rechts: Maximale scheinbare (g^{ap}) und wahre (g^{true}) g -Faktoren (bei etwa 780 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Bei den Geraden handelt es sich um lineare Fits der Datenpunkte. Die Fehlerbalken sind keine Standardabweichungen, sondern wurden aus der experimentellen Unsicherheit der Messungen abgeleitet.

Erste spektroskopische Untersuchungen dünner Filme des **(S,S)-ProSQ-C10** zeigen ebenfalls, dass sich die in CD-Spektren beobachtete Schichtdickenabhängigkeit auf den bereits auf Reflexionen korrigierten g^{true} -Wert überträgt (Abb. 5-47). Der Betrag des g -Faktors der **ProSQ-C10**-Filme steigt mit zunehmender Schichtdicke linear an und übersteigt ab einer Schichtdicke von etwa 20 nm den g -Wert des **ProSQ-C16**. Für eine Schichtdicke von 30 nm wird sogar ein g -Wert von $g^{true} = 1.17$ erreicht.

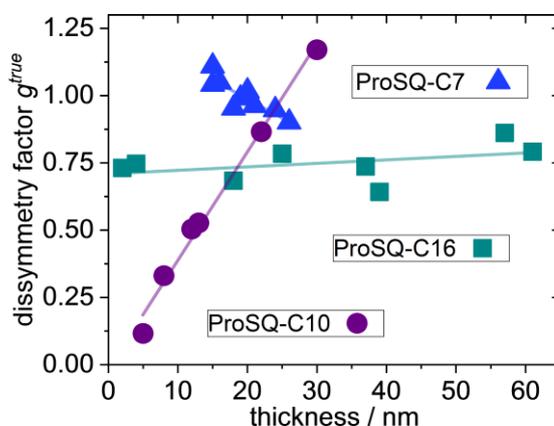


Abb. 5-47: Dissymmetrie-Faktoren g^{true} dünner, bei 180°C getemperter Filme von **ProSQ-C7, -C10 und -C16**. Für **(S,S)**-Enantiomere ist der g -Faktor negativ.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden AFM-Aufnahmen der dünnen, bei 180°C getemperten Filme der **ProSQ**-Derivate erstellt (Abb. 5-48).

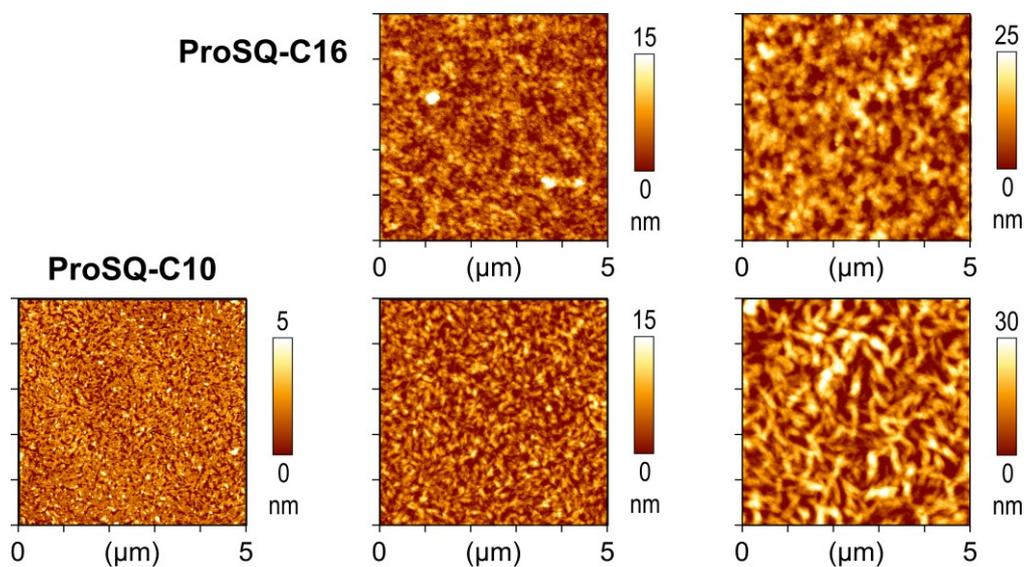


Abb. 5-48: AFM-Aufnahmen (intermittierender Kontaktmodus) dünner, bei 180°C getemperteter Filme von **ProSQ-C16** (oben) und **ProSQ-C10** (unten) unterschiedlicher Schichtdicke (von links nach rechts zunehmend, **ProSQ-C10**: 12 ± 3 nm, 25 ± 5 nm, 33 ± 5 nm). Die Höhenskala ist jeweils in nm angegeben. Alle Aufnahmen sind 5×5 μm groß.

In Filmen des **ProSQ-C16** (Abb. 5-48 oben) wird weder Kristallisation noch die Bildung klar erkennbarer, mikro- oder mesoskopischer Strukturen beobachtet. Die Filme sind frei von weitreichender kristallographischer Ordnung, was von Röntgendiffraktometrie-Messungen bestätigt wird.^[136] Cluster unterschiedlicher Höhe sind zufällig über den Film verteilt. Eine Schichtdickenerhöhung (Abb. 5-48 oben, von links nach rechts) hat keine Auswirkungen auf das Erscheinungsbild dieser Cluster. Anders verhält es sich mit den getemperten dünnen Filmen des **ProSQ-C10** (Abb. 5-48 unten). In den AFM-Aufnahmen der Proben sind zufällig orientierte, wurmartige Strukturen zu erkennen, die mit zunehmender Schichtdicke (von links nach rechts) größer werden. Ihre geriffelte Oberfläche lässt auf chirale Windungen innerhalb dieser Strukturen schließen. Demnach könnte die beobachtete Schichtdickenabhängigkeit der optischen Eigenschaften dünner **ProSQ-C10**-Filme durch eine komplexe hierarchische chirale Ordnung der Moleküle erklärt werden, welche durch langreichweitige chirale Wechselwirkungen zu einer kollektiven Erhöhung des exzitonen CD führt.^[264] Die zufällige Orientierung der wurmartigen Aggregate schließt zirkuläre *Bragg*-Reflexion aus. Dünne Filme des (*S,S*)-**ProSQ-C7** wurden bislang nicht mittels AFM analysiert, doch die Ähnlichkeit des spektroskopischen Verhaltens zu dem der **ProSQ-C10**-Proben deutet darauf hin, dass es sich bei dem nicht-linearen Verhalten ebenfalls um ein physikalisches Phänomen handelt.

Optische Eigenschaften dünner Filme von (*S,S*)-ProSQ-C7 mit und ohne PCBM

Für eine Anwendung der Prolinol-basierten Anilinosquaraine in organischen BHJ-Photodioden werden sie mit einem Akzeptormolekül wie **PCBM** gemischt zu dünnen Filmen verarbeitet. Eine besondere Herausforderung ist hierbei eine passende Domänengröße zu erzielen. Einerseits dürfen die Donorphasen nicht zu groß sein, da sonst ein Großteil der erzeugten Exzitonen rekombiniert, bevor sie die D-A-Grenzflächen erreichen. Andererseits sind hinreichend große kristalline Bereiche notwendig, um einen effizienten Ladungsträgertransport als auch supramolekulare Organisation zu ermöglichen. Dies ist insbesondere für die hier untersuchten chiralen Squaraine notwendig, da diese erst in Folge einer chiralen Aggregation die für eine Anwendung in chiralen Photodetektoren angestrebten, großen CD-Effekte im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen.

Ähnlich wie in dünnen Filmen der *n*-Alkyl-Anilinosquaraine^[56] kommt es bei hohen Temperaturen zu einer unerwünscht starken Phasenseparation, welche die Performance entsprechender chiraler Photodetektoren deutlich verringert. Daher wurden die hier untersuchten Mischfilme bei lediglich 60°C getempert. Diese Temperatur ist nicht ausreichend, um die soeben diskutierten gigantischen CD-Werte im Bereich der J-Bande zu erreichen (siehe Abb. 9-23).^[136] Wie *Schulz et al.* bereits demonstriert haben, ist es dennoch möglich, effiziente chirale Photodetektoren mit einer aktiven Schicht aus **ProSQ-C6** und **PCBM** herzustellen.^[20] Hierbei kommt dieser besonderen Squarainklasse zugute, dass der CD einen intrinsischen, exzitonischen Ursprung hat, der durch Mischen mit dem Akzeptormolekül nicht beeinträchtigt wird. Dies bietet einen entscheidenden Vorteil gegenüber Molekülen, deren CD auf mesoskopischer struktureller Ordnung beruht.

In Anlehnung an die Untersuchungen von *Schulz et al.* von (*S,S*)-**ProSQ-C6** (und (*S,S*)-**ProSQ-C16**) in dünnen, mit **PCBM** gemischten Filmen^[20,153] wurden die (chir)optischen Eigenschaften von (*S,S*)-**ProSQ-C7** in reinen und mit **PCBM** gemischten Filmen mit dem optimierten Mischungsverhältnis von 2:3 (**SQ/PCBM**) analysiert. Hierbei sollte insbesondere überprüft werden, wie sich eine geringfügige Änderung der Alkylkettenlänge auf den CD der dünnen Filme auswirkt. Die Filme wurden durch Aufschleudern einer Chloroformlösung mit einer Gesamtkonzentration von 6 mg/mL (**SQ**, Schichtdickenserie) oder 15 mg/mL (**SQ/PCBM** 2:3, Schichtdickenserie) erzeugt. Zur Variation der Schichtdicke wurden die *spin-coating*-Prozessparameter variiert. Anschließend wurden die Filme bei 60°C getempert. Die Herstellungsparameter und das Mischungsverhältnis mit

PCBM sind identisch mit denen, die für die Herstellung der aktiven Schicht in ProSQ-C6-basierten chiralen Photodetektoren verwendet wurden.^[20] Die Messungen wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* durchgeführt.

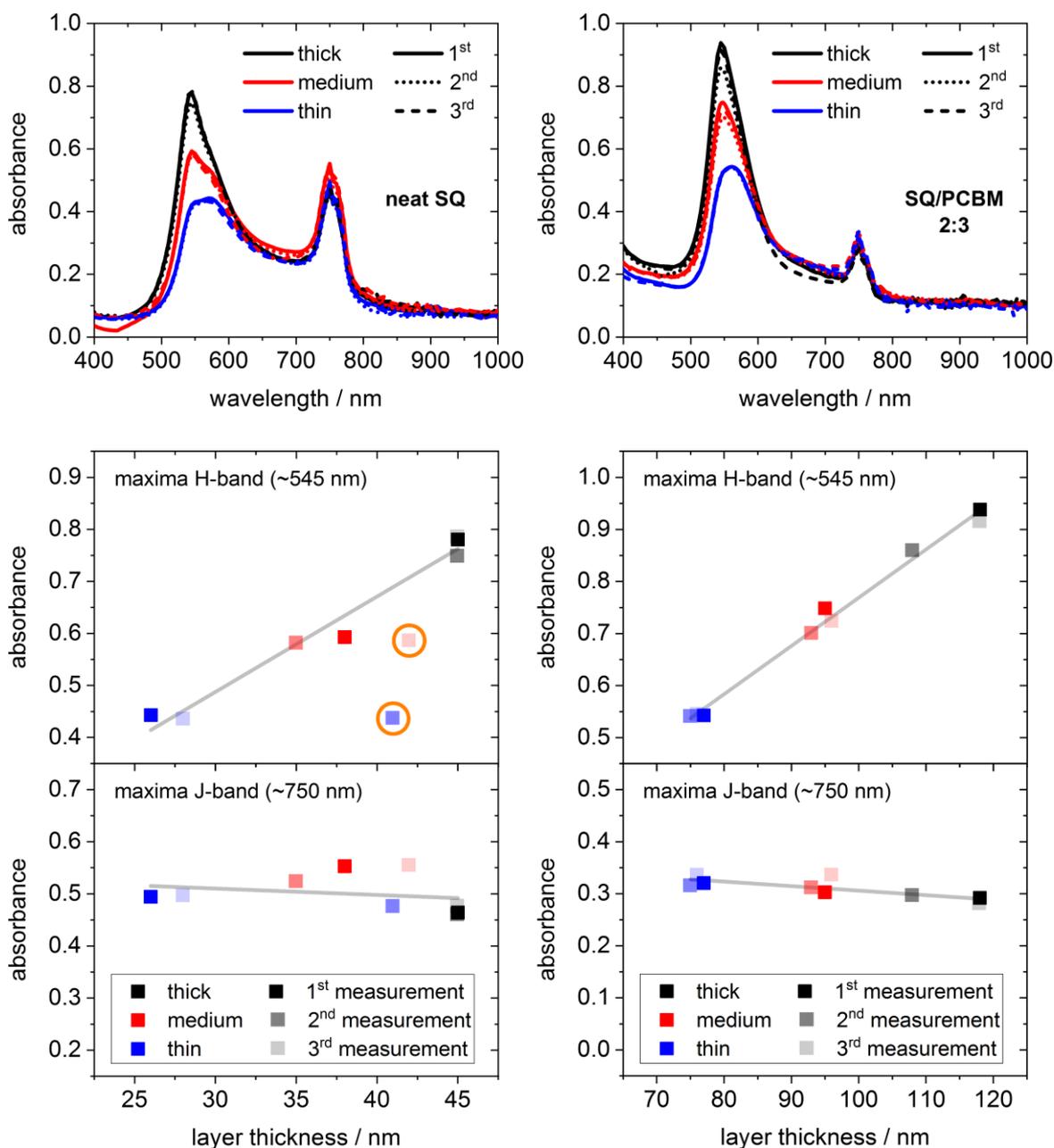


Abb. 5-49: Absorptionsspektren (oben) dünner, bei 60°C getemperter Filme von (*S,S*)-ProSQ-C7 ohne (links) und mit PCBM (2:3, rechts) unterschiedlicher Schichtdicke sowie Absorptionsmaxima aufgetragen gegen die jeweils gemessene Schichtdicke (unten). Je Probe wurden Messungen an drei verschiedenen Stellen der Probe aufgenommen. Stark abweichende Messpunkte sind mit orangenen Kreisen markiert. Der unterschiedliche lineare Trend der zwei Absorptionsmaxima mit der Schichtdicke wird durch die grauen Linien verdeutlicht, wobei die orange markierten Messpunkte nicht in den Fit einbezogen wurden.

Die Absorptionsspektren der Proben sind in Abb. 5-49 (oben) dargestellt. In den ungemischten (**S,S**)-**ProSQ-C7**-Filmen (links) sind zwei Absorptionsbanden zu sehen, eine bei etwa 545 nm und eine bei etwa 750 nm. Mit zunehmender Schichtdicke wird die H-Bande intensiver und schmaler. Interessanterweise bleibt die J-Bande unterdessen nahezu konstant. Ebenso verhält es sich mit den **SQ-PCBM**-Mischfilmen (rechts), wobei hier die J-Bande noch weniger stark ausgeprägt ist. Werden die jeweiligen Absorptionsmaxima gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abb. 5-49 unten), so wird die lineare Abhängigkeit der H-Bande von der Schichtdicke deutlich. Die J-Bande zeigt einen überwiegend konstanten, geringfügig abnehmenden Trend mit der Schichtdicke.

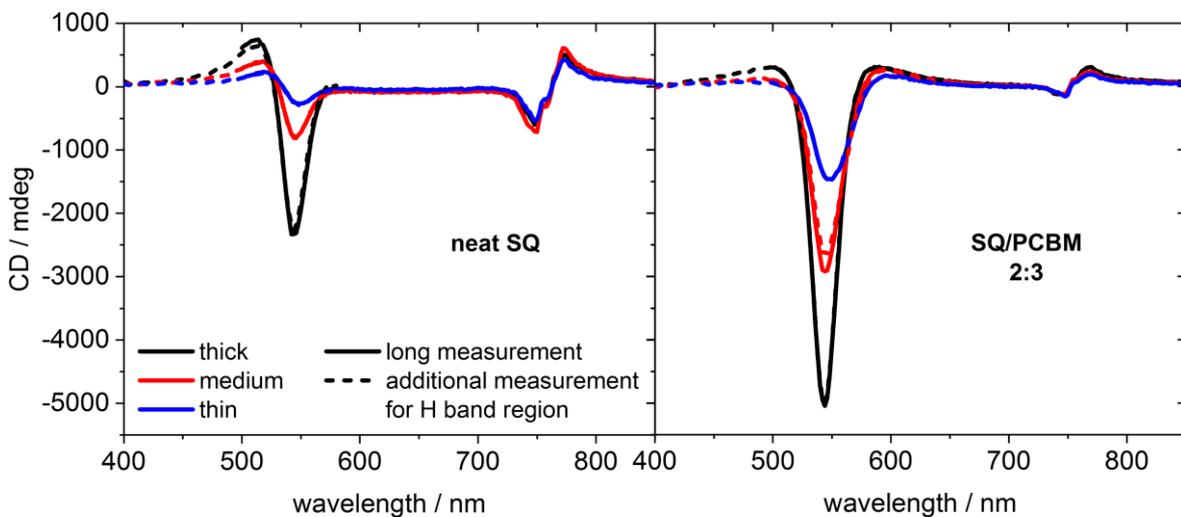


Abb. 5-50: CD-Spektren dünner, bei 60°C getemperter Filme von (**S,S**)-**ProSQ-C7** ohne (links) und mit **PCBM** (2:3, rechts) unterschiedlicher Schichtdicke. Um den CD im Spektralbereich der H-Bande vollständig abzubilden, wurden die Messungen zwischen 350 nm und 650 nm wiederholt (gestrichelte Linie). Unterschiede im Spektralverlauf der beiden Messungen sind darauf zurückzuführen, dass dieselbe Probe an zwei unterschiedlichen Stellen gemessen wurde.

Die korrespondierenden CD-Spektren, welche mittels spektroskopischer *Müller*-Matrix-Ellipsometrie^[131–133] erhalten wurden, sind in Abb. 5-50 gezeigt. Die vollständigen Matrizen von drei Mischfilmen unterschiedlicher Schichtdicke können dem Anhang entnommen werden (Abb. 9-29). Für ungemischte Filme (Abb. 5-50 links) wird je ein bisignater CD-Effekt im H- und J-Bereich beobachtet. Während im J-Bereich das CD-Signal relativ symmetrisch ist, ist im H-Bereich der Peak bei höheren Wellenlängen der intensiverer der beiden CD-Peaks. Der Vorzeichenwechsel ist im H- und J-Bereich jeweils entgegengesetzt: Der erste *Cotton*-Effekt (bei höheren Wellenlängen) ist im Bereich der J-Bande positiv, im Bereich der H-Bande hingegen negativ. Die Spektren der mit **PCBM** gemischten Filme unterschieden sich dahingehend, dass im Bereich der H-Bande nur ein

negativer CD-Peak zu sehen ist und das bisignate CD-Signal im J-Bereich deutlich schwächer ist (Abb. 5-50 rechts). In Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren wird in den CD-Spektren mit zunehmender Schichtdicke eine Intensivierung des Signals im H-Bereich registriert, wohingegen der CD-Effekt im J-Bereich konstant bleibt. Um die Schichtdickenabhängigkeit der Spektren näher zu untersuchen, wurden diese auf die jeweilige Schichtdicke normiert (Abb. 5-51).

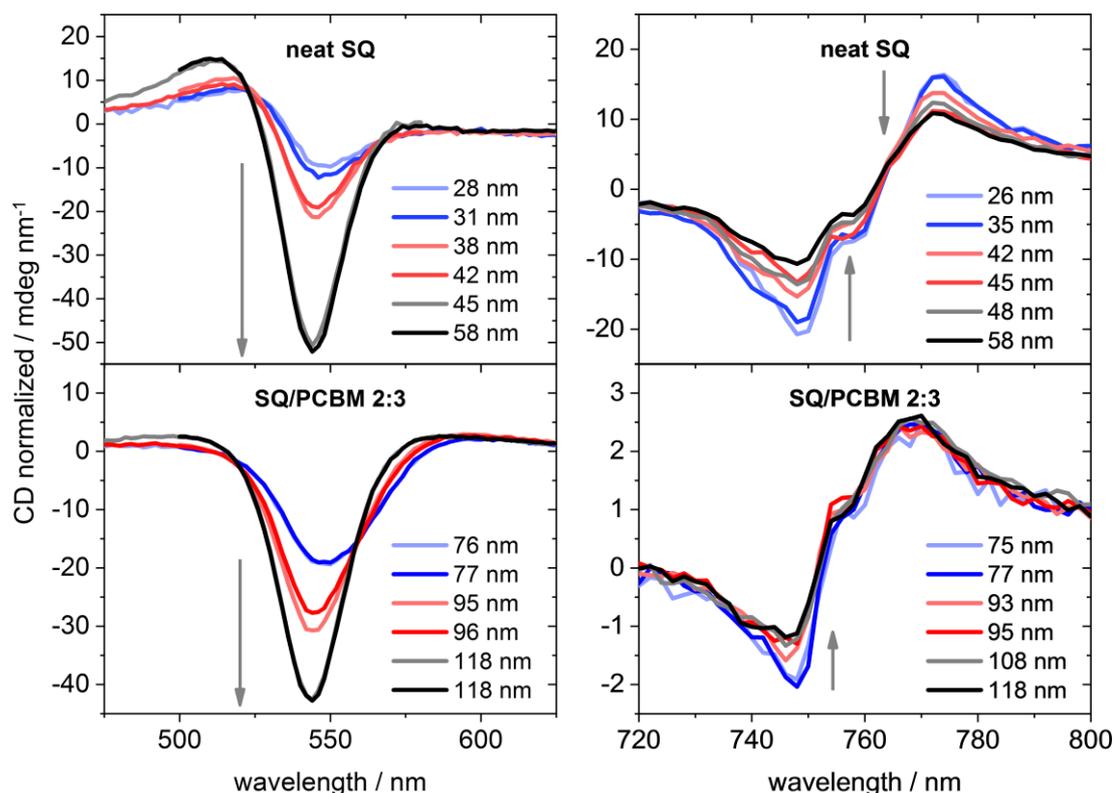


Abb. 5-51: Auf die Schichtdicke normierter CD dünner, bei 60°C getemperteter Filme von (*S,S*)-ProSQ-C7 ohne (oben) und mit (unten) PCBM (2:3) unterschiedlicher Schichtdicke. Die Schichtdicken sind in der Legende angegeben.

Wie schon für die bei 180°C getemperten (*S,S*)-ProSQ-C7-Filme wird auch für die weniger stark getemperten Filme eine starke Zunahme des CD mit der Schichtdicke beobachtet, hier jedoch im Bereich der H-Bande. Das Minimum verschiebt sich mit zunehmender Schichtdicke zu kürzeren Wellenlängen. Das eher konstante CD-Signal im Bereich der J-Bande nimmt durch die Normierung insgesamt ab. Nur der positive CD-Peak in gemischten Filmen nimmt linear mit der Schichtdicke zu und erscheint daher in den normierten Spektren konstant.

Die Art der Aggregation lässt Raum für Spekulationen. Anders als in wässrig-organischen Lösungen (siehe Kapitel 4.3) werden im H- und J-Bereich entgegengesetzte

Vorzeichenwechsel beobachtet, was einem ICT-Aggregat widerspricht. Stattdessen kommt *Davydov*-Aufspaltung durch eine schiefwinklige Anordnung der Moleküle in Frage.^[76] Zudem könnte es sich, wie beim **(S,S)-ProSQ-C3**, um Filme mit zwei verschiedenen kristallinen Phasen handeln, die gemischt vorliegen. Hierfür würden auch die unterschiedlichen Farbschattierungen der **(S,S)-ProSQ-C7**-Proben sprechen (Abb. 5-36). Unabhängig davon, welcher der beschriebenen Fälle vorliegt, weisen die Vorzeichen der *Cotton*-Effekte auf eine linksgängige Helizität der Aggregate hin.^[142,144]

Um die Daten mit dem **ProSQ-C6** vergleichen zu können, welches ebenso in dünnen, 2:3 mit **PCBM** gemischten Filmen bereits charakterisiert wurde, wurden die Dissymmetriefaktoren der **ProSQ-C7/PCBM**-Mischfilme bestimmt. Wie in Abb. 5-52 zu sehen, zeigen sowohl der scheinbare g -Faktor g^{ap} als auch der in Bezug auf Reflexionen korrigierte g -Faktor g^{true} eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke. Der wahre g -Faktor liegt dabei stets etwa 0.01 unter dem Betrag des nicht-korrigierten g -Faktors. Aufgrund der eher schwachen Reflexion, deren Beitrag zur Absorbanz der Filme im Bereich der H-Bande konstant ist (Abb. 9-30), ist der Unterschied zwischen g^{ap} und g^{true} gering. Dass auch der reflexionskorrigierte Dissymmetriefaktor g^{true} eine Schichtdickenabhängigkeit aufweist, passt zu dem Trend in den auf die Schichtdicke normierten CD-Spektren.

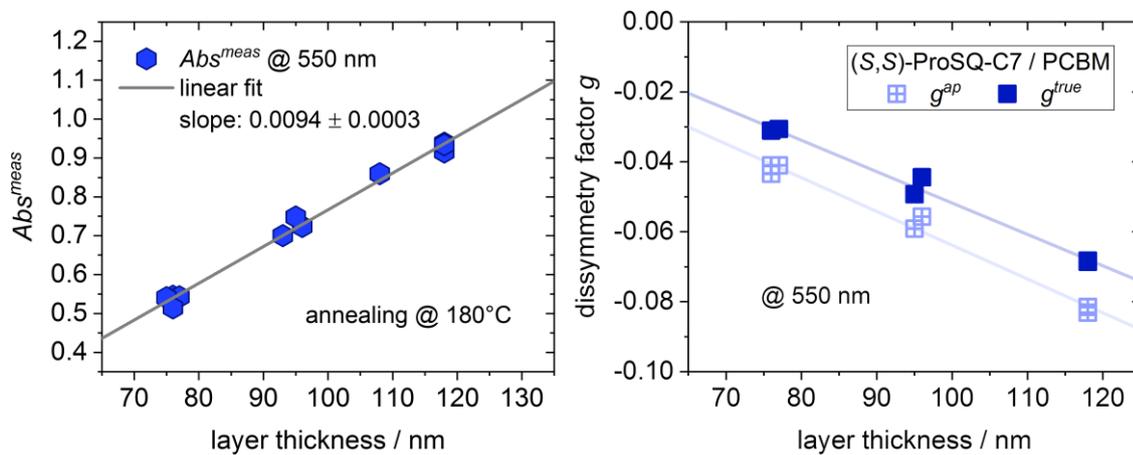


Abb. 5-52: g -Faktoren dünner, bei 60°C getemperter Mischfilme von **(S,S)-ProSQ-C7** mit **PCBM**. Links: Gemessene unpolarisierte Absorption am Absorptionsmaximum (bei etwa 550 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Aus dem linearen Fit dieser Werte wird die Reflexionskorrigierte Absorbanz Abs^{cor} berechnet. Rechts: Maximale scheinbare (g^{ap}) und wahre (g^{true}) g -Faktoren (bei etwa 550 nm) aufgetragen gegen die Schichtdicke. Bei den Geraden handelt es sich um lineare Fits der Datenpunkte.

Die **(S,S)-ProSQ-C6**-Filme wiesen im Gegensatz zu **(S,S)-ProSQ-C7**-Filmen konstante g -Faktoren auf, wobei der korrigierte Wert mit durchschnittlich $g^{true} = -0.09$ im Betrag um

0.02 höher war als der nicht korrigierte ($g^{ap} = -0.07$).^[20] Erstaunlich ist, dass bereits eine so geringe Änderung der Alkylkettenlänge scheinbar große Auswirkungen auf die molekulare Organisation in dünnen Filmen hat. Aufgrund der etwas geringeren absorptiven Dissymmetrie der **ProSQ-C7**-Mischfilme gegenüber denen des **ProSQ-C6** wurde auf den Einsatz des Derivats in Photodioden verzichtet.

6. Anwendung der Squaraine in Photodioden

Das *n*-Alkyl-Anilinosquarain **nBSQ** wurde als Komponente in organischen BHJ-Photodioden in Kombination mit **PCBM** eingesetzt. Die Herstellung der Photodioden erfolgte in mehreren Schritten unter trockener Stickstoffatmosphäre, wofür zuvor eine gemischte Lösung des Squarains und des Fullerenes im Verhältnis 2:3 und 3:7 in Chloroform angesetzt wurde. Mit ITO bedeckte Glassubstrate wurden zunächst durch thermisches Aufdampfen mit einer dünnen Schicht substöchiometrischem Molybdänoxid (MoO_x) und anschließend mittels Rotationsbeschichtung aus der jeweiligen Donor-Akzeptor-Lösung mit der aktiven Schicht überzogen. Nach diesem Schritt wurden die beschichteten Substrate bei 60°C (3:7-Mischfilme) beziehungsweise 90°C (2:3-Mischfilme) getempert. Schließlich wurde unter Verwendung einer Schablone eine dünne Schicht Lithiumfluorid und unmittelbar danach die Aluminium-Kathode aufgedampft. In Abb. 6-1 ist der schematische Aufbau der Photodioden, die Schichtdicke der jeweiligen Schicht sowie exemplarisch ein Foto einer entsprechenden Photodiode gezeigt. Jeder der drei „Finger“ kann einzeln kontaktiert werden und entspricht jeweils einer Photodiode. Die Fläche der Photodioden wird durch den Bereich definiert, in dem die ITO-Anode und die Aluminium-Kathode überlappen. Sie betrug typischerweise etwa 0.14 mm^2 .

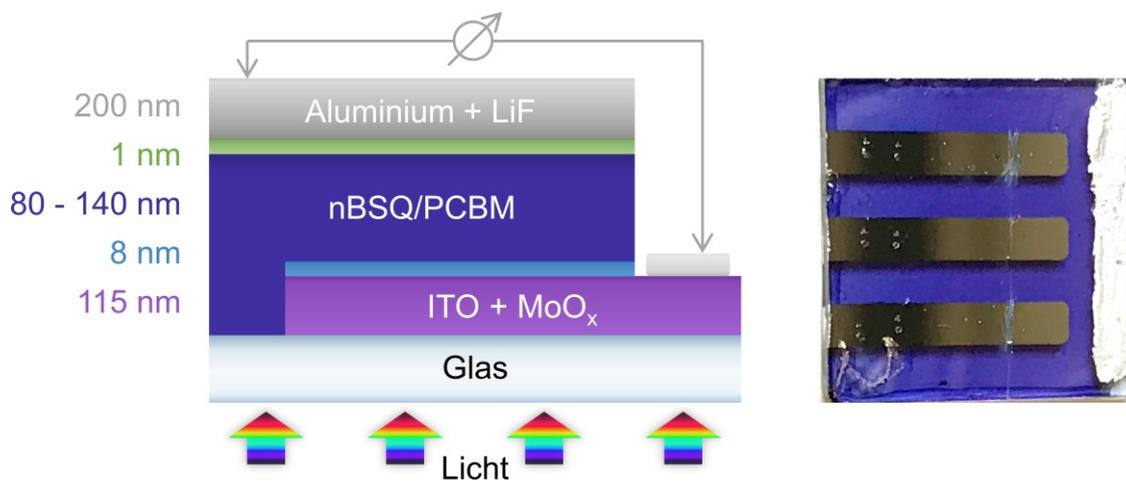


Abb. 6-1: Links: Schematischer Aufbau der hergestellten **nBSQ**-basierten Photodioden sowie jeweilige Schichtdicke. Weder die Farben noch der Maßstab entsprechen den tatsächlichen Gegebenheiten. Schichtfolge von unten nach oben: Glassubstrat / ITO / MoO_x / **nBSQ:PCBM** (2:3 oder 3:7) / Lithiumfluorid / Aluminium. Zur besseren Kontaktierung der Anode wurde Silberleitlack aufgetragen. Rechts: Foto einer **nBSQ**-basierten BHJ-Photodiode ($A = 1.5 \times 1.5 \text{ cm}$).

Die **nBSQ**-basierten BHJ-Photodioden wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* hergestellt und charakterisiert.

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert, zeigen *n*-Alkyl-Anilinosquaraine in dünnen Schichten ein charakteristisches, durch kurzreichweitige intermolekulare Ladungstransferwechselwirkungen (ICT) hervorgerufenen, panchromatisches Absorptionsverhalten.^[53] Um den Einfluss der dichten, verschobenen π -Stapelung auf charakteristische Kenngrößen organischer BHJ-Photodioden zu untersuchen, wurde ein Derivat ausgewählt, welches kurze terminale *n*-Butyl-Seitenketten trägt (**nBSQ**). Diese Alkylkettenlänge bietet eine hinreichende Löslichkeit des Squarains in organischen Lösungsmitteln zur lösungsprozessierten Herstellung dünner Filme, die für **nPrSQ** (*n*-Propyl-Seitenketten) nicht mehr gegeben ist.^[54] Zugleich neigt das Squarain weniger stark zur Phasenseparation in Donor-Akzeptor-Mischfilmen, wie es für Derivate mit längeren Alkylketten der Fall ist.^[54]

Angelehnt an die Arbeiten von *Zheng et al.* und *Chen et al.*, wurden zwei Donor-Akzeptor-Mischungsverhältnisse ausgewählt: Zum einen wurde ein Mischungsverhältnis von **nBSQ/PCBM** 3:7 gewählt. Dieses erwies sich als gut geeignet für höherkristalline dünne Filme längererkettiger Derivate, welche in Mischfilmen bereits ohne anschließendes Tempern der Filme einen höheren Kristallinitäts- (und Aggregations-) Grad aufweisen.^[54] Zum anderen wurde ein Mischungsverhältnis mit niedrigerem Akzeptor-Anteil, **nBSQ/PCBM** 2:3, gewählt, da dieses, wenn auch mit **PC₇₁BM** statt **PCBM** und einer BCP-Kathodenpufferschicht (BCP = Bathocuproin), in lösungsprozessierten BHJ-Photodioden mit Rekord-Wirkungsgraden (PCE = 5.02%) verwendet wurde.^[52] In der vorliegenden Arbeit wurde folgende Schichtfolge mit den jeweils in Klammern angegebenen Schichtdicken gewählt:

ITO (115 nm) / MoO₃ (8 nm) / **nBSQ:PCBM** (80-140 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm)

Bis auf eine zusätzliche LiF-Pufferschicht, die sich in der Regel vorteilhaft auf den Füllfaktor und die Leerlaufspannung organischer Solarzellen auswirkt,^[210,211] und die doppelte Schichtdicke der Aluminiumkathode entspricht der Aufbau dem der von *Zheng et al.* untersuchten Photodioden, deren aktive Schichten nicht durch Tempern nachbehandelt wurden.^[54]

Um die Kristallinität der Donor-Phase zu erhöhen, hierbei jedoch eine übermäßige Phasentrennung zu vermeiden,^[54] wurden die Filme auf maximal 90°C erhitzt. Voruntersuchungen in dünnen Filmen zeigten, dass diese Temperatur ausreicht, um in ungemischten **nBSQ**-Filmen eine vollständige und in gemischten **nBSQ/PCBM** 2:3-Filmen eine hinreichend starke Aggregation zu induzieren (siehe Kapitel 5.1, Abb. 5-11 links). Als Referenz wurden zudem Photodioden mit nicht-getempelter aktiver Schicht mit dem Mischungsverhältnis **nBSQ/PCBM** 2:3 hergestellt und ebenso photovoltametrisch analysiert (siehe Anhang, Abb. 9-31 und folgende). Da das Tempern dünner Filme mit **nBSQ/PCBM** 3:7 bei 90°C kaum einen Einfluss auf das spektrale Verhalten hat (Abb. 5-11 rechts), wurden diese Filme lediglich bei 60°C getempert und es wurde auf eine nicht-getemperte Referenz verzichtet.

Die aktive Schicht wurde durch Aufschleudern einer Chloroformlösung mit einer Gesamtkonzentration von 15 mg/mL erzeugt. Zur Variation der Schichtdicke wurden die Prozessparameter auf dieselbe Weise wie schon zuvor für Untersuchungen in dünnen Schichten variiert.

Stromdichte-Spannungs-Kurven (IV-Kennlinien)

Um die charakteristischen Kenngrößen der Photodioden zu ermitteln, wurden Stromdichte-Spannungs-Kurven (IV-Kennlinien) unter simuliertem Sonnenlicht aufgenommen (Abb. 6-2). Die Beleuchtungsintensität wurde hierbei variiert, um im Anschluss den Rekombinationsparameter α_{IV} bestimmen zu können.

Wie an den Graphen in Abb. 6-2 zu sehen, nimmt der Füllfaktor, welcher an der Rechteckigkeit der IV-Kennlinien zu erkennen ist, mit zunehmender Schichtdicke ab (in Abb. 6-2 von rechts nach links). Der Shuntwiderstand R_{SH} , welcher aus der Steigung der Kennlinien nahe des Kurzschlussstroms J_{SC} abgeschätzt werden kann, nimmt hierbei ab, was auf Leckströme durch eine größere Anzahl von Fallenzuständen und Fehlstellen und die dadurch erhöhte monomolekulare (*Shockley-Read-Hall*-) Rekombination zurückzuführen ist. Der Serienwiderstand R_S , abschätzbar aus der Steigung um V_{OC} , nimmt hingegen zu, da der Materialwiderstand mit der Schichtdicke ansteigt. Der unter inversen Bias-Spannungen erzeugte Photostrom ist spannungsabhängig, was eine gewöhnliche Charakteristik organischer Photodioden ist.^[153]

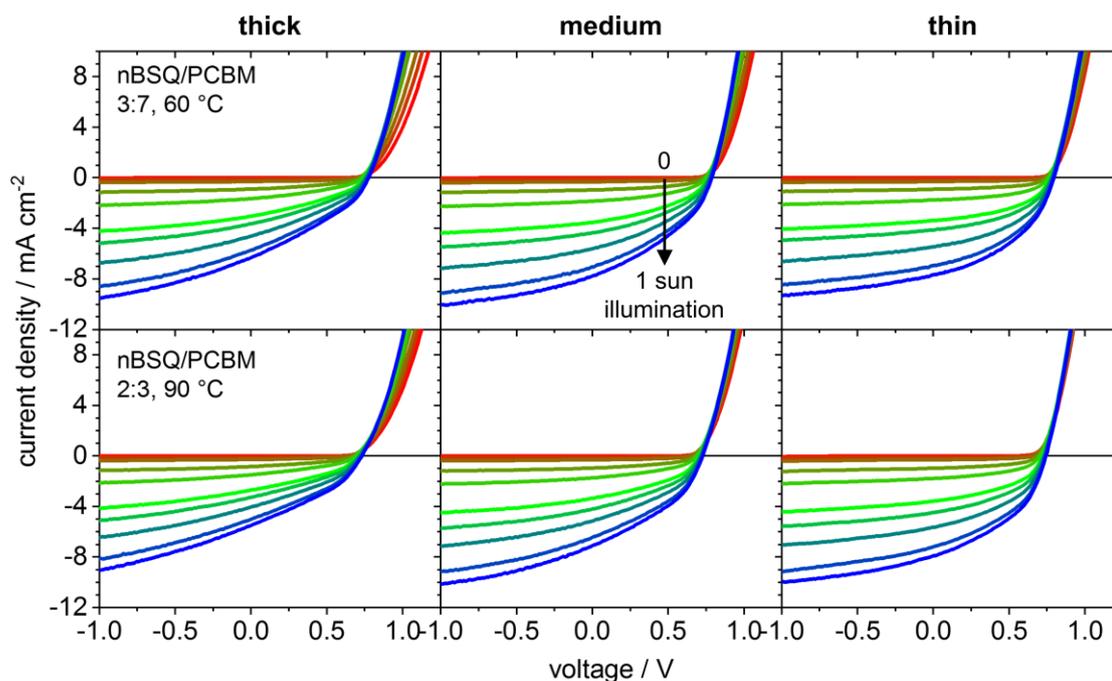


Abb. 6-2: Stromdichte-Spannungs-Kurven (IV-Kennlinien) **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden. Die IV-Spektren wurden unter variierender Beleuchtungsintensität von null (rot) bis einer Sonne (blau) Intensität aufgenommen. Oben: **nBSQ/PCBM** 3:7, getempert bei 60°C. Unten: **nBSQ/PCBM** 2:3, getempert bei 90°C.

Welchen Einfluss die Zusammensetzung der aktiven Schicht auf den Verlauf der Kennlinien hat, ist aus den in Tabelle 6-1 gelisteten charakteristischen Kenngrößen der Photodioden leichter ersichtlich. Alle Kenngrößen nehmen, bis auf eine Ausnahme, mit abnehmender Schichtdicke zu. Im Fall des Mischungsverhältnisses 3:7 steigt der Kurzschlussstrom J_{SC} mit abnehmender Schichtdicke von durchschnittlich 6.40 mA cm^{-2} auf einen Höchstwert von 7.83 mA cm^{-2} und fällt dann geringfügig auf einen Wert von 7.63 mA cm^{-2} ab. Im Fall des Mischungsverhältnisses 2:3 wird der Höchstwert von den dünnsten Photodioden, deren aktive Schicht etwa 10 nm dicker ist als die der 3:7-Photodioden, mit 7.88 mA cm^{-2} geringfügig überboten. Die Leerlaufspannung V_{OC} , welche von der Differenz der Energielevel der Elektronen und Löcher bestimmt wird, ist für beide Mischungsverhältnisse nahezu gleichbleibend, bei Photodioden mit der 3:7-Mischung jedoch ein wenig höher (bis zu 0.80 V). Der Füllfaktor ist für beide Mischungsverhältnisse sehr ähnlich, hängt aber sehr von der Schichtdicke ab. Der höchste Füllfaktor wird von Photodioden mit **nBSQ/PCBM** 3:7 erreicht und beträgt etwa 42.5%.

Da alle charakteristischen Kenngrößen (bis auf eine Ausnahme) mit abnehmender Schichtdicke steigen, wird der höchste Wirkungsgrad bei den geringsten Schichtdicken erreicht. Für Photodioden, deren aktive Schicht aus **nBSQ/PCBM** 3:7 besteht, welche bei

60°C getempert wurde, werden durchgehend höhere Kenngrößen gemessen und somit auch höhere Wirkungsgrade erzielt.

Tabelle 6-1: Photovoltaische durchschnittliche Kenngrößen **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden abhängig von der Schichtdicke und der Zusammensetzung der aktiven Schicht (**nBSQ/PCBM** 3:7, getempert bei 60°C, und **nBSQ/PCBM** 2:3, getempert bei 90°C) mit Standardabweichung.

nBSQ/PCBM	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$PCE / \%$	
3:7 (60 °C)	125 nm	6.40 ± 0.01	0.78 ± 0.00	33.38 ± 0.04	1.66 ± 0.01
	100 nm	7.83 ± 0.01	0.79 ± 0.00	36.78 ± 0.18	2.28 ± 0.00
	76 nm	7.63 ± 0.00	0.80 ± 0.00	42.46 ± 0.02	2.59 ± 0.00
2:3 (90 °C)	133 nm	5.21 ± 0.09	0.73 ± 0.00	34.93 ± 0.01	1.32 ± 0.01
	103 nm	6.95 ± 0.03	0.73 ± 0.00	37.59 ± 0.10	1.91 ± 0.00
	86 nm	7.88 ± 0.00	0.74 ± 0.00	40.09 ± 2.74	2.34 ± 0.02

Die von *Zheng et al.* publizierten charakteristischen Kenngrößen *n*-Alkyl-Anilinosquarain-basierter Photodioden, deren aktive Schicht nicht getempert wurde, übersteigen allerdings die hier erreichten Werte, insbesondere im Hinblick auf den Füllfaktor FF , welcher bei etwa 50% lag.^[54] Auch die Leerlaufspannung V_{OC} ist mit etwa 0.85 V etwas höher. Für die effizientesten Photodioden (**nBSQ/PCBM** 1:2) wird ein Kurzschlussstrom von 8.5 mA cm^{-2} und ein maximaler Wirkungsgrad von 3.7% erzielt. Welche Einflussgrößen für die geringere Gesamtperformance der Photodioden verantwortlich ist, lässt sich anhand dieses Vergleichs nicht beurteilen. Die Referenzmessungen an Photodioden, deren aktive Schicht mit **nBSQ/PCBM** 2:3 nicht getempert wurde, deuten jedoch durch die höhere Leerlaufspannung darauf hin, dass in kristallinen Donor-Phasen die Energielevel der Elektronen und Löcher eine weniger günstige Lage einnehmen (Anhang, Tabelle 9-6). Der Füllfaktor ist geringer, der Kurzschlussstrom jedoch bei großen Schichtdicken höher, wodurch bei größeren Schichtdicken bessere Wirkungsgrade erhalten werden.

Externe Quanteneffizienz (EQE)

Die externe Quanteneffizienz (EQE) ist definiert als das Verhältnis der extrahierten Elektronen zur Anzahl eingestrahler Photonen. Sie ist ein Maß dafür, wie viel Strom durch Photonen einer bestimmten Wellenlänge erzeugt wird. Die Messungen unterscheiden sich prinzipiell von den IV-Messungen, da eine Anregung durch monochromatisches Licht geringer

Intensität erfolgt. Durch zusätzliche Hintergrundbeleuchtung (Lichtbias) mit Weißlicht, dessen Intensität variiert wird, können realitätsnahe Verhältnisse geschaffen und beleuchtungsabhängige Rekombinationsmechanismen untersucht werden.^[183]

Die EQE wurde unmittelbar nach den IV-Messungen an den denselben Proben durchgeführt. In Abb. 6-3 sind die erhaltenen Spektren dargestellt. Zusätzlich wird die aus Reflexionsmessungen bestimmte Absorption (grau) der Proben abgebildet. Da Photonen nur nach ihrer erfolgreichen Absorption in einen Photostrom umgesetzt werden können, liegt die EQE stets unter der Absorptionskurve und zeichnet diese im Verlauf nach. Es fällt auf, dass im Fall der **nBSQ/PCBM** 3:7 Schichtdickenserie sich der Kurvenverlauf deutlich ändert. Während in der 2:3-Serie (Abb. 6-3 unten) stets eine panchromatische, doppelhügelige Absorption zwischen 450 nm und 750 nm beobachtet wird, wird im Fall der 3:7-Serie (Abb. 6-3 oben) für dünne Schichtdicken eine schmale Absorptionsbande (550 nm bis 750 nm) festgestellt, welche sich für größere Schichtdicken verbreitert (500 nm bis 750 nm). Wie schon in Kapitel 5.1 erläutert, handelt es sich bei den Filmen mit schmalen Absorptionsbanden um überwiegend amorphe Filme, wohingegen doppelhügelige Bandenstrukturen aus der charakteristischen Aggregation der Moleküle resultieren. In den Voruntersuchungen in dünnen Schichten auf Glassubstraten wurde jedoch schichtdickenunabhängig eine schmalbandige Absorption beobachtet. Die hier registrierte Abweichung könnte darauf zurückgeführt werden, dass es im Bereich des Absorptionsmaximums bei 680 nm zu einem Sättigungseffekt kommt. Trotz zunehmender Schichtdicke steigt die Absorption der Probe in diesem Spektralbereich nicht weiter an, da diese ein Maximum erreicht hat.

Mit zunehmender Schichtdicke (von rechts nach links) wird generell eine höhere Beleuchtungsabhängigkeit der EQE festgestellt. Dies hängt damit zusammen, dass unter größerer Beleuchtungsintensität die Ladungsträgerkonzentration steigt, wodurch wiederum bimolekulare Rekombinationsprozesse zunehmen. Je größer die Schichtdicke, desto wahrscheinlicher kommt es vor Extraktion der Ladungsträger zur Rekombination. Die EQE nimmt daher mit zunehmender Beleuchtungsintensität ab. Unter negativer angelegter Biasspannung ist die EQE größer und ihre Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität kleiner, da das zusätzliche elektrische Feld die Exzitonentrennung erleichtert.

Des Weiteren fällt auf, dass die EQE ohne Licht-Bias (rot) im Fall der 3:7-Mischfilme größere Maximalwerte erreicht (bis zu 54% bei 690 nm für geringe Schichtdicken) als im Fall der 2:3-Mischfilme (bis zu 46% bei 670 nm und 570 nm für geringe Schichtdicken), welche im Gegenzug durch die breitere Absorption auch bei niedrigeren Wellenlängen größere externe

Quanteneffizienzen erreichen. Mit zusätzlich angelegter negativer Biasspannung von -1 V konnte die EQE zusätzlich jeweils um etwa 10% gesteigert werden. Die Referenzspektren der Photodioden mit nicht-getemperten aktiven Schichten der Zusammensetzung **nBSQ/PCBM** 2:3 ähnelt aufgrund ihrer ebenfalls überwiegend amorphen Struktur den EQE-Spektren der 3:7-Serie (Anhang Abb. 9-31).

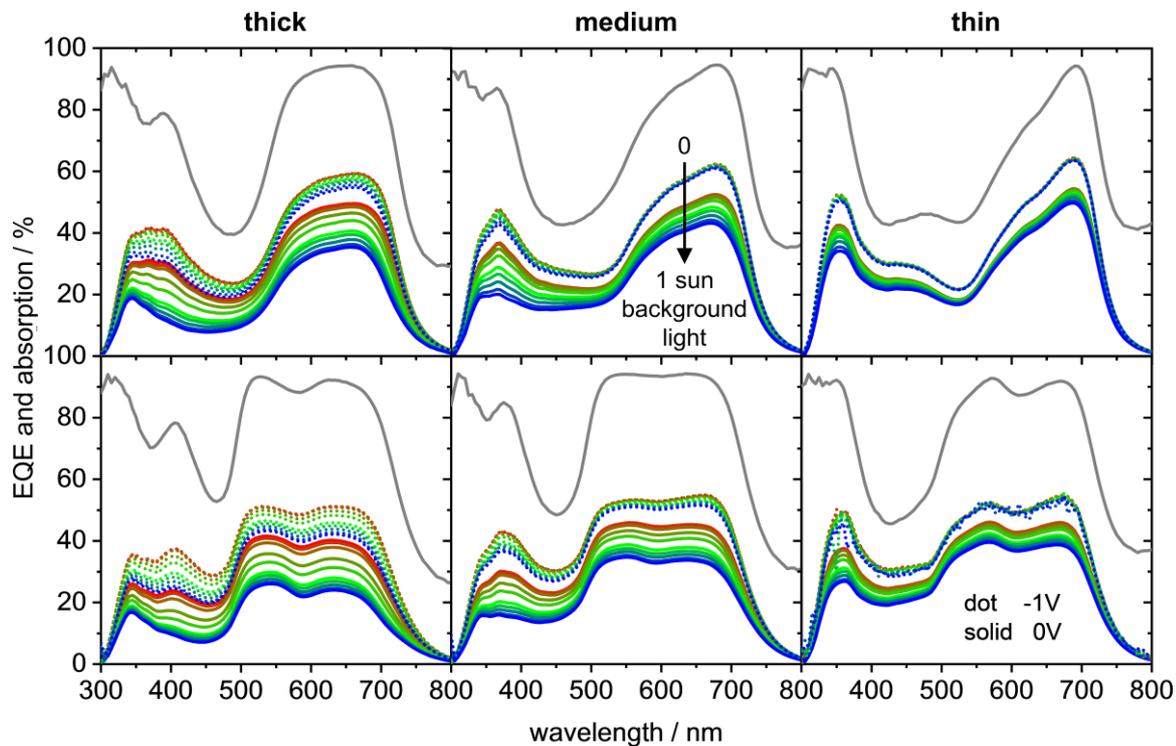


Abb. 6-3: Externe Quanteneffizienz (EQE) und Absorption **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden. Oben: **nBSQ/PCBM** 3:7, getempert bei 60°C . Unten: **nBSQ/PCBM** 2:3, getempert bei 90°C . Die EQE-Spektren wurden unter variierender Bias-Beleuchtung von null (rot) bis einer Sonne (blau) Intensität aufgenommen, sowohl ohne (durchgezogene Linien) als auch mit -1 V (gepunktete Linien) angelegter Bias-Spannung. Die Absorption (grau) wurde aus der Reflexion ($100-R$) ermittelt.

Die EQE liegt stets deutlich unterhalb der Absorptionskurve. Demnach finden nach erfolgreicher Absorption der Photonen Verlustmechanismen statt, die die Diffusion der Exzitonen, die Ladungstrennung an den Donor-Akzeptor-Grenzflächen, und/oder die Extraktion der freien Ladungsträger an den Elektroden betreffen. Um den Ursprung der Verluste abzuschätzen, können auf Basis der beleuchtungsabhängigen IV-Kennlinien und EQE-Spektren Rekombinationsfaktoren bestimmt werden, welche einen Hinweis auf die Art der stattfindenden Rekombinationsmechanismen geben.

Rekombinationsfaktoren α_{IV} und α_{EQE}

Eine gängige und einfache Methode, um Rekombinationsprozesse zu untersuchen, stellt die Bestimmung des Rekombinationsfaktors α_{IV} aus den routinemäßig aufgenommenen IV-Kennlinien dar. Er ergibt sich gemäß der Formel (2-24) aus der Abhängigkeit der Kurzschlussstromdichte J_{SC} von der Beleuchtungsintensität. Der Rekombinationsfaktor wird bei doppellogarithmischer Auftragung der beiden Werte aus der Steigung eines linearen Fits bestimmt.^[183,187] Die Graphen sowie die extrahierten Rekombinationsfaktoren sind für beide Schichtdickenserien der **nBSQ**-basierten Photodioden unterschiedlicher Zusammensetzung der aktiven Schicht in Abb. 6-4 gezeigt.

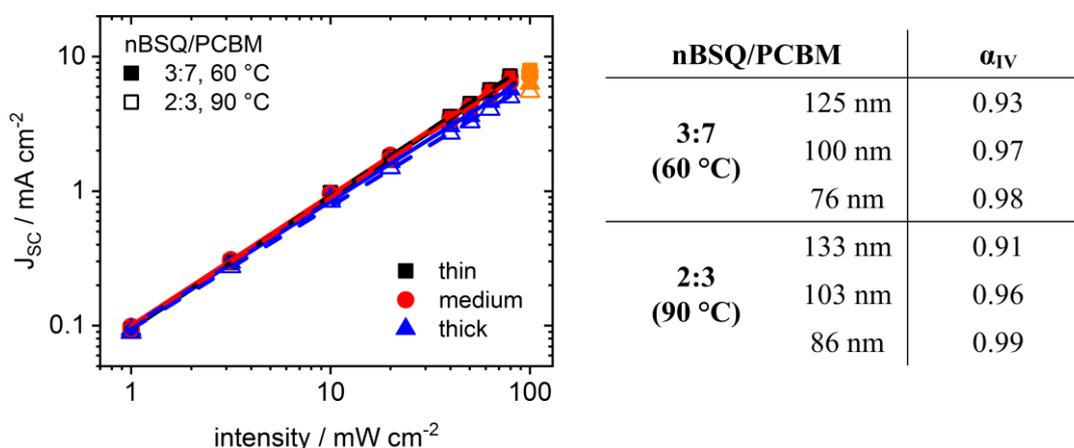


Abb. 6-4: Aus IV-Kennlinien extrahierte Rekombinationsfaktoren **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden, abhängig von der Schichtdicke und der Zusammensetzung der aktiven Schicht (**nBSQ/PCBM** 3:7, getempert bei 60°C, und 2:3, getempert bei 90°C). Links: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten J_{SC} gegen die Beleuchtungsintensität mit linearem Fit. Rechts: Tabelle der Rekombinationsparameter, welche aus der Steigung der links dargestellten Graphen bestimmt wurden.

Für alle Photodioden liegt der Rekombinationsfaktor im Bereich von 0.91 bis 0.99, was auf bimolekulare Rekombination schließen lässt.^[186] Den berechneten Werten zufolge wird in dünnen Schichten fast nur paarweise Rekombination beobachtet (α nahe 1), mit zunehmender Schichtdicke nehmen bimolekulare Rekombinationsprozesse zu.

Bei den aus IV-Kennlinien ermittelten Werte handelt es sich stets um über die Beleuchtungsintensität gemittelte Werte. Die bimolekulare Rekombination nimmt jedoch mit der Beleuchtungsintensität zu. Eine präzisere Methode, bimolekulare Rekombinationsprozesse zu quantifizieren, stellt daher die Bestimmung eines beleuchtungsabhängigen Rekombinationsfaktors aus EQE-Spektren dar.^[183,186] Hierfür wurden die Photoströme aus den EQE-Messungen bestimmt, auf den maximal erhalten

Photostrom normiert, und in die Formel (2-27) eingesetzt. Die so erhaltenen Rekombinationsfaktoren α_{EQE} sind in Abb. 6-5 gegen die logarithmierte Beleuchtungsintensität aufgetragen.

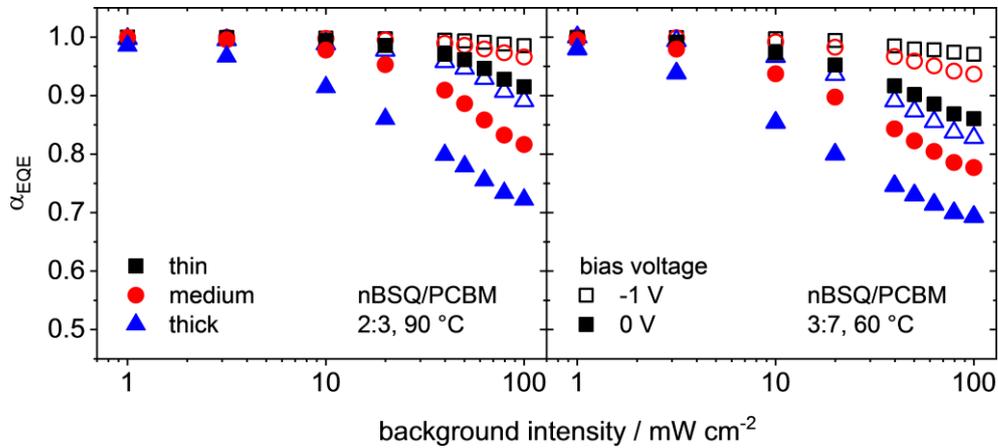


Abb. 6-5: Aus EQE-Messungen extrahierte Rekombinationsfaktoren **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden, abhängig von der Schichtdicke und der Zusammensetzung der aktiven Schicht sowie der angelegten Biasspannung. Links: **nBSQ/PCBM 3:7**, getempert bei 60°C. Rechts: **nBSQ/PCBM 2:3**, getempert bei 90°C.

Mit dieser Methode wird für hohe Beleuchtungsintensitäten eine große Verteilung des Rekombinationsfaktors beobachtet. Für große Schichtdicken (blaue Dreiecke) sinkt α_{EQE} auf 0.72 (**nBSQ/PCBM 2:3, 90°C**) beziehungsweise 0.69 (**nBSQ/PCBM 3:7, 60°C**). Ein Rekombinationsfaktor von $\alpha = 0.75$ wird als Hinweis für Raumladungsbegrenzung interpretiert,^[186,187] doch die Rekombinationsfaktoren pendeln sich nicht bei diesem Wert ein sondern unterbieten ihn. Dies könnte daran liegen, dass Rekombination von bimolekularen Prozessen dominiert wird: Wenn bimolekulare Rekombination zu 100% stattfindet, sinkt α auf 0.5.^[186]

Für Photodioden mit geringer Schichtdicke der aktiven Schicht (schwarze Vierecke) beträgt α_{EQE} 0.92 (**nBSQ/PCBM 2:3, 90°C**) beziehungsweise 0.86 (**nBSQ/PCBM 3:7, 60°C**) unter voller Beleuchtungsintensität. Unter negativer angelegter Biasspannung von -1 V (hohle Symbole) wird bimolekulare Rekombination weiter verringert und der Rekombinationsfaktor nimmt zu. Für die 2:3-Serie beträgt er 0.89 (dick) bis 0.99 (dünn) ist damit höher als für die 3:7-Serie, welche Werte von 0.83 (dick) bis 0.97 (dünn) erreicht.

Insgesamt betrachtet findet in den stärker aggregierten aktiven Schichten (2:3-Serie, 90°C Tempert) tendenziell weniger bimolekulare Rekombination statt als in amorphen Donor-Akzeptor-Mischfilmen (3:7-Serie, 60°C Tempert). Der Effekt ist allerdings gering und der

Wirkungsgrad ist dennoch niedriger als in entsprechenden Photodioden mit amorpher aktiver Schicht (vergleiche hierzu auch die Daten der nicht-getemperten **nBSQ/PCBM 2:3** Referenzprobe im Anhang).

7. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden symmetrische Anilinosquaraine für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen synthetisiert. Im Mittelpunkt standen neben achiralen *n*-Alkyl-Derivaten insbesondere homochirale Derivate mit cyclischen Aminogruppen für den Einsatz in chiralen Photodetektoren. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Beurteilung des Einflusses der Alkylkettenlänge auf supramolekulare Organisation in Lösung und im Festkörper, welche mittels diverser spektroskopischer und mikroskopischer Methoden untersucht wurde. Hierbei ist es unter anderem gelungen, in Lösung stabile, stark CD-aktive chirale Aggregate mit außergewöhnlicher doppelbandiger Absorption, deren Ursprung in Kollaboration und anhand quantenchemischer Berechnungen aufgeklärt werden konnte, zu erzeugen. Durch systematische Variation der Molekülstruktur wurde die optimale Alkylkettenlänge für eine maximale CD-Antwort ermittelt und hierbei ein extrem großer, maximaler *g*-Faktor von -0.23 in äquilibrierten Lösungen und -1.17 in dünnen, getemperten Filmen erreicht.

Synthese

Die Synthese der symmetrischen Anilinosquaraine orientierte sich an literaturbekannten und bereits bewährten Syntheserouten. Die Endprodukte wurden stets in einer doppelten, zweistufigen Kondensationsreaktion eines sekundärenamins mit Phloroglucin und Quadratsäure ohne zwischenzeitige Aufreinigung erhalten. Diese Eintopfreaktion erfolgte in einer Lösungsmittelmischung mit gleichen Teilen Toluol und 1-Butanol und unter Rückfluss an einem Wasserabscheider. Um die für elektronische Bauteile erforderliche hohe Reinheit der organischen Halbleiter zu erreichen, wurde die Aufreinigungs-Routine optimiert, wodurch zum einen die Reinheit gesteigert und zum anderen Verluste bei der Aufreinigung minimiert werden konnten. Die sekundären Amine wurden entweder direkt von Produzenten bezogen (*N,N*-Dibutylamin und (*R*)-2-Methylpyrrolidin zur Synthese von **nBSQ** beziehungsweise (***R,R***)-PyrSQ-C1) oder über zwei Stufen aus enantiomerenreinen chiralen Ausgangsverbindungen hergestellt. Zur systematischen Untersuchung des Aggregationsverhalten der teilweise literaturbekannten Prolinol-basierten Anilinosquaraine (**ProSQ**) wurden acht Derivate (mit Enantiomeren elf Derivate) unterschiedlicher *n*-Alkylkettenlänge hergestellt, wobei die Kettenlänge zwischen drei und sechzehn Kohlenstoffatomen variierte. Zudem wurden erfolgreich weitere symmetrische Anilinosquaraine mit chiralen, cyclischen Aminogruppen, basierend auf 3-

Hydroxypyrrolidin und 3-Hydroxy-Piperidin, synthetisiert, welche jedoch aufgrund ihres spezifischen Eigenschaftsprofils nicht weiter untersucht wurden.

Aggregationseigenschaften in Lösung

Das Aggregationsverhalten der synthetisierten chiralen Anilinosquaraine wurden mittels UV-Vis-Absorptions- und CD-spektroskopie in Lösung untersucht. In polar-aprotischen organischen Lösungsmitteln wurden H-Aggregat-Absorptionsbanden beobachtet, die jedoch zumeist nicht CD-aktiv waren. Eine Ausnahme stellt das **ProSQ-C16** dar, dessen Aggregatlösungen in binären Acetonitril-Chloroform-Mischungen einen starken bisignaten CD-Effekt im Bereich der H-Aggregatbande aufweisen und auf eine helikale Anordnung innerhalb dieser π -Stapel schließen lassen. Die Aggregation der Squaraine in organischen Lösungsmitteln war, bis auf Lösungen des **ProSQ-C16** in 100% Acetonitril, unterhalb einer Konzentration von 6 μM nur unvollständig. Für **ProSQ**-Derivate nahm die Aggregationstendenz mit der Kettenlänge ab, bis für sehr kurzkettinge Derivate keine Aggregation mehr festzustellen war.

Mit der Verwendung wässrig-organischer Lösungsmittelmischungen gelang es, auch eine Aggregation von weniger zur Aggregation neigenden Molekülen zu induzieren. Als besonders geeignet stellte sich hierbei eine Mischung von Methanol mit 40% Wasseranteil heraus, in der die Aggregation für alle untersuchten Squaraine sowohl vollständig als auch nach Äquilibrierung der Proben stabil war. In dieser Lösungsmittelmischung wurde die Aggregation der **ProSQs**, welche lückenlos mit Alkylkettenlängen von drei bis zwölf und zusätzlich sechzehn Kohlenstoffatomen zur Verfügung standen, systematisch analysiert und untereinander verglichen. Die Lösungen der Squaraine wiesen sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Spektralbereich je eine CD-aktive Absorptionsbande auf, wobei für sehr kurz- und langkettige Derivate die hypochrome Bande besonders stark ausgeprägt war. Derivate mittlerer Kettenlänge (**ProSQ-C8**, **-C9**, **-C10**) zeigten hingegen eine stärker ausgeprägte rotverschobene Bande, welche von einem sehr starken, bisignaten CD-Effekt begleitet wurde. Das **ProSQ-C10**, welches in aggregierten Lösungen den größten CD- und g-Wert aufweist, wurde eingehender in Lösung untersucht. Mittels Floreszenz- und CPL-Spektroskopie konnte die Zugehörigkeit der beiden Absorptionsbanden zu einer einzigen Aggregatspezies sowie zirkular polarisierte Lumineszenz dieser Spezies festgestellt werden. Quantenchemische Berechnungen unter Annahme möglicher molekularer Anordnungen der Moleküle schlossen eine *Davydov*-Aufspaltung aus und zeigten, dass die

große Bandenaufspaltung das Ergebnis intermolekularen Ladungstransfers (ICT) sein muss, ein Phänomen, das in der Literatur bisher nur für achirale *n*-Alkyl-Anilinosquaraine bekannt ist.

In kolloidalen Methanol-Wasser-Lösungen von **(R,R)-PyrSQ-C1** wurde eine doppelhügelige Absorptionsbande ähnlich der von *n*-Alkyl-Anilinosquarainen beobachtet. Der korrespondierende bisignate CD-Effekt wechselte innerhalb weniger Minuten nach Präparation der Lösung die Vorzeichen. Darüber hinaus wurde gezeigt, welchen Einfluss das Lösungsmittel der zur Präparation der Proben verwendeten Stammlösungen auf das Aggregationsverhalten der Squaraine nimmt, selbst wenn dieses Lösungsmittel in den analytischen Proben zu weniger als 2% enthalten ist. Hiervon inspiriert ist es später gelungen, den Polymorphismus in dünnen Filmen durch die Lösungsmittelwahl zu kontrollieren

Festkörpereigenschaften

Lösungsprozessierte und getemperte dünne Filme einer Serie von *N,N*-Di-*n*-alkyl-substituierten Anilinosquarainen wurden mittels Röntgendiffraktometrie und spektroskopischer Ellipsometrie systematisch auf ihre Struktur und ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Die Kristallstruktur von **nPSQ** (*n*-Pentyl-Derivat) stellte die fehlende Verbindung her, die es erlaubt, *odd-even*-Effekte zu identifizieren, die von einer geraden beziehungsweise ungeraden Anzahl der Kohlenstoffatome der variablen terminalen Alkylkette herrühren. Strukturelle *odd-even*-Effekte wurden, entgegen vorausgegangenen theoretischen Überlegungen, unter anderem für die geometrische Ladungstransferlänge und das intermolekulare Ladungstransferintegral gefunden. Alle Kristalle nehmen eine triklinen Kristallstruktur ein, welche in dünnen Filmen durch eine bevorzugte *out-of-plane*-Orientierung der Moleküle effektiv biaxiale dielektrische Eigenschaften hervorruft. Die Triebkraft dieser uniaxialen Anordnung ist der Maximierung intermolekularer Wechselwirkungen zuzuschreiben, welche durch eine parallel zur Substratebene gerichtete Stapelung der versetzt- π -stapelnden Moleküle erreicht wird. Mittels spektroskopischer Ellipsometrie durch die Kombination von Transmissionsintensitäts- und Transmissionsellipsometrie-Daten mit konventionellen Messungen in Reflexion wurden die ordentlichen und außerordentlichen optischen Konstanten dekorreliert. Die optischen Eigenschaften in der Ebene (ordentlich) weisen dieselben *odd-even*-Effekte auf wie sie für strukturelle Eigenschaften basierend auf

Einkristallstrukturdaten gefunden wurden, während die optischen Eigenschaften senkrecht zur Ebene (außerordentlich) direkt von der terminalen Alkylkettenlänge abhängen.

Für das (*R*)-2-Methylpyrrolidin-basierte Anilinosquarain (**(R,R)-PyrSQ-C1**) wurden zwei chirale Polymorphe gefunden, welche, abgesehen von ihrer Chiralität, eine große Ähnlichkeit zu den beiden Polymorphen des achiralen *N,N*-Diisobutyl-substituierten Anilinosquarains (**SQIB**) aufweisen. Die Polymorphbildung in dünnen Filmen konnte durch die Wahl geeigneter Prozessierungsparameter bei der Abscheidung des Squarains aus Lösung beziehungsweise durch thermische Nachbehandlung aus der Gasphase abgeschiedener Filme kontrolliert werden. Aufgrund der dominanten intermolekularen Wechselwirkungen war die molekulare Stapelrichtung für alle Orientierungen der Kristallite stets parallel zur Substratebene. Die CD-Antwort ist sehr anisotrop, sodass nur für eine Vorzugsorientierung des monoklinen Polymorphs ein signifikantes CD-Signal detektiert werden konnte. Starke exzitonische Kopplung im orthorhombischen Polymorph führt zu einer faszinierenden LD-Antwort. Die Kombination aus Röntgendiffraktometrie und polarisierter Spektromikroskopie ermöglichte es, ein vollständiges Bild der molekularen und linearen exzitonischen Übergangsdipolmomente zu erhalten.

Einige ausgewählte Prolinol-basierte Anilinosquaraine (**ProSQ**) wurden in lösungsprozessierten und getemperten dünnen Filmen mittels spektroskopischer Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Hierbei wurden stets zwei, auf charakteristische Weise weit aufgespaltene Absorptionsbanden beobachtet, eine im grünen und eine im tiefroten Spektralbereich, wobei die Ausprägung der jeweiligen Bande von der Tempertemperatur abhängig war.

Für getemperte dünne Filme des **ProSQ-C16** wurde im Bereich der rotverschobenen Absorptionsbande mittels *Müller*-Matrix-Ellipsometrie quantitativ ein außergewöhnlich hoher exzitonischer CD von 1000 mdeg/nm gemessen, der nicht durch mesoskopische Ordnung amplifiziert wird und unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste in einem enormen schichtdickenunabhängigen *g*-Faktor von $g = 0.75$ resultiert. Abweichend hiervon wurde für dünne Filme des **ProSQ-C10** eine starke lineare Schichtdickenabhängigkeit des *g*-Faktors festgestellt. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der dünnen Filme zeigen: Während lange *n*-Hexadecylgruppen (**ProSQ-C16**) ebenmäßige dünne Filme mit kurzreichweitiger supramolekularer Aggregation ergeben, induzieren *n*-Decylgruppen (**ProSQ-C10**) die Bildung chiral gewundener, wurmartiger Strukturen beliebiger

Orientierung, deren Größe mit der Schichtdicke zunimmt. Die ungewöhnliche Schichtdickenabhängigkeit des g -Faktors ohne messbare, zirkulare *Bragg*-Reflexion, welche auf mesoskopische Ordnung schließen lassen würde, wird daher auf langreichweitige chirale Wechselwirkungen zurückgeführt, die für die kollektive Erhöhung des exzitonischen CD verantwortlich sind, sowie Dämpfung zirkularer Reflexion durch orientierungsbedingte Mittelung.

Das **ProSQ-C7**, welches überwiegend in nur geringfügig getemperten, reinen und mit PCBM gemischten Filmen untersucht wurde, zeigt im grünen Spektralbereich ebenfalls eine hohe Schichtdickenabhängigkeit des auf die Schichtdicke normierten CD. Das **ProSQ-C3** hat aufgrund seiner sehr kurzen n -Alkylgruppen eine reduzierte CD-Aktivität, in getemperten Filmen bleibt der für andere **ProSQs** charakteristische, scharfe CD-Peak aus. Die rauen, getemperten Filme besitzen bei geringer Schichtdicke überwiegend eine eher feine, homogene Textur mit starker Absorption im grünen Spektralbereich, mit zunehmender Schichtdicke wird der Anteil fleckenförmiger, gröberer Texturen mit ausgeprägter Absorption im tiefroten Spektralbereich größer.

Für das kurz-kettige **ProSQ-C3** ist es zudem gelungen, für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten. Die orthorhombische Kristallstruktur weist ein kompliziertes molekulares Stapelmotiv aus alternierenden Dimeren auf, wodurch exzitonische Kopplungen sowohl auf Basis intermolekularen Ladungstransfers als auch ausgeprägter *Davydov*-Aufspaltung ermöglicht werden. Quantenchemische Berechnungen weisen jedoch darauf hin, dass die strukturellen Verhältnisse in diesen Cyclohexan-Cokristallen nicht auf dünne, aus Chloroformlösung hergestellte Filme übertragen werden können.

Anwendung der Squaraine als Donorkomponente in BHJ-Photodioden

An vorausgegangene Forschungsergebnisse anknüpfend wurden **nBSQ**-basierte BHJ-Photodioden hergestellt und Auswirkungen des spezifischen Aggregationsverhaltens der n -Alkyl-Anilinosquaraine auf IV- und EQE-Charakteristiken der Photodioden untersucht. Zur Beurteilung dominanter Rekombinationseffekte wurde während der Messungen zudem die Beleuchtungsintensität variiert. Durch Tempern der aktiven Schicht bei niedrigen Temperaturen sollten der Ladungsträgertransport aufgrund erhöhter Filmkristallinität verbessert und zugleich bimolekulare Rekombinationsprozesse infolge einer zu starken Phasenseparation vermieden werden.

Für die Untersuchungen wurden zwei Donor-Akzeptor-Mischungsverhältnisse ausgewählt und die Schichtdicke der aktiven Schicht variiert, welche, wie Voruntersuchungen in dünnen Filmen zeigen, keine Auswirkungen auf das spektrale Absorptionsverhalten der Filme hat. Trotz signifikanter Unterschiede im Aggregationsgrad der Donorphasen wurden nur marginale Auswirkungen auf die charakteristischen Kenngrößen festgestellt, die für geringe Schichtdicken konstant besser waren. Photodioden mit höherem PCBM-Anteil, welche überwiegend amorphe **nBSQ**-Phasen aufweisen, zeigen durch ihre konstant höhere Leerlaufspannung geringfügig höhere Wirkungsgrade.

Der aus IV-Kennlinien bestimmte Rekombinationsfaktor α_{IV} deutet auf einen eher geringen Einfluss bimolekularer Rekombinationsprozesse hin, der für geringe Schichtdicken und für beide Mischungsverhältnisse gleichermaßen gegen Null geht. Im Gegensatz dazu wird aus EQE-Messungen ein beleuchtungsabhängiger Rekombinationsfaktor α_{EQE} ermittelt, der auf deutlich mehr bimolekulare Rekombination und eine mögliche Raumladungsbegrenzung schließen lässt. Auch hier wurden nur marginale Unterschiede in Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung festgestellt.

Ausblick

Wie durch die umfassende Analyse struktureller und optischer Eigenschaften dünner Filme gezeigt werden konnte, stapeln die *n*-Alkyl-Anilinosquaraine in dünnen Filmen bevorzugt parallel zur Substratebene, wobei die geometrische Ladungstransferlänge und das Ladungstransferintegral mit der geraden oder ungeraden Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der terminalen Alkylketten alternieren. Daher wird erwartet, dass die Lochmobilität horizontal zur Substratebene durch die dichtere molekulare Packung höher ist als in vertikaler Richtung und ebenfalls einem alternierenden Trend folgt, was es in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) zu überprüfen gilt. Mit der Analyse der letzten fehlenden Kristallstruktur von **nDSQ** könnten zudem Ursachen für sein aus der Reihe fallendes Verhalten ermittelt werden.

Die Synthese neuer, homochiraler Squaraine wird aufgrund ihrer für technologische Anwendungen hochinteressanter chiroptischer Eigenschaften auch in Zukunft weiterverfolgt. Hierfür werden insbesondere leicht zugängliche, enantiomerenreine Verbindungen aus dem *chiral pool* als potenzielle Bausteine anvisiert.

Das Potenzial des **(R,R)-PyrSQ-C1** konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht vollständig ausgelotet werden, da teilweise nur bestimmte Kristallorientierungen gemessen werden konnten. Ziel ist es daher, die polarimetrischen Messungen zu verbessern und die stark anisotropen LD- und CD-Eigenschaften der Polymorphe vollständig zu entschlüsseln sowie durch theoretische Überlegungen noch besser zu verstehen.

Die nun vervollständigte Palette der Prolinol-basierten Anilinosquaraine (**ProSQs**) lädt dazu ein, die in Lösung bereits erfolgten systematischen Untersuchungen auch auf dünne Filme zu übertragen. Mit den bisher in dünnen Filmen untersuchten **ProSQ**-Derivaten ergibt sich noch kein klares Bild über das spezielle Aggregationsverhalten und den Ursprung des starken CD, welcher für einige Derivate eine ungewöhnliche Schichtdickenabhängigkeit aufweist. Ein eindeutiges Strukturmodell auf Basis quantenchemischer Berechnungen wäre daher wünschenswert, wofür allerdings bisher die als Anhaltspunkt notwendigen Kristallstrukturen fehlen.

Nach dem überaus erfolgreichen Einsatz des **ProSQ-C6** in chiralen BHJ-Photodetektoren wird der Einsatz weiterer **ProSQ**-Derivate zwecks Effizienzsteigerung sowie die Erprobung neuer chiraler Squaraine ein zentrales Thema bleiben. Der extrem große CD ungemischter, bei sehr hohen Tempertemperaturen erzeugter **ProSQ-C16**-Filme soll zudem in einer zweischichtigen Architektur (PHJ) nutzbar gemacht und gegebenenfalls durch Änderung der Alkylkettenlänge optimiert werden.

8. Experimenteller Teil

8.1. Material und Methoden

Chemikalien

Alle Reagenzien wurden kommerziell von *Fluorochem*, *Alpha Aesar*, *Sigma-Aldrich*, *Acros*, *TCl*, *ABCR* und *ChemPUR* bezogen und wie erhalten ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden kommerziell von *Fisher Chemical*, *VWR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Merck* und *Grüssing* bezogen und bis auf nachfolgend erwähnte Ausnahmen wie erhalten ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dichlormethan, Cyclohexan und Ethylacetat wurden zuvor destilliert. Trockene Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, gegebenenfalls getrocknet und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter trockener Argonatmosphäre gelagert. Lösungsmittelgemische werden im Volumenverhältnis angegeben.

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Synthesen unter Schutzgasatmosphäre erfolgten in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter getrocknetem Argon und unter Verwendung von *Schlenk*-Technik. Die Herstellung dünner Filme und Photodioden unter Schutzgasatmosphäre wurde in Handschuhboxen (*glovebox*) unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Dünnschichtchromatografie (DC)

Reaktionsverläufe und säulenchromatografische Trennungen wurden mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Als stationäre Phase wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten der Firma *Merck* verwendet (0.2 mm mit Fluoreszenzindikator). Die Detektion der Substanzflecken erfolgte mit UV-Licht bei den Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und $\lambda = 366$ nm. Nicht UV-aktive Substanzen wurden durch Oxidation mit einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung eingefärbt.

Säulenchromatografie

Säulenchromatografische Trennungen wurden an Kieselgel 60 (40–63 μ m) der Firma *Merck* in Glassäulen unterschiedlichen Durchmessers durchgeführt.

Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC)

Die analytischen HPLC-Trennungen wurden im HPLC-Pool des *Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einer Anlage der Firma *Knauer* durchgeführt. Als chirales Säulenmaterial wurde eine Säule der Firma *DAICEL* vom Typ *Chiralpak IA* (5 µm; 4.6 mm × 250 mm) eingesetzt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Alle ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit Spektrometern vom Typ *Avance 300, 400, 500* und *700* der Firma *Bruker* in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mithilfe des Programms *MestReNova*. Die Spektren wurden dabei anhand des Protonenrestsignals des deuterierten Lösungsmittels CDCl_3 als Referenz neu kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Umständen mithilfe von 2D-NMR-Experimenten.

Massenspektrometrie (MS)

ESI-MS-Messungen wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. EI-Spektren wurden an einem *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan* gemessen. MALDI-Spektren wurden an einem *ultrafleXtreme TOF/TOF* Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* aufgezeichnet.

Elementaranalysen

Die CHNS-Elementaranalysen wurden in der Mikroanalyseabteilung der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit dem Gerät *Vario MICRO cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

Optische Rotationsdispersion (ORD)

Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]$ wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* im AK *Dirk Menche* an einem *MCP 150* Polarimeter der Firma *AntonPaar* bestimmt. Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 100 mm.

UV/Vis-Spektroskopie verdünnter Lösungen

UV/Vis-Absorptionsspektren verdünnter Lösungen wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *Specord 200* Spektrometer der Firma *Analytik Jena* aufgenommen. Dabei wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet, bis auf eine Ausnahme, in der eine Küvette mit 1 mm Schichtdicke verwendet wurde. Die Messungen wurden in der Regel mit 0.5 nm Schrittweite, 5.0 nm/s Geschwindigkeit und 1 nm Bandbreite durchgeführt. Vor den Messungen wurde mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Spektren verdünnter Lösungen von **(S,S)-ProSQ-C10** wurden teilweise von *Manuela Schiek* an der *Universität zu Köln* im AK *Klaus Meerholz* an einem *M2000 XI rotating compensator ellipsometer* (RCE) der Firma *J.A. Woollam* mit horizontaler Probenbühne gemessen (siehe Abschnitt „Ellipsometrie, Müller-Matrix-Spektroskopie & Absorbanz dünner Filme“).

Zirkulardichroismus-Spektroskopie (CD) verdünnter Lösungen

CD-Spektren verdünnter Lösungen wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *J-810* Spektrometer der Firma *Jasco* aufgenommen. Dabei wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet, bis auf eine Ausnahme, in der eine Küvette mit 1 mm Schichtdicke verwendet wurde. Die Intensität und Wellenlänge des Spektropolarimeters wurde mit Hilfe einer Ammonium-D-10-Camphersulfonat-Lösung (0.06% in H₂O) kalibriert (CD = +190.4 mdeg bei 291.0 nm). Vor den Messungen wurde mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren wurden in der Regel mit 1 nm Schrittweite, 200 nm/min Geschwindigkeit und 1 nm Bandbreite aufgenommen. Spektren verdünnter Lösungen von **(S,S)-ProSQ-C10** wurden teilweise von *Manuela Schiek* an der *Universität zu Köln* im AK *Klaus Meerholz* an einem *M2000 XI rotating compensator ellipsometer* (RCE) der Firma *J.A. Woollam* mit horizontaler Probenbühne gemessen (siehe Abschnitt „Ellipsometrie, Müller-Matrix-Spektroskopie & Absorbanz dünner Filme“).

Fluoreszenz- und CPL-Spektroskopie verdünnter Lösungen

Emissions- und Anregungsspektren verdünnter Aggregatlösungen von **(S,S)-ProSQ-C10** wurden von *Manuela Schiek* an der *Universität zu Köln* im AK *Klaus Meerholz* an einem *Varian Cary Eclipse* Fluoreszenzspektrometer gemessen. Die zirkular polarisierte

Emission (CPL) wurde von *Jacopo Tessarolo* an der *Technischen Universität Dortmund* im AK *Guido Clever* an einem *Jasco CPL-300* CPL-Spektrometer mit einem Temperaturkontrollierten Küvettenhalter aufgenommen. Emissionsspektren verdünnter Lösungen von **(S,S)-ProSQ-C16** und seinem Nebenprodukt wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* im AK *Sigurd Höger* an einem *Perkin Elmer LS50B* Lumineszenz-Spektrometer aufgenommen. In allen Untersuchungen wurden Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

Probenpräparation dünner Filme durch Rotationsbeschichtung

Dünne Filme wurden mittels Rotationsbeschichtung am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* (während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte und von *Manuela Schiek*) und an der *Universität zu Köln* (*Manuela Schiek* im AK *Klaus Meerholz*, **(S,S)-ProSQ-C3** und **-C10**) hergestellt. Dazu wurden jeweils 65 μL (beziehungsweise 120 μL für größere Substrate) von vorbereiteten Lösungen (Lösungsmittel, Massenkonzentration und eventuelles Mischungsverhältnis sind jeweils im Text angegeben) auf Glassubstrate gegeben, die auf dem Drehteller (*chuck*) eines Rotationsbeschichters (*spin-coater*) durch Unterdruck fixiert waren und dieser in Rotation versetzt. Als Substrat wurden in $15 \times 15 \text{ mm}^2$ (im Fall von **(S,S)-ProSQ-C3** auch $25 \times 25 \text{ mm}^2$) Stücke geschnittene Floatglas-Objektträger (*VWR*) verwendet und von der Seite beschichtet, die nicht der Zinnschmelze ausgesetzt war. Zur Variation der Schichtdicke wurden, wenn nicht anders angegeben, folgende *spin-coating*-Prozessparameter (Drehgeschwindigkeit in U/min, Drehzeit und die Beschleunigung bis zur Endgeschwindigkeit (*ramping*-Parameter)) verwendet:

- dicke Schichten: 2000 U/min für 60 s mit einem *ramping*-Faktor von 5
- mittlere Schichtdicke: 3000 U/min für 60 s mit einem *ramping*-Faktor von 3
- dünne Schichten: 4000 U/min für 60 s mit einem *ramping*-Faktor von 1

Für das Tempern der beschichteten Substrate wurde eine Heizplatte verwendet, deren Temperatur mit einem Kontaktthermometer kontrolliert wurde. Alle Schritte fanden in einer Handschuhbox (*glovebox*) unter trockener Stickstoffatmosphäre statt.

Einkristallstrukturanalyse von nPSQ und nOSQ

Für die Bestimmung der nPSQ-Kristallstruktur geeignete Einkristalle wurden innerhalb weniger Tage durch Gasphasendiffusion^[256] erhalten, wobei Chloroform als Solvens und Acetonitril als Antisolvens verwendet wurde. Die Einkristallstruktur wurde in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit einem *STOE IPDS-2T* Diffraktometer bei 123 K mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.9786 \text{ \AA}$) gemessen. Die Struktur wurde mittels einer im *Sheldrick XT* Programmsystem integrierten, intrinsischen Taktungsmethode gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate mithilfe des *SHELX* Programmsystems verfeinert.^[265,266] Kristallabmessungen $0.35 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$, C₃₆H₅₂N₂O₆, M = 608.79 amu, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 5.2359(7) \text{ \AA}$, $b = 10.7245(15) \text{ \AA}$, $c = 15.513(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.097(10)^\circ$, $\beta = 85.856(11)^\circ$, $\gamma = 79.041(11)^\circ$, $V = 813.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, Dichte 1.242 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.084 mm^{-1} , $F(000) = 330$, Absorptionskorrektur: Integration, 2θ -Bereich für Datensammlung: $5.52\text{-}50.488^\circ$ (Vollständigkeit 98.0%), 5752 Reflexe aufgenommen, 2900 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1024$, $R_{\text{sigma}} = 0.1371$), finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0732$, $wR_2 = 0.1552$, finale R Indizes (alle Daten): $R_1 = 0.1582$, $wR_2 = 0.1889$, GOF = 0.943 für 203 Parameter und 0 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.29 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ und $-0.21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Für die Bestimmung der nOSQ-Kristallstruktur geeignete Einkristalle wurden innerhalb eines Monats durch Gasphasendiffusion^[256] und Verdampfen der Lösungsmittelmischung erhalten, wobei Dichlormethan als Solvens und Cyclohexan als Antisolvens verwendet wurde. Die Einkristallstruktur wurde in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit einem *Bruker D8-Venture* Diffraktometer bei 166 K mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) gemessen.

Kristallabmessungen $0.6 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$, C₄₈H₇₆N₂O₆, M = 777.10 amu, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 5.3556(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7619(6) \text{ \AA}$, $c = 19.5626(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.503(5)^\circ$, $\beta = 89.667(5)^\circ$, $\gamma = 78.726(5)^\circ$, $V = 1103.68(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, Dichte 1.169 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.592 mm^{-1} , $F(000) = 426.0$, Absorptionskorrektur: Multi-Scan, 2θ -Bereich für Datensammlung: $4.526\text{-}129.988^\circ$ (Vollständigkeit 100.0%), 7728 Reflexe aufgenommen, 7728 unabhängig ($R_{\text{int}} = ?$, $R_{\text{sigma}} = 0.1464$), finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.1452$, $wR_2 = 0.3551$, finale R Indizes (alle Daten): $R_1 = 0.2371$, $wR_2 = 0.3997$, GOF = 1.158 für 258 Parameter und 0 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.62 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ und $-0.50 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Die kristallographischen Daten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt und unter dem CCDC Code 1987522 (**nPSQ**) sowie 2077835 (**nOSQ**) online aufrufbar. Die Einkristallstrukturdaten wurden mit *Mercury 3.10.2 (Build 189770)*, kostenlos erhältlich unter www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) beziehungsweise *Mercury 4.2.0* visualisiert und analysiert.

Einkristallstrukturanalyse von (*R,R*)-PyrSQ-C1

Für die Bestimmung der monoklinen (*R,R*)-PyrSQ-C1 Kristallstruktur (Raumgruppe *C2*) geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer 1 M Dichlormethan-Lösung erhalten. Da es sich bei den Kristallen um sehr dünne Nadeln handelt, war Synchrotron-Strahlung nötig, um Beugungsdaten bis zu einer atomaren Auflösung zu erhalten. Die Messung sowie Strukturanalyse erfolgte in der *Fakultät für Chemie und chemische Biologie* an der *Technischen Universität Dortmund* (*Julian J. Holstein* im *AK Guido Clever*) an einem *Petra III, DESY* Synchrotron mit P11 Strahlungsführung.^[267] Für die Messungen wurde unter Verwendung eines Flüssigstickstoff-gekühlten Doppelkristall-Monochromators eine Wellenlänge von $\lambda = 0.6888 \text{ \AA}$ ausgewählt. Einkristall-Röntgendiffraktometrie-Daten wurden bei 80(2) K auf einem Einachsen-Goniometer, ausgestattet mit einem *Oxford Cryostream 800* und einem *Pilatus 6 M*-Detektor, aufgenommen. 720 Beugungsbilder wurden in einem 360° φ -Durchlauf in einer Detektor-Entfernung von 156 mm, 100% Filtertransmission, 0.5° Schrittweite und 60 Millisekunden Expositionszeit je Bild gesammelt. Daten-Integration und -Reduktion wurden unter Verwendung von *XDS* unternommen.^[268] Es wurde eine Auflösung von 0.75 \AA erreicht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgelöst unter Verwendung von *SHELXT*^[265] und mit *SHELXL*^[266] verfeinert durch Gesamtmatrix kleinste Quadrat-Routinen basierend auf F^2 unter Verwendung von *ShelXle*^[269] als graphische Benutzeroberfläche. Es wurde gefunden, dass die Besetzung der ungeordneten Methylpyrrolidin-Seitenkette für die beiden Konformere 0.835(5):0.165(5) beträgt. Geometrische Ähnlichkeiten für alle Entfernungen der Methylpyrrolidin-Seitenkette wurden durch die Verwendung von *SADI*-Einschränkungen sichergestellt.

Kristallabmessungen $0.22 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm} \times 0.015 \text{ mm}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$, $M = 464.50 \text{ amu}$, grüne Nadeln, monoklin, Raumgruppe *C2*, $a = 21.095(4) \text{ \AA}$, $b = 5.1030(10) \text{ \AA}$, $c = 21.500(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.77(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2178.0(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Dichte 1.417 g/cm^3 , $T = 171(1) \text{ K}$, Absorptionskoeffizient 0.824 mm^{-1} , $F(000) = 984$, $\theta_{\text{max}} = 76.812^\circ$, 29452 Reflexe aufgenommen, 4358 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0392$), 5186 Datenpunkte, finale

R Indizes ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1411$, finale R Indizes (alle Daten): $R_1 = 0.0516$, $wR_2 = 0.1429$, GOF = 1.079 für 343 Parameter und 85 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.371 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ und $-0.312 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Flack = 0.0(3).

Für die Bestimmung der orthorhombischen **(R,R)-PyrSQ-C1** Kristallstruktur (Raumgruppe $P2_12_12_1$) geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Chloroform-Acetonitril-Lösung erhalten. Die Messung sowie Strukturanalyse erfolgte im Chemischen Institut der *University of Jyväskylä* (*Jana Anhäuser* und *Rakesh Puttreddy* im *AK Kari Rissanen*) mit einem *Dual Source Rigaku SuperNova* Diffraktometer ausgestattet mit einem *Atlas*-Detektor und bei 171(1) K unter Verwendung spiegelmonochromatisierter $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ Å}$).^[267] Die Datenerhebung und -Reduktion wurde mit dem Programm *CrysAlisPro* durchgeführt und eine *Gauss-Face-Index*-Korrekturmethode wurde angewendet. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst (*SHELXS*)^[265,268] und durch Gesamtmatrix kleinste Quadrat-Routinen basierend auf F^2 unter Verwendung der *OLEX2*-Software verfeinert, welche das *SHELXL-2015*-Modul verwendet.^[265,268]

Kristallabmessungen $0.307 \text{ mm} \times 0.088 \text{ mm} \times 0.052 \text{ mm}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$, $M = 464.50 \text{ amu}$, schwarze Nadeln, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 8.12190(10) \text{ Å}$, $b = 11.3482(2) \text{ Å}$, $c = 23.8457(3) \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2197.83(5) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, Dichte 1.404 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.824 mm^{-1} , $F(000) = 984$, $\theta_{\text{max}} = 76.812^\circ$, 29452 Reflexe aufgenommen, 4358 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0392$), 4600 Datenpunkte, finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$): $R_1 = 0.0418$, $wR_2 = 0.1126$, finale R Indizes (alle Daten): $R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.1150$, GOF = 1.046 für 313 Parameter und 0 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.474 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$ und $-0.235 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Flack = 0.01(7).

Die kristallographischen Daten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt und unter dem CCDC Code 1966422 (monoklin) sowie 1959607 (orthorhombisch) online aufrufbar. Die Kristallstrukturen wurden mit Mercury 4.2.0 visualisiert und analysiert.

Einkristallstrukturanalyse von (S,S)-ProSQ-C3

Für die Bestimmung der orthorhombischen **(S,S)-ProSQ-C3** Kristallstruktur geeignete Einkristalle wurden innerhalb weniger Tage durch Gasphasendiffusion^[256] erhalten, wobei Dichlormethan als Solvens und Cyclohexan als Antisolvens verwendet wurde. Die

Einkristallstruktur wurde in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit einem *Bruker X8-KappaApexII* Diffraktometer bei 150 K mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) gemessen. Kristallabmessungen $0.7 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8$, C_6H_{12} , $M = 664.81 \text{ amu}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 11.0616(7) \text{ \AA}$, $b = 13.6690(9) \text{ \AA}$, $c = 46.931(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 7096.0(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, Dichte 1.245 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.702 mm^{-1} , $F(000) = 2864.0$, 42566 Reflexe aufgenommen (12565 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.1162$, $R_{\text{sigma}} = 0.1031$), Vollständigkeit 99.0%, finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$) $R_1 = 0.0837$, $wR_2 = 0.2116$, finale R Indizes (alle Daten) $R_1 = 0.1282$, $wR_2 = 0.2400$, GOF = 1.054, maximale und minimale Restelektronendichte $0.32 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ und $-0.42 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die Einkristallstrukturdaten wurden mit *Mercury 3.10.2 (Build 189770)*, kostenlos erhältlich unter www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) visualisiert und analysiert.

Die kristallographischen Daten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) hinterlegt und unter dem CCDC Code 2096107 online aufrufbar. Die Einkristallstrukturdaten wurden mit *Mercury 3.10.2 (Build 189770)*, kostenlos erhältlich unter www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) visualisiert und analysiert.

Berechnung der geometrischen Parameter aus Einkristallstrukturen

Die lange Molekülachse (*LMA*) eines Moleküls ist definiert als die Verbindung zwischen den zwei äußersten Phenyl-C-Atomen des Molekülrückgrats. Das molekulare konjugierte Rückgrat wird definiert durch eine Ebene aus 16 C-Atomen (2×6 Phenyl-C-Atome und 4 Quadratsäurekern-C-Atome). Die Parameter für die *LMA* und die molekulare Ebene wurden mittels *VESTA*^[270] und *Mercury*^[271] ermittelt. Als nächstes wird die kurze Molekülachse (*SMA*) als in der Molekülebene liegend und senkrecht zur *LMA* definiert. Der Translationsvektor $\Delta\vec{r}$ zwischen zwei äquivalenten Molekülen ist parallel zur kristallographischen a-Achse. Hiervon ausgehend wurden die Komponenten von $\Delta\vec{r}$ parallel zur *LMA* (Δx), parallel zur *SMA* (Δy) und senkrecht zur Molekülebene (Δz) bestimmt. Der metrische Tensor und die Transformationsmatrix von fraktionellen zu kartesischen Koordinaten wurden von *Rupp* genommen.^[272] Die molekulare Armlänge L entspricht der halben Distanz der zwei Stickstoffatome eines Moleküls. Die atomaren Positionen wurden mit *VESTA* aus den Einkristallstrukturen extrahiert. Die Vektorsumme von L und dem Translationsvektor $\Delta\vec{r}$ zwischen zwei benachbarten stapelnden Molekülen resultiert in der Ladungstransferlänge ctL . Der Winkel zwischen der *LMA* (oder ctL) und der (001)-Ebene θ -*LMA* (oder θ - ctL) wird berechnet als das Punktprodukt von *LMA* (oder

ctL) Einheitsvektor mit der Einheitsvektor-Normalen auf der kristallographischen *a-b*-Ebene. Der interplanare Abstand $d_{(001)}$ wird den mittels *VESTA* berechneten Pulverdiffraktogrammen entnommen.

Optische Mikroskopie

Mikroskopische Aufnahmen wurden während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts und von *Manuela Schiek* am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* in Reflexion an einem *Olympus BX41* mit einer *DP12* Digitalkamera erhalten. Für doppelbrechende und doppelreflektierende Mikroskopie wurde von *Frank Balzer* am *Mads Clausen Institut* der *Syddansk Universitet Sønderborg* ein *Leica DMRME* Polarisationsmikroskop oder ein *Nikon Eclipse ME-600* Epifluoreszenzmikroskop eingesetzt. Die Proben wurden zwischen den gekreuzten Polarisatoren mit Hilfe eines computergesteuerten Probenstischs rotiert.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden von *Frank Balzer* am *Mads Clausen Institut* der *Syddansk Universitet Sønderborg* gemacht. Gerastert wurde im intermittierenden Kontaktmodus mit einem *JPK NanoWizard AFM (BudgetSensors Tap-300G)*, Resonanzfrequenz 300 kHz, Kraftkonstante 40 N/m, Radius der Spitze <10 nm; *Nano World Pointprobe NCL*, Resonanzfrequenz 190 kHz, Kraftkonstante 48 N/m, Radius der Spitze <12 nm; *Nano World Pointprobe NCH*, Resonanzfrequenz 320 kHz, Kraftkonstante 42 N/m, Radius der Spitze <12 nm) in Kombination mit einem invertierten optischen Mikroskop (*Nikon Eclipse TE 300*) um denselben Bereich der Probe abzubilden wie in den optischen Messungen.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugungsbilder an dünnen Filmen wurden von *Manuela Schiek* am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem *XPertPro MPD* Diffraktometer mit *Bragg-Brentano*-Geometrie und von *Ruth Bruker* an der *Universität zu Köln ((S,S)-ProSQ-C3)* mit einem *Empyrean* Diffraktometer der Firma *PANalytical* mit einer *flat stage* jeweils unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) gemessen. Proben von **(R,R)-PyrSQ-C1** und *n*-Alkyl-Anilinosquarain-Proben wurden in einem Proben-Spinner während den Messungen rotiert, um mögliche Effekte bevorzugter *in-plane*-Orientierung zu beseitigen. Proben von **(S,S)-ProSQ-C3** wurden

hierfür stichprobenhaft manuell gedreht und um 90° gedreht gemessen. Als Probenträger dienten für den Probenhalter zugeschnittene Mikroskopie-Objektträger aus Glas.

Ellipsometrie, Müller-Matrix-Spektroskopie & Absorbanz dünner Filme

Ellipsometrie-Messungen wurden während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts ((S,S)-ProSQ-C7) oder von *Manuela Schiek* am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* sowie an der *Universität zu Köln* im AK *Klaus Meerholz* und AK *Markus Grüninger* an Geräten der Firma *J.A. Woollam* durchgeführt.

***n*-Alkyl-Anilinosquaraine:^[51]**

Ein *M2000 XI rotating compensator ellipsometer* (RCE) mit horizontaler Probenbühne wurde für Reflexionsmessungen (SEr) (45 bis 75° in 5° -Schritten) und unpolarisierte Transmission unter senkrechtem Strahleneinfall (T) mit einem selbstgemachten Probenhalter verwendet. Der *M2000* nimmt den kompletten Spektralbereich von 245 bis 1690 nm, bestehend aus 660 Wellenlängen, simultan mit einem CCD-basierten Detektor auf. Transmissions-Ellipsometrie-Scans (SEt) (350 - 1700 nm bei 20 , 40 und 60°) und p-polarisierte Transmission unter senkrechtem Lichteinfall (pT) (350 - 900 nm) wurden mit einem *VASE*-System (*rotating analyser ellipsometer*, RAE) mit vertikaler Probenbühne erhalten. Der Monochromator-Spalt und die Schrittweite wurden auf 1 mm beziehungsweise 5 nm festgelegt. Die Daten wurden in der *WVASE*-Software in *CompleteEASE*-Datendateien konvertiert. Alle Daten-Fits wurden mit einer *CompleteEASE*-Software Version 6 durchgeführt. *Multisample*-Analyse wurde verwendet, um SEr-, SEt-, T- und pT-Messungen mehrerer Proben für einen kollektiven Fit zu kombinieren. Inkohärente Rückseiten-Reflexionen wurden für ellipsometrische Daten berücksichtigt und Depolarisationsdaten wurden in den Datenfits berücksichtigt. Die Fitgewichtung der Transmissionsdaten wurde auf 1000% erhöht.

Das generelle Vorgehen beim Fitten der Daten ist wie folgt: (0) Bestimmung der dielektrischen Funktion; (1) Fitten der Schichtdicke im transparenten Bereich mit einem *Cauchy*-Schichtmodell; (2) Umwandlung in transparente B-Spline (*Kramers-Kronig*-konsistenter Modus) plus Wellenlängenexpansionsfit mit 0.1 eV Auflösung; (3) Anpassung des Knotenabstands für den UV-blauen Bereich zu 0.3 eV, Anpassung der Bandlücke, Festsetzen der IR-Amplitude auf null; (4) Umwandlung in anisotropen (Typ uniaxial) Differenzmodus off; (5) Anpassung des Knotenabstands für E_z B-Spline (hier 0.15 eV); (6) optional Parametrieren von E_x B-Spline zu *GenOsc*-Schichtmodell, Fitten des Imaginärteils

mit Oszillatoren (hier sechs bis acht *Gauß*-Fits), Fitten des Realteils mit Oszillatoren (hier nur ε -infinity); (7) Durchführung eines Validitätschecks für E_z komplexen Brechungsindex durch Vergrößerung des Knotenabstands (geringere Auflösung) und/oder Vergrößerung der Bandlücke in den UV-Bereich.

Zu diesem Zeitpunkt ist E_z im Wesentlichen nicht sensitiv gegenüber der detaillierten Form des außerordentlichen Extinktionskoeffizienten (k_e), sondern nur gegenüber der Differenz zwischen den ordentlichen (n_o) und außerordentlichen (n_e) Brechungsindizes. Hierfür wird von der Verwendung eines Oszillatormodells für die E_z -Komponente abgesehen. Allerdings kann für einen ersten Ansatz das gleiche Set von Oszillatoren wie für E_x mit anderen Amplituden verwendet werden. Um Überinterpretationen der Daten zu vermeiden, wurden die anisotropen B-Spline Fit-Ergebnisse als finale dielektrische Funktion präsentiert.

Um den Ansatz der effektiv uniaxialen (und nicht biaxialen) Anisotropie zu validieren, wurden generalisierte ellipsometrische Daten in Reflexion gesammelt, welche keine Kreuzpolarisation aufwiesen.^[273]

Im Vorfeld wurde die dielektrische Funktion der Floatglas-Substrate aus SEr kombiniert mit T unter Verwendung eines B-Spline-Modells für beide Seiten des Glases bestimmt. Die *VWR*-Objektträger sind für UV-Licht opak und haben eine schwache, sehr breite Absorbanz im sichtbar-NIR-Spektralbereich.^[274]

PyrSQ-C1^[233], ProSQ-C7 und ProSQ-C16^[136]:

Optische Konstanten, *Müller*-Matrizen und Transmissionsspektren sowie Schichtdicken wurden ebenfalls mit dem *VASE*-System (*rotating analyser ellipsometer*, RAE) mit Polarisierer-Kompensator-Probenanalysator (PCSA) Konfiguration und einem Strahldurchmesser von ungefähr 2 mm erhalten. Alle Messungen stellen aufgrund des 2 mm Durchmessers des eingestrahlten Lichtflecks Mittelwerte über einen makroskopischen Bereich der Proben dar. Indem die Proben in derselben Position fixiert blieben, wurden an denselben Stellen die Schichtdicken bestimmt. Die Transmission wurde mit linear polarisiertem Licht mit normalem Lichteinfall gemessen und ergab praktisch dieselben Transmissionskurven, weshalb diese als unpolarisierte Transmission verwendet wurden (**PyrSQ-C1, ProSQ-C16**). Dies wurde teilweise mit einem konventionellen *Cary 100* UV/Vis-Spektrometer mit unpolarisiertem Lichtstrahl bestätigt. Die Absorbanz wurde gemäß $Abs = -\log(T)$ aus der Transmission berechnet. Wie für ausreichend nicht-depolarisierende Proben zu erwarten, war die globale Extinktion dieselbe für polarisiertes und unpolarisiertes Licht (**PyrSQ-C1, ProSQ-C16**).

Die Standard-Ellipsometrieparameter Ψ und Δ wurden in Reflexion unter Variation des Einfallswinkels zwischen 25 und 65° (**ProSQ-C16**) oder zwischen 25 und 45° (**ProSQ-C7**) in 10° Schritten mit einer spektralen Auflösung von 5 nm erhalten. Die Daten wurden im transparenten Infrarotbereich von 1000 bis 1700 nm mit einem *Cauchy*-Modell mit der Herstellersoftware *WVASE32* gefittet um die Schichtdicken zu erhalten. Anhand von Stichproben wurden die ermittelten Schichtdicken mit AFM bestätigt. Die effektiven optischen Konstanten wurden durch Erweiterung des *Cauchy*-Modells durch einen Punkt-für-Punkt Fit über den kompletten Spektralbereich ermittelt. Transmissionsdaten unter normalem Lichteinfall und s- und p-polarisierte Reflexion bei 15° Einfallswinkel wurden für den Fit berücksichtigt. Der MSE (mittlerer quadratischer Fehler, engl.: *mean square error*) war kleiner als 1, die Güte des Fits wurde aber letztendlich daran beurteilt, wie gut Transmission- und Reflexionsdaten wiedergegeben wurden. Entweder wurden inkohärente Rückseitenreflexionen der Glassubstrate in der Fitroutine berücksichtigt, oder die Rückseite wurde während der Messungen mit milchigem Klebefilm abgedeckt.

Mit dem experimentellen Aufbau ist es möglich, mit dem Einfachkompensator-Ellipsometer (PCSA Konfiguration) durch Ellipsometriemessungen der allgemeinen Transmission unter normalem Lichteinfall 11, das heißt die ersten drei Zeilen der 15 normierten Elemente der (4x4) *Müller*-Matrix \mathbf{M} zu bestimmen. Zur Bestimmung des CD wurden die Messungen in Transmission unter normalem Einfall mit auf 600 μm verengtem Monochromator-Eingangsspalt und 2 nm spektraler Auflösung durchgeführt. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden für ausgewählte Proben zusätzliche Messungen mit einem Polarimeter mit vier photoelastischen Modulatoren (4-PEM Polarimeter) durchgeführt.^[275] Mit Hilfe dieses Aufbaus ist es möglich, alle 15 Elemente der normierten *Müller*-Matrix auf einmal zu messen. Der Vergleich der Daten zwischen beiden Geräten zeigte sehr gute Übereinstimmung und bestätigte, dass die fehlenden Elemente der Matrix für diese Proben durch Symmetrieüberlegungen hergeleitet werden konnten. Letztendlich konnten die CD-Spektren aus dem der differentiellen *Müller*-Matrix \mathbf{L} , also der logarithmierten Matrix \mathbf{M} erhalten werden. Die Berechnung wurde mit *Matlab* mit dem „logm“ Befehl durchgeführt. Für ein nicht-polarisierendes System besitzt \mathbf{L} die in Gleichung (2-7) gezeigte Form. Das Matricelement a_{11} ist gleich null, weil die ursprüngliche Matrix \mathbf{M} auf das erste Element normiert vorliegt. Die anderen diagonalen Elemente, die die zirkularen anisotropen Eigenschaften CB und CD der Probe beschreiben, können nicht von linearen Anisotropieeffekten (LD und LB) verfälscht werden, wie es bei konventionellen CD- und CB-Methoden der Fall ist.^[132]

ProSQ-C3 und ProSQ-C10:

Müller-Matrizen und Transmissionsspektren sowie Schichtdicken wurden ebenfalls mit dem *M2000 XI rotating compensator ellipsometer* (RCE) mit horizontaler Probenbühne aufgenommen. Die spektrale Auflösung des Geräts wird durch die aufgrund des CCD-basierten Detektors begrenzte Bandbreite limitiert, sodass, zur akkuraten Quantifizierung des sehr schmalbandigen CD-Signals der **ProSQ-C10**-Proben, die Messung der *Müller*-Matrizen (die ersten drei Zeilen) und der Transmission am VASE-System (rotating analyser ellipsometer, RAE) mit vertikaler Probenbühne wiederholt wurden. Die Transmission wurde mit linear polarisiertem Licht mit normalem Lichteinfall gemessen. Die Standard-Ellipsometrieparameter Ψ und Δ wurden in Reflexion unter Variation des Einfallwinkels zwischen 45 und 65° in 5° Schritten mit einer spektralen Auflösung von 5 nm erhalten. Die Daten wurden im transparenten Infrarotbereich von 1000 bis 1700 nm mit einem *Cauchy*-Modell mit der Herstellersoftware *CompleteEASE* gefittet um die Schichtdicken zu erhalten (siehe *n*-Alkyl-Anilinosquaraine).

Bildgebende Müller-Matrix-Polarimetrie

Bildgebende *Müller*-Matrix-Messungen mit mikroskopischer Auflösung wurden von *Frank Balzer* am *Mads Clausen Institut* der *Syddansk Universitet Sønderborg* mit einem selbstgebauten Gerät durchgeführt.^[276] Dieses *Müller*-Matrix-Mikroskop war an einen Monochromator für spektroskopische *Müller*-Matrix-bildgebende Messungen gekoppelt. Die Messungen wurden unter Verwendung von zwei *Zeiss* Mikroskop-Objektiven (10x und 50x) bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen gemacht. Wenn das 50x-Objektiv verwendet wurde, wurde der Polarisationszustand-Analysator des Mikroskops entfernt, um die Lichtintensität zu erhöhen. In dieser Konfiguration misst das Gerät die erste Reihe der *Müller*-Matrix und der CD wurde dem M04-Element der *Müller*-Matrix angepasst, so wie es auch in kommerziellen CD-Spektropolarimetern gemacht wird.

Herstellung der Photodioden

Die Photodioden wurden während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* hergestellt. Mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) überzogene Glassubstrate wurden auf 15 × 15 mm² große, quadratische Substrate zugeschnitten. Diese wiederum wurden zu 2/3 mit Klebeband maskiert und im freiliegenden Bereich ITO durch Ätzen mit Zinkpulver und 6 M Salzsäure entfernt. Die geätzten Substrate wurden mechanisch mit Tensiden und

durch anschließende Behandlung mit Ultraschall in deionisiertem Wasser, in Aceton und in 2-Propanol für jeweils 15 min gereinigt. Nachdem die gereinigten Substrate mit Stickstoff trockengeblasen wurden, wurden sie für 10 min einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt. Unmittelbar danach wurden die Substrate in eine Hochvakuumkammer (*Edwards*) mit einem Basisdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ mbar innerhalb einer Stickstoff-gefüllten Handschuhbox (*glovebox*) transferiert. Als Lochtransportschicht wurde eine substöchiometrische Molybdänoxid-Schicht (MoO_x)^[207] mit 8 nm Dicke thermisch aufgedampft, wobei die Schichtdicke mit einer Quarz-Mikrowaage kontrolliert wurde. Die photoaktive Schicht wurde unter Stickstoff-Atmosphäre mittels Rotationsbeschichtung (*spin-coating*) aus 65 μL einer Chloroform-Lösung (Gesamtkonzentration 15 mg/mL) des Squarains mit **PC₆₁BM** (*Solenne*) (Gewichtsverhältnis 2:3 oder 3:7) hergestellt. Die *spin-coating*-Parameter für Proben mit dicker, mittlerer und dünner Schichtdicke betragen jeweils 2000 U/min mit einem *ramping*-Parameter von 5, 3000 U/min mit einem *ramping*-Parameter von 3, und 4000 U/min mit einem *ramping*-Parameter von 1. Die *spin-coating*-Zeit betrug stets 60 s. Anschließend wurden die Proben bei 60°C (3:7-Mischfilme) oder 90°C (2:3-Mischfilme) für 30 min getempert. Die Proben wurden, ohne zwischenzeitliche Unterbrechung der Stickstoff-Atmosphäre, wieder in die Hochvakuumkammer überführt und mit einer 1 nm dicken Lithiumfluorid-Schicht^[277] (LiF) als Elektronentransportschicht und mit Aluminium (etwa 200 nm) als Kathode durch eine Schattenmaske bedampft, welche das Substrat in drei Photodioden aufteilt. Der aktive Bereich der Photodioden wird durch den Überlapp der ITO-Anode mit der Aluminium-Kathode definiert und beträgt typischerweise etwa 0.14 cm². Auf einer Seite des Substrats wurde die ITO-Anode freigelegt, indem ein kleiner Streifen der aktiven Schicht mit einem in Toluol getränkten Wattestäbchen entfernt wurde. Anschließend wurde in diesem Bereich zur besseren Kontaktierung der Anode zusätzlich eine Silberleitlack-Schicht aufgetragen.

***J-V*-Messungen (Sonnensimulator)**

Die Stromdichte-Spannungs-Messungen wurden während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem *Keithley 4200* System zur Charakterisierung von Halbleitern mit Vier-Sonden-Erfassung durchgeführt. Die drei Zellen auf einem Substrat wurden mit Goldfederkontakten kontaktiert und gleichzeitig vermessen. Für die Bestrahlung wurde ein *Photo Emission Technologies AAA* Sonnensimulator eingesetzt, der ein AM1.5G Spektrum lieferte. Die Intensität wurde mit einer kalibrierten Si-

Referenzsolarzelle auf 100 mW/cm^2 eingestellt. Messungen unter verminderter Beleuchtungsintensität wurden mit Hilfe von Neutraldichtfiltern (ND-Filter) unterschiedlicher optischer Dichte (OD), die im Strahlengang platziert wurden, durchgeführt. Die resultierenden Intensitäten in mA/cm^2 für jedes Filter wurden mit der Si-Referenzsolarzelle ermittelt und sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Verwendete Neutraldichtfilter und resultierende Beleuchtungsintensitäten.

ND-filter / OD	intensity / mA cm^{-2}
no filter	100
0.1	80
0.2	64
0.3	51
0.4	41
0.7	20
1.0	10
1.3	5
1.5	3
2.0	1

Externe Quanteneffizienz (EQE)

Die EQE-Spektren wurden mit einem *Bentham PVE300* System mit Lock-in-Technik (Chopper-Frequenz 130 Hz) während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit monochromatischem Licht mit einer Auflösung von 5 nm. Die Größe des anregenden Lichtflecks betrug etwa 1.9 mm^2 . Für die Messungen mit Bias-Licht wurde eine Weißlicht Halogenlampe mit 100 mW/cm^2 Beleuchtungsintensität verwendet. Der Durchmesser des Lichtkegels betrug etwa 5 cm. Für die Messungen mit Bias-Spannungen wurde ein *Stanford Research SR570* Verstärker mit einstellbarer Hintergrundspannung verwendet.

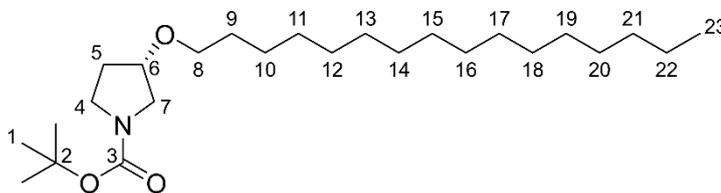
Reflexionsmessungen

Messungen der Reflexion der Photodioden wurden während eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit dem gleichen Aufbau wie bei der Aufnahme der EQE-Spektren unter Zuhilfenahme einer mit Bariumsulfat ausgekleideten *Ulbricht-Kugel*

durchgeführt. Die Photodioden wurden vor der Öffnung der Sphäre angebracht und der monochromatisierte Lichtstrahl auf sie fokussiert. Die Messungen wurden mit einer Referenz Si-Solarzelle referenziert. Die Reflexion dünner Filme wurde im Zuge der Transmissions-Messungen am Ellipsometer mit linear polarisiertem Licht und unter einem 15° -Winkel bestimmt (siehe Abschnitt „Ellipsometrie, Müller-Matrix-Spektroskopie & Absorbanz dünner Filme“).

8.2. Synthese von Edukten zur Darstellung von Squarainen

Synthese von (*S*)-*N*-Boc-3-Hexadecyloxypyrrolidin (**4a**)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent (*S*)-*N*-Boc-3-Pyrrolidinol **3** (500 mg, 2.67 mmol) in 5 mL *N,N*-Dimethylformamid *abs.* gelöst vorgelegt und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurden 1.5 Äquivalente Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 160 mg, 4.01 mmol) portionsweise zugegeben und die Mischung für eine Stunde weiter gerührt, dabei wurde die Temperatur unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Anschließend wurden 1.2 Äquivalente 1-Iodhexadecan (1.00 mL, 1.13 g, 3.20 mmol) zutropft. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Die Reaktionskontrolle erfolgt per Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1). Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Reaktionsmischung erneut auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit weiteren 0.75 Äquivalenten Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 80 mg, 2.00 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 45 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 5 mL *N,N*-Dimethylformamid sowie 0.6 Äquivalente 1-Iodhexadecan (0.5 mL, 565 mg, 1.60 mmol) zutropft und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt.

Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktion beendet. Die Mischung wurde mit Ethylacetat verdünnt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt.

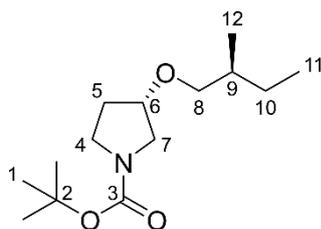
Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 728 mg (1.77 mmol, 66 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{NO}_3$, 411.67 g/mol

- ¹H-NMR:** (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 4.01-3.96 (m, 1H, H-6), 3.45-3.33 (m, 6H, H-5, H-7, H-8), 1.99-1.86
 (m, 2H, H-4), 1.58-1.51 (m, 2H, H-9), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.34-1.21
 (m, 26H, H-10 bis H-22), 0.87 (t, 3H, H-23, $^3J_{22-23} = 6.8$ Hz).
- ¹³C-NMR:** (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.8 (C-3), 79.3 (C-2), 78.0 (C-6), 69.4 (C-8), 51.3 (C-5), 44.0 (C-
 7), 31.2 (C-4), 30.0 (C-9), 28.7 (C-1), 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7,
 29.6, 29.5, 26.3, 22.8 (C-10 bis C-22), 14.3 (C-23).
- MS:** (ESI+) m/z =
 845.73 [2M+Na]⁺, 823.75 [2M+H]⁺, 434.36 [M+Na]⁺, 356.32 [M-
 C₄H₈+H]⁺.
- ESI HR MS:** C₂₅H₄₉NO₃Na [M+Na]⁺ :
 berechnet: 434.3605,
 gefunden: 434.3598.
- ORD:** $[\alpha]_D^{20} = +10.5^\circ$ ($c = 0.82$ in CHCl₃).
- R_f-Wert:** 0.37 (Cyclohexan:Ethylacetat 5:1)

Synthese von (*S*)-*N*-Boc-3-((*S*)-2-Methylbutoxy)pyrrolidin (**4b**)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent (*S*)-*N*-Boc-3-Pyrrolidinol **3** (468 mg, 2.50 mmol) in 5 mL *N,N*-Dimethylformamid *abs.* gelöst vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Unter Rühren wurden 1.5 Äquivalente Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 150 mg, 3.75 mmol) portionsweise zugegeben und die Mischung für 45 Minuten weiter gerührt, dabei wurde die Temperatur unter -15°C gehalten. Anschließend wurde die Mischung mit 2 mL *N,N*-Dimethylformamid *abs.* verdünnt und zwei Äquivalente (*S*)-1-Bromo-2-methylbutan (0.62 mL, 755 mg, 5.00 mmol) zugetropft.

Die Mischung wurde über Nacht (17 h) gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Die Reaktionskontrolle erfolgt per Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1). Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Reaktionsmischung erneut auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit weiteren 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid und 5 mL *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Die Mischung wurde 45 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden zwei Äquivalente (*S*)-1-Bromo-2-methylbutan zugetropft und die Reaktionsmischung über Nacht (23 h) gerührt.

Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktion beendet. Die Mischung wurde mit Ethylacetat verdünnt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit gesättigter Natriumchloridlösung und zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt.

Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 128 mg (0.50 mmol, 20 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}_3$, 257.37 g/mol

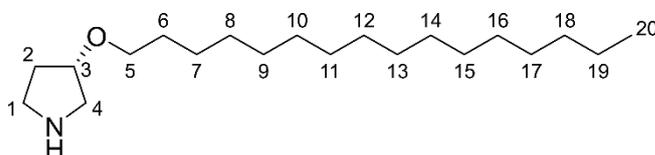
$^1\text{H-NMR}$: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
4.00-3.93 (m, 1H, H-6), 3.45-3.33 (m, 4H, H-4, H-7), 3.28-3.14 (m, 2H, H-8), 1.99-1.84 (m, 2H, H-5), 1.64-1.54 (m, 1H, H-9), 1.47-1.37 (m, 1H, H-10a), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.16-1.06 (m, 1H, H-10b), 0.91-0.84 (m, 6H, H-11, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
154.8 (C-3), 79.2 (C-2), 78.1 (C-6), 74.4 (C-8), 51.3 (C-7), 44.0 (C-4), 35.2 (C-9), 31.1 (C-5), 28.7 (C-1), 26.4 (C-10), 16.7 (C-12), 11.4 (C-11).

MS: (ESI+) m/z =
537.39 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 515.41 $[2\text{M}+\text{H}]^+$, 280.19 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 258.21 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 202.14 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8+\text{H}]^+$, 158.15 $[\text{M}-\text{Boc}+\text{H}]^+$.

ESI HR MS:	$C_{14}H_{27}NO_3Na$ $[M+Na]^+$:
	berechnet: 280.1883,
	gefunden: 280.1882.
ORD:	$[\alpha]_D^{20} = -90.0^\circ$ ($c = 0.24$ in $CHCl_3$).
R_f-Wert:	0.40 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)
	0.17 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-3-Hexadecoxypyrrolidin (**5a**)



Unter Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Schlenk Kolben ein Äquivalent (*S*)-*N*-Boc-3-Hexadecoxypyrrolidin **4a** (600 mg, 1.46 mmol) in 10 mL Dichlormethan *abs.* gelöst vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure (1.10 mL, 1.66 g, 14.6 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 30 min bei 0 °C und bei Raumtemperatur über Nacht (21 h) weitergerührt. Anschließend wurde die Lösung in eisgekühlte 3M Natronlauge gespritzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produkt als bräunliches Wachs erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt.

Ausbeute: 453 mg (1.45 mmol, quantitativ)

Molekulargewicht: $C_{20}H_{41}NO$, 311.55 g/mol

¹H-NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 4.00-3.95 (m, 1H, H-3), 3.36 (t, 2H, H-5, $^3J_{5-6} = 6.7$ Hz), 3.09 (dt, 1H, H-2a, $^3J_{2a-3} = 11.1$, $^3J_{1-2a} = 7.1$ Hz), 3.00 (d, 1H, H-4a, $^3J_{3-4} = 12.2$ Hz), 2.90-2.81 (m, 2H, H-2b, H-4b), 2.77 (s, 1H, NH), 1.92-1.83 (m, 1H, H-1a), 1.83-1.75 (m, 1H, H-1b), 1.58-1.48 (m, 2H, H-

6), 1.34-1.19 (m, 26H, H-7 bis H-19), 0.87 (t, 3H, H-20, $^3J_{19-20} = 6.9$ Hz).

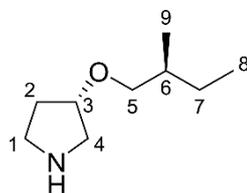
^{13}C -NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
80.1 (C-3), 69.3 (C-5), 53.0 (C-4), 45.7 (C-2), 32.7 (C-1), 30.1 (C-6),
32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.4, 22.8 (C-7 bis
C-19), 14.3 (C-20).

MS: (ESI+) m/z =
312.32 [M+H] $^+$.

ESI HR MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NOH}$ [M+H] $^+$:
berechnet: 312.3261,
gefunden: 312.3252.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

Synthese von (*S*)-3-((*S*)-2-Methylbutoxy)pyrrolidin (**5b**)



Unter Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent (*S*)-*N*-Boc-3-(2-Methylbutoxy)pyrrolidin **4b** (72 mg, 0.28 mmol) in 3 mL Dichlormethan *abs.* gelöst vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure (0.22 mL, 319 mg, 2.80 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 30 min bei 0 °C und bei Raumtemperatur über Nacht (19 h) weitergerührt. Anschließend wurde die Lösung in eisgekühlte 3M Natronlauge gespritzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produkt als orangenes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt.

Ausbeute: 44 mg (0.28 mmol, quantitativ)

Molekulargewicht: C₉H₁₉NO, 157.26 g/mol

¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.99-3.91 (m, 1H, H-3), 3.48-3.26 (m, 1H, NH), 3.24-3.18 (m, 1H, H-5a), 3.15-3.11 (m, 1H, H-5b), 3.11-3.04 (m, 1H, H-1a), 3.03-2.97 (m, 1H, H-4a), 2.90-2.80 (m, 2H, H-1b, H-4b), 1.89-1.75 (m, 2H, H-2), 1.61-1.53 (m, 1H, H-6), 1.46-1.38 (m, 1H, H-7a), 1.14-1.05 (m, 1H, H-7b), 0.91-0.82 (m, 6H, H-8, H-9).

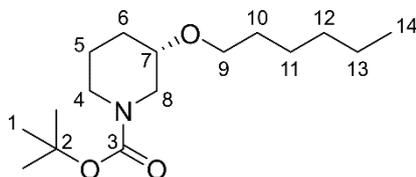
¹³C-NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 80.1 (C-3), 74.4 (C-5), 52.9 (C-4), 45.6 (C-1), 35.2 (C-6), 32.6 (C-2), 26.4 (C-7), 16.8 (C-9), 11.4 (C-8).

MS: (ESI+) *m/z* =
 315.30 [2M+H]⁺, 158.15 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₉H₁₉NOH [M+H]⁺ :
 berechnet: 158.1539,
 gefunden: 158.1544.

ORD: Aufgrund von Verunreinigungen konnte der spezifische Drehwert nicht bestimmt werden.

Synthese von (*S*)-*N*-Boc-3-Hexyloxypiperidin (7)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent (*S*)-(+)-*N*-Boc-3-hydroxypiperidin **6** (503 mg, 2.50 mmol) in 7 mL *N,N*-Dimethylformamid *abs.* gelöst vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 1.5 Äquivalente Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 150 mg, 3.75 mmol) portionsweise zugegeben und die Mischung für 45 Minuten weiter gerührt, dabei wurde die Temperatur unter -15 °C gehalten. Anschließend wurde die Mischung mit 2 mL *N,N*-Dimethylformamid *abs.* verdünnt und 1.2 Äquivalente 1-Iodhexan (0.44 mL, 636 mg, 3.00 mmol) zugetropft. Die

Mischung wurde über Nacht (25 h) gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

Die Reaktionskontrolle erfolgt per Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1). Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung bei 0 °C wurde die Reaktion beendet. Die Mischung wurde mit Ethylacetat verdünnt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und fünfmal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit gesättigter Natriumchloridlösung und einmal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt.

Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 364 mg (1.28 mmol, 51 %)

Molekulargewicht: C₁₆H₃₁NO₃, 285.43 g/mol

¹H-NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
3.93-3.82 (m, 1H, H-8a), 3.68-3.60 (m, 1H, H-4a), 3.55-3.38 (m, 2H, H-9), 3.28-3.20 (m, 1H, H-7), 3.01-2.92 (m, 1H, H-4b), 2.93-2.85 (m, 1H, H-8b), 1.99-1.88 (m, 1H, H-6a), 1.77-1.66 (m, 1H, H-5a), 1.58-1.49 (m, 2H, H-10), 1.49-1.37 (m, 2H, H-5b, H-6b), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.37-1.22 (m, 6H, H-11, H-12, H-13), 0.88 (t, 3H, H-14, ³J_{13,14} = 6.9 Hz).

¹³C-NMR: (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
155.0 (C-3), 79.6 (C-2), 73.6 (C-7), 68.8 (C-9), 47.9 (C-8), 44.2 (C-4), 31.8 (C-12), 30.9 (C-6), 30.2 (C-10), 26.0 (C-11), 23.2 (C-5), 22.8 (C-13), 14.2 (C-14).

MS: (ESI+) *m/z* =
308.22 [M+Na]⁺, 286.24 [M+H]⁺, 230.17 [M-C₄H₈+H]⁺, 212.16 [C₁₂H₂₁NO₂+H]⁺, 186.19 [M-Boc+H]⁺, 128.07 [C₆H₉NO₂+H]⁺.

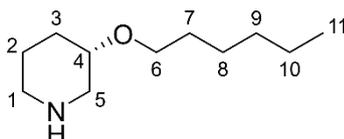
ESI HR MS: C₁₆H₃₁NO₃H [M+H]⁺ :
berechnet: 286.2377,
gefunden: 286.2367.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +24.2^\circ$ ($c = 0.33$ in CHCl_3).

R_f-Wert: 0.49 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)

0.30 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-3-Hexyloxypiperidin (**8**)



Unter Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent (*S*)-*N*-Boc-3-Hexyloxypiperidin **7** (257 mg, 0.90 mmol) in 9 mL Dichlormethan *abs.* gelöst vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure (0.69 mL, 1.03 g, 9.00 mmol) versetzt. Die Mischung wurde für 30 min bei 0 °C und bei Raumtemperatur über Nacht (19 h) weitergerührt. Anschließend wurde die Lösung in eisgekühlte 3M Natronlauge gespritzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produkt als gelbliches Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt.

Ausbeute: 163 mg (0.88 mmol, 98 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}$, 185.31 g/mol

¹H-NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.48-3.39 (m, 1H, H-6), 3.31-3.25 (m, 1H, H-4), 3.08 (dd, 1H, H-5a, $^2J_{5a,5b} = 12.4$ Hz, $^3J_{4,5a} = 4.2$ Hz), 2.98 (bs, 1H, NH), 2.88-2.82 (m, 1H, H-1a), 2.69-2.62 (m, 1H, H-1b), 2.61 (dd, 1H, H-5b, $^2J_{5a,5b} = 12.4$ Hz, $^3J_{4,5b} = 7.7$ Hz), 1.94-1.87 (m, 1H, H-3a), 1.77-1.70 (m, 1H, H-2a), 1.58-1.50 (m, 3H, H-3b, H-7), 1.50-1.39 (m, 1H, H-2b), 1.35-1.22 (m, 6H, H-8, H-9, H-10), 0.87 (t, 3H, H-11, $^3J_{10,11} = 6.8$ Hz).

¹³C-NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

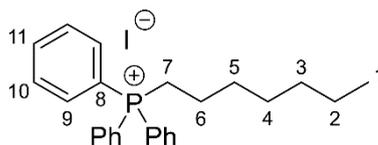
74.2 (C-4), 68.6 (C-6), 50.8 (C-5), 46.2 (C-1), 31.8 (C-9), 30.3 (C-3),
30.2 (C-7), 26.0 (C-8), 24.1 (C-2), 22.8 (C-10), 14.2 (C-11).

MS: (ESI+) m/z =
186.18 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₉H₁₉NOH [M+H]⁺ :
berechnet: 158.1852,
gefunden: 186.1838.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -7.9^\circ$ ($c = 0.33$ in CHCl₃).

Synthese von Heptyltriphenylphosphoniumiodid^[225,278] (10)



Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift für Tridecyltriphenylphosphoniumiodid.^[223] In einem Einhalsrundkolben wurde eine Lösung aus einem Äquivalent 1-Iodheptan **9** (1.64 mL, 2.26 g, 10.0 mmol) und 1.1 Äquivalenten Triphenylphosphan (2.88 g, 11.0 mmol) in 20 mL Toluol unter Rückfluss für 41 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein gelbliches, viskoses Öl erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wurde in 10 mL Methanol gelöst und in einen Überschuss Diethylether gegeben. Anschließend wurde die Etherphase abgetrennt und der viskose Rückstand zweimal mit Diethylether gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Trocknen unter Hochvakuum wurde das Produkt als farbloses, sehr viskoses Öl erhalten, das sich nach einiger Zeit zu einem farblosen harzartigen Feststoff verfestigt.

Ausbeute: 4.49 g (9.20 mmol, 92 %)

Molekulargewicht: C₂₅H₃₀IP, 488.39 g/mol

¹H-NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

7.84-7.76 (m, 9H, H-9, H-11), 7.73-7.67 (m, 6H, H-10), 3.69-3.56 (m, 2H, H-7), 1.67-1.56 (m, 4H, H-5, H-6), 1.30-1.12 (m, 6H, H-2, H-3, H-4), 0.80 (t, 3H, H-1, $^3J_{1,2} = 7.0$ Hz).

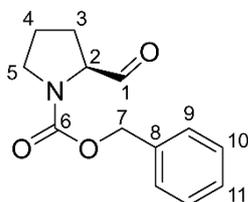
$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 135.2, 135.2 (C-11)*, 133.8, 133.7 (C-9)*, 130.7, 130.6 (C-10)*,
 118.6, 117.9 (C-8)*, 31.4 (C-3), 30.6, 30.4 (C-6)*, 28.9, 28.9 (C-4)*,
 23.5, 23.1 (C-7)*, 22.7, 22.7 (C-5)*, 22.6 (C-2), 14.1 (C-1).

*Es sind zwei Signale erkennbar, aufgrund von Rotameren.

MS: (ESI+) m/z =
 361.21 [M-I]⁺.

ESI HR MS: C₂₅H₃₀P [M-I]⁺ :
 berechnet: 361.2080,
 gefunden: 361.2077.

Synthese von (*S*)-*N*-Cbz-Prolinal^[224] (**13**)



Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift.^[224] Unter Argonatmosphäre wurden in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter 1.1 Äquivalente Oxalylchlorid (0.94 mL, 1.40 g, 11.9 mmol) in 20 mL Dichlormethan *abs.* gelöst vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unterdessen wurden 2.4 Äquivalente *N,N*-Dimethylsulfoxid (1.70 mL, 1.88 g, 24.0 mmol) in 15 mL Dichlormethan *abs.* gelöst und in den Tropftrichter überführt. Diese DMSO-Lösung wurde langsam über einen Zeitraum von 20 min zur Oxalylchloridlösung unter Rühren zugetropft und die resultierende Reaktionsmischung für weitere 25 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde ein Äquivalent (*S*)-Cbz-Prolinol **12** (2.35 g, 10.0 mmol) gelöst in 20 mL Dichlormethan *abs.* tropfenweise über den Tropftrichter zugegeben. Die erhaltene gelbliche Suspension wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt, bevor fünf Äquivalente

Triethylamin (7.0 mL, 5.06 g, 50.0 mmol) mit einer Spritze über ein Septum zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor die Reaktion mit der Zugabe von 25 mL Wasser beendet wurde. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Nacht (18 h) mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt als gelbliches, viskoses Öl erhalten und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Gradient-Elution: Cyclohexan/Ethylacetat 2:1 \rightarrow 1:1) gereinigt.

Das Produkt wird als klares Öl erhalten.

Ausbeute: 2.20 g (9.44 mmol, 94 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 233.27 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +21.3^{\circ}$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[224]

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von *N*-Boc-Prolinolethern aus *N*-Boc-Prolinol

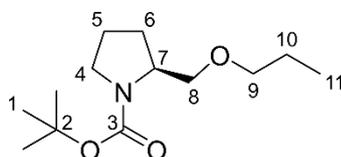
Unter Argonatmosphäre wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent *N*-Boc-Prolinol **26** in *N,N*-Dimethylformamid *abs.* (2 mL/mmol) suspendiert vorgelegt und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren werden 1.5 Äquivalente Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) portionsweise zugegeben und die Mischung für 45 Minuten weiter gerührt, dabei wird die Temperatur unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Anschließend werden 1.2 Äquivalente des entsprechenden 1-Iodalkans zugetropft und die Mischung über Nacht gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird.

Die Reaktionskontrolle erfolgt per Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat 3:1). Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Reaktion beendet. Die Mischung wird mit Ethylacetat verdünnt und der ausgefallene weiße Feststoff

mit geringen Mengen Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird abgetrennt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden fünfmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt.

Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten, das sich im Fall von **27h** (Derivat mit *n*-Hexadecylgruppen) beim Abkühlen wachsartig verfestigt.

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Propoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-**27a**)



2.01 g (10 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**)-**26** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1.3 Äquivalenten 1-Iodpropan umgesetzt.

Ausbeute: 1.21 g (4.98 mmol, 50 %)

Molekulargewicht: C₁₃H₂₅NO₃, 243.35 g/mol

¹H-NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 4.02-3.78 (m, 1H, H-7), 3.62-3.46 (m, 1H, H-8a), 3.46-3.11 (m, 5H, H-4, H-8b, H-9), 1.99-1.83 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.83-1.72 (m, 1H, H-5b), 1.61-1.51 (m, 2H, H-10), 1.45 (s, 9H, H-1), 0.90 (t, 3H, H-11, ³*J*_{10,11} = 7.4 Hz).

¹³C-NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-3), 79.3, 79.2 (C-2)*, 73.1 (C-9), 71.7, 71.0 (C-8)*, 56.6 (C-7), 47.0, 46.5 (C-4)*, 28.9, 28.1 (C-6)*, 28.7 (C-1), 23.9, 23.1 (C-5)*, 23.1 (C-10), 10.7 (C-11).

*Es sind zwei Signale erkennbar, aufgrund von Rotameren.

MS: (ESI+) *m/z* =

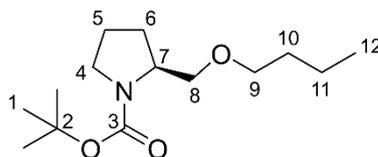
266.17 [M+Na]⁺, 244.19 [M+H]⁺, 188.13 [M-C₄H₈+H]⁺, 144.14 [M-Boc+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₃H₂₅NO₃H [M+H]⁺ :
 berechnet: 244.1907,
 gefunden: 244.1904.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -60.8^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃).

R_f-Wert: 0.46 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)
 0.25 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Butoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-27b)



4.06 g (20 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**)-26 wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodbutan umgesetzt.

Ausbeute: 2.43 g (9.43 mmol, 47 %)

Molekulargewicht: C₁₄H₂₇NO₃, 257.37 g/mol

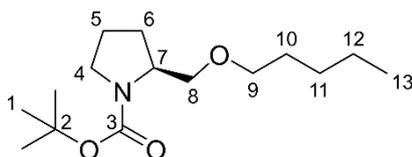
¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 4.00-3.80 (m, 1H, H-7), 3.60-3.48 (m, 1H, H-8a), 3.48-3.37 (m, 2H, H-9), 3.37-3.17 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.98-1.82 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.82-1.72 (m, 1H, H-5b), 1.57-1.48 (m, 2H, H-10), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.39-1.29 (m, 2H, H-11), 0.90 (t, 3H, H-12, ³*J*_{11,12} = 7.5 Hz).

¹³C-NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-3), 79.3, 79.2 (C-2)*, 71.7, 71.1 (C-8)*, 73.2 (C-9), 56.6 (C-7), 47.0, 46.5 (C-4)*, 32.0 (C-10), 28.9, 28.1 (C-6)*, 28.7 (C-1), 23.9, 23.0 (C-5)*, 19.5 (C-11), 14.0 (C-12).

*Es sind zwei Signale erkennbar, aufgrund von Rotameren.

MS:	(ESI+) m/z = 280.19 $[M+Na]^+$, 258.21 $[M+H]^+$, 202.14 $[M-C_4H_8+H]^+$, 144.14 $[M-Boc+H]^+$.
ESI HR MS:	$C_{14}H_{27}NO_3H [M+H]^+$: berechnet: 258.2064, gefunden: 258.2066.
ORD:	$[\alpha]_D^{20} = -59.3^\circ$ ($c = 1.2$ in $CHCl_3$).
R_f-Wert:	0.51 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1) 0.32 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Pentoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-27c)



2.02 g (10 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**-26) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Iodpentan umgesetzt. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Reaktionsmischung vor dem Quenchen erneut auf -20°C gekühlt und mit weiteren 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid über Nacht bei RT zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: 1.96 g (7.22 mmol, 72 %)

Molekulargewicht: $C_{15}H_{29}NO_3$, 271.40 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
3.96-3.85 (m, 1H, H-7), 3.56-3.50 (m, 1H, H-8a), 3.49-3.35 (m, 2H, H-9), 3.35-3.23 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.98-1.83 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.83-1.74 (m, 1H, H-5b), 1.59-1.50 (m, 2H, H-10), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.36-1.27 (m, 4H, H-11, H-12), 0.89 (t, 3H, H-13, $^3J_{12,13} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

154.7 (C-3), 79.3 (C-2), 71.5 (C-9), 71.4 (C-8), 56.6 (C-7), 46.7 (C-4), 29.6 (C-10), 28.7 (C-1), 28.6 (C-6), 28.5 (C-11), 23.4 (C-5), 22.7 (C-12), 14.2 (C-13).

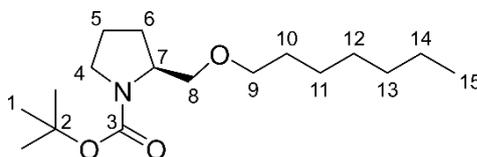
MS: **(ESI+) m/z =**
 565.42 $[2M+Na]^+$, 294.20 $[M+Na]^+$, 272.22 $[M+H]^+$, 216.16 $[M-C_4H_8+H]^+$, 172.17 $[M-Boc+H]^+$.

ESI HR MS: $C_{15}H_{29}NO_3H [M+H]^+$:
 berechnet: 272.2220,
 gefunden: 272.2217.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -63.3^\circ$ ($c = 1.0$ in $CHCl_3$).

R_f-Wert: 0.34 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Heptoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-27d)



1.01 g (5 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**)-26 wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodheptan umgesetzt.

Ausbeute: 896 mg (2.99 mmol, 60 %)

Molekulargewicht: $C_{17}H_{33}NO_3$, 299.455 g/mol

1H -NMR: **(500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =**
 3.95-3.85 (m, 1H, H-7), 3.57-3.49 (m, 1H, H-8a), 3.48-3.36 (m, 2H, H-9), 3.36-3.22 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.98-1.83 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.83-1.74 (m, 1H, H-5b), 1.57-1.49 (m, 2H, H-10), 1.46 (s, 9H, H-1), 1.35-1.20 (m, 8H, H-11 bis H-14), 0.87 (t, 3H, H-15, $^3J_{14,15} = 6.8$ Hz).

^{13}C -NMR: **(126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =**

154.7 (C-3), 79.3 (C-2), 71.5 (C-9), 71.4 (C-8), 56.6 (C-7), 46.7 (C-4), 32.0, 29.3, 26.2, 22.8 (C-11 bis C-14), 29.9 (C-10), 28.7 (C-1), 28.6 (C-6), 23.3 (C-5), 14.3 (C-15).

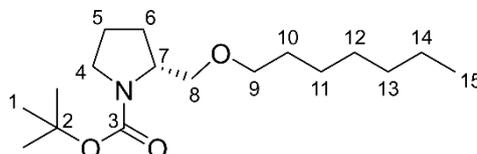
MS: (ESI+) m/z =
621.48 $[2M+Na]^+$, 322.24 $[M+Na]^+$, 300.25 $[M+H]^+$, 244.19 $[M-C_4H_8+H]^+$, 200.20 $[M-Boc+H]^+$.

ESI HR MS: $C_{20}H_{39}NO_3H [M+H]^+$:
berechnet: 300.2533,
gefunden: 300.2537.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -49.8^\circ$ ($c = 1.0$ in $CHCl_3$).

R_f-Wert: 0.58 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)
0.30 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*R*)-1-Boc-2-(Heptoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-27d)



2.01 g (10 mmol) (*R*)-*N*-Boc-Prolinol (**R**)-26 wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Iodheptan umgesetzt.

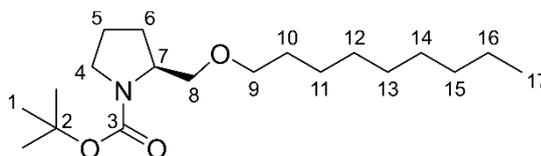
Ausbeute: 754 mg (2.52 mmol, 25 %)

Molekulargewicht: $C_{17}H_{33}NO_3$, 299.455 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +51.6^\circ$ ($c = 1.1$ in $CHCl_3$).

Die übrigen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers. Aufgrund von Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Nonoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-27e)



3.02 g (15 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**)-26 wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Iodnonan umgesetzt.

Ausbeute: 2.88 g (8.78 mmol, 59 %, enthielt Verunreinigungen)

Molekulargewicht: C₁₉H₃₇NO₃, 327.509 g/mol

¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.94-3.85 (m, 1H, H-7), 3.56-3.50 (m, 1H, H-8a), 3.47-3.37 (m, 2H, H-9), 3.35-3.23 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.97-1.83 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.83-1.75 (m, 1H, H-5b), 1.56-1.50 (m, 2H, H-10), 1.46 (s, 9H, H-1), 1.35-1.21 (m, 12H, H-11 bis H-16), 0.87 (t, 3H, H-17, ³*J*_{16,17} = 7.1 Hz).

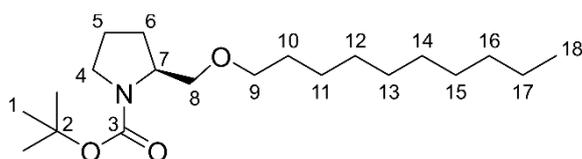
¹³C-NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-3), 79.3 (C-2), 71.5 (C-9), 71.4 (C-8), 56.6 (C-7), 46.7 (C-4), 32.0, 29.7, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8 (C-11 bis C-16), 29.9 (C-10), 28.7 (C-1), 28.6 (C-6), 23.3 (C-5), 14.2 (C-15).

MS: (ESI+) *m/z* =
 366.24 [M+K]⁺, 350.27 [M+Na]⁺, 328.28 [M+H]⁺, 294.20 [M-C₄H₈+Na]⁺, 272.22 [M-C₄H₈+H]⁺, 228.23 [M-Boc+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₉H₃₇NO₃H [M+H]⁺ :
 berechnet: 328.2846,
 gefunden: 328.2833.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -41.9^\circ$ (*c* = 1.1 in CHCl₃).

R_f-Wert: 0.55 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)
 0.31 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (S)-1-Boc-2-(Decoxymethyl)pyrrolidin ((S)-27f)


2.01 g (10 mmol) (S)-N-Boc-Prolinol (**(S)-26**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Ioddecan umgesetzt.

Ausbeute: 2.23 g (6.82 mmol, 65 %)

Molekulargewicht: C₂₀H₃₉NO₃, 341.54 g/mol

¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.95-3.86 (m, 1H, H-7), 3.56-3.50 (m, 1H, H-8a), 3.47-3.36 (m, 2H, H-9), 3.35-3.23 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.97-1.83 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.83-1.75 (m, 1H, H-5b), 1.57-1.50 (m, 2H, H-10), 1.46 (s, 9H, H-1), 1.34-1.21 (m, 14H, H-11 bis H-17), 0.89 (t, 3H, H-18, ³J_{17,18} = 7.1 Hz).

¹³C-NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-3), 79.3 (C-2), 71.5 (C-9), 71.4 (C-8), 56.6 (C-7), 46.8 (C-4), 32.1, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3 (C-11 bis C-16), 29.9 (C-10), 28.7 (C-1), 28.6 (C-6), 23.5 (C-5), 22.8 (C-17), 14.3 (C-18).

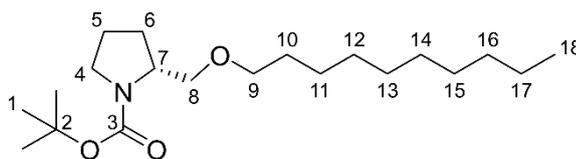
MS: (ESI+) *m/z* =
 705.58 [2M+Na]⁺, 364.28 [M+Na]⁺, 342.30 [M+H]⁺, 286.24 [M-C₄H₈+H]⁺, 242.25 [M-Boc+H]⁺.

ESI HR MS: C₂₀H₃₉NO₃H [M+H]⁺ :
 berechnet: 342.3003,
 gefunden: 342.2999.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -43.6^\circ$ (*c* = 1.1 in CHCl₃).

R_f-Wert: 0.36 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*R*)-1-Boc-2-(Decoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-27f)



2.01 g (10 mmol) (*R*)-*N*-Boc-Prolinol (**(*R*)-26**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Ioddecan umgesetzt. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Reaktionsmischung vor dem Quenchen erneut auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit weiteren 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid (2 h bei unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) und zwei Äquivalenten 1-Ioddecan (1 h bei unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h bei RT) zur Reaktion gebracht.

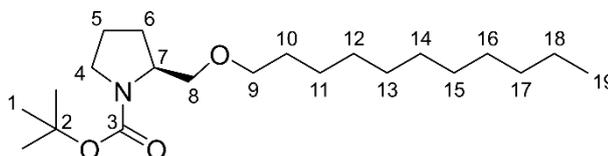
Ausbeute: 2.80 g (8.20 mmol, 82 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_3$, 341.536 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +45.6^{\circ}$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

Die übrigen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers. Aufgrund von Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Undecoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-27g)



3.02 g (15 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**(*S*)-26**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwei Äquivalenten 1-Iodundecan umgesetzt.

Ausbeute: 2.18 g (6.14 mmol, 41 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{NO}_3$, 355.563 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

3.94-3.85 (m, 1H, H-7), 3.55-3.49 (m, 1H, H-8a), 3.47-3.35 (m, 2H, H-9), 3.34-3.23 (m, 3H, H-4, H-8b), 1.97-1.82 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.82-1.73 (m, 1H, H-5b), 1.57-1.49 (m, 2H, H-10), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.34-1.18 (m, 16H, H-11 bis H-18), 0.87 (t, 3H, H-19, $^3J_{18,19} = 6.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
154.7 (C-3), 79.2 (C-2), 71.5 (C-9), 71.4 (C-8), 56.6 (C-7), 46.7 (C-4), 32.1, 29.8, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8 (C-11 bis C-18), 29.9 (C-10), 28.7 (C-1), 28.6 (C-6), 23.4 (C-5), 14.2 (C-19).

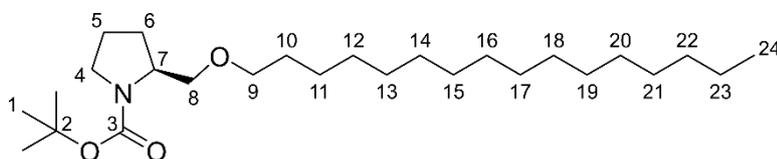
MS: (ESI+) m/z =
394.27 [M+K] $^+$, 378.30 [M+Na] $^+$, 356.32 [M+H] $^+$, 322.24 [M-C₄H₈+Na] $^+$, 300.25 [M-C₄H₈+H] $^+$, 256.26 [M-Boc+H] $^+$.

ESI HR MS: C₂₁H₄₁NO₃H [M+H] $^+$:
berechnet: 356.3159,
gefunden: 356.3154.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -43.1^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃).

R_f-Wert: 0.56 (Cyclohexan:Ethylacetat 3:1)
0.36 (Cyclohexan:Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin^[153] ((*S*)-27h)



2.01 g (10 mmol) (*S*)-*N*-Boc-Prolinol (**S**)-26 wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexadecan umgesetzt.

Ausbeute: 1.37 g (3.22 mmol, 32 %)

Molekulargewicht: C₂₆H₅₁NO₃, 425.70 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

4.00-3.79 (m, 1H, H-7), 3.60-3.47 (m, 1H, H-8a), 3.47-3.35 (m, 2H, H-9), 3.35-3.26 (m, 2H, H-4), 3.26-3.17 (m, 1H, H-8b), 1.98-1.82 (m, 3H, H-5a, H-6), 1.82-1.72 (m, 1H, H-5b), 1.57-1.48 (m, 2H, H-10), 1.45 (s, 9H, H-1), 1.34-1.15 (m, 26H, H-11 bis H-23), 0.87 (t, 3H, H-24, $^3J_{23,24} = 6.9$ Hz).

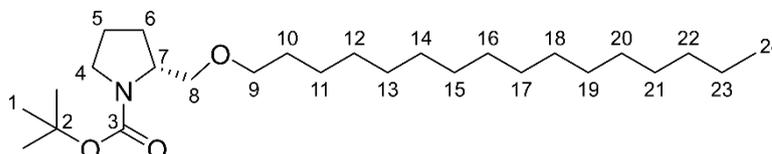
^{13}C -NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-3), 79.3 (C-2), 71.7, 71.0 (C-8)*, 71.5 (C-9), 56.6 (C-7), 47.0, 46.5 (C-4)*, 32.1, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 28.7, 26.3 (C-10 bis C-23), 28.9, 28.1 (C-6)*, 23.8, 23.0 (C-5)*, 14.2 (C-24).

*Es sind zwei Signale erkennbar, aufgrund von Rotameren.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -35.3^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[153]

Synthese von (*R*)-1-Boc-2-(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-27h)



1.03 g (5.14 mmol) (*R*)-*N*-Boc-Prolinol (**(*R*)-26**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexadecan umgesetzt.

Ausbeute: 865 mg (2.03 mmol, 40 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{NO}_3$, 425.70 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +32.0^\circ$ ($c = 0.1$ in CHCl_3).

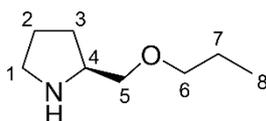
Die übrigen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers und entsprechen den Literaturangaben.^[153] Aufgrund von Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte

wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

Allgemeine Vorschrift für die Entschützung von *N*-Boc-Prolinothern mit Trifluoressigsäure

Unter Argonatmosphäre wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben ein Äquivalent des entsprechenden *N*-Boc-Prolinothers **27** in Dichlormethan *abs.* (2-10 mL/mmol *N*-Boc-Prolinoether **27**) gelöst vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure versetzt. Die Mischung wird für 30 min bei 0 °C und bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Anschließend wird die Lösung in eisgekühlte 3M Natronlauge geschüttet und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Produkt als farbloses bis gelbliches Öl erhalten, das sich im Fall von **28h** (Derivat mit *n*-Hexadecylgruppen) beim Abkühlen wachsartig verfestigt. Es wird ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

Synthese von (*S*)-2-(Propoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-**28a**)



1.02 g (4.18 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2-(Propoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-**27a** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 590 mg (4.12 mmol, 99 %)

Molekulargewicht: C₈H₁₇NO, 143.23 g/mol

¹H-NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 6.20 (bs, 1H, NH), 3.57-3.48 (m, 2H, H-4, H-5a), 3.48-3.36 (m, 3H, H-5b, H-6), 3.18-3.03 (m, 2H, H-1), 2.00-1.78 (m, 3H, H-2, H-3a), 1.65-1.52 (m, 3H, H-3b, H-7), 0.89 (t, 3H, H-8, ³J_{7,8} = 7.4 Hz).

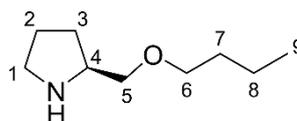
^{13}C -NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
73.2 (C-6), 71.9, (C-5), 58.4 (C-4), 46.1 (C-1), 27.7 (C-3), 24.8 (C-2), 22.9 (C-7), 10.6 (C-8).

MS: (ESI+) m/z =
287.27 [2M+H]⁺, 144.14 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₈H₁₇NOH [M+H]⁺ :
berechnet: 144.1383,
gefunden: 144.1384.

ORD: Aufgrund von Verunreinigungen konnte der spezifische Drehwert nicht bestimmt werden.

Synthese von (*S*)-2-(Butoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-28b)



1.02 g (4.18 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Butoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-27b wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1.01 g (6.40 mmol, 71 %)

Molekulargewicht: C₉H₁₉NO, 157.26 g/mol

^1H -NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
8.34 (bs, 1H, NH), 3.82-3.74 (m, 1H, H-4), 3.71-3.58 (m, 2H, H-5),
3.55-3.42 (m, 2H, H-6), 3.34-3.27 (m, 2H, H-1), 2.12-1.90 (m, 3H,
H-2, H-3a), 1.88-1.77 (m, 1H, H-3b), 1.58-1.50 (m, 2H, H-7), 1.38-
1.28 (m, 2H, H-8), 0.89 (t, 3H, H-9, ³*J*_{8,9} = 7.4 Hz).

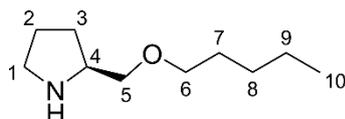
^{13}C -NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
71.5 (C-6), 69.7, (C-5), 58.6 (C-4), 45.8 (C-1), 31.7 (C-7), 27.4 (C-3),
24.3 (C-2), 19.4 (C-8), 14.0 (C-9).

MS: (ESI+) m/z =
351.28 [2M+HCl+H]⁺, 315.30 [2M+H]⁺, 158.15 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₉H₁₉NOH [M+H]⁺ :
 berechnet: 158.1539,
 gefunden: 158.1533.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -8.8^\circ$ ($c = 1.02$ in CHCl₃).

Synthese von (S)-2-(Pentoxymethyl)pyrrolidin ((S)-28c)



1.72 g (6.34 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Pentoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-**27c** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zwölf Äquivalenten TFA umgesetzt, wobei die Aufarbeitung bereits nach einer Stunde Rühren bei RT erfolgte.

Ausbeute: 1.08 g (6.30 mmol, 99 %)

Molekulargewicht: C₁₀H₂₁NO, 171.28 g/mol

¹H-NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.45-3.40 (m, 3H, H-5a, H-6), 3.36-3.29 (m, 2H, H-4, H-5b), 3.30-3.21 (bs, 1H, NH), 3.05-2.88 (m, 2H, H-1), 1.90-1.80 (m, 1H, H-3a), 1.80-1.68 (m, 2H, H-2), 1.60-1.51 (m, 2H, H-7), 1.49-1.40 (m, 1H, H-3b), 1.36-1.26 (m, 4H, H-8, H-9), 0.88 (t, 3H, H-10, ³*J*_{9,10} = 7.0 Hz).

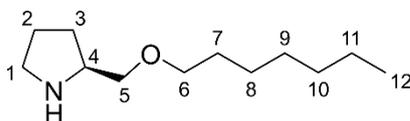
¹³C-NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 73.7 (C-5), 71.6, (C-6), 58.1 (C-4), 46.4 (C-1), 29.5 (C-7), 28.4 (C-8), 28.0 (C-3), 25.2 (C-2), 22.7 (C-9), 14.2 (C-10).

MS: (ESI+) *m/z* =
 172.17 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₀H₂₁NOH [M+H]⁺ :
 berechnet: 172.1696,
 gefunden: 172.1692.

ORD: Aufgrund von Verunreinigungen konnte der spezifische Drehwert nicht bestimmt werden.

Synthese von (S)-2-(Heptoxymethyl)pyrrolidin ((S)-28d)



0.72 g (2.40 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Heptoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-**27d** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 478 mg (2.40 mmol, quant.)

Molekulargewicht: C₁₂H₂₅NO, 199.34 g/mol

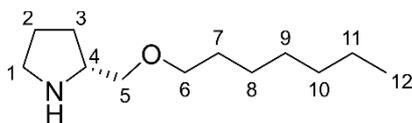
¹H-NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.45-3.38 (m, 3H, H-5a, H-6), 3.36-3.28 (m, 3H, H-4, H-5b, NH),
 3.05-2.87 (m, 2H, H-1), 1.93-1.80 (m, 1H, H-3a), 1.80-1.65 (m, 2H,
 H-2), 1.59-1.51 (m, 2H, H-7), 1.49-1.40 (m, 1H, H-3b), 1.35-1.20
 (m, 8H, H-8 bis H-11), 0.87 (t, 3H, H-12, ³*J*_{11,12} = 6.8 Hz).

¹³C-NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 73.8 (C-5), 71.6, (C-6), 58.1 (C-4), 46.5 (C-1), 32.9, 29.3, 26.2, 22.8
 (C-8 bis C-11), 29.8 (C-7), 28.0 (C-3), 25.2 (C-2), 14.2 (C-12).

MS: (ESI+) *m/z* =
 435.37 [2M+HCl+H]⁺, 200.20 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₂H₂₅NOH [M+H]⁺ :
 berechnet: 200.2009,
 gefunden: 200.2008.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -5.3^\circ$ (*c* = 1.01 in CHCl₃).

Synthese von (*R*)-2-(Heptoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-28d)

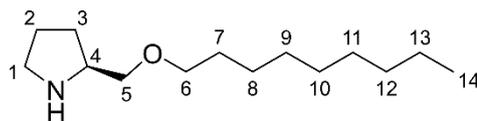
1.80 g (6.00 mmol) (*R*)-*N*-Boc-2-(Heptoxymethyl)pyrrolidin (**(*R*)-27d**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1.31 g (6.00 mmol, quant.)

Molekulargewicht: C₁₂H₂₅NO, 199.34 g/mol

ORD: Aufgrund von Verunreinigungen konnte der spezifische Drehwert nicht bestimmt werden.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers. Aufgrund von Verunreinigungen und Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

Synthese von (*S*)-2-(Nonoxymethyl)pyrrolidin ((*S*)-28e)

1.96 g (5.50 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Nonoxymethyl)pyrrolidin (**(*S*)-27e**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei die Aufarbeitung bereits nach zwei Stunden Rühren bei RT erfolgte.

Ausbeute: 1.53 mg (6.74 mmol, 84 %, enthält Verunreinigungen)

Molekulargewicht: C₁₄H₂₉NO, 227.39 g/mol

¹H-NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 8.03 (bs, 1H, NH), 3.77-3.69 (m, 1H, H-4), 3.62-3.49 (m, 2H, H-5),
 3.49-3.37 (m, 2H, H-6), 3.30-3.20 (m, 2H, H-1), 2.13-1.90 (m, 3H,

H-2, H-3a), 1.83-1.73 (m, 1H, H-3b), 1.57-1.49 (m, 2H, H-7), 1.34-1.19 (m, 12H, H-8 bis H-13), 0.87 (t, 3H, H-14, $^3J_{13,14} = 6.9$ Hz).

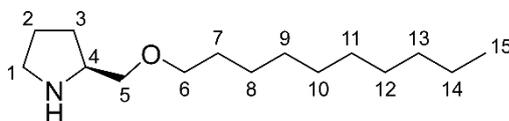
^{13}C -NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
71.8 (C-6), 70.0, (C-5), 58.7 (C-4), 45.7 (C-1), 32.0, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.1, 22.8 (C-7 bis C-13), 27.3 (C-3), 24.3 (C-2), 14.2 (C-14).

MS: (ESI+) m/z =
455.46 [2M+H]⁺, 228.23 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₄H₂₉NOH [M+H]⁺ :
berechnet: 228.2322,
gefunden: 228.2310.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +0.2^\circ$ ($c = 1.01$ in CHCl₃).

Synthese von (*S*)-2-(Decoxymethyl)pyrrolidin (**(S)**-28f)



1.97 g (5.76 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Decoxymethyl)pyrrolidin (**(S)**-27f) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei die Aufarbeitung bereits nach einer Stunde Rühren bei RT erfolgte.

Ausbeute: 1.39 g (5.76 mmol, quant.)

Molekulargewicht: C₁₅H₃₁NO, 241.42 g/mol

^1H -NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
3.48-3.41 (m, 3H, H-5a, H-6), 3.41-3.33 (m, 2H, H-4, H-5b), 3.08-2.92 (m, 2H, H-1), 1.91-1.84 (m, 1H, H-3a), 1.84-1.73 (m, 1H, H-2), 1.59-1.53 (m, 2H, H-7), 1.53-1.45 (m, 1H, H-3b), 1.34-1.21 (m, 14H, H-8 bis H-14), 0.87 (t, 3H, H-15, $^3J_{14,15} = 7.1$ Hz).

^{13}C -NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

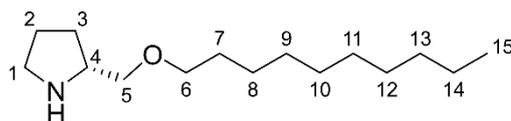
73.5 (C-5), 71.7 (C-6), 58.2 (C-4), 46.4 (C-1), 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8 (C-7 bis C-14), 27.9 (C-3), 25.2 (C-2), 14.3 (C-15).

MS: (ESI+) m/z =
242.25 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₅H₃₁NOH [M+H]⁺ :
berechnet: 242.2478,
gefunden: 228.2479.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +0.6^\circ$ ($c = 1.09$ in CHCl₃).

Synthese von (*R*)-2-(Decoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-28f)



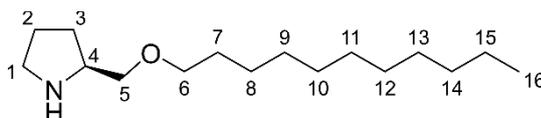
2.66 g (7.80 mmol) (*R*)-*N*-Boc-2(Decoxymethyl)pyrrolidin (**(*R*)-27f**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 1.39 mg (5.76 mmol, quant.)

Molekulargewicht: C₁₅H₃₁NO, 241.42 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -0.2^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃).

Die übrigen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers. Aufgrund von Verunreinigungen und Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

Synthese von (S)-2-(Undecoxymethyl)pyrrolidin ((S)-28g)

1.96 g (5.50 mmol) (S)-N-Boc-2(Undecoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-**27g** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei die Aufarbeitung bereits nach zwei Stunden Rühren bei RT erfolgte.

Ausbeute: 1.27 mg (4.96 mmol, 90 %)

Molekulargewicht: C₁₆H₃₃NO, 255.45 g/mol

¹H-NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 4.00-3.87 (m, 1H, NH), 3.46-3.38 (m, 3H, H-5a, H-6), 3.38-3.30 (m, 2H, H-4, H-5b), 3.06-2.88 (m, 2H, H-1), 1.90-1.69 (m, 3H, H-2, H-3a), 1.58-1.50 (m, 2H, H-7), 1.50-1.42 (m, 1H, H-3b), 1.34-1.18 (m, 16H, H-8 bis H-15), 0.86 (t, 3H, H-16, ³J_{15,16} = 6.9 Hz).

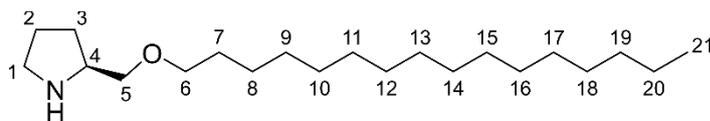
¹³C-NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 73.5 (C-5), 71.6 (C-6), 58.2 (C-4), 46.4 (C-1), 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.8 (C-7 bis C-15), 27.9 (C-3), 25.1 (C-2), 14.2 (C-16).

MS: (ESI+) *m/z* =
 256.26 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₁₆H₃₃NOH [M+H]⁺ :
 berechnet: 256.2635,
 gefunden: 256.2633.

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +1.9^\circ$ (*c* = 1.04 in CHCl₃).

Synthese von (*S*)-2-(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin^[153] ((*S*)-28h)



1.32 g (3.10 mmol) (*S*)-*N*-Boc-2(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin (**S**)-27h wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

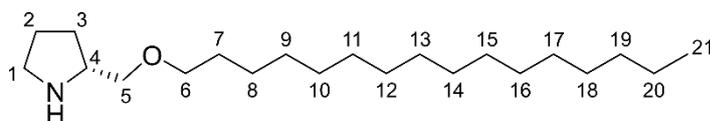
Ausbeute: 927 mg (2.85 mmol, 92 %)

Molekulargewicht: C₂₁H₄₃NO, 325.58 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -8.1^\circ$ ($c = 0.99$ in CHCl₃).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[153]

Synthese von (*R*)-2-(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin ((*R*)-28h)



865 mg (2.03 mmol) (*R*)-*N*-Boc-2(Hexadecoxymethyl)pyrrolidin (**R**)-27h wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt.

Ausbeute: 660 mg (2.00 mmol, 98 %)

Molekulargewicht: C₂₁H₄₃NO, 325.58 g/mol

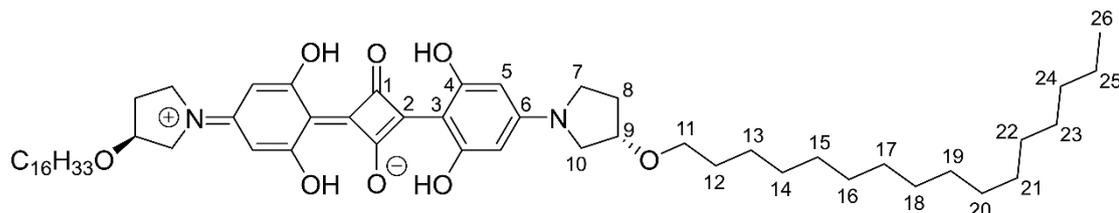
ORD: Aufgrund von Verunreinigungen konnte der spezifische Drehwert nicht bestimmt werden.

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers und entsprechen den Literaturangaben.^[153] Aufgrund von Verunreinigungen und Konzentrationsunterschieden kann der spezifische Drehwert von dem des (*S*)-Enantiomers (mit umgekehrten Vorzeichen) abweichen. Die sehr hohe Enantiomerenreinheit der für die Synthese verwendeten Edukte wurde mittels analytischer chiraler HPLC anhand der **ProSQ-C16**-Enantiomere überprüft (Abb. 3-14).

8.3. Synthese von Squarainen

8.3.1. Synthese unterschiedlich substituierter Bisdihydroxyphenylsquaraine

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-3-hexadecoxypyrrolidiny]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-3PyrSQ-C16



In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre je ein Äquivalent Phloroglucin **1** (162 mg, 1.28 mmol) und (*S*)-3-Hexadecoxypyrrolidin **5a** (400 mg, 1.28 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 2:1 (v/v, 13 mL) gelöst. Die Lösung wurde 19 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung kurz abgekühlt und nach der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** (73 mg, 0.64 mmol) für weitere 24 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach blau beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde langsam auf RT abgekühlt und anschließend 4 h bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde unter Hochvakuum getrocknet.

Das Produkt wird als dunkelgrüner Feststoff erhalten, der sich sehr schwer in halogenierten Lösungsmitteln löst.

Ausbeute: 189 mg (0.21 mmol, 32 %)

Molekulargewicht: C₅₆H₈₈N₂O₈, 917.33 g/mol

MS: (MALDI+) *m/z* =
916.65 [M]⁺.

MALDI HR MS: C₅₆H₈₈N₂O₈ [M]⁺ :
berechnet: 916.6535,
gefunden: 916.6509.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\max} = 644.5 \text{ nm}$.

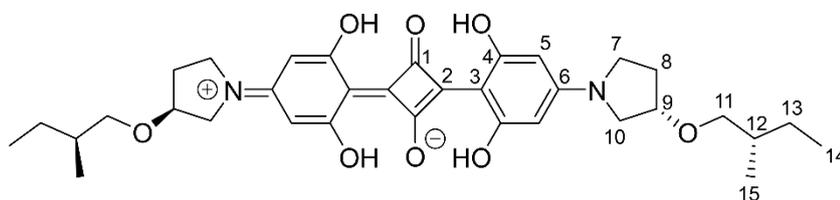
Elementaranalyse: $\text{C}_{56}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_8$

berechnet: C: 73.32 H: 9.67 N: 3.05,

gemessen: C: 73.16 H: 9.56 N: 2.96.

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren aufgenommen und kein Extinktionskoeffizient bestimmt werden. Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-3-(((*S*)-2-methylbutoxy)pyrrolidinyl)-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-3PyrSQ-2MB



In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre je ein Äquivalent Phloroglucin **1** (26 mg, 0.21 mmol) und (*S*)-3-(2-Methylbutoxy)pyrrolidin **5b** (33 mg, 0.21 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 1:1 (v/v, 5 mL) gelöst. Die Lösung wurde 18 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung kurz abgekühlt und nach der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** (12 mg, 0.11 mmol) für weitere 25 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach blau beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde langsam auf RT abgekühlt und anschließend drei Tage bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol und Cyclohexan gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Eluent: Dichlormethan) und Umkristallisation in Dichlormethan/Methanol 4:1 gereinigt und unter Hochvakuum getrocknet.

Das reine Produkt wird als türkis-grüner glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 16 mg (0.027 mmol, 25 %)

Molekulargewicht: $C_{34}H_{44}N_2O_8$, 608.73 g/mol

1H -NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
11.05 (s, 4H, OH), 5.72 (s, 4H, H-5), 4.16-4.12 (m, 2H, H-9), 3.59-3.48 (m, 8H, H-7, H-10), 3.30-3.21 (m, 4H, H-11), 2.22-2.16 (m, 2H, H-8a), 2.08-2.00 (m, 2H, H-8b), 1.67-1.1.53 (m, 2H, H-12), 1.46-1.38 (m, 2H, H-13a), 1.16-1.08 (m, 2H, H-13b), 0.90-0.86 (m, 12H, H-14, H-15).

^{13}C -NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.5 (C-2), 162.9 (C-4), 161.8 (C-1), 157.1 (C-3), 102.9 (C-6), 94.4 (C-5), 77.3 (C-9), 74.7 (C-11), 54.0 (C-10), 46.6 (C-7), 35.2 (C-12), 30.8 (C-8), 26.4 (C-13), 16.8 (C-15), 11.5 (C-14).

MS: (MALDI+) m/z =
608.31 $[M]^+$.

MALDI HR MS: $C_{34}H_{44}N_2O_8 [M]^+$:
berechnet: 608.3092,
gefunden: 608.3099.

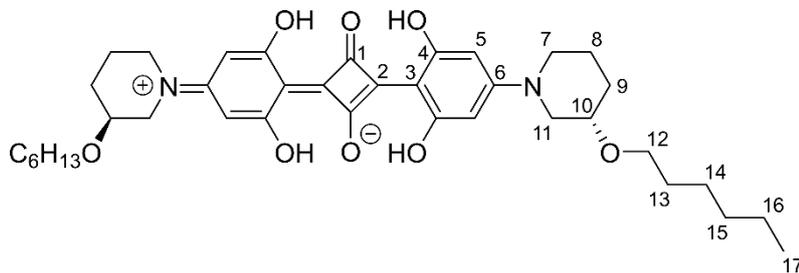
UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{max} = 644.5$ nm, $\epsilon = 351000$ M $^{-1}$ cm $^{-1}$.

Elementaranalyse: $C_{34}H_{44}N_2O_8 \cdot 0.4 CH_3OH$
berechnet: C: 66.48 H: 7.39 N: 4.51,
gemessen: C: 66.34 H: 7.12 N: 4.56.

R_f-Wert: 0.34 (Dichlormethan)
0.13 (Chloroform)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-3-(hexyloxypiperidinyl)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*S,S*)-3PipSQ-OC6



In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre je ein Äquivalent Phloroglucin **1** (63 mg, 0.50 mmol) und (*S*)-3-Hexyloxypiperidin **8** (93 mg, 0.50 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 1:1 (v/v, 5 mL) gelöst. Die Lösung wurde 18 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung kurz abgekühlt und nach der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** (29 mg, 0.25 mmol) für weitere 20 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach blau beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde langsam auf RT abgekühlt und anschließend zehn Tage bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol und Cyclohexan gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Gradient-Elution: Chloroform → Dichlormethan → Dichlormethan + 1 % Methanol) und Umkristallisation in Dichlormethan/Methanol 1.6:1 gereinigt und unter Hochvakuum getrocknet.

Das reine Produkt wird als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 45 mg (0.068 mmol, 27 %)

Molekulargewicht: C₃₈H₅₂N₂O₈, 664.84 g/mol

¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 10.97 (s, 4H, OH), 5.93 (s, 4H, H-5), 3.87 (dd, 2H, H-11a, ²J_{11a,11b} = 13.3 Hz, ³J_{10,11a} = 3.5 Hz), 3.70 (ddd, 2H, H-7a, ²J_{7a,7b} = 13.4 Hz, ³J_{7a,8a} = ³J_{7a,8b} = 3.5 Hz), 3.48 (t, 4H, H-12, ³J_{12,13} = 6.7 Hz), 3.39-3.35 (m, 2H, H-10), 3.21 (m, 2H, H-7b, ²J_{7a,7b} = 13.4 Hz, ³J_{7b,8a} = 9.8 Hz, ³J_{7b,8b} = 3.1 Hz), 3.16 (dd, 2H, H-11b, ²J_{11a,11b} = 13.3 Hz, ³J_{10,11b} = 8.4 Hz), 2.09-2.03 (m, 2H, H-9a), 1.89-

1.83 (m, 2H, H-8a), 1.63-1.57 (m, 2H, H-9b), 1.57-1.51 (m, 6H, H-8b, H-13), 1.36-1.24 (m, 2H, H-14, H-15, H-16), 0.88 (t, 6H, H-17, $^3J_{16,17} = 7.0$ Hz).

^{13}C -NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.5 (C-2), 163.4 (C-4), 162.0 (C-1), 159.0 (C-3), 103.0 (C-6), 94.4 (C-5), 73.7 (C-10), 69.3 (C-12), 51.9 (C-11), 48.0 (C-7), 31.8 (C-15), 30.7 (C-9), 30.2 (C-13), 25.9 (C-14), 23.0 (C-8), 22.8 (C-16), 14.2 (C-17).

MS: (ESI+) m/z =
664.37 [M]⁺.

ESI HR MS: $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$ [M]⁺ :
berechnet: 664.3718,
gefunden: 664.3717.

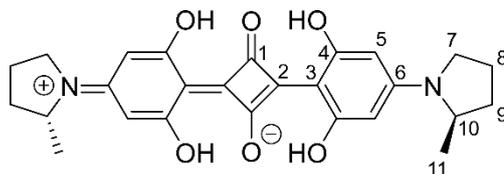
UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\text{max}} = 649.5$ nm, $\varepsilon = 327000$ M⁻¹ cm⁻¹.

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$
berechnet: C: 68.65 H: 7.88 N: 4.21,
gemessen: C: 68.42 H: 7.80 N: 4.16.

R_f-Wert: 0.46 (Dichlormethan + 1 % Methanol)
0.30 (Dichlormethan + 0.5 % Methanol)
0.08 (Dichlormethan)
0.01 (Chloroform)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-((*R*)-2-methylpyrrolidinyl)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*R,R*)-PyrSQ-C1



In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre je ein Äquivalent Phloroglucin **1** (741 mg, 5.87 mmol) und (*R*)-(-)-2-Methylpyrrolidin **25** (500 mg, 5.87 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 1:1 (v/v, 25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 24 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung kurz abgekühlt und nach der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** (335 mg, 2.94 mmol) für weitere 16 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei bereits nach wenigen Minuten ein Farbumschlag der Reaktionsmischung nach blau beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde langsam auf RT abgekühlt und anschließend 1 h bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Gradient-Elution: Chloroform → Dichlormethan) gereinigt und unter Hochvakuum getrocknet.

Das reine Produkt wird als grün glänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 641 mg (1.38 mmol, 47 %)

Molekulargewicht: C₂₆H₂₈N₂O₆, 464.52 g/mol

¹H-NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.02 (s, 4H, OH), 5.74 (s, 4H, H-5), 4.10–4.05 (m, 2H, H-10),
 3.59–3.54 (m, 2H, H-7a), 3.41–3.34 (m, 2H, H-7b), 2.16–2.02 (m,
 6H, H-8, H-9a), 1.80–1.76 (m, 2H, H-9b), 1.23 (d, 6H, H-11, ³J₁₀₋₁₁
 = 6.5 Hz).

¹³C-NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-2), 162.8 (C-4), 94.6 (C-5), 55.1 (C-10), 48.6 (C-7), 32.5
 (C-9), 22.8 (C-8), 19.6 (C-11).

C-6, C-1 und C-3 sind aufgrund der geringen Konzentration nicht zu erkennen

MS: (ESI+) m/z =
464.19 $[M]^+$, 951.38 $[2M+Na]^+$.

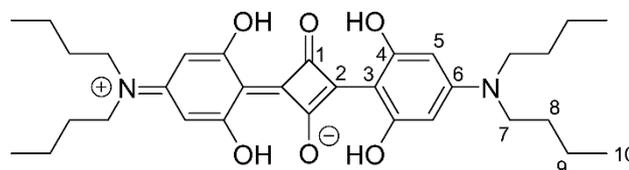
ESI HR MS: $C_{26}H_{28}N_2O_6H [M+H]^+$:
berechnet: 464.1942,
gefunden: 464.1932.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{max} = 647 \text{ nm}$, $\epsilon = 370000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{28}N_2O_6$
berechnet: C: 67.23 H: 6.08 N: 6.03,
gemessen: C: 66.90 H: 6.07 N: 5.84.

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*N,N*-dibutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain^[47] nBSQ



Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre je ein Äquivalent Phloroglucin **1** (1.26 g, 10.0 mmol) und Di-*n*-butylamin **29** (1.42 g, 10.0 mmol) in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 1:1 (v/v, 25 mL) gelöst. Die Lösung wurde 19 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung kurz abgekühlt und nach der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** (570 mg, 5.00 mmol) weitere 21 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam abgekühlt und unter vermindertem Druck ein Teil des Lösungsmittels entfernt. Die Mischung wurde 4 h bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde

das Rohprodukt in Dichlormethan/Methanol 7:5 (v/v, 120 mL) umkristallisiert und drei Tage bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet.

Das reine Produkt wird als grünlänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.31 g (2.38 mmol, 48 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$, 552.71 g/mol

^1H NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
10.98 (s, 4H, OH), 5.78 (s, 4H, H-5), 3.37-3.30 (m, 8H, H-7), 1.67-1.58 (m, 8H, H-8), 1.41-1.32 (m, 8H, H-9), 0.97 (t, 12H, H-10, $^3J_{9,10}$ = 7.4 Hz).

^{13}C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.5 (C-2), 162.9 (C-4), 161.2 (C-1), 158.0 (C-3), 102.5 (C-6), 93.8 (C-5), 51.6 (C-7), 30.2 (C-8), 20.4 (C-9), 14.3 (C-10).

MS: (ESI+) m/z =
552.32 $[\text{M}]^{++}$.

ESI HR MS: $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}]^{++}$
berechnet: 552.3194,
gefunden: 552.3195.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\text{max}} = 650\text{ nm}$, $\varepsilon = 386000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$
berechnet: C: 69.54 H: 8.02 N: 5.07,
gemessen: C: 69.41 H: 8.18 N: 4.98.

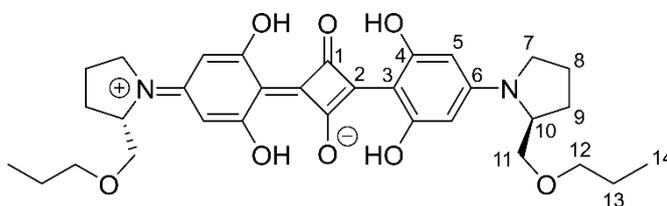
8.3.2. Synthese von *n*-Alkyl-substituierten ProSQs

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung prolinbasierter symmetrischer Anilinosquaraine

In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider werden ein Äquivalent Phloroglucin **1** und ein Äquivalent des entsprechenden Prolinoethers **28** in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol 1:1 (v/v, 10 mL/mmol Phloroglucin) suspendiert vorgelegt. Die Mischung wird 16 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen und der Zugabe eines halben Äquivalents Quadratsäure **2** wird die Reaktionsmischung für weitere 24 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt, wobei die Mischung bereits in den ersten Minuten tiefblau wird. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung erst bei 2 °C, dann über Nacht oder mehrere Tage bei -20 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol (und Cyclohexan) gewaschen.

Mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) und Umkristallisation in Dichlormethan/Methanol (und Dichlormethan/Cyclohexan) wird das Rohprodukt gereinigt und anschließend unter Hochvakuum getrocknet. Die Squaraine werden in reiner Form als dunkelblaue oder grüne Feststoffe mit grünem oder rötlichem Schimmer erhalten.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(propyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C3



500 mg (3.50 mmol) (*S*)-2-Propoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28a** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie der gesamten Reaktionsmischung erhalten wurde. Hierfür wurde zuvor 1-Butanol mittels azeotroper Destillation unter mehrfacher Zugabe von Cyclohexan entfernt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:3 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelgrüner oder goldglänzender Feststoff erhalten.

Ausbeute: 132 mg (0.23 mmol, 13%)

Molekulargewicht: C₃₂H₄₀N₂O₈, 580.68 g/mol

¹H NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
11.01 (s, 4H, OH), 5.78 (bs, 4H, H-5), 4.09-4.04 (m, 2H, H-10),
3.55-3.49 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.44-3.31 (m, 8H, H-7b, H-11b, H-
12), 2.17-2.06 (m, 4H, H-8a, H-9a), 2.06-1.96 (m, 4H, H-8b, H-9b),
1.61-1.54 (m, 4H, H-13), 0.91 (t, 6H, H-14, ³J_{13,14} = 7.4 Hz).

¹³C NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.4 (C-2), 162.9 (C-4), 161.8 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.7
(C-5), 73.4 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 28.6 (C-9),
23.0 (C-13), 22.9 (C-8), 10.7 (C-14).

MS: (ESI+) *m/z* =
580.28 [M]⁺⁺.

ESI HR MS: C₃₂H₄₀N₂O₈ [M]⁺⁺
berechnet: 580.2779,
gefunden: 580.2778.

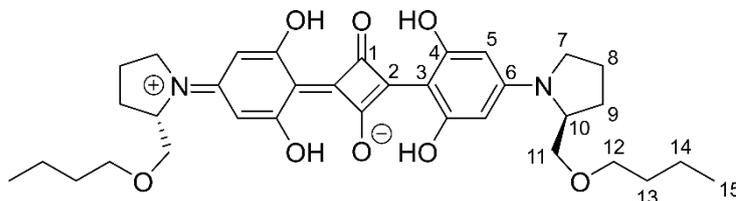
UV/Vis: (Chloroform) λ_{max} = 646 nm, ε = 380800 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₃₂H₄₀N₂O₈
berechnet: C: 66.19 H: 6.94 N: 4.82,
gemessen: C: 65.99 H: 7.06 N: 4.74.

R_f-Wert: 0.38 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(butyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C4



865 mg (5.50 mmol) (*S*)-2-Butoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28b** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie der gesamten Reaktionsmischung erhalten wurde. Hierfür wurde zuvor 1-Butanol mittels azeotroper Destillation unter mehrfacher Zugabe von Cyclohexan entfernt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 1:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:2 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als ockerbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 38.2 mg (0.063 mmol, 2.3 %)

Molekulargewicht: C₃₄H₄₄N₂O₈, 608.73 g/mol

¹H NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.00 (s, 4H, OH), 5.77 (bs, 4H, H-5), 4.09-4.02 (m, 2H, H-10),
 3.56-3.49 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.49-3.42 (m, 2H, H-12a), 3.42-
 3.35 (m, 4H, H-7b, H-12b), 3.35-3.29 (m, 2H, H11b), 2.17-2.06 (m,
 4H, H-8a, H-9a), 2.06-1.96 (m, 4H, H-8b, H-9b), 1.57-1.50 (m, 4H,
 H-13), 1.40-1.32 (m, 4H, H-14), 0.92 (t, 6H, H-15, ³J_{14,15} = 7.4 Hz).

¹³C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.4 (C-2), 162.8 (C-4), 161.7 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.7
 (C-5), 71.6 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 31.9 (C-13),
 28.6 (C-9), 22.9 (C-8), 19.5 (C-14), 14.1 (C-15).

MS: (ESI+) *m/z* =
 609.32 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₃₄H₄₄N₂O₈H [M+H]⁺
 berechnet: 609.3170,

gefunden: 609.3166.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$, $\varepsilon = 383400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$

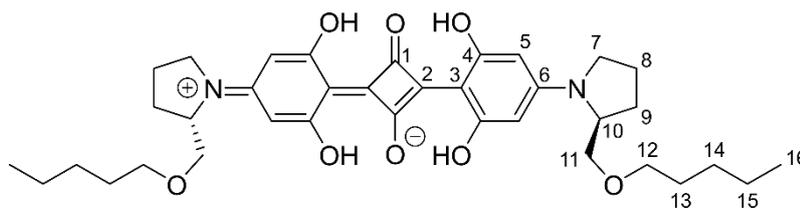
berechnet: C: 67.09 H: 7.29 N: 4.60,

gemessen: C: 66.86 H: 7.36 N: 4.55.

R_f-Wert: 0.47 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(pentyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C5



995 mg (5.82 mmol) (*S*)-2-Pentoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28c** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 1:3 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:3 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 42 mg (0.067 mmol, 3 %)

Molekulargewicht: $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8$, 636.79 g/mol

^1H NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.02 (s, 4H, OH), 5.78 (bs, 4H, H-5), 4.10-4.03 (m, 2H, H-10),
 3.57-3.48 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.48-3.42 (m, 2H, H-12a), 3.42-
 3.29 (m, 6H, H-7b, H-11b, H-12b), 2.18-2.06 (m, 4H, H-8a, H-9a),
 2.06-1.94 (m, 4H, H-8b, H-9b), 1.61-1.50 (m, 4H, H-13), 1.38-1.26
 (m, 8H, H-14, H-15), 0.90 (t, 6H, H-16, $^3J_{15,16} = 7.0 \text{ Hz}$).

¹³C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-2), 162.9 (C-4), 161.8 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.8
 (C-5), 71.9 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 29.5 (C-13),
 28.6 (C-9), 28.5 (C-14), 22.9 (C-8), 22.7 (C-15), 14.2 (C-16).

MS: (ESI+) m/z =
 637.35 [M+H]⁺.

ESI HR MS: C₃₆H₄₈N₂O₈H [M+H]⁺
 berechnet: 637.3483,
 gefunden: 637.3480.

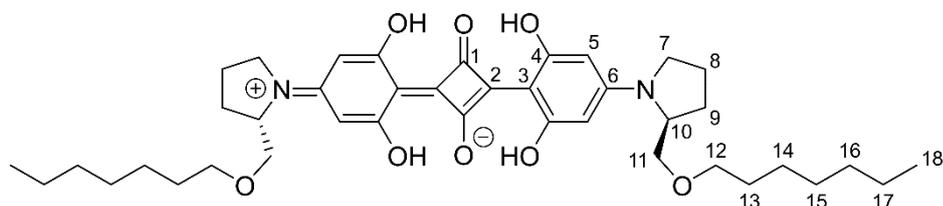
UV/Vis: (Chloroform) λ_{\max} = 646 nm, ϵ = 389300 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₃₆H₄₈N₂O₈ · 0.3 CH₃OH
 berechnet: C: 67.45 H: 7.67 N: 4.33,
 gemessen: C: 67.42 H: 7.68 N: 4.33.

R_f-Wert: 0.54 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(heptyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C7



399 mg (2.00 mmol) (*S*)-2-Heptoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28d** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei auch das Filtrat der Reaktionsmischung mittels Säulenchromatographie getrennt wurde. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:3 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 147 mg (0.212 mmol, 21 %)

Molekulargewicht: C₄₀H₅₆N₂O₈, 692.89 g/mol

¹H NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
11.00 (s, 4H, OH), 5.77 (bs, 4H, H-5), 4.08-4.03 (m, 2H, H-10),
3.55-3.48 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.47-3.42 (m, 2H, H-12a), 3.40-
3.34 (m, 4H, H-7b, H-12b), 3.34-3.30 (m, 2H, H-11b), 2.16-2.05 (m,
4H, H-8a, H-9a), 2.05-1.95 (m, 4H, H-8b, H-9b), 1.59-1.51 (m, 4H,
H-13), 1.35-1.23 (m, 16H, H-14 bis H-17), 0.88 (t, 6H, H-18, ³J_{17,18}
= 7.0 Hz).

¹³C NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.4 (C-2), 162.8 (C-4), 161.7 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.7
(C-5), 71.9 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.0 (C-7), 32.0, 29.8,
29.3, 26.2, 22.8 (C-13 bis C-17), 28.6 (C-9), 22.9 (C-8), 14.2 (C-18).

MS: (ESI+) *m/z* =
692.40 [M]⁺.

ESI HR MS: C₄₀H₅₆N₂O₈H [M+H]⁺
berechnet: 692.4042,
gefunden: 692.4040.

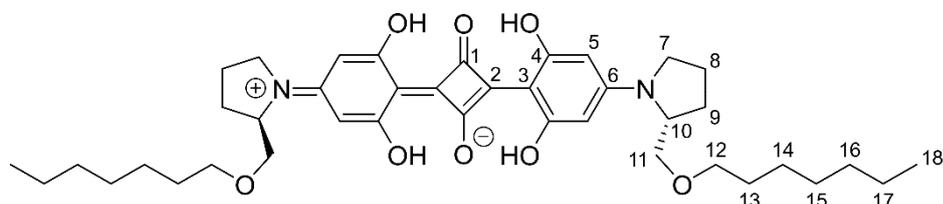
UV/Vis: (Chloroform) λ_{max} = 646 nm, ε = 375400 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₄₀H₅₆N₂O₈
berechnet: C: 69.34 H: 8.15 N: 4.04,
gemessen: C: 69.37 H: 8.15 N: 4.06.

R_f-Wert: 0.62 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*R*)-2-(heptyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*R,R*)-ProSQ-C7



923 mg (5.00 mmol) (*R*)-2-Heptoxymethylpyrrolidin (**R**)-**28d** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 1:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

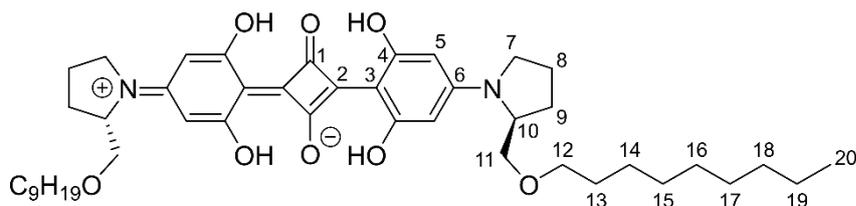
Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 254 mg (0.366 mmol, 15 %)

Molekulargewicht: C₄₀H₅₆N₂O₈, 692.89 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(nonyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C9



1.36 g (6.00 mmol) (*S*)-2-Nonoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28e** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25.8 mg (0.0344 mmol, 0.6 %)

Molekulargewicht: C₄₄H₆₄N₂O₈, 749.00 g/mol

$^1\text{H NMR}$: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.01 (s, 4H, OH), 5.77 (bs, 4H, H-5), 4.09-4.03 (m, 2H, H-10),
 3.56-3.48 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.48-3.42 (m, 2H, H-12a), 3.40-
 3.34 (m, 4H, H-7b, H-12b), 3.35-3.30 (m, 2H, H-11b), 2.16-2.06 (m,
 2H, H-8a, H-9a), 2.06-1.96 (m, 2H, H-8b, H-9b), 1.57-1.51 (m, 6H,
 H-13), 1.36-1.19 (m, 24H, H-14 bis H-19), 0.88 (t, 6H, H-20, $^3J_{19,20}$
 = 7.0 Hz).

$^{13}\text{C NMR}$: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.4 (C-2), 162.8 (C-4), 161.7 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.8
 (C-5), 71.9 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 32.0 (C-18),
 29.8, 29.7, 29.6, 29.4 (C-13, C-15, C-16, C-17), 22.9 (C-8), 22.8 (C-
 19), 28.6 (C-9), 26.3 (C-14), 22.9 (C-8), 22.8 (C-19), 14.3 (C-20).

MS: (ESI+) m/z =
 749.47 [M+H] $^+$.

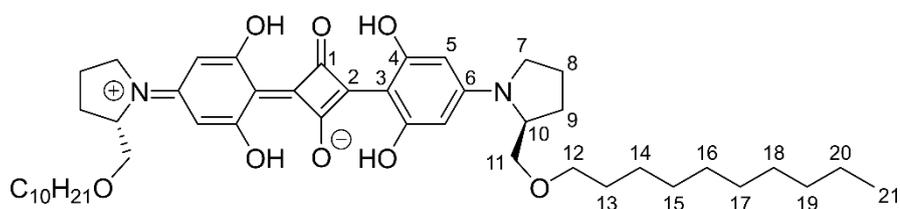
ESI HR MS: $\text{C}_{44}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}$ [M+H] $^+$
 berechnet: 749.4735,
 gefunden: 749.4740.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$, $\varepsilon = 367700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

R_f-Wert: 0.65 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(decyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain^[152] (*S,S*)-ProSQ-C10



1.10 mg (4.55 mmol) (*S*)-2-Decoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28f** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 3:2 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 3:1 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 271 mg (0.35 mmol, 15 %)

Molekulargewicht: C₄₆H₆₈N₂O₈, 777.06 g/mol

¹H NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
11.02 (s, 4H, OH), 5.78 (bs, 4H, H-5), 4.10-4.03 (m, 2H, H-10),
3.57-3.48 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.48-3.41 (m, 2H, H-12a), 3.41-
3.29 (m, 6H, H-7b, H-11b, H-12b), 2.17-2.06 (m, 4H, H-8a, H-9a),
2.06-1.96 (m, 4H, H-8b, H-9b), 1.59-1.50 (m, 4H, H-13), 1.36-1.20
(m, 28H, H-14 bis H-20), 0.88 (t, 6H, H-21, ³J_{20,21} = 7.0 Hz).

¹³C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.5 (C-2), 162.9 (C-4), 161.8 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.8
(C-5), 71.9 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 32.1, 29.8,
29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.3, 22.9 (C-13 bis C-20), 28.6 (C-9), 22.9
(C-8), 14.3 (C-21).

MS: (ESI+) *m/z* =
776.50 [M]⁺.

ESI HR MS: C₄₆H₆₈N₂O₈ [M]⁺
berechnet: 776.4970,
gefunden: 776.4972.

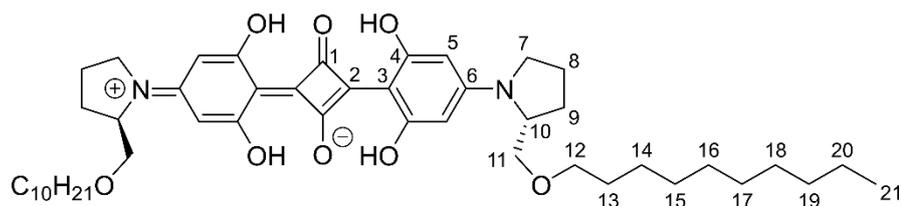
UV/Vis: (Chloroform) λ_{max} = 646 nm, ε = 361000 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₄₆H₆₈N₂O₈ · 0.4 CH₃OH
berechnet: C: 70.56 H: 8.88 N: 3.55,
gemessen: C: 70.64 H: 8.72 N: 3.54.

R_f-Wert: 0.67 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*R*)-2-(decyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*R,R*)-ProSQ-C10



1.69 mg (6.99 mmol) (*R*)-2-Decyloxymethylpyrrolidin (**R**)-28f wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:3 umkristallisiert.

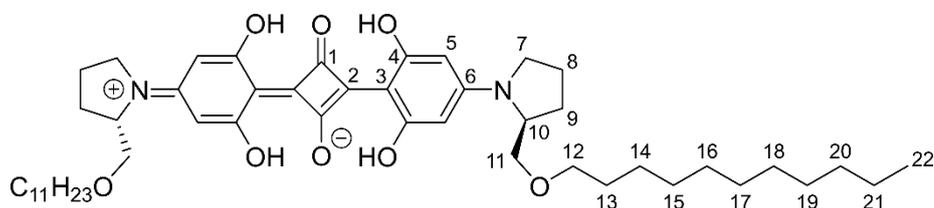
Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 527 mg (0.678 mmol, 19 %)

Molekulargewicht: C₄₆H₆₈N₂O₈, 777.06 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(undecyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*S,S*)-ProSQ-C11



1.02 g (4.00 mmol) (*S*)-2-Undecoxymethylpyrrolidin (**S**)-28g wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 165 mg (0.20 mmol, 5 %)

Molekulargewicht: C₄₈H₇₂N₂O₈, 805.11 g/mol

¹H NMR: (700 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
11.02 (s, 4H, OH), 5.78 (bs, 4H, H-5), 4.09-4.04 (m, 2H, H-10),
3.56-3.49 (m, 4H, H-7a, H-11a), 3.47-3.42 (m, 2H, H-12a), 3.41-
3.35 (m, 4H, H-7b, H-12b), 3.35-3.30 (m, 2H, H-11b), 2.16-2.07 (m,
4H, H-8a, H-9a), 2.06-1.96 (m, 4H, H-8b, H-9b), 1.58-1.52 (m, 4H,
H-13), 1.34-1.23 (m, 32H, H-14 bis H-21), 0.88 (t, 6H, H-22, ³J_{21,22}
= 7.0 Hz).

¹³C NMR: (176 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.5 (C-2), 162.9 (C-4), 161.8 (C-1), 156.9 (C-3), 103.0 (C-6), 94.8
(C-5), 71.9 (C-12), 70.4 (C-11), 59.0 (C-10), 49.1 (C-7), 32.1 (C-20),
29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5 (C-13, C-15 bis C-19), 28.6 (C-9), 26.3
(C-14), 22.9 (C-8), 22.9 (C-21), 14.3 (C-22).

MS: (ESI+) *m/z* =
804.53 [M]⁺, 619.34 [M-C₁₂H₂₅O]⁺.

ESI HR MS: C₄₈H₇₂N₂O₈ [M]⁺
berechnet: 804.5283,
gefunden: 804.5287.

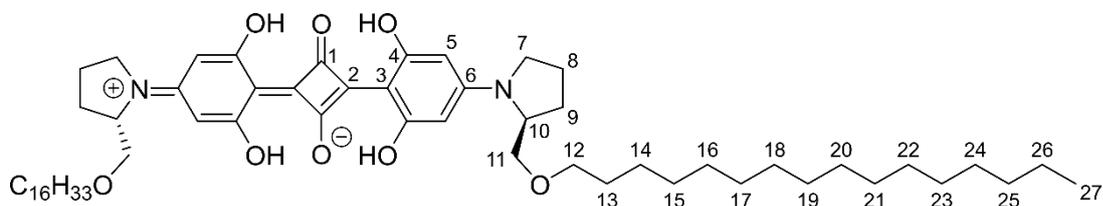
UV/Vis: (Chloroform) λ_{\max} = 646 nm, ϵ = 382000 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₄₈H₇₂N₂O₈
berechnet: C: 71.61 H: 9.01 N: 3.48,
gemessen: C: 71.35 H: 9.05 N: 3.33.

R_f-Wert: 0.69 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(hexadecyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain^[153] (*S,S*)-ProSQ-C16



843 mg (2.59 mmol) (*S*)-2-Hexadecoxymethylpyrrolidin (**S**)-**28h** wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei anstelle von 1-Butanol 1-Propanol verwendet wurde und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie der gesamten Reaktionsmischung erhalten wurde. Hierfür wurde zuvor 1-Butanol mittels azeotroper Destillation unter mehrfacher Zugabe von Cyclohexan entfernt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 314 mg (0.33 mmol, 26 %)

Molekulargewicht: C₅₈H₉₂N₂O₈, 945.38 g/mol

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$, $\varepsilon = 364300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse: C₅₈H₉₂N₂O₈

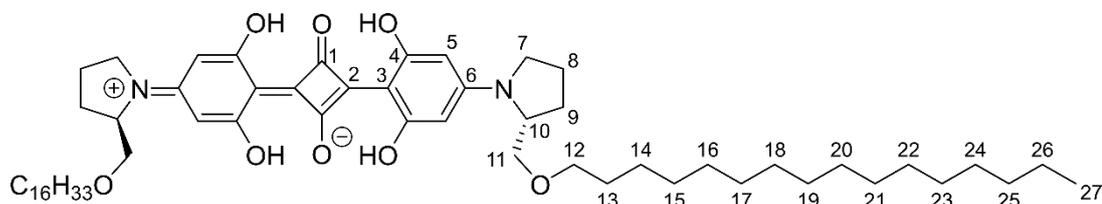
berechnet: C: 73.69 H: 9.82 N: 2.96,

gemessen: C: 73.55 H: 9.81 N: 2.83.

R_f-Wert: 0.72 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[153]

Synthese von **2,4-Bis[4-(*R*)-2-(hexadecyloxymethyl)-pyrrolidinyl]-2,6-dihydroxyphenyl]-squarain (*R,R*)-ProSQ-C16**



413 mg (1.27 mmol) (*R*)-2-Hexadecoxymethylpyrrolidin (***R***-28h) wurden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, wobei das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie der gesamten Reaktionsmischung erhalten wurde. Hierfür wurde zuvor 1-Butanol mittels azeotroper Destillation unter mehrfacher Zugabe von Cyclohexan entfernt. Das isolierte Produkt wurde in Dichlormethan/Methanol 2:1 und anschließend in Dichlormethan/Cyclohexan 1:3 umkristallisiert.

Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 151 mg (0.16 mmol, 25 %)

Molekulargewicht: C₅₈H₉₂N₂O₈, 945.38 g/mol

Elementaranalyse: C₅₈H₉₂N₂O₈

berechnet: C: 73.69 H: 9.82 N: 2.96,

gemessen: C: 73.72 H: 9.81 N: 2.94.

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen konnte kein Drehwert bestimmt werden. Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers und entsprechen den Literaturangaben.^[153]

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
<i>A</i>	Absorption
<i>Abs</i>	Absorbanz
<i>abs.</i>	absoluiert (hochrein und wasserfrei)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>atomic force microscopy</i>)
AK	Arbeitskreis
AM	Luftmasse (engl.: <i>air mass</i>)
Äq.	Äquivalent
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHJ	gemischter Heterübergang (engl.: <i>bulk heterojunction</i>)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CB	zirkulare Doppelbrechung (Birefringenz, engl.: <i>circular birefringence</i>)
CD	Zirkulardichroismus (engl.: <i>circular dichroism</i>)
D	Donor
DC	Dünnschichtchromatografie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSSC	<i>Grätzel</i> - / Farbstoffsolarzelle (engl.: <i>dye-sensitized solar cell</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (engl.: <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i>)
EI	Elektronenstoßionisation (engl.: <i>electron ionization</i>)
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESI	Elektronensprayionisation (engl.: <i>electron spray ionisation</i>)
ESM	„Model der essenziellen Zustände“ (engl.: <i>essential states model</i>)
ETL	elektronenleitende Schicht (engl.: <i>electron transport layer</i>)
<i>FF</i>	Füllfaktor
<i>g</i>	Dissymmetriefaktor
<i>h</i>	Stunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatografie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i>)
HR	Hochauflösung (engl.: <i>high resolution</i>)

HTL	lochleitende Schicht (engl.: <i>hole transport layer</i>)
ICT	intermolekularer Ladungstransfer (engl. <i>intermolecular charge transfer</i>)
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl.: <i>indium tin oxide</i>)
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl.: <i>short circuit current density</i>)
k	Extinktionskoeffizient
L	differentielle <i>Müller-Matrix</i>
LB	lineare Doppelbrechung (Birefringenz)
LD	linearer Dichroismus
LDC	untere <i>Davydov</i> -Komponente (engl.: <i>lower Davydov component</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	molar (mol/L)
M	<i>Müller-Matrix</i>
MALDI	Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MSE	mittlerer quadratischer Fehler (engl.: <i>mean square error</i>)
n	Brechungsindex
ND	Neutraldichte
n_{id}	Idealitätsfaktor
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NPTTPN	Phenylbithiophen mit chiralen Dimethylethylamingruppen
OD	optische Dichte
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode (engl.: <i>organic light emitting diode</i>)
OPV	organische Photovoltaik (engl.: <i>organic photovoltaics</i>)
ORD	optische Rotationsdispersion
OSC	organische Solarzelle (engl.: <i>organic solar cell</i>)
PC ₆₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester (auch als PCBM abgekürzt)
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -Buttersäuremethylester
PCE	Wirkungsgrad (engl.: <i>power conversion efficiency</i>)

PCSA	Polarisierer-Kompensator-Probenanalysator (engl.: <i>polarizer compensator sample analyser</i>)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethyldioxythiophen):polystyrolsulfonat
PEM	photoelastischer Modulator
PHJ	planarer Heteroübergang (engl.: <i>planar heterojunction</i>)
quant.	quantitativ
R	Reflexion
RAE	mit einem rotierenden Analysator ausgestattetes Ellipsometer (engl.: <i>rotating analyser ellipsometer</i>)
RCE	mit einem rotierenden Kompensator ausgestattetes Ellipsometer (engl.: <i>rotating compensator ellipsometer</i>)
R_{RMS}	quadratisch gemittelte Rauigkeit (engl.: <i>root-mean-squared roughness</i>)
R_S	Serienwiderstand
R_{SH}	Shuntwiderstand
RT	Raumtemperatur (typischerweise etwa 22 - 25 °C)
s	Sekunden
SR	Spektrale Antwort (engl.: <i>spectral responsivity</i>)
T	Transmission
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: <i>trifluoroacetic acid</i>)
TOF	Lichtlaufzeit (engl.: <i>time of flight</i>)
U/min	Umdrehungen pro Minute
UDC	obere <i>Davydov</i> -Komponente (engl.: <i>upper Davydov component</i>)
UV	ultraviolett
v/v	Volumenverhältnis
Vis	sichtbar (engl.: <i>visible</i>)
V_{oc}	Leerlaufspannung (engl.: <i>open circuit voltage</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)
α	Absorptionskoeffizient
α	Rekombinationsparameter
ϵ	Extinktionskoeffizient
η	Wirkungsgrad (siehe auch PCE)
λ	Wellenlänge
Δ	Differenz

Literaturverzeichnis

- [1] R. F. Service, *Science* **2005**, *309*, 548–551.
- [2] International Energy Agency, "Key world energy statistics 2020", URL: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>.
- [3] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [4] K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78–90.
- [5] a) Heliatek, "Unsere Projekte", URL: <https://www.heliatek.com/de/projekte/>; b) Heliatek, "Heliatek gewinnt Global Innovation Award 2020".
- [6] K. Groeneveld, "Elektromobilität ganzheitlich gedacht. smart forvision: So sieht die elektromobile Zukunft aus", URL: <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Elektromobilitaet-ganzheitlich-gedacht-smart-forvision-So-sieht-die-elektromobile-Zukunft-aus.xhtml?oid=9916210>.
- [7] Q. Tai, F. Yan, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700192.
- [8] Heiko Weckbrodt, "Heliatek startet in Dresden Massenproduktion organischer Solarfolien", URL: <https://oiger.de/2019/08/20/heliatek-startet-in-dresden-massenproduktion-organischer-solarfolien/172535>.
- [9] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094–1098.
- [10] W. Brütting, W. Rieß, *Phys. J.* **2008**, 33–38.
- [11] G. Chen, H. Sasabe, T. Igarashi, Z. Hong, J. Kido, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14517–14534.
- [12] J. He, Y. J. Jo, X. Sun, W. Qiao, J. Ok, T.-i. Kim, Z.'a. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2008201.
- [13] A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680–681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 694.
- [14] K. Ilina, W. M. MacCuaig, M. Laramie, J. N. Jeouty, L. R. McNally, M. Henary, *Bioconjugate Chem.* **2020**, *31*, 194–213.
- [15] V. Rapozzi, L. Beverina, P. Salice, G. A. Pagani, M. Camerin, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2188–2196.

- [16] J. D. Zimmerman, B. E. Lassiter, X. Xiao, K. Sun, A. Dolocan, R. Gearba, D. A. Vanden Bout, K. J. Stevenson, P. Wickramasinghe, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9268–9275.
- [17] K. C. Deing, U. Mayerhöffer, F. Würthner, K. Meerholz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8328–8334.
- [18] J. R. Brandt, F. Salerno, M. J. Fuchter, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*.
- [19] J. Gilot, R. Abbel, G. Lakhwani, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, S. C. J. Meskers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E131-4.
- [20] M. Schulz, F. Balzer, D. Scheunemann, O. Arteaga, A. Lützen, S. C. J. Meskers, M. Schiek, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1900684.
- [21] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961–994.
- [22] A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 694; *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680–681.
- [23] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153–167.
- [24] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *712*, 123–137.
- [25] R. W. Bigelow, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 159–174.
- [26] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5184–5193.
- [27] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012.
- [28] W. Gemoll, K. Vretska, T. Aigner, R. Wachter, *Griechisch-deutsches Schul- und Handwörterbuch*. 10. Aufl., Oldenbourg, München, **2007**.
- [29] S. Dähne, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 441–451.
- [30] S. Pascal, A. Haefele, C. Monnereau, A. Charaf-Eddin, D. Jacquemin, B. Le Guennic, O. Maury, C. Andraud in *SPIE Proceedings* (Hrsg.: D. Burgess, G. Owen, H. Rana, R. Zamboni, F. Kajzar, A. A. Szep), SPIE, **2014**, 92531A.
- [31] L. I. Markova, E. A. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Dyes Pig.* **2013**, *99*, 561–570.
- [32] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264–274.
- [33] L. Beverina, M. Sassi, *Synlett* **2014**, *25*, 477–490.
- [34] L. Beverina, R. Ruffo, G. Patriarca, F. de Angelis, D. Roberto, S. Righetto, R. Ugo, G. A. Pagani, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8190.
- [35] L. Beverina, P. Salice, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **2010**, 1207–1225.
- [36] U. Mayerhöffer, M. Gsänger, M. Stolte, B. Fimmel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 218–232.

- [37] L. Beverina, R. Ruffo, M. M. Salamone, E. Ronchi, M. Binda, D. Natali, M. Sampietro, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6704.
- [38] J. Gerold, U. Holzenkamp, H. Meier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **2001**, 2757–2763.
- [39] a) Q. Xiao, Y. Li, M. Han, F. Wu, X. Leng, D. Zhang, X. Zhang, S. Yang, Y. Zhang, Z. Li, H. Zhou, Z.'a. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221*, 1900439; b) G. Garbay, T. Tailliez, E. Pavlopoulou, J. Oriou, M. Bezirdjoglou, G. Hadziioannou, E. Cloutet, C. Brochon, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1288–1292; c) S. F. Völker, S. Uemura, M. Limpinsel, M. Mingebach, C. Deibel, V. Dyakonov, C. Lambert, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1098–1108; d) A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 181–191.
- [40] Q. Xiao, F. Wu, M. Han, Z. Li, L. Zhu, Z.'a. Li, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13644–13651.
- [41] K.-Y. Law, F. C. Bailey, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2267–2273.
- [42] M. P. Schulz, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2018**.
- [43] E. Ronchi, R. Ruffo, S. Rizzato, A. Albinati, L. Beverina, G. A. Pagani, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3166–3169.
- [44] J. H. Bannock, N. D. Treat, M. Chabinye, N. Stingelin, M. Heeney, J. C. de Mello, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23651.
- [45] N. Barbero, C. Magistris, J. Park, D. Saccone, P. Quagliotto, R. Buscaino, C. Medana, C. Barolo, G. Viscardi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3306–3309.
- [46] S. Khopkar, S. Deshpande, G. Shankarling, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10798–10805.
- [47] M. Tian, M. Furuki, I. Iwasa, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4370–4376.
- [48] G. Chen, H. Sasabe, Y. Sasaki, H. Katagiri, X.-F. Wang, T. Sano, Z. Hong, Y. Yang, J. Kido, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1356–1364.
- [49] F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466.
- [50] G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X.-F. Wang, Z. Hong, Y. Yang, J. Kido, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2768–2773.
- [51] J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüniger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732.
- [52] G. Chen, C. Si, P. Zhang, B. Wei, J. Zhang, Z. Hong, H. Sasabe, J. Kido, *Org. Electr.* **2017**, *51*, 62–69.

- [53] N. J. Hestand, C. Zheng, A. R. Penmetcha, B. Cona, J. A. Cody, F. C. Spano, C. J. Collison, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18964–18974.
- [54] C. Zheng, I. Jalan, P. Cost, K. Oliver, A. Gupta, S. Misture, J. A. Cody, C. J. Collison, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7750–7760.
- [55] C. Zheng, A. R. Penmetcha, B. Cona, S. D. Spencer, B. Zhu, P. Heaphy, J. A. Cody, C. J. Collison, *Langmuir* **2015**, *31*, 7717–7726.
- [56] C. Zheng, D. Bleier, I. Jalan, S. Pristash, A. R. Penmetcha, N. J. Hestand, F. C. Spano, M. S. Pierce, J. A. Cody, C. J. Collison, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 366–376.
- [57] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486.
- [58] a) C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3117–3118; b) C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 259; c) G. J. Ashwell, G. S. Bahra, C. R. Brown, D. G. Hamilton, C. H. L. Kennard, D. E. Lynch, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 23–26; d) G. J. Ashwell, M. P. S. Roberts, N. D. Rees, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Langmuir* **1998**, *14*, 5279–5284; e) F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Brédas, F. Meyers, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 530–537.
- [59] C. W. Dirk, W. C. Herndon, F. Cervantes-Lee, H. Selnau, S. Martinez, P. Kalamegham, A. Tan, G. Campos, M. Velez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2214–2225.
- [60] M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244–3266; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3292–3316.
- [61] F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640–17641.
- [62] S. Wang, L. Hall, V. V. Diev, R. Haiges, G. Wei, X. Xiao, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4789–4798.
- [63] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184–187.
- [64] C. Qin, W.-Y. Wong, L. Han, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1706–1719.
- [65] J.-Q. Jiang, C.-L. Sun, Z.-F. Shi, H.-L. Zhang, *RSC Adv* **2014**, *4*, 32987–32996.
- [66] I. A. Karpenko, A. S. Klymchenko, S. Gioria, R. Kreder, I. Shulov, P. Villa, Y. Mély, M. Hibert, D. Bonnet, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2960–2963.
- [67] a) Y. Xu, B. Li, W. Li, J. Zhao, S. Sun, Y. Pang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4764–4766; b) W. Wang, A. Fu, J. You, G. Gao, J. Lan, L. Chen, *Tetrahedron* **2010**, *66*,

- 3695–3701; c) Y. Xu, M. J. Panzner, X. Li, W. J. Youngs, Y. Pang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4073–4075.
- [68] B. Stender, S. F. Völker, C. Lambert, J. Pflaum, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2943–2947.
- [69] R. R. Avirah, D. T. Jayaram, N. Adarsh, D. Ramaiah, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 911–920.
- [70] P. Sun, Q. Wu, X. Sun, H. Miao, W. Deng, W. Zhang, Q. Fan, W. Huang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13395–13398.
- [71] F.-P. Gao, Y.-X. Lin, L.-L. Li, Y. Liu, U. Mayerhöffer, P. Spenst, J.-G. Su, J.-Y. Li, F. Würthner, H. Wang, *Biomater.* **2014**, *35*, 1004–1014.
- [72] U. Kilian (Hrsg.) *Der Brockhaus. Naturwissenschaft und Technik*, F. A. Brockhaus, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [73] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möllner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473.
- [74] a) E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010; b) E. E. Jelley, *Nature* **1937**, *139*, 631.
- [75] a) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212–219; b) G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, *Naturwissenschaften* **1937**, *25*, 75; c) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
- [76] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Usp.* **1964**, *7*, 145–178.
- [77] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [78] M. Kasha, *Rad. Res.* **1963**, *20*, 55.
- [79] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [80] J. C. Del Valle, J. Catalán, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 10061–10069.
- [81] D. Bialas, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, **2017**.
- [82] N. Kobayashi, A. Muranaka, J. Mack in *Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy for Organic Chemists* (Hrsg.: N. Kobayashi, A. Muranaka, J. Mack), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**, S. 1–41.
- [83] N. Kobayashi, A. Muranaka, J. Mack (Hrsg.) *Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy for Organic Chemists*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**.
- [84] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4749–4758.
- [85] a) V. Czikkely, H. D. Forsterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207–210; b) K. A. Kistler, F. C. Spano, S. Matsika, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2032–2044; c) C.

- Kaufmann, D. Bialas, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9986–9995; d) B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*.
- [86] F. C. Spano, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4267–4278.
- [87] G. Albano, G. Pescitelli, L. Di Bari, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 10145–10243.
- [88] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069–7163.
- [89] A. Painelli, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 352–358.
- [90] S. Sanyal, A. Painelli, S. K. Pati, F. Terenziani, C. Sissa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28198–28208.
- [91] a) L. Grisanti, G. D'Avino, A. Painelli, J. Guasch, I. Ratera, J. Veciana, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4718–4725; b) K. M. Shafeekh, S. Das, C. Sissa, A. Painelli, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8536–8546.
- [92] D. Bialas, C. Zhong, F. Würthner, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18654–18664.
- [93] C. Zheng, C. Zhong, C. J. Collison, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3203–3215.
- [94] T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [95] A. Sorrenti, J. Leira-Iglesias, A. J. Markvoort, T. F. A. de Greef, T. M. Hermans, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5476–5490.
- [96] Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2145–2159.
- [97] M. Chang, G. T. Lim, B. Park, E. Reichmanis, *Polymers* **2017**, *9*, 212.
- [98] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, Y. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6547.
- [99] E. Michail, M. H. Schreck, M. Holzapfel, C. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18340–18350.
- [100] C. Lambert, F. Koch, S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, A. Humeniuk, M. I. S. Röhr, R. Mitric, T. Brixner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7851–7861.
- [101] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [102] U. Mayerhöffer, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1215.
- [103] C.-A. Shen, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9878–9881.
- [104] a) K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13379–13384; b) J.-r. Li, B.-f. Li, X.-c. Li, J.'a. Tang, L. Jiang, *Thin Solid Films* **1996**, *287*, 247–251;

- c) O. P. Dimitriev, A. P. Dimitriyeva, A. I. Tolmachev, V. V. Kurdyukov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4561–4567; d) M. Gsänger, E. Kirchner, M. Stolte, C. Burschka, V. Stepanenko, J. Pflaum, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2351–2362; e) T. Maeda, A. Liess, A. Kudzus, A.-M. Krause, M. Stolte, H. Amitani, S. Yagi, H. Fujiwara, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9890–9893.
- [105] H. Chen, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5949–5955.
- [106] M. Stanescu, H. Samha, J. Perlstein, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, *16*, 275–281.
- [107] S. Alex, M. C. Basheer, K. T. Arun, D. Ramaiah, S. Das, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3226–3230.
- [108] S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620–13624.
- [109] S. F. Völker, A. Schmiedel, M. Holzapfel, K. Renziehausen, V. Engel, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17467–17482.
- [110] a) E. Arunkumar, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6590–6598; b) G. de Miguel, M. Marchena, M. Zitnan, S. S. Pandey, S. Hayase, A. Douhal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1796–1805; c) S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, V. Madhavan, D. Liu, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17310–17315.
- [111] T. Liu, X. Liu, Y. Zhang, M. V. Bondar, Y. Fang, K. D. Belfield, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 4095–4102.
- [112] S. Yefimova, A. Lebed, A. Sorokin, G. Guralchuk, I. Borovoy, Y. Malyukin, *J. Mol. Liq.* **2012**, *165*, 113–118.
- [113] Y. Zhang, B. Kim, S. Yao, M. V. Bondar, K. D. Belfield, *Langmuir* **2013**, *29*, 11005–11012.
- [114] J. Wojtyk, A. McKerrow, P. Kazmaier, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 903–912.
- [115] S. Brück, C. Krause, R. Turrisi, L. Beverina, S. Wilken, W. Saak, A. Lützen, H. Borchert, M. Schiek, J. Parisi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1067–1077.
- [116] A. Viterisi, N. F. Montcada, C. V. Kumar, F. Gispert-Guirado, E. Martin, E. Escudero, E. Palomares, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3536.
- [117] E. Plum, V. A. Fedotov, N. I. Zheludev, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 74009.
- [118] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193–2222.
- [119] a) D. G. Blackmond, *Cold Spring Harbor perspectives in biology* **2010**, *2*, a002147; b) K. Ruiz-Mirazo, C. Briones, A. de La Escosura, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 285–366.

- [120] a) H. Alkadi, R. Jbeily, *Infect. Dis. Drug Targets* **2018**, *18*, 88–95; b) S. W. Smith, *Toxic. Sci.* **2009**, *110*, 4–30.
- [121] a) Y. Yang, B. Rice, X. Shi, J. R. Brandt, R. Correa da Costa, G. J. Hedley, D.-M. Smilgies, J. M. Frost, I. D. W. Samuel, A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, K. E. Jelfs, J. Nelson, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *ACS Nano* **2017**, *11*, 8329–8338; b) S. L. Fronk, M. Wang, M. Ford, J. Coughlin, C.-K. Mai, G. C. Bazan, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5313–5321.
- [122] J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, B. A. Frontana-Urbe, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4731–4816.
- [123] P. C. Mondal, C. Fontanesi, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2560–2568.
- [124] C. Train, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3297–3312.
- [125] B. L. Feringa (Hrsg.) *Molecular switches*. 2. ed., Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2011**.
- [126] J. R. Brandt, X. Wang, Y. Yang, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9743–9746.
- [127] D.-Y. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **2006**, *49*, S505-S508.
- [128] B. Y. Toh, R. Cahill, V. F. Fusco, *IEEE Trans. Educ.* **2003**, *46*, 313–318.
- [129] K. Nakanishi, R. W. Woody, P. L. Polavarapu, N. Berova, *Comprehensive chiroptical spectroscopy, instrumentation, methodologies, and theoretical simulations*, Wiley, Hoboken, N.J., **2013**.
- [130] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914–931.
- [131] O. Arteaga, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 1131–1133.
- [132] O. Arteaga, B. Kahr, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 1134–1136.
- [133] A. Mendoza-Galván, E. Muñoz-Pineda, S. J. L. Ribeiro, M. V. Santos, K. Järrendahl, H. Arwin, *J. Opt.* **2018**, *20*, 24001.
- [134] J. J. G. Perez, R. Ossikovski, *Polarized Light and the Mueller Matrix Approach*, CRC Press, s.l., **2016**.
- [135] O. Arteaga, *Thin Solid Films* **2016**, *617*, 14–19.
- [136] M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413.
- [137] O. Stenzel, *The physics of thin film optical spectra. An introduction*. 2. ed., Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, **2016**.
- [138] G. Lakhwani, S. C. J. Meskers, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1121–1128.

- [139] M. Liu, L. Zhang, T. Wang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7304–7397.
- [140] G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5211–5233.
- [141] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody (Hrsg.) *Circular dichroism. Principles and applications*. 2. ed., Wiley-VCH, New York, NY, **2000**.
- [142] N. Harada, K. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 257–263.
- [143] L. Di Bari, G. Pescitelli, P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7998–8004.
- [144] K. Swathi, C. Sissa, A. Painelli, K. George Thomas, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8281–8284.
- [145] a) H. Chen, K.-Y. Law, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7257–7258; b) H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584–2594.
- [146] A. T. Rösch, Q. Zhu, J. Robben, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 298–306.
- [147] M. E. Stawasz, B. A. Parkinson, *Langmuir* **2003**, *19*, 10139–10151.
- [148] C. Geiger, M. Stanescu, L. Chen, D. G. Whitten, *Langmuir* **1999**, *15*, 2241–2245.
- [149] K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944–5951.
- [150] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230–233; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 234–237.
- [151] P. Chithra, R. Varghese, K. P. Divya, A. Ajayaghosh, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1365–1373.
- [152] R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271–1275.
- [153] M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008.
- [154] C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 96401.
- [155] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945.
- [156] B. Xie, Z. Chen, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *InfoMat* **2020**, *2*, 57–91.
- [157] C. Wang, X. Zhang, W. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 653–670.
- [158] B. Ecker, *Phiuz* **2013**, *44*, 84–91.
- [159] C. M. Proctor, M. Kuik, T.-Q. Nguyen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1941–1960.
- [160] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [161] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- [162] a) H. Wu, J. Yang, S. Cao, L. Huang, L. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 584–596; b) J. Yang, D. Yan, T. S. Jones, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5570–5603.

- [163] H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1371–1388.
- [164] L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, Y. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2575.
- [165] E. L. Ratcliff, B. Zacher, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1337–1350.
- [166] J. Subbiah, C. M. Amb, I. Irfan, Y. Gao, J. R. Reynolds, F. So, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2012**, *4*, 866–870.
- [167] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F. C. Krebs, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580–612.
- [168] International Organization for Standardization, *Solar Energy - Reference Solar Spectral Irradiance at the Ground at Different Receiving Conditions. Part 1: Direct Normal and Hemispherical Solar Irradiance for Air Mass 1.5, ISO 9845-1:1992*.
- [169] International Electrotechnical Commission, *Photovoltaic Devices - Part 3: Measurement Principles for Terrestrial Photovoltaic (PV) Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data, IEC 60904-3:2019*.
- [170] International Organization for Standardization, *Space Systems - Single-Junction Solar Cells - Measurement and Calibration Procedures, ISO 15387:2005*.
- [171] The American Society for Testing and Materials, "Reference Air Mass 1.5 Spectra", URL: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>.
- [172] S. Rühle, *Sol. Energ.* **2016**, *130*, 139–147.
- [173] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* **1949**, *28*, 435–489.
- [174] C.-t. Sah, R. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE* **1957**, *45*, 1228–1243.
- [175] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2371–2376.
- [176] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951.
- [177] W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758–1767.
- [178] N. K. Elumalai, A. Uddin, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 391–410.
- [179] M. Azzouzi, T. Kirchartz, J. Nelson, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 49–62.
- [180] M.-H. Jao, H.-C. Liao, W.-F. Su, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5784–5801.
- [181] B. Qi, J. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8972–8982.
- [182] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 153506.
- [183] S. R. Cowan, J. Wang, J. Yi, Y.-J. Lee, D. C. Olson, J. W. P. Hsu, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 154504.
- [184] G. Simone, M. J. Dyson, C. H. L. Weijtens, S. C. J. Meskers, R. Coehoorn, R. A. J. Janssen, G. H. Gelinck, *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 1901568.

- [185] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.* **2013**, 4267–4295.
- [186] L. J. A. Koster, M. Kemerink, M. M. Wienk, K. Maturová, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1670–1674.
- [187] L. J. A. Koster, v. d. Mihailetschi, H. Xie, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203502.
- [188] Q. Xiao, J. Tian, Q. Xue, J. Wang, B. Xiong, M. Han, Z. Li, Z. Zhu, H.-L. Yip, Z.'a. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17724–17730; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17888–17894.
- [189] D. Yang, H. Sasabe, Y. Jiao, T. Zhuang, Y. Huang, X. Pu, T. Sano, Z. Lu, J. Kido, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18931–18941.
- [190] D. Yang, H. Sasabe, T. Sano, J. Kido, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2021–2025.
- [191] a) T. Goh, J.-S. Huang, K. G. Yager, M. Y. Sfeir, C.-Y. Nam, X. Tong, L. M. Guard, P. R. Melvin, F. Antonio, B. G. Bartolome, M. L. Lee, N. Hazari, A. D. Taylor, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600660; b) Y. Zheng, J. Huang, G. Wang, J. Kong, Di Huang, M. Mohadjer Beromi, N. Hazari, A. D. Taylor, J. Yu, *Materials Today* **2018**, *21*, 79–87; c) M. Zhang, J. Wang, F. Zhang, Y. Mi, Q. An, W. Wang, X. Ma, J. Zhang, X. Liu, *Nano Energy* **2017**, *39*, 571–581.
- [192] Q. Xue, R. Xia, C. J. Brabec, H.-L. Yip, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1688–1709.
- [193] a) D. Yang, T. Sano, H. Sasabe, L. Yang, S. Ohisa, Y. Chen, Y. Huang, J. Kido, *Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 26465–26472; b) R. J. Peh, Y. Lu, F. Zhao, C.-L. K. Lee, W. L. Kwan, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3579–3584.
- [194] a) J. Wu, C. Si, Y. Chen, L. Yang, B. Hu, G. Chen, Z. Lu, Y. Huang, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3234–3240; b) D. Yang, L. Yang, Y. Huang, Y. Jiao, T. Igarashi, Y. Chen, Z. Lu, X. Pu, H. Sasabe, J. Kido, *Appl. Mater. Interf.* **2015**, *7*, 13675–13684; c) D. Yang, Y. Jiao, L. Yang, Y. Chen, S. Mizoi, Y. Huang, X. Pu, Z. Lu, H. Sasabe, J. Kido, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17704–17712.
- [195] V. Y. Merritt, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414–415.
- [196] D. Bagnis, L. Beverina, H. Huang, F. Silvestri, Y. Yao, H. Yan, G. A. Pagani, T. J. Marks, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4074–4075.
- [197] U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruss, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776–8779; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8934–8937.
- [198] S. Spencer, H. Hu, Q. Li, H.-Y. Ahn, M. Qaddoura, S. Yao, A. Ioannidis, K. Belfield, C. J. Collison, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2014**, *22*, 488–493.

- [199] L. Yang, D. Yang, Y. Chen, J. Wu, Z. Lu, H. Sasabe, J. Kido, T. Sano, Y. Huang, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 2116–2123.
- [200] G. Wei, R. R. Lunt, K. Sun, S. Wang, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3555–3559.
- [201] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- [202] F. Zhang, Z. Zhuo, J. Zhang, X. Wang, X. Xu, Z. Wang, Y. Xin, J. Wang, J. Wang, W. Tang, Z. Xu, Y. Wang, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **2012**, *97*, 71–77.
- [203] J. Zhang, H. S. Tan, X. Guo, A. Facchetti, H. Yan, *Nat. Energ.* **2018**, *3*, 720–731.
- [204] Y. Wang, X. Zhao, X. Zhan, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 447–452.
- [205] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745–2751.
- [206] a) A. Mishra in *Energy, Environment, and Sustainability* (Hrsg.: H. Tyagi, P. R. Chakraborty, S. Powar, A. K. Agarwal), Springer Singapore, Singapore, **2020**, S. 373–423; b) Z. Yin, J. Wei, Q. Zheng, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500362.
- [207] K. E. Lee, L. Liu, T. L. Kelly, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27735–27741.
- [208] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 73508.
- [209] G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, J. Kido, Y. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14661–14666.
- [210] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288–1290.
- [211] E. Ahlswede, J. Hanisch, M. Powalla, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163504.
- [212] M. Binda, T. Agostinelli, M. Caironi, D. Natali, M. Sampietro, L. Beverina, R. Ruffo, F. Silvestri, *Org. Electr.* **2009**, *10*, 1314–1319.
- [213] M. Binda, A. Iacchetti, D. Natali, L. Beverina, M. Sassi, M. Sampietro, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 73303.
- [214] S. Bellani, A. Iacchetti, M. Porro, L. Beverina, M. R. Antognazza, D. Natali, *Org. Electr.* **2015**, *22*, 56–61.
- [215] K. Strassel, A. Kaiser, S. Jenatsch, A. C. Véron, S. B. Anantharaman, E. Hack, M. Diethelm, F. Nüesch, R. Aderne, C. Legnani, S. Yakunin, M. Cremona, R. Hany, *Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 11063–11069.
- [216] G. M. Somashekharappa, C. Govind, V. Pulikodan, M. Paul, M. A. G. Namboothiry, S. Das, V. Karunakaran, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 21730–21739.
- [217] O. S. Abdullaeva, M. Schulz, F. Balzer, J. Parisi, A. Lützen, K. Dedek, M. Schiek, *Langmuir* **2016**, *32*, 8533–8542.

- [218] O. S. Abdullaeva, F. Balzer, M. Schulz, J. Parisi, A. Lützen, K. Dedek, M. Schiek, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805177.
- [219] K. Law, *Dyes Pig.* **1993**, *21*, 1–12.
- [220] A. Moscovitz, *Tetrahedron* **1961**, *13*, 48–56.
- [221] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380–393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 363–377.
- [222] J. Zablocki, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2017**.
- [223] M. S. Majik, D. Naik, C. Bhat, S. Tilve, S. Tilvi, L. D'Souza, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 2353–2356.
- [224] S. E. Denmark, J. P. Edwards, T. Weber, D. W. Piotrowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1278–1302.
- [225] M. Satoh, N. Takeuchi, T. Nishimura, T. Ohta, S. Tobinaga, *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 18–22.
- [226] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. 3. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2009**.
- [227] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*. 2. ed., John Wiley & Sons, New York, NY, **1991**.
- [228] S. Jurytko, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2019**.
- [229] J. Bejjani, F. Chemla, M. Audouin, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9747–9752.
- [230] D. Enders, H. Kipphardt, P. Gerdes, L. J. Breña-Valle, V. Bhushan, *Bull. Soc. Chim. Belges* **1988**, *97*, 691–704.
- [231] C. E. Jakobsche, A. Choudhary, S. J. Miller, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6651–6653.
- [232] a) D. Crich, L. Quintero, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1413–1432; b) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
- [233] J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *Chirality* **2020**, *32*, 619–631.
- [234] M. Schumacher, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2021**.
- [235] A. Köhler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors. An Introduction*, Wiley, Hoboken, **2015**.
- [236] J. Selby, M. Holzapfel, B. K. Lombe, D. Schmidt, A.-M. Krause, F. Würthner, G. Bringmann, C. Lambert, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 12227–12242.

- [237] S. K. Yang, S. C. Zimmerman, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 511–520.
- [238] M. M. Ackerman, C. Ricciardi, D. Weiss, A. Chant, C. M. Kraemer-Chant, *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 2089–2095.
- [239] T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700236.
- [240] M. Anzola, *persönliche Mitteilung*.
- [241] a) C. Zhong, D. Bialas, C. J. Collison, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18734–18745; b) O. A. Mass, C. K. Wilson, S. K. Roy, M. S. Barclay, L. K. Patten, E. A. Terpetschnig, J. Lee, R. D. Pensack, B. Yurke, W. B. Knowlton, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 9636–9647.
- [242] J. Roose, B. Z. Tang, K. S. Wong, *Small* **2016**, *12*, 6495–6512.
- [243] J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445–3452.
- [244] H. Maeda, Y. Bando, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1967–1978.
- [245] H. Tanaka, Y. Inoue, T. Mori, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 386–402.
- [246] a) F. Tao, S. L. Bernasek, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1408–1453; b) H. B. Akkerman, S. C. B. Mannsfeld, A. P. Kaushik, E. Verploegen, L. Burnier, A. P. Zoombelt, J. D. Saathoff, S. Hong, S. Atahan-Evrenk, X. Liu, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, P. Clancy, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11006–11014.
- [247] T. Liu, X. Liu, W. Wang, Z. Luo, M. Liu, S. Zou, C. Sissa, A. Painelli, Y. Zhang, M. Vengris, M. V. Bondar, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, Y. Fang, K. D. Belfield, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 3994–4008.
- [248] D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi, *Org. Electr.* **2009**, *10*, 127–137.
- [249] M. J. Gentile, S. Núñez-Sánchez, W. L. Barnes, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2339–2344.
- [250] M. S. Vezie, S. Few, I. Meager, G. Pieridou, B. Dörling, R. S. Ashraf, A. R. Goñi, H. Bronstein, I. McCulloch, S. C. Hayes, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 746–753.
- [251] a) H.-G. Kuball, E. Dorr, T. Hfer, O. Trk, *Monatshefte Chem.* **2005**, *136*, 289–324; b) D. Lindorfer, T. Renger, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 2747–2756.
- [252] M. Luft, B. Groß, M. Schulz, A. Lützen, M. Schiek, N. Nilius, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 74702.
- [253] L. van Dijk, P. A. Bobbert, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 817–825.
- [254] a) F. Balzer, M. Schiek in *Springer Series in Materials Science* (Hrsg.: S. C. Müller, J. Parisi), Springer International Publishing, Cham, **2015**, S. 151–176; b) F. Balzer,

- M. Schiek, A. Osadnik, I. Wallmann, J. Parisi, H.-G. Rubahn, A. Lützen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5747–5754.
- [255] Tellegen BDH., *Philips Res Rept.* **1948**, *3*, 81–101.
- [256] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *Cryst. Eng. Commun.* **2012**, *14*, 751–757.
- [257] J. Ulrich, M. J. Jones, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 19–23.
- [258] a) L. Gu, J. Livenere, G. Zhu, E. E. Narimanov, M. A. Noginov, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 21104; b) M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1160–1173; c) B. H. Woo, I. C. Seo, E. Lee, S. Y. Kim, T. Y. Kim, S. C. Lim, H. Y. Jeong, C. K. Hwangbo, Y. C. Jun, *ACS Photonics* **2017**, *4*, 1138–1145.
- [259] O. Arteaga, R. Ossikovski, *J. Opt. Soc. Am. A* **2019**, *36*, 416–427.
- [260] A. B. Kostinski, C. R. Givens, J. M. Kwiatkowski, *Applied optics* **1993**, *32*, 1646–1651.
- [261] L. I. Markova, V. L. Malinovskii, L. D. Patsenker, R. Häner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5298–5300.
- [262] J. N. Wilson, W. Steffen, T. G. McKenzie, G. Lieser, M. Oda, D. Neher, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6830–6831.
- [263] D. Di Nuzzo, C. Kulkarni, B. Zhao, E. Smolinsky, F. Tassinari, S. C. J. Meskers, R. Naaman, E. W. Meijer, R. H. Friend, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713–12722.
- [264] a) D. Keller, C. Bustamante, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2961–2971; b) D. Keller, C. Bustamante, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2972–2980; c) M.-H. Kim, L. Ulibarri, D. Keller, M. F. Maestre, C. Bustamante, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2981–2989.
- [265] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [266] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [267] A. Burkhardt, T. Pakendorf, B. Reime, J. Meyer, P. Fischer, N. Stübe, S. Panneerselvam, O. Lorbeer, K. Stachnik, M. Warmer, P. Rödiger, D. Göries, A. Meents, *Eur. Phys. J. Plus* **2016**, *131*.
- [268] W. Kabsch, *Acta Cryst. D* **2010**, *66*, 125–132.
- [269] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [270] K. Momma, F. Izumi, *Journal of applied crystallography* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [271] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *Journal of applied crystallography* **2020**, *53*, 226–235.

- [272] B. Rupp, *Biomolecular crystallography. Principles, practice, and application to structural biology*, Garland Science, New York, NY, **2010**.
- [273] O. Arteaga, *Thin Solid Films* **2014**, *571*, 584–588.
- [274] R. A. Synowicki, B. D. Johs, A. C. Martin, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2907–2913.
- [275] O. Arteaga, J. Freudenthal, B. Wang, B. Kahr, *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 6805–6817.
- [276] O. Arteaga, E. Kuntman, J. Antó, E. Pascual, A. Canillas, E. Bertran, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2015**, *605*, 12008.
- [277] S. Torabi, J. Liu, P. Gordiichuk, A. Herrmann, L. Qiu, F. Jahani, J. C. Hummelen, L. J. A. Koster, *Appl. Mater. Interf.* **2016**, *8*, 22623–22628.
- [278] R. O. Adlof, E. A. Emken, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1981**, *18*, 419–426.
- [279] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 3. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

9. Anhang

9.1. Zusatzmaterial Synthese

Gelbes Nebenprodukt der Squarainsynthese

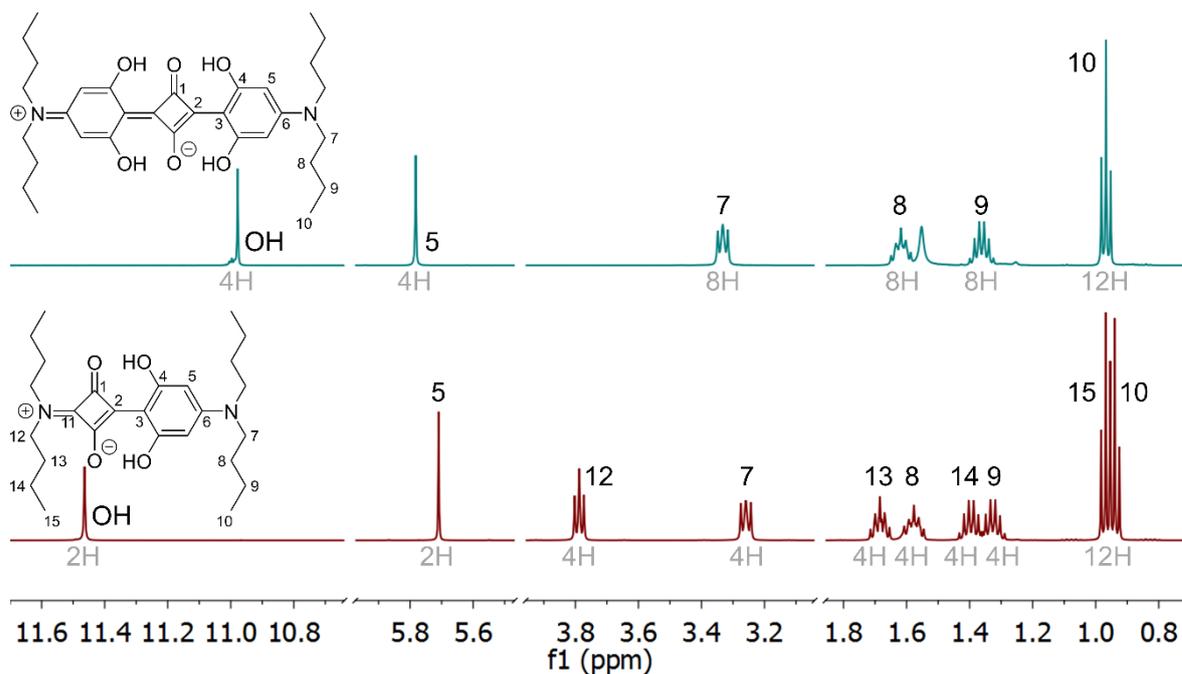


Abb. 9-1: Zugeordnete $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **nBSQ** (oben) und dem um eine Resorcineinheit verkürzten gelben Nebenprodukt (unten). Zum besseren Vergleich der Spektren sind nur die Bereiche dargestellt, die Signale der beiden Verbindungen aufzeigen. Die Anzahl der Protonen, die sich aus dem Integral der Signale ergibt, ist jeweils in grau angegeben.

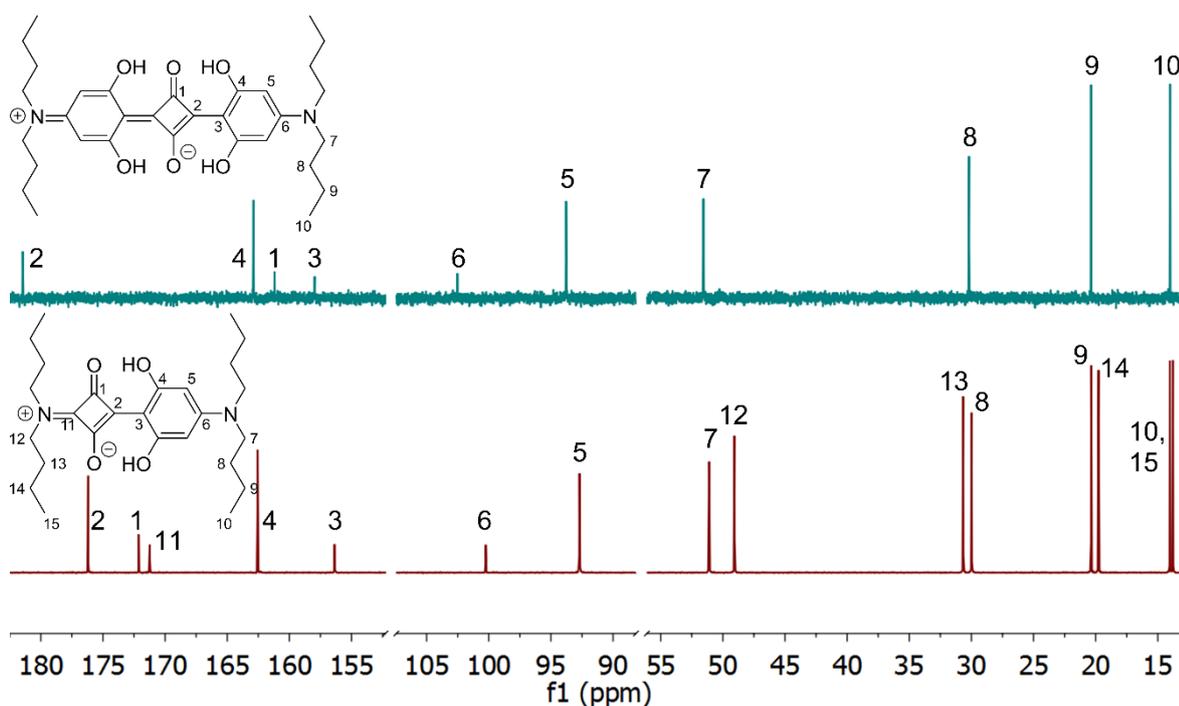


Abb. 9-2: Zugeordnete ^{13}C -NMR-Spektren von **nBSQ** (oben) und dem um eine Resorcineinheit verkürzten gelben Nebenprodukt (unten). Zum besseren Vergleich der Spektren sind nur die Bereiche dargestellt, die Signale der beiden Verbindungen aufzeigen.

Molekulargewicht: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$, 444.62 g/mol

^1H NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.46 (s, 2H, OH), 5.71 (s, 2H, H-5), 3.79 (t, 4H, H-12, $^3J_{12,13} = 7.3$ Hz), 3.26 (t, 4H, H-7, $^3J_{7,8} = 7.9$ Hz), 1.73-1.64 (m, 4H, H-13), 1.63-1.53 (m, 4H, H-8), 1.45-1.36 (m, 4H, H-14), 1.36-1.28 (m, 4H, H-9), 0.97 (t, 6H, H-15, $^3J_{14,15} = 7.3$ Hz), 0.94 (t, 6H, H-10, $^3J_{9,10} = 7.4$ Hz).

^{13}C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 176.2 (C-2), 172.1 (C-1), 171.2 (C-11), 162.6 (C-4), 156.4 (C-3), 100.2 (C-6), 92.7 (C-5), 51.1 (C-7), 49.1 (C-12), 30.7 (C-13), 30.0 (C-8), 20.4 (C-9), 19.8 (C-14), 14.0, 13.8 (C-10, C-15).

MS: (EI) m/z =
 444.1 $[\text{M}]^+$, 401.1 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 359.1 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_3\text{H}_6]^+$, 345.1 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_4\text{H}_8]^+$.

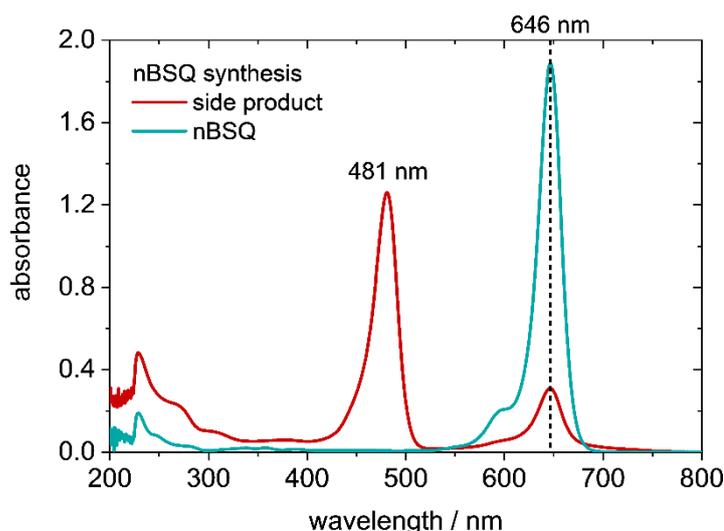


Abb. 9-3: UV-Vis-Absorptionsspektren von **nBSQ** (türkis) und dem um eine Resorcineinheit verkürzten gelben Nebenprodukt (rot) in Chloroform (unbekannte Konzentration). Die Wellenlängen des jeweiligen Absorptionsmaximums sind im Graphen angegeben.

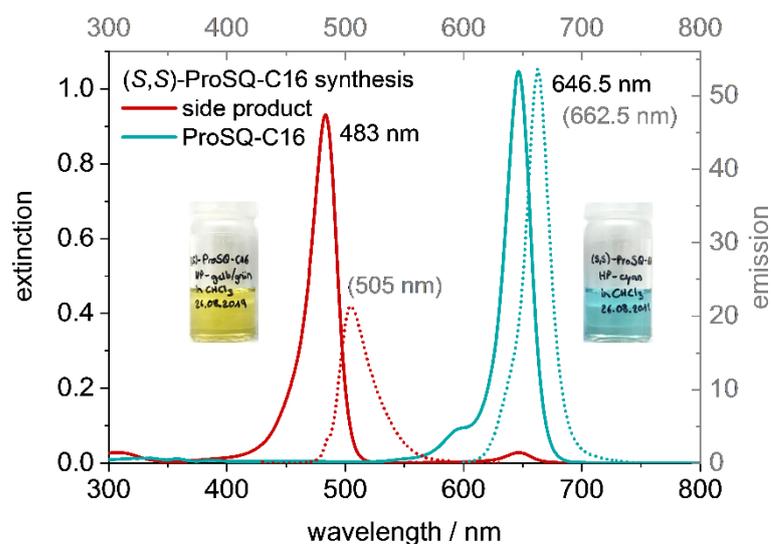


Abb. 9-4: UV-Vis-Absorptions- und Emissionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C16** (türkis) und dem um eine Resorcineinheit verkürzten gelben Nebenprodukt (rot) in Chloroform (unbekannte Konzentration). Die Wellenlängen des jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaximums sowie Bilder der untersuchten Lösungen sind im Graphen gezeigt. Die Anregung erfolgte am jeweiligen Absorptionsmaximum.

9.2. Zusatzmaterial Untersuchungen in Lösung

Solvatochromes Verhalten von (*R,R*)-PyrSQ-C1

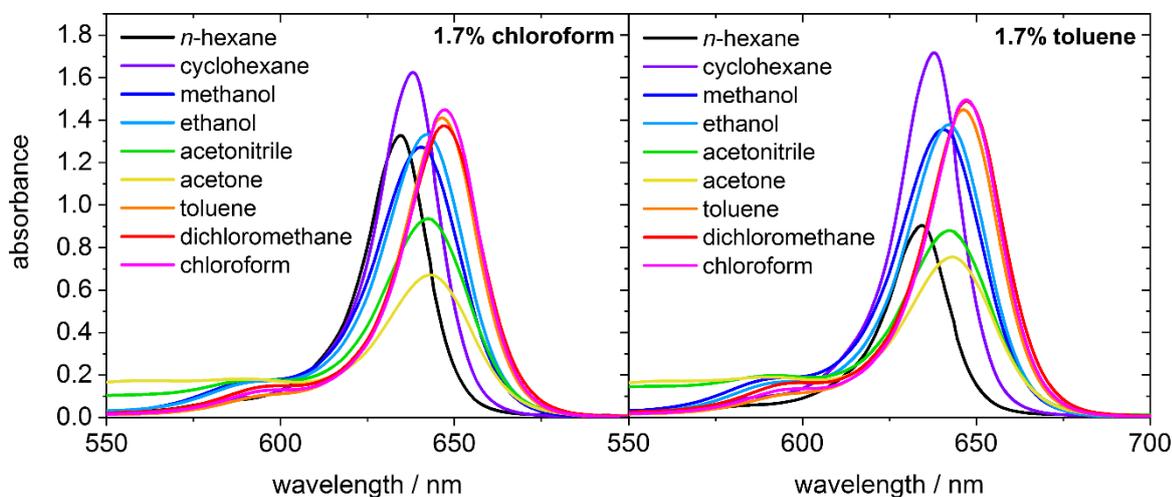


Abb. 9-5: UV-Vis-Absorptionsspektren von (*R,R*)-PyrSQ-C1 in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 3.85 \mu\text{M}$). Die Proben wurden aus einer Chloroform- (links) oder einer Toluol- (rechts) Stammlösung ($2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) angefertigt und enthalten daher 1.7% des jeweiligen Lösungsmittels. Die Monomer-Absorptionsbanden des (*R,R*)-PyrSQ-C1 in *n*-Hexan, Aceton und Acetonitril sind durch Aggregation oder Abscheidung des Squarains stark in ihrer Intensität und möglicherweise geringfügig auch in der Lage des Absorptionsmaximums beeinflusst.

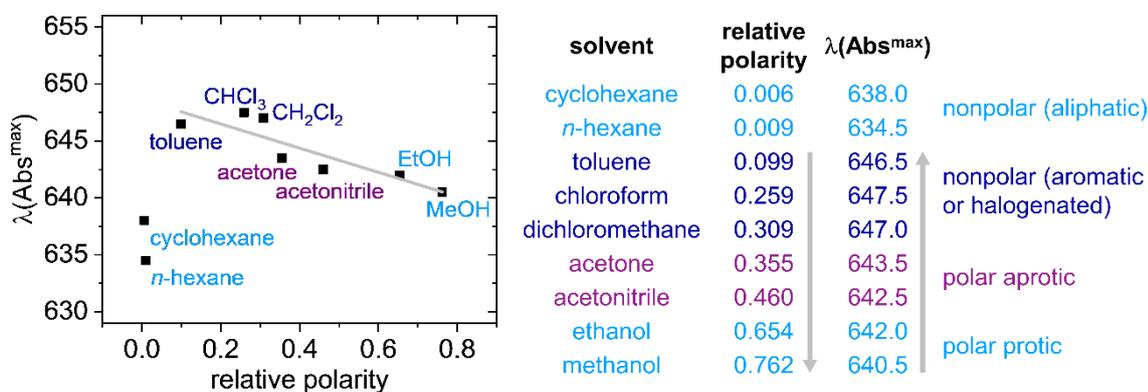


Abb. 9-6: Solvatochromes Verhalten von (*R,R*)-PyrSQ-C1: Auftragung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums $\lambda(\text{Abs}^{\text{max}})$ der Monomerbande gegen die relative Polarität^[279] (E_{T}^{N}) des jeweiligen Lösungsmittels (links) und tabellarische Zusammenfassung (rechts). Mit Ausnahme von Cyclohexan und *n*-Hexan wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine hypsochrome Verschiebung der Monomer-Absorptionsbande beobachtet (negative Solvatochromie). Farblich sind „gute“ (dunkelblau), „schlechte“ (hellblau) und „mittelmäßige“, für Aggregationsexperimente gut geeignete (lila) Lösungsmittel markiert.

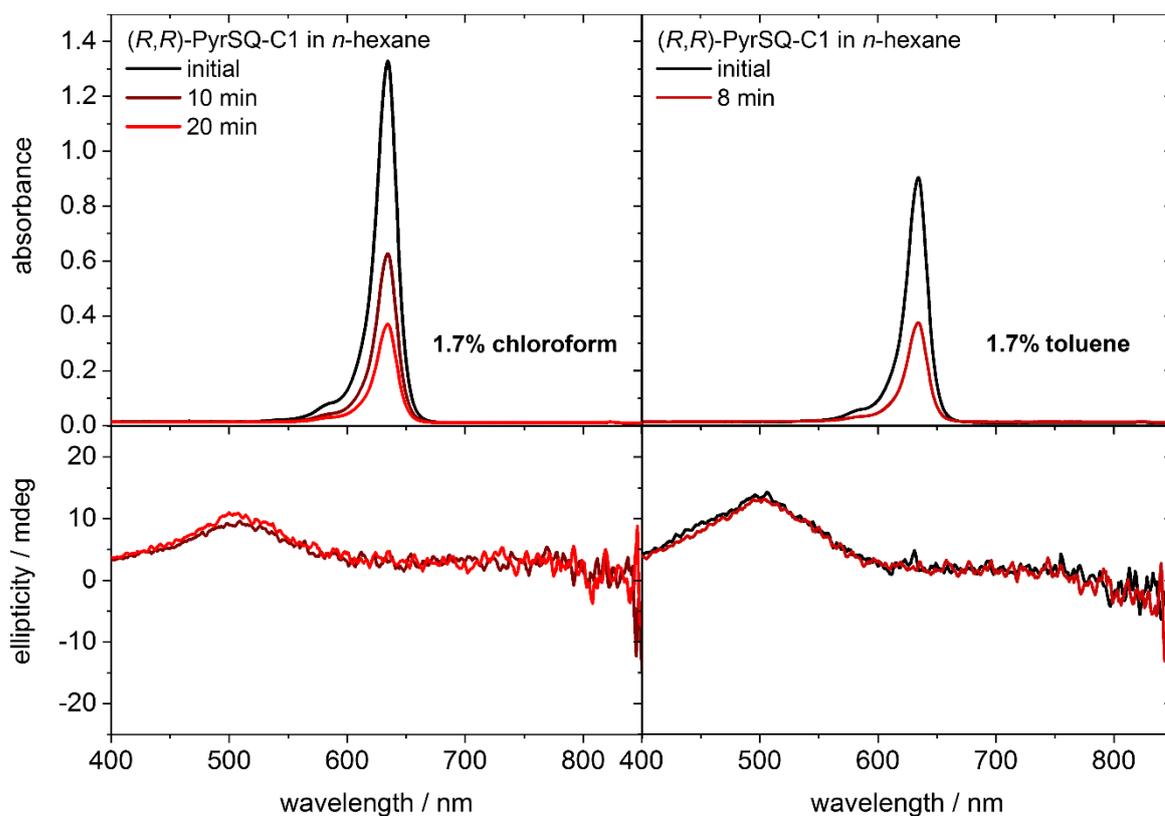
Zeitabhängigkeit von *(R,R)*-PyrSQ-C1-Lösungen

Abb. 9-7: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von *(R,R)*-PyrSQ-C1 ($c = 3.85 \mu\text{M}$) in *n*-Hexan. Die Proben wurden aus einer Chloroform- (links) beziehungsweise Toluol- (rechts) Stammlösung ($2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% des jeweiligen Lösungsmittels.

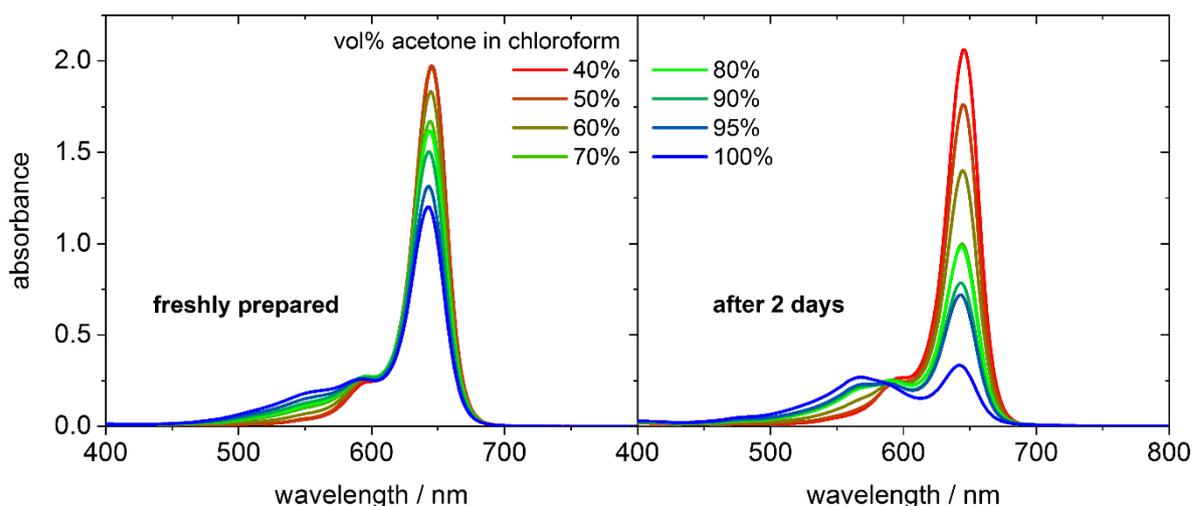


Abb. 9-8: UV-Vis-Absorptionsspektren von *(R,R)*-PyrSQ-C1 ($5.89 \mu\text{M}$) in Chloroform mit unterschiedlichen Anteilen Aceton in Volumenprozent (40–100%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen (links) und nach zwei Tagen (rechts). Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 2.4% Chloroform (72 μL auf 3 mL).

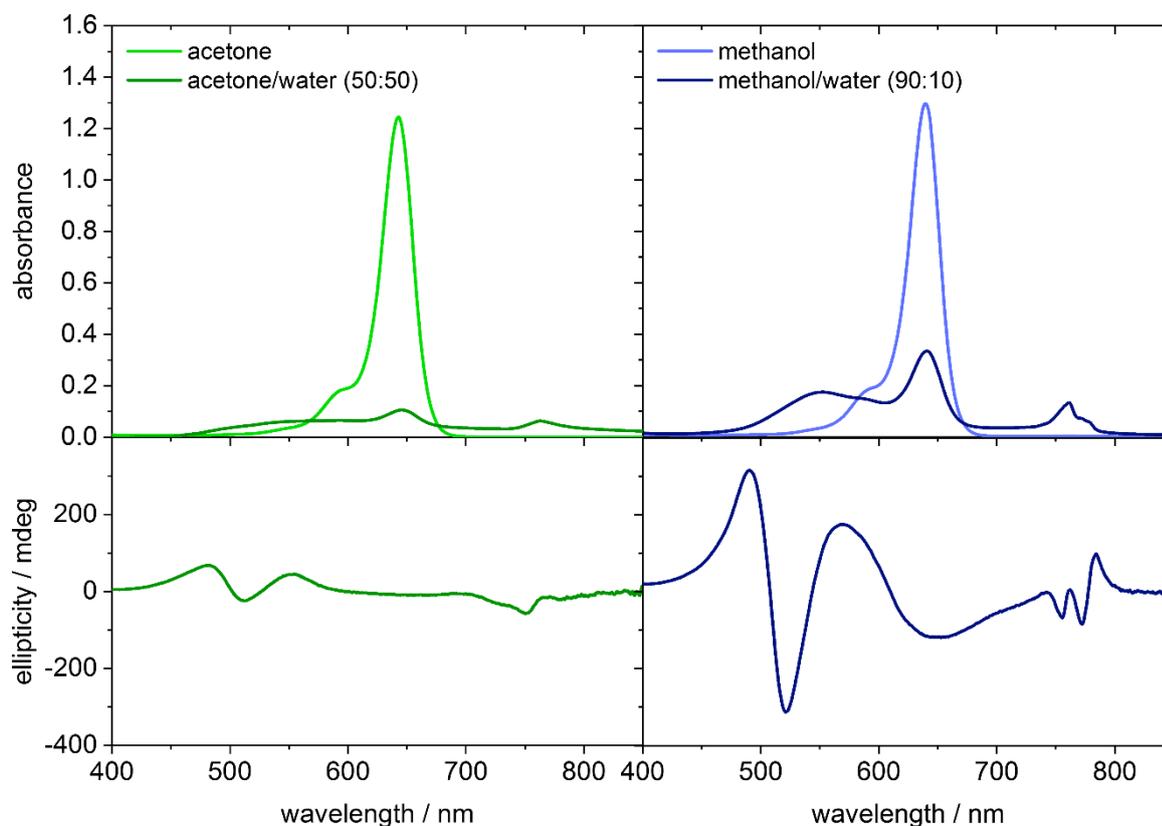
Aggregation von (*S,S*)-ProSQ-C5 in wasserhaltigen Aceton- und Methanol-Lösungen

Abb. 9-9: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von (*S,S*)-ProSQ-C5 ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Aceton (links) und Methanol (rechts) sowie wasserhaltige Lösungsmittelmischungen (Volumenverhältnisse wie angegeben). Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

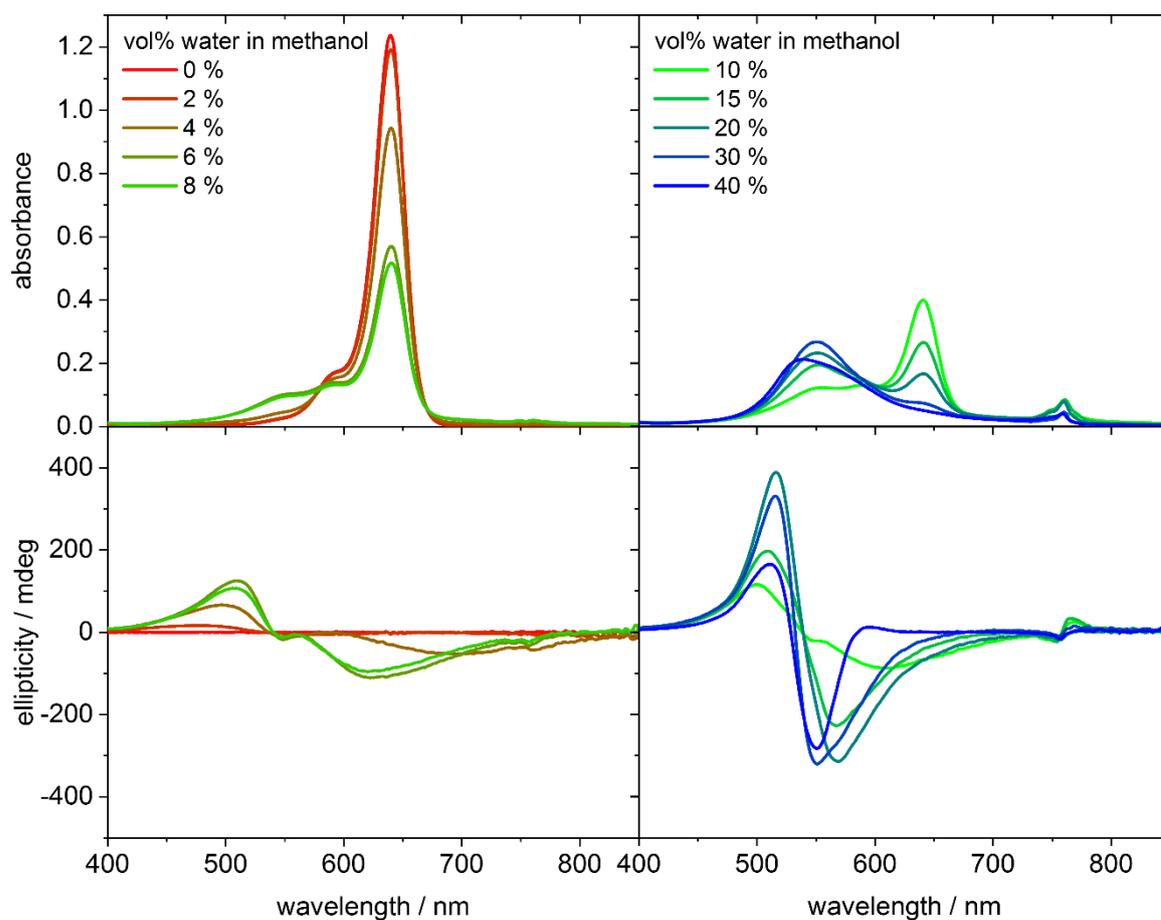
Aggregation von (*S,S*)-ProSQs in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser

Abb. 9-10: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von (*S,S*)-ProSQ-C3 ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

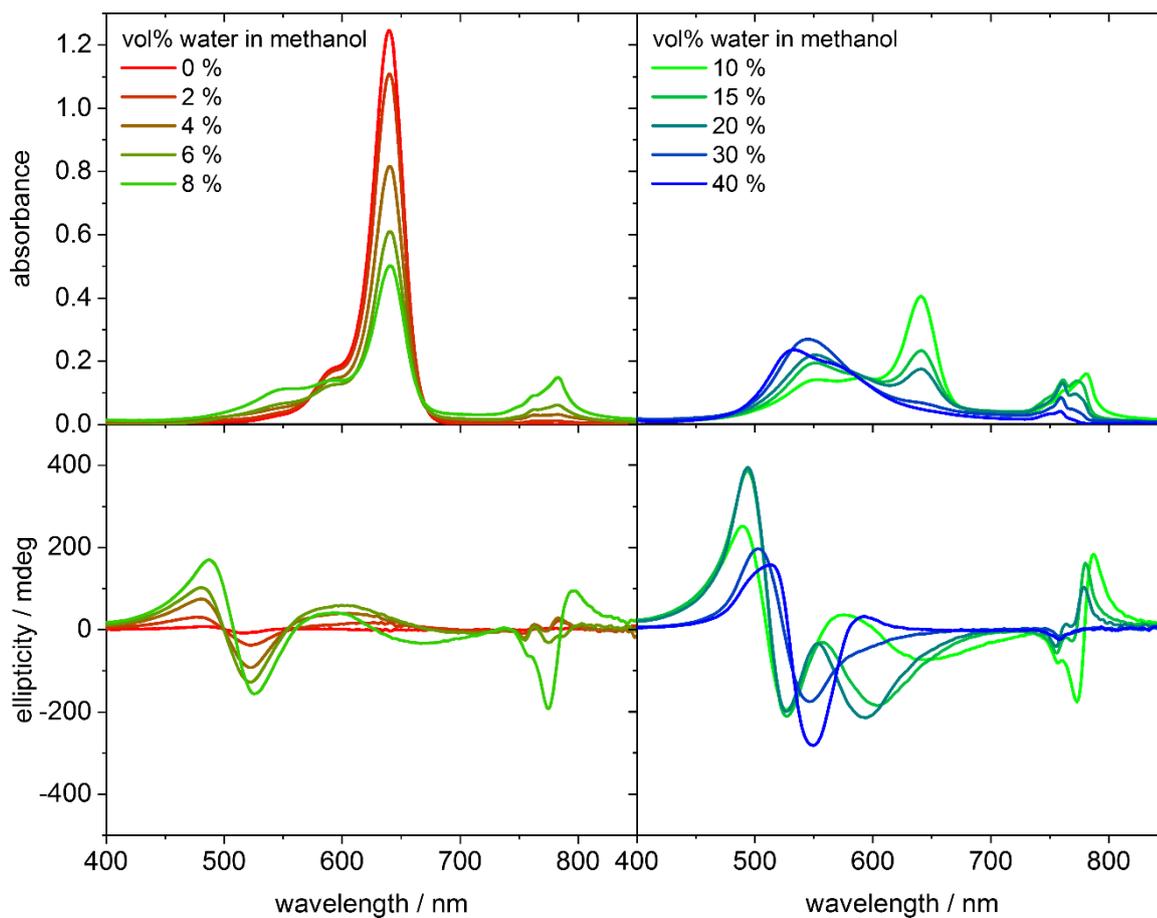


Abb. 9-11: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C4** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

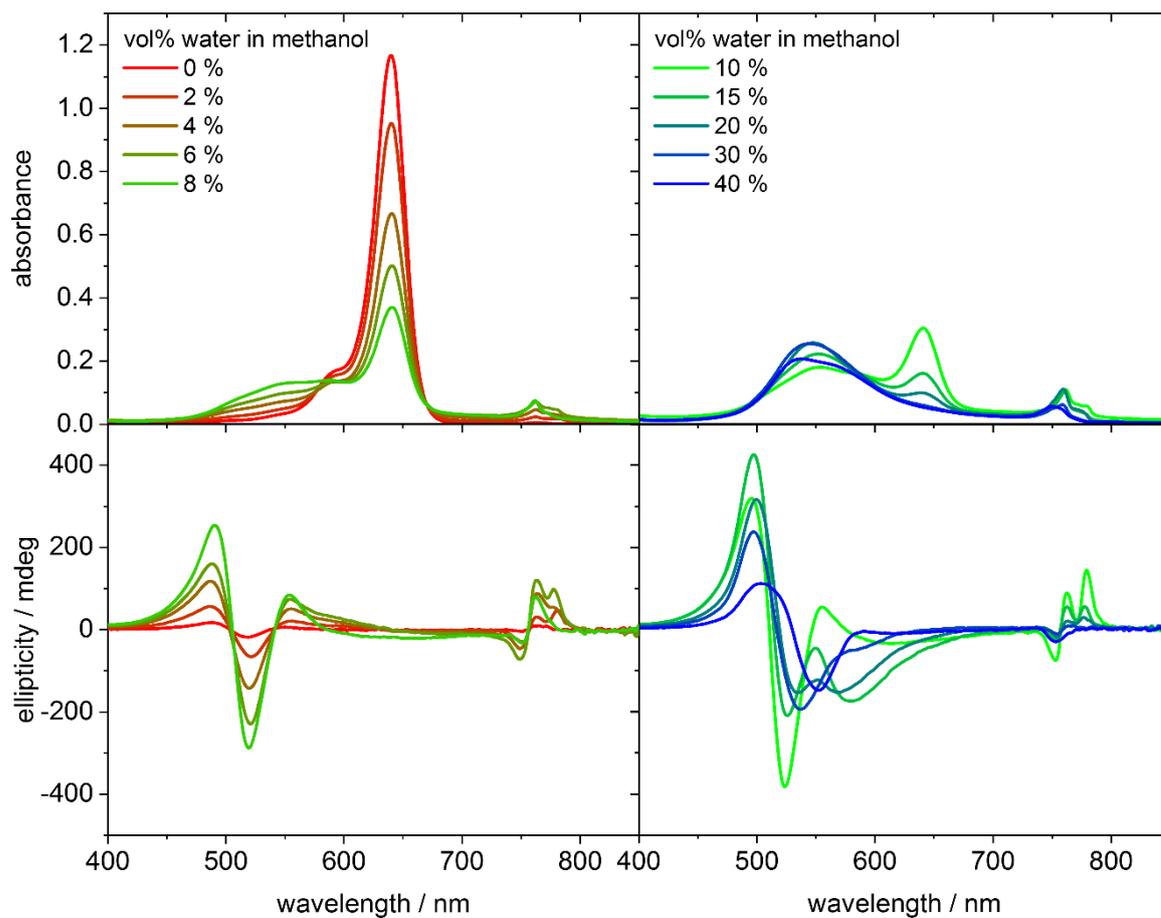


Abb. 9-12: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C5** ($c = 3.83 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

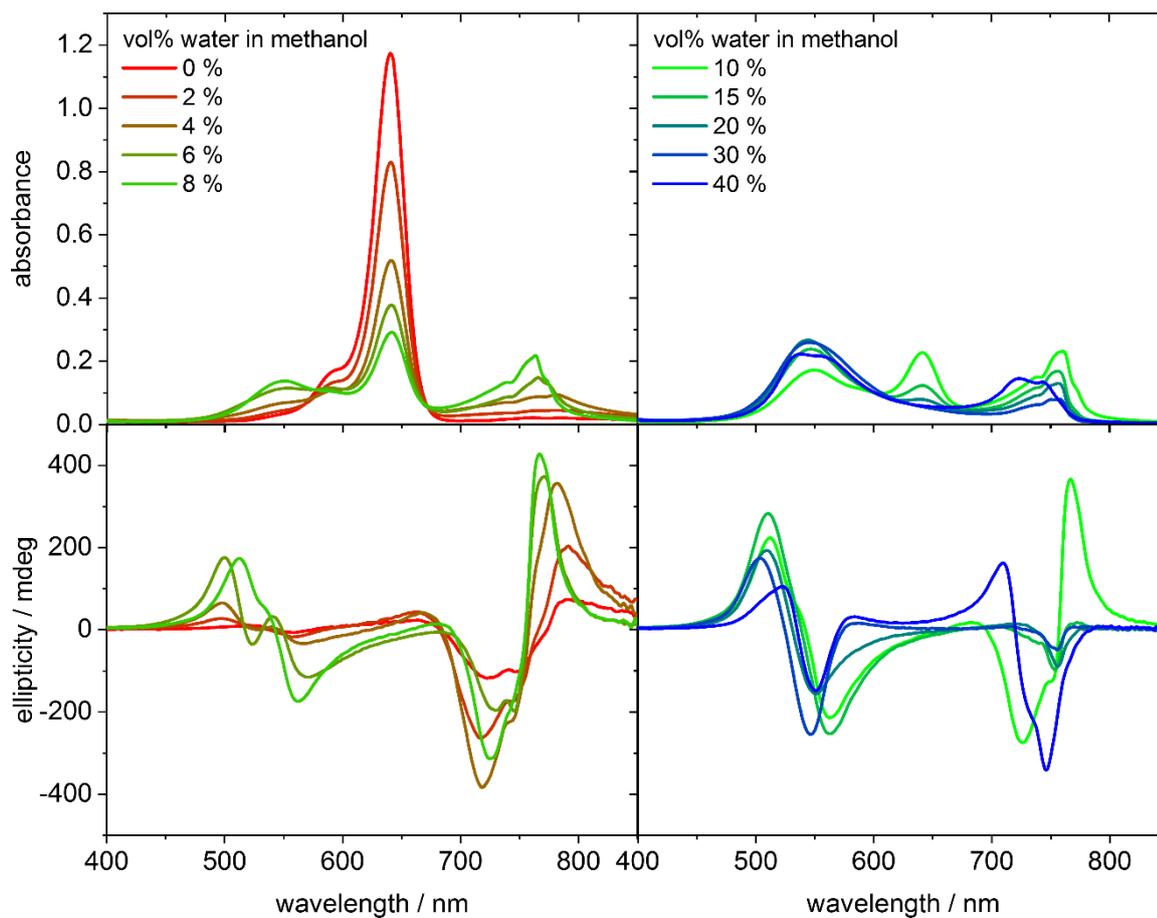


Abb. 9-13: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C6** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

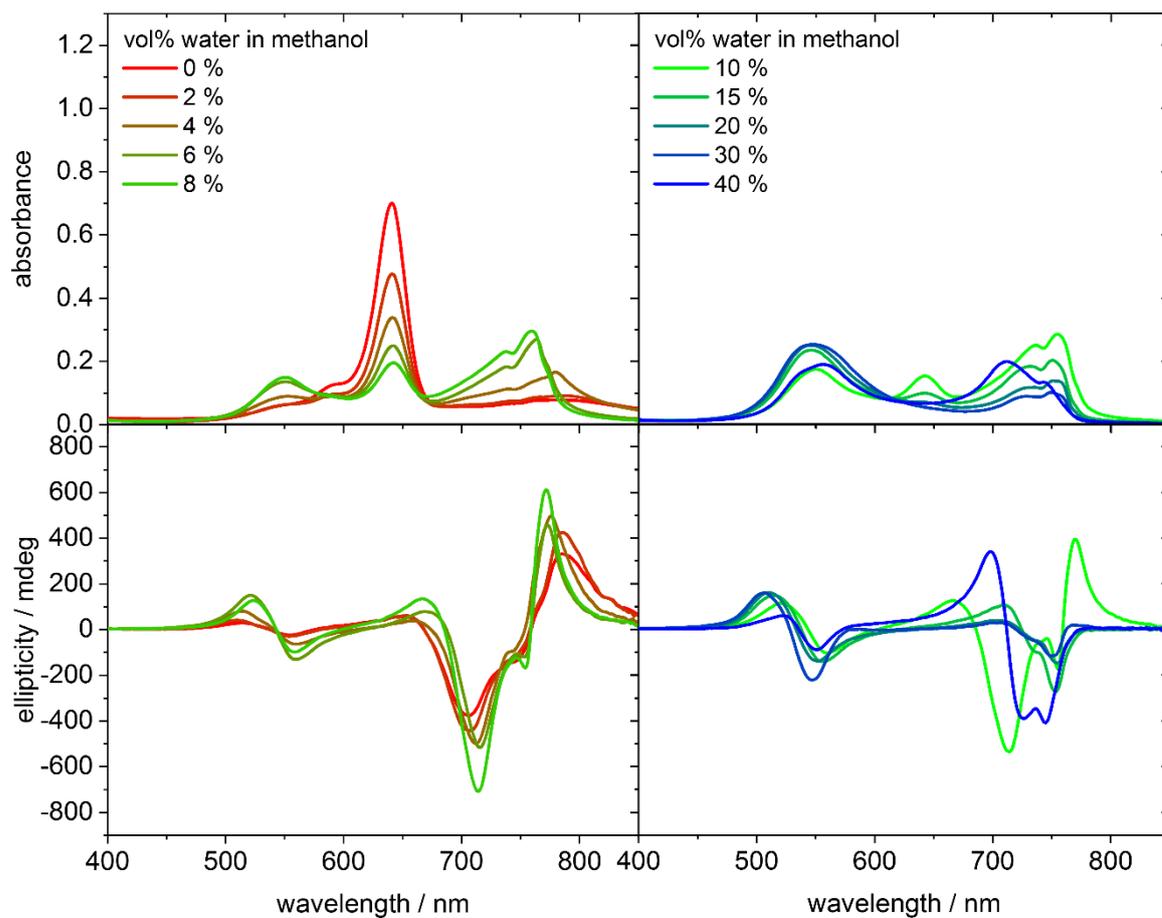


Abb. 9-14: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C7** ($c = 3.85 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

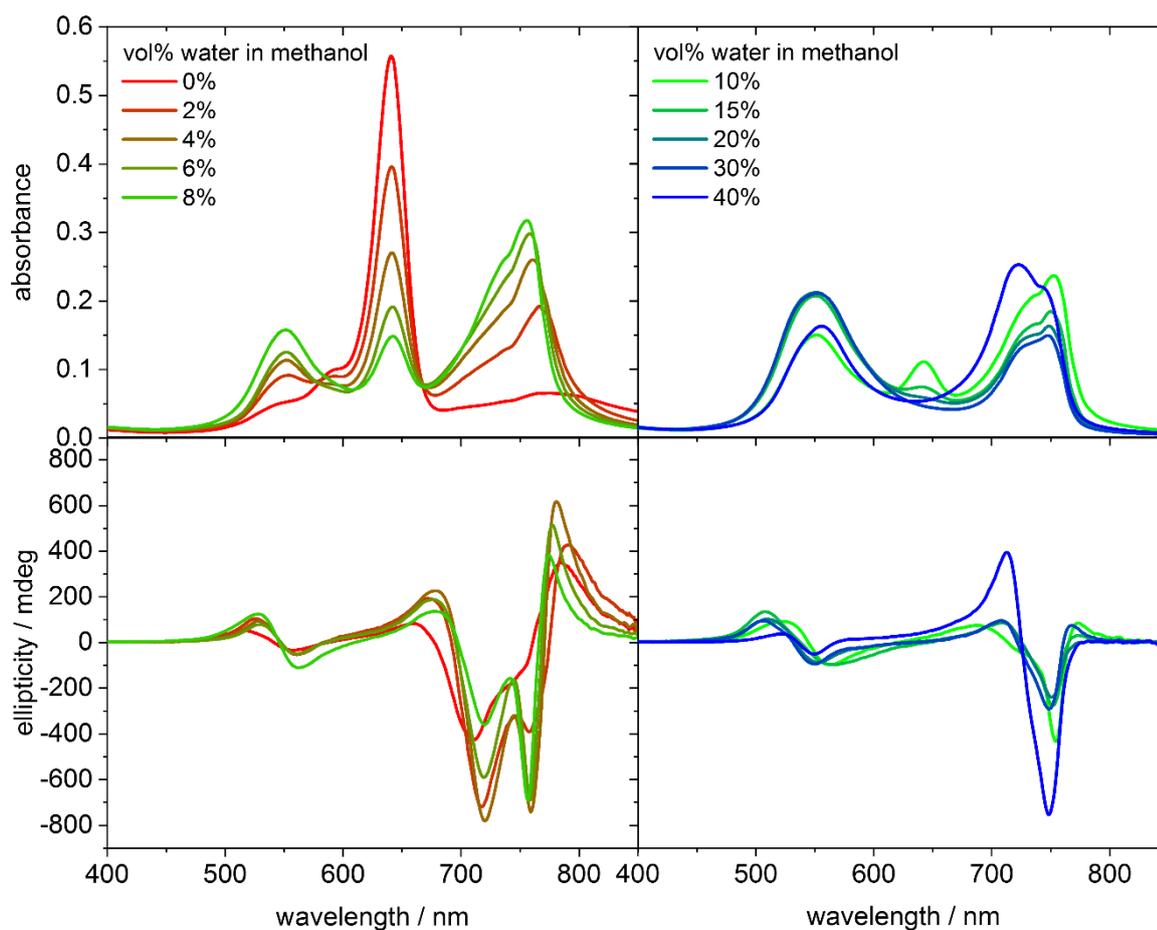


Abb. 9-15: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C8** ($c = 3.85 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

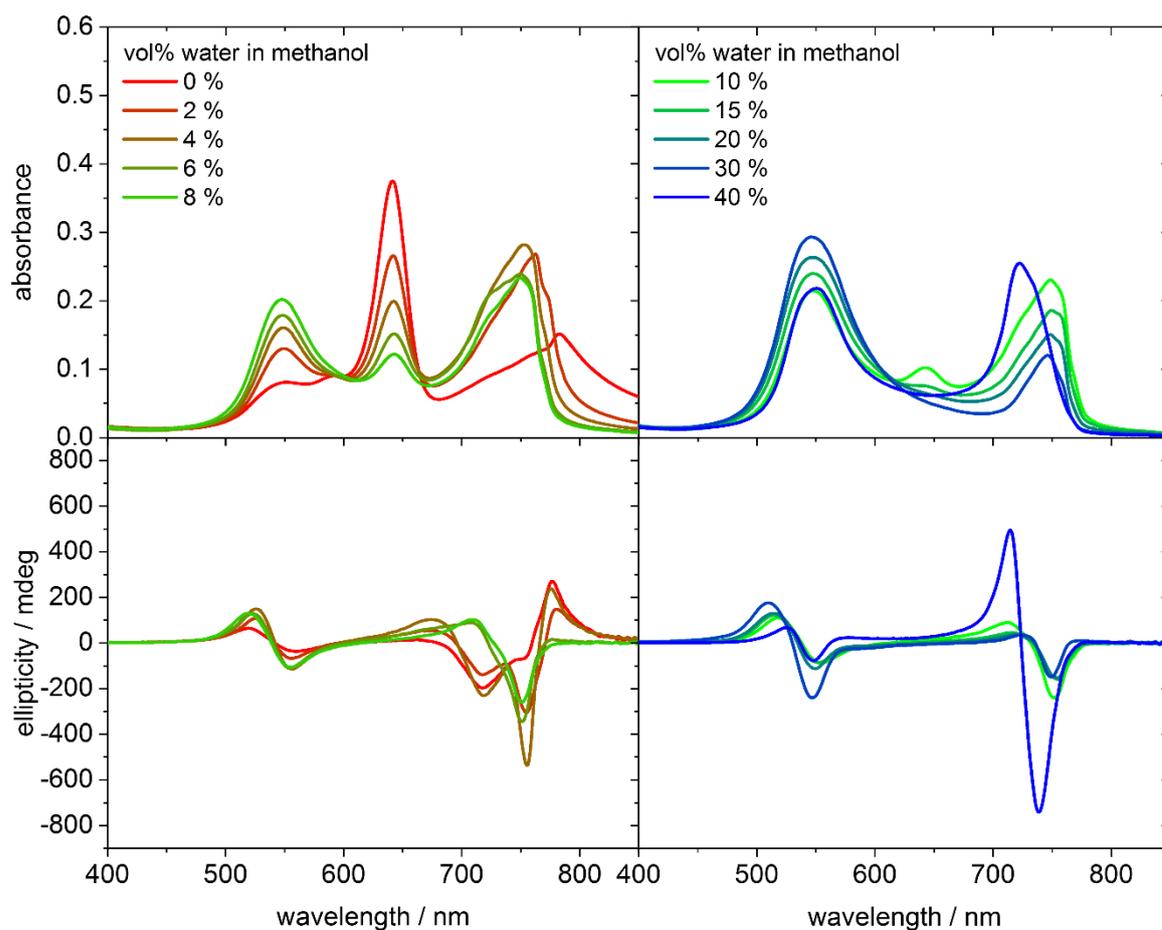


Abb. 9-16: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C10** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

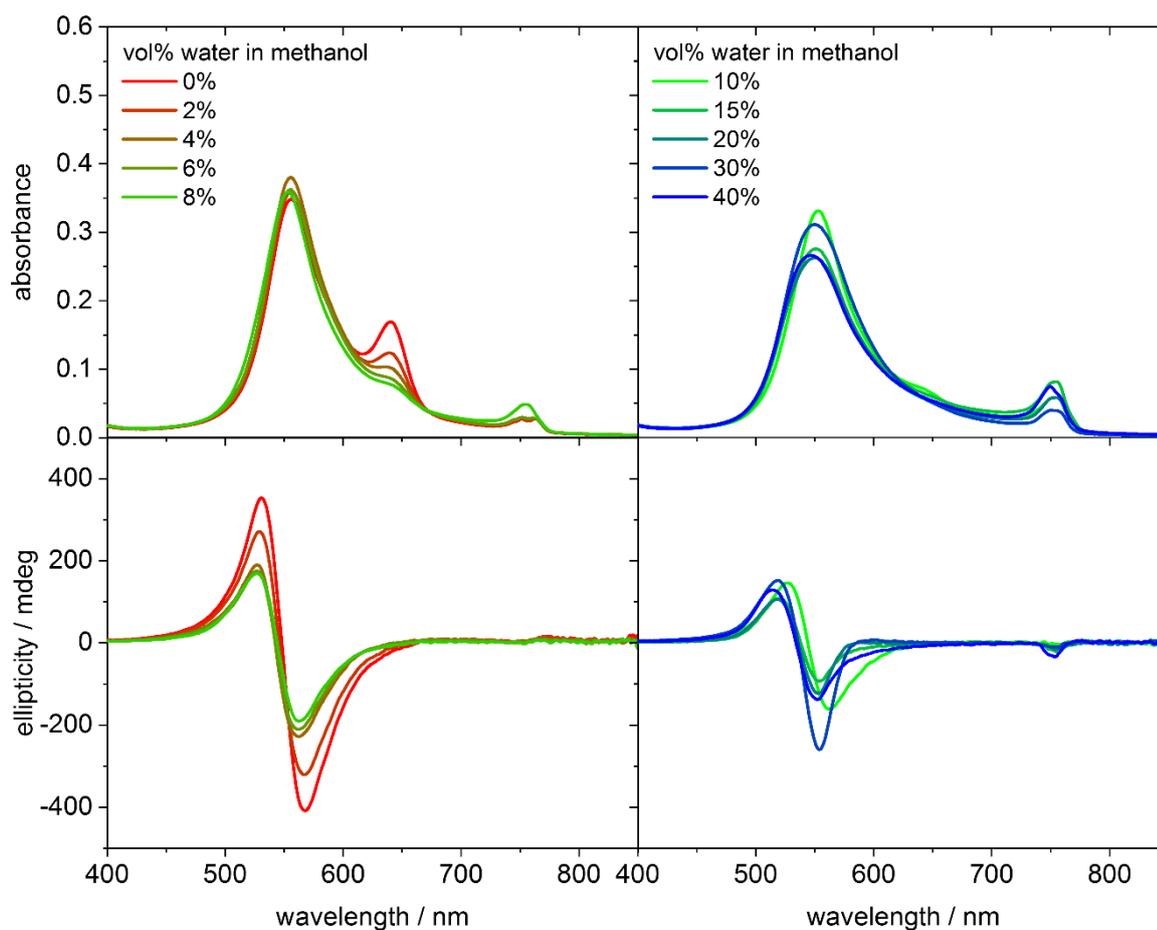


Abb. 9-17: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C12** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

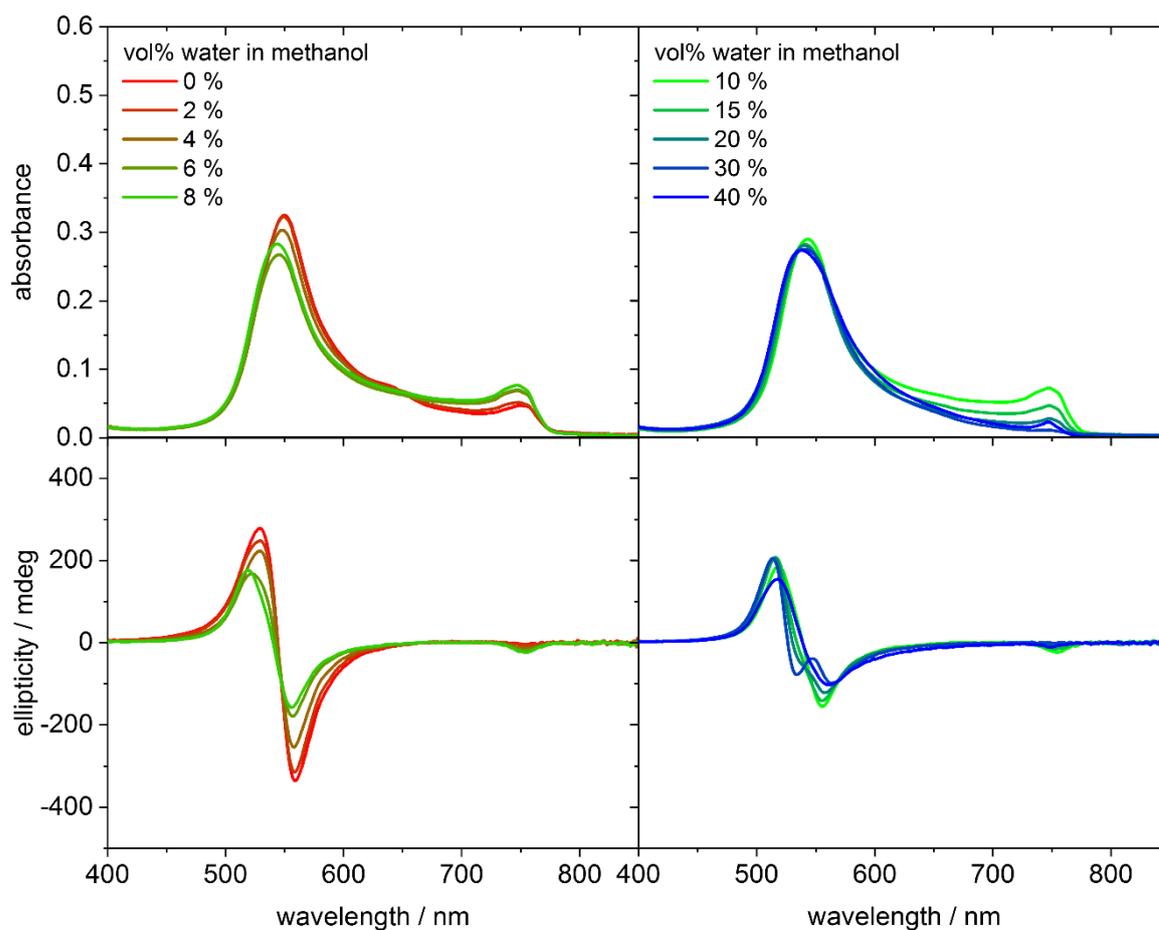


Abb. 9-18: UV-Vis-Absorptions- und CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C16** ($c = 3.84 \mu\text{M}$) in Methanol mit unterschiedlichen Anteilen Wasser in Volumenprozent (0–40%) unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

ProSQs in Methanol mit 40% Wasseranteil: Auflistung der spektralen Lage der Absorptions-, CD- und g-Maxima

Tabelle 9-1: Maximale Absorption (Abs^{\max}) der blau-verschobenen (H) und rot-verschobenen (J) Bande, Wellenlänge des jeweiligen Maximums (λ^{\max}) und Verhältnis der zwei Banden zueinander (H / J).

alkyl chain length	H		J		H / J
	λ^{\max}	Abs^{\max}	λ^{\max}	Abs^{\max}	
3	538.5	0.21189	758.5	0.04035	5.25
4	533.0	0.23602	759.0	0.04100	5.76
5	537.0	0.20723	750.0	0.05762	3.60
6	538.0	0.22259	723.5	0.14507	1.53
7	556.5	0.19063	712.0	0.19968	0.95
8	556.0	0.16301	723.0	0.25271	0.65
9	555.5	0.15606	727.5	0.22364	0.70
10	551.0	0.21793	722.5	0.25479	0.86
11	538.0	0.29101	744.0	0.10996	2.65
12	546.5	0.26600	749.5	0.07451	3.57
16	538.0	0.27347	747.0	0.02270	12.05

Tabelle 9-2: Maximale Elliptizität (θ^{\max}) in mdeg im Bereich der blau-verschobenen (H) und rot-verschobenen (J) Bande sowie die Wellenlänge des jeweiligen Maximums (λ^{\max}) mit positivem (positive) und negativem (negative) Vorzeichen.

alkyl chain length	H-positive		H-negative		J-positive		J-negative	
	λ^{\max}	θ^{\max}	λ^{\max}	θ^{\max}	λ^{\max}	θ^{\max}	λ^{\max}	θ^{\max}
3	511	165.10	551	-282.79	–	–	756	-16.419
4	513	157.89	549	-281.73	–	–	758	-24.555
5	502	111.62	552	-147.92	737	38.374	753	-29.519
6	523	104.86	551	-149.09	710	162.30	746	-341.73
7	522	59.884	551	-88.846	698	340.93	745	-408.86
8	520	37.743	550	-50.126	713	394.60	748	-753.90
9	522	37.410	548	-43.294	715	346.85	747	-691.37
10	525	67.519	548	-77.005	715	494.11	739	-741.32
11	520	175.34	547	-223.99	728	30.905	748	-128.11
12	514	128.85	552	-137.88	–	–	753	-34.178
16	517	154.09	561	-102.54	–	–	750	-10.399

Tabelle 9-3: Maximaler Dissymmetriefaktor (g^{\max}) im Bereich der blau-verschobenen (H) und rot-verschobenen (J) Bande sowie die Wellenlänge des jeweiligen Maximums (λ^{\max}) mit positivem (positive) und negativem (negative) Vorzeichen.

alkyl chain length	H-positive		H-negative		J-positive		J-negative	
	λ^{\max}	g^{\max}	λ^{\max}	g^{\max}	λ^{\max}	g^{\max}	λ^{\max}	g^{\max}
3	491	0.0661	552	-0.0422	–	–	756	-0.0136
4	488	0.0577	551	-0.0410	–	–	758	-0.0184
5	490	0.0521	553	-0.0227	733	0.0037	754	-0.0165
6	500	0.0340	551	-0.0208	706	0.0490	749	-0.0818
7	501	0.0261	550	-0.0144	694	0.0677	746	-0.0922
8	510	0.0189	550	-0.0096	710	0.0530	750	-0.1109
9	514	0.0184	547	-0.0087	710	0.0559	749	-0.1041
10	513	0.0200	548	-0.0108	711	0.0730	742	-0.1186
11	504	0.0438	548	-0.0244	726	0.0144	750	-0.0387
12	503	0.0444	553	-0.0160	–	–	755	-0.0153
16	502	0.0356	570	-0.0154	–	–	752	-0.0164

ProSQs in Methanol mit 40% Wasseranteil: spektral aufgelöste g -Faktoren

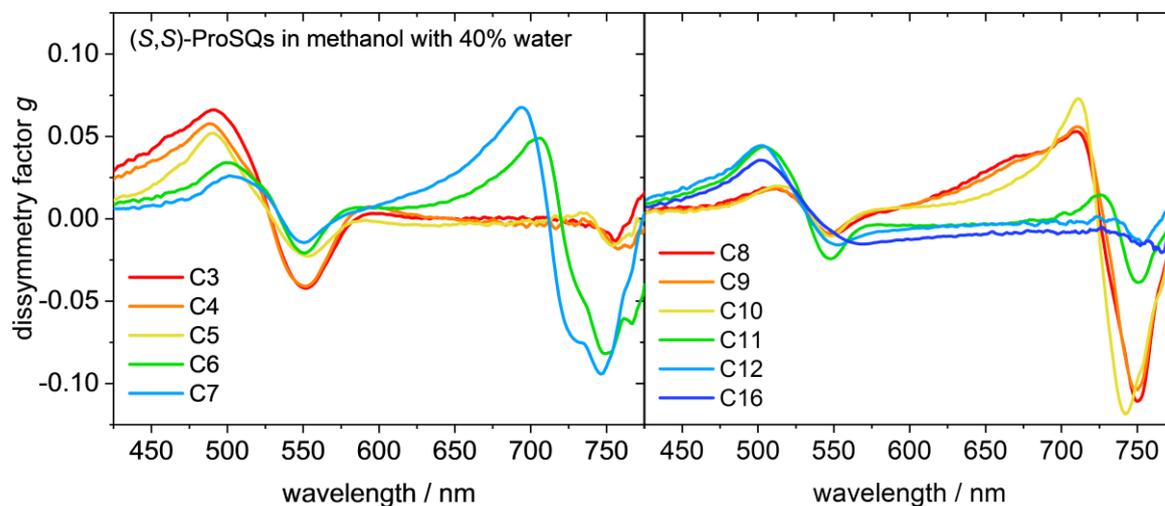


Abb. 9-19: Spektral aufgelöste g -Faktoren symmetrischer **ProSQs** ($c \approx 3.84 \mu\text{M}$) mit unterschiedlich langen terminalen n -Alkylgruppen in Methanol mit 40% Wasseranteil unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Die Proben wurden aus einer Chloroform-Stammlösung ($c = 2.30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) hergestellt und enthalten daher zusätzlich 1.7% Chloroform (50 μL auf 3 mL).

9.3. Zusatzmaterial Untersuchungen im Festkörper

Dünne Filme von (*S,S*)-3PipSQ-OC6

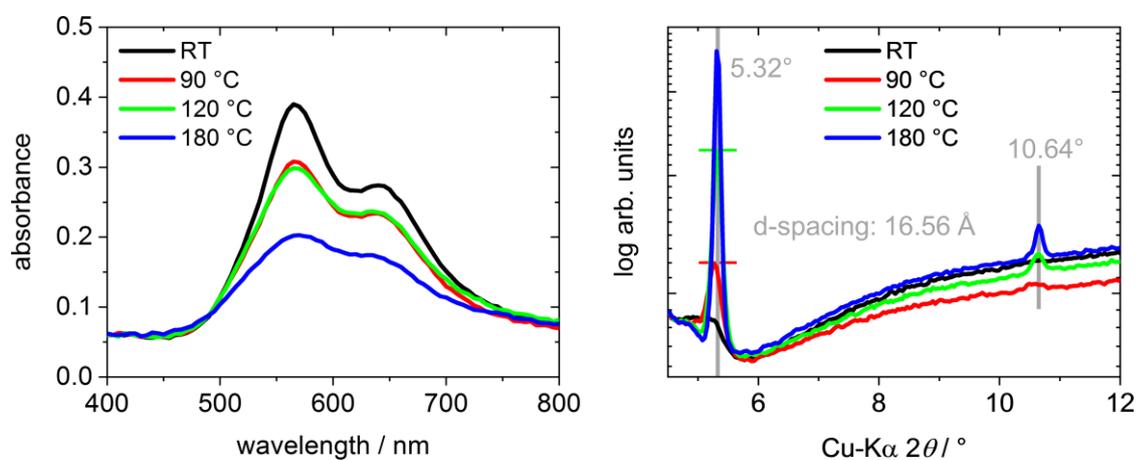


Abb. 9-20: Extinktionsspektren (links) und Röntgendiffraktogramm (rechts) dünner Filme von (*S,S*)-3PipSQ-OC6, die bei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur, 90 °C, 120 °C, 180 °C) getempert wurden. Die Extinktion wurde aus Transmissionsmessungen bestimmt.

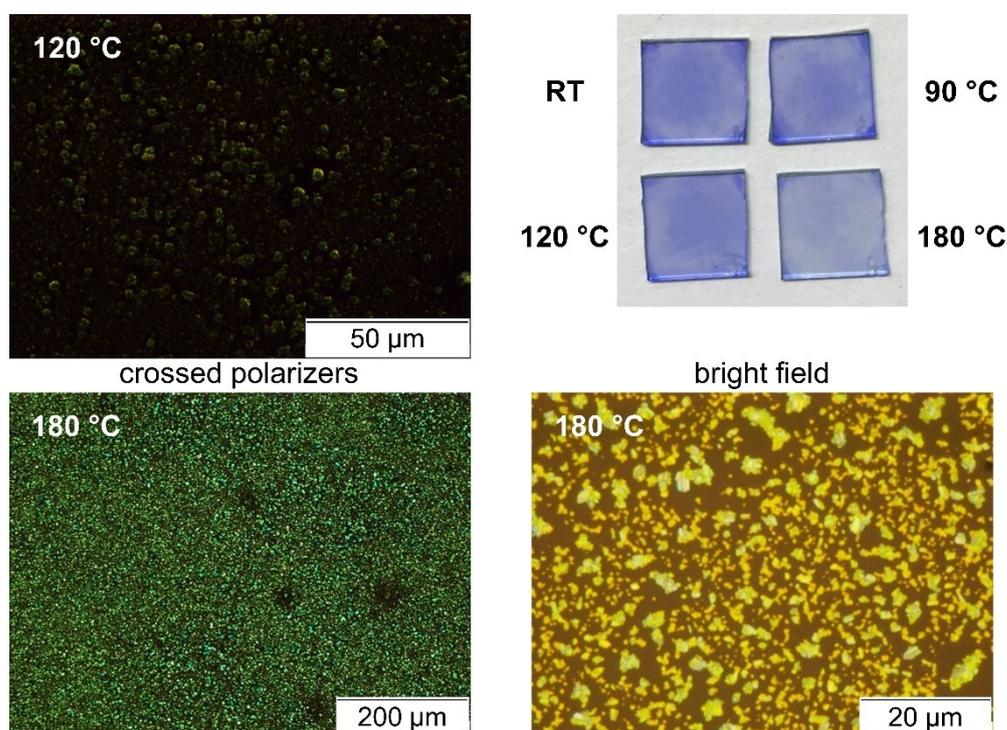


Abb. 9-21: Mikroskopiebilder der dünnen Filme von (*S,S*)-3PipSQ-OC6 mit gekreuzten Polarisatoren (links oben und unten) und im Hellfeld (rechts unten) sowie ein Foto der Proben (rechts oben), die bei den angegebenen Temperaturen getempert wurden.

MatLab Code zur Berechnung der geometrischen Parameter auf Basis der Einkristallstruktur von nOSQ

```

% Crystal Unit Cell Parameters (in Angstrom and Degree)
% nOSQ unpublished
a = 5.3575;
b = 10.7528;
c = 19.5238;
alpha = 86.444 * pi/180;
beta = 89.794 * pi/180;
gamma = 78.912 * pi/180;

% Translational Distance Vector of pi-stacking molecules in Fractional
% Coordinates; for the n-alkyl-Anilino-Squaraines this is [1; 0; 0;]
Delta_r_fc = [1; 0; 0];

% Molecular Arm Length (armL),
% which is half the distance of the nitrogen atoms,
% in Fractional Coordinates, measured using VESTA
% nOSQ unpublished
armL = ( -[1.52995; -0.38591; 0.63654] + [-0.52995; 0.38591;
0.36346] )/2;

% distance from N to center of Squarylium (= armL) from pi-stacking
% neighbor molecule (+ Translational Distance Vector Delta_r_fc),
% which is the Charge Transfer Length (ctL) in fractional coordinates,
% measured with VESTA
ctL_frac = armL + Delta_r_fc;

% Long Molecular Axis (LMA) from in Fractional Coordinates;
% distance measured between the two outermost phenyl carbons
% (C6 in crystal structure) using VESTA
% nOSQ unpublished
LMA = [1.31956; -0.30888; 0.60871] - [-0.31956; 0.30888; 0.39129];

% Metric Tensor for calculations in Fractional Coordinates
G = [a^2 a*b*cos(gamma) a*c*cos(beta);
a*b*cos(gamma) b^2 b*c*cos(alpha);
a*c*cos(beta) b*c*cos(alpha) c^2];

% Calculates the Volume of the Unit Cell
V=sqrt(det(G));

% Transformation Matrix to calculate from Fractional Coordinates
% into Cartesian Coordinates
Minv = [a b*cos(gamma) c*cos(beta);
0 b*sin(gamma) c*(cos(alpha)-cos(beta)*cos(gamma))/sin(gamma);
%ACHTUNG muss zweimal gamma sein
0 0 V/(a*b*sin(gamma))];

% Transforms Translational Distance Vector from Fractional Coordinates
% into Cartesian Coordinates

```

```
Delta_r_cart=Minv*Delta_r_fc;

% Transforms Molecular Arm Length from Fractional Coordinates
% into Cartesian Coordinates (L_cart)
L_cart=Minv*armL;

% Molecular Arm Length (L) in Angstrom
L = norm(L_cart);

% Transforms Charge Transfer Length (ctL_frac) from Fractional
Coordinates
% into Cartesian Coordinates (ctL_cart)
ctL_cart=Minv*ctL_frac;

% Charge Transfer Length (ctL) in Angstrom
ctL = norm(ctL_cart);

% Unit Vector for LMA
evLMA = (Minv*LMA)/norm(Minv*LMA);

% Transforms Unit Cell Axis Vectors from Fractional Coordinates
% into Cartesian Coordinates
a_cart=Minv*[1;0;0]; b_cart=Minv*[0;1;0]; c_cart=Minv*[0;0;1];

% Vector normal on hkl-plane through 16 atoms: 4 squaric carbons and 2x6
phenyl
% carbons; determined using MERCURY
% nOSQ unpublished
H = [-0.629; -0.261; 0.732];

% Calculates Unit Vector of Short Molecular Axis (SMA)
evSMA=cross(H,evLMA)/norm(cross(H,evLMA));

% SMA slippage in Angstrom
Delta_x=abs(dot(Delta_r_cart,evSMA));

% LMA slippage in Angstrom
Delta_y=abs(dot(Delta_r_cart,evLMA));

% Distance of molecular planes in Angstrom
Delta_z=abs(dot(Delta_r_cart,H/norm(H)));

% Translational Distance in Angstrom of pi-stacking molecules
D_r = norm(Delta_r_cart);

% Calculates angle in degree of LMA with Normal on molecular hkl-plane;
% control calculation: if angLMA = 90°
% the LMA lies exactly within the molecular hkl-plane
angLMA = acos(dot(H,evLMA)/(norm(H)*norm(evLMA)))*180/pi;
```

```
% Calculates angle in degree of LMA with normal on a-b-plane in
% cartesian coordinates, then calculates angle in degree to a-b-plane
abplanenorm = cross(a_cart,b_cart)/norm(cross(a_cart,b_cart));

%cross product of a- and b-axis gives normal on a-b-plane
angLMAab = (90-
(acos(dot(abplanenorm,evLMA)/(norm(abplanenorm)*norm(evLMA)))*180/pi));

% Calculates angle in degree of ctL with normal on a-b-plane in
% cartesian coordinates, then calculates angle in degree to a-b-plane
evctL = (ctL_cart)/norm(ctL_cart);

% Unit Vector for ctL
angctLab = 90- (180-
(acos(dot(abplanenorm,evctL)/(norm(abplanenorm)*norm(evctL)))*180/pi));

disp(['L: ',num2str(L)]);
disp(['ctL: ',num2str(ctL)]);
disp(['Delta_x: ',num2str(Delta_x),' Delta_y: ',num2str(Delta_y),'
Delta_z: ',num2str(Delta_z),' Delta_r: ',num2str(D_r)]);
disp(['Angle LMA with a-b-plane: ',num2str(angLMAab)]);
disp(['Angle ctL with a-b-plane: ',num2str(angctLab)]);
disp(['Sanity Check: Angle LMA with Normal on molecular hkl-plane
(ideally = 90°): ',num2str(angLMA)]);
disp(['Sanity Check: a-axis (equals Delta_r): ',num2str(a)]);
```

Einkristall-Strukturdaten und berechnete geometrische Parameter

Tabelle 9-4: Einkristall-Strukturdaten und berechnete geometrische Parameter von *n*-Alkyl-Anilinosquarainen (**nPrSQ**, **nBSQ**, **nPSQ**, **nHSQ** und **nOSQ**): CCDC-Code der Strukturen; Temperatur (*T*) der Einkristallmessungen; Einheitszellparameter *a*, *b*, *c* und α , β , γ ; molekulare Armlänge *L* (halbe Länge zwischen den Stickstoffatomen); Ladungstransferlänge *ctL* (kürzeste Entfernung zwischen einem Stickstoffatom und einem Quadratsäurezentrum zwischen zwei gestapelten Molekülen); Verschiebung entlang der kurzen (Δx) und langen (Δy) Molekülachse; interplanare π -Stapel-Distanz Δz ; kürzeste translationale Entfernung innerhalb eines π -Stapels Δr (entspricht dem Wert der *a*-Achse); Winkel zwischen der langen Molekülachse LMA und der *a*-*b*-Fläche θ -LMA; Winkel zwischen der ICT-Richtung und der *a*-*b*-Fläche θ -*ctL*; berechnete Gitterebenenabstände für (001)-Ebenen (Cu-K α -Strahlung).^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

	nPrSQ ^[53]	nBSQ ^[59]	nBSQ ^[48]	nBSQ ^[53]	nPSQ	nHSQ ^[115]	nOSQ
CCDC	–	1305855	958817	–	1987522	962720	–
<i>T</i> / K	100	283–303	93	100	123	120	123
<i>a</i> / Å	5.215(2)	5.260(1)	5.226(1)	5.169(4)	5.2359(7)	5.097(2)	5.3556(4)
<i>b</i> / Å	10.894(4)	10.965(3)	10.949(2)	10.846(9)	10.7245(15)	10.746(5)	10.7619(6)
<i>c</i> / Å	11.156(5)	13.786(4)	13.701(2)	13.538(11)	15.513(2)	16.604(7)	19.5626(12)
α / °	101.345(8)	77.14(2)	77.27(3)	77.165(19)	72.10(1)	96.374(2)	86.503(5)
β / °	95.099(9)	80.08(2)	79.54(1)	79.143(14)	85.856(11)	94.825(11)	89.667(5)
γ / °	100.549(8)	77.15(2)	76.57(2)	76.324(14)	79.041(11)	97.872(11)	78.726(5)
<i>L</i> / Å	6.69(4)	6.67(8)	6.69(9)	6.60(5)	6.69(5)	6.68(3)	6.68(7)
<i>ctL</i> / Å	4.89(8)	4.95(9)	5.00(2)	4.94(5)	4.85(5)	4.88(3)	4.77(7)
<i>ctL</i> / Å ⁽¹⁾	4.98	–	–	5.02	–	5.21	–
Δx / Å	1.8(44)	1.8(60)	1.9(29)	1.9(11)	1.7(01)	1.6(55)	1.7(60)
Δy / Å	3.5(82)	3.5(65)	3.5(22)	3.4(64)	3.6(41)	3.5(01)	3.7(63)
Δz / Å	3.3(03)	3.3(88)	3.3(44)	3.3(24)	3.3(50)	3.3(13)	3.3(75)
Δr / Å ⁽¹⁾	5.215(2)	5.260(1)	5.226(1)	5.169(4)	5.2359(7)	5.097(2)	5.355(6)
θ -LMA / °	23.1(0)	23.7(6)	23.6(5)	23.7(2)	23.3(6)	24.4(1)	23.5(0)
θ - <i>ctL</i> / °	32.7(5)	33.1(2)	32.9(6)	32.8(5)	33.4(8)	34.7(8)	33.8(5)
<i>d</i> ₍₀₀₁₎ / Å	10.84(6)	13.32(8)	13.23(7)	13.06(3)	14.76(1)	16.41(7)	19.52(2)

⁽¹⁾ Werte wurden aus *Zheng et al.* übernommen; ⁽¹⁾ Kontrolle: $\Delta r = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}$.

Mikroskopiebilder dünner Filme der *n*-Alkylanilino-Squaraine

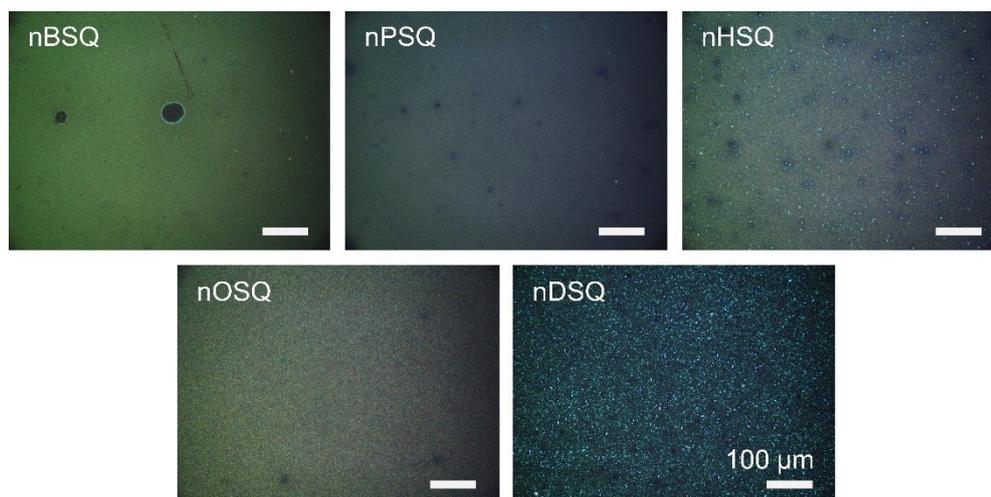


Abb. 9-22: Optische Mikroskopie-Bilder dünner Filme von **nBSQ**, **nPSQ**, **nHSQ**, **nOSQ** und **nDSQ** in Reflexion zwischen gekreuzten Polarisatoren.^[51] Adaption mit Genehmigung aus J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüninger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22721–22732. © 2020, John Wiley and Sons.

Zirkularer Dichroismus getemperter dünner Filme von (*S,S*)-ProSQ-C7

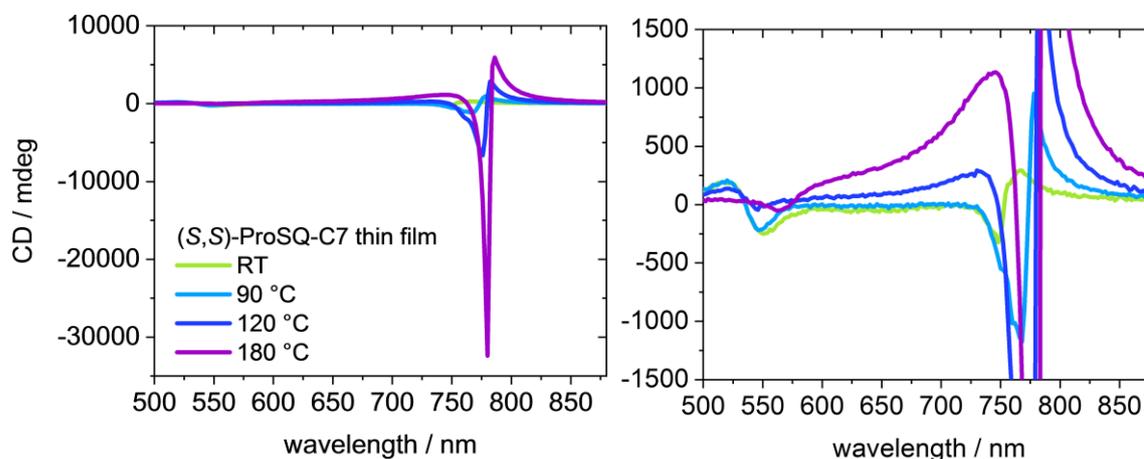


Abb. 9-23: CD-Spektren der in Abb. 5-36 gezeigten dünnen Filme von (*S,S*)-ProSQ-C7, welche bei 25°C (RT), 90°C, 120°C und 180°C getempert wurden. Links: vollständige Spektren. Rechts: Vergrößerung derselben CD-Spektren. Die mittlere Schichtdicke beträgt 28 nm.

Differenzielle Müller-Matrix eines dünnen, bei 180°C getemperten Films von (R,R)-ProSQ-C16

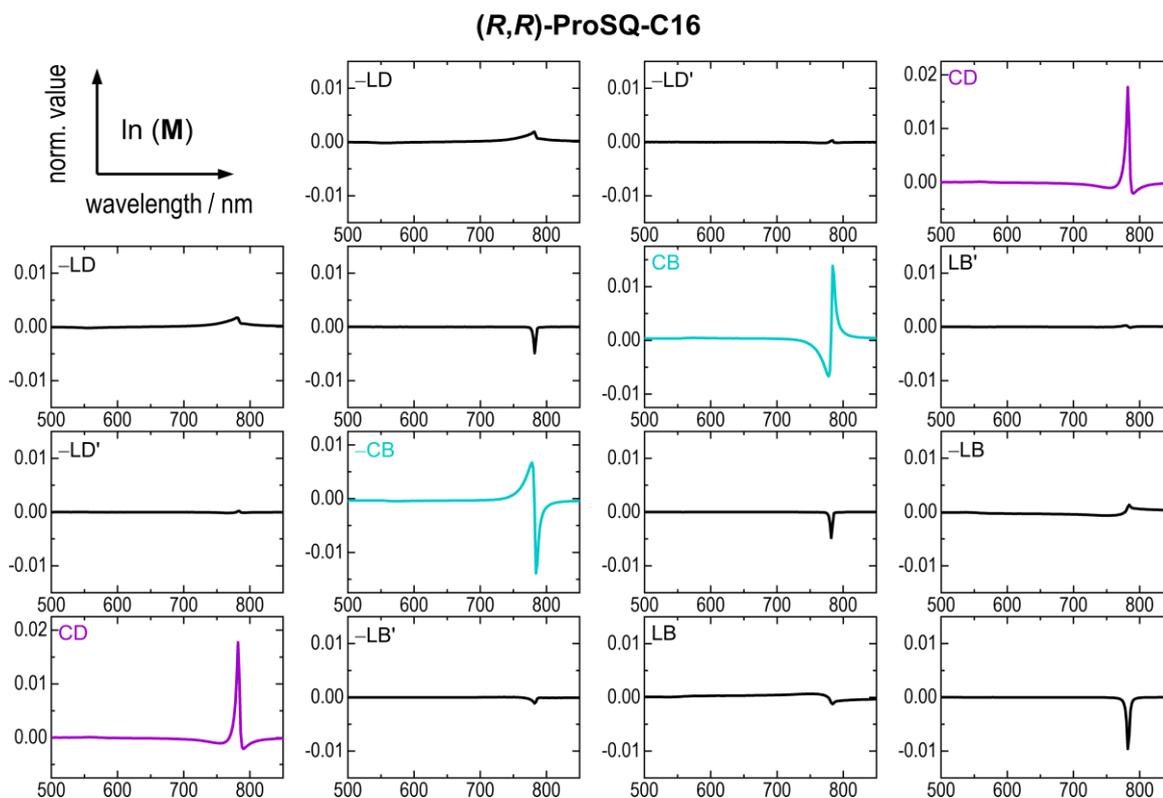


Abb. 9-24: Müller-Matrix-Spektroskopie. Berechnete differenzielle Müller-Matrix L eines dünnen, bei 180°C getemperten Films von (R,R)-ProSQ-C16 mit 30 nm Schichtdicke. Die Zuordnung der Matrixelemente entspricht der Gleichung (2-7). Die Spektren sind auf die Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

Zirkularer Dichroismus dünner, bei 180°C getemperteter Filme von (S,S)- und (R,R)-ProSQ-C16

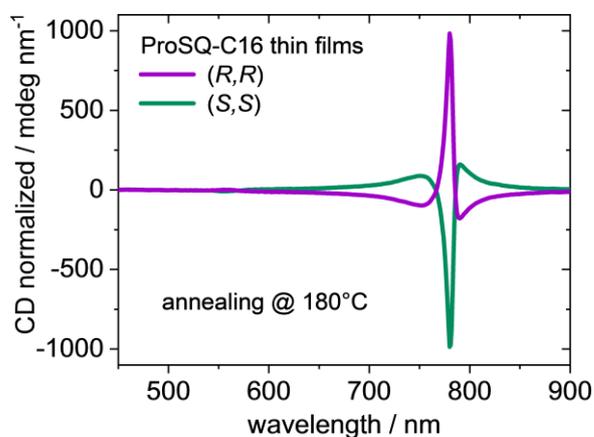


Abb. 9-25: Auf die Schichtdicke normierter CD dünner, bei 180°C getemperteter Filme von (S,S)-ProSQ-C16 und (R,R)-ProSQ-C16.

Aus Müller-Matrizen extrahierte maximale Anisotropien

Tabelle 9-5: Beträge der maximalen, auf die Schichtdicke normierten Anisotropien, welche mittels Müller-Matrix-Ellipsometrie ermittelt wurden (siehe Abb. 5-41, Abb. 5-42 und Abb. 9-24). Das Verhältnis von I_{33} (A-CDP) zu I_{00} (A) (siehe Formel (2-6)) vor Normierung auf die Schichtdicke muss zwischen 0 und 1 liegen, um von einer physikalisch realisierbaren Müller-Matrix ausgehen zu können.^[131,260] Der experimentelle Fehler liegt bei $\pm 0.001 \text{ rad nm}^{-1}$. CD = Zirkularer Dichroismus, CB = Zirkulare Doppelbrechung, LD = Linearer Dichroismus, LB = Lineare Doppelbrechung, CDP = Zirkulare Depolarisation, A = isotrope Absorption.

anisotropies [rad nm ⁻¹]	(S,S)-ProSQ-C7			(S,S)-ProSQ-C10			(R,R)-C16
	15 nm	25 nm	32 nm	13 nm	20 nm	40 nm	30 nm
CD	0.031	0.023	0.016	0.007	0.017	0.051	0.018
CB	0.025	0.020	0.007	0.006	0.014	0.033	0.014
LD	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
LB	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001
CDP	0.016	0.014	0.009	0.001	0.003	0.036	0.010
(A-CDP)/A	0.233	0.360	0.287	0.010	0.068	1.446	0.288

Müller-Matrizen dünner, bei 180°C getemperter Filme von (S,S)-ProSQ-C10, aufgenommen in Reflexion

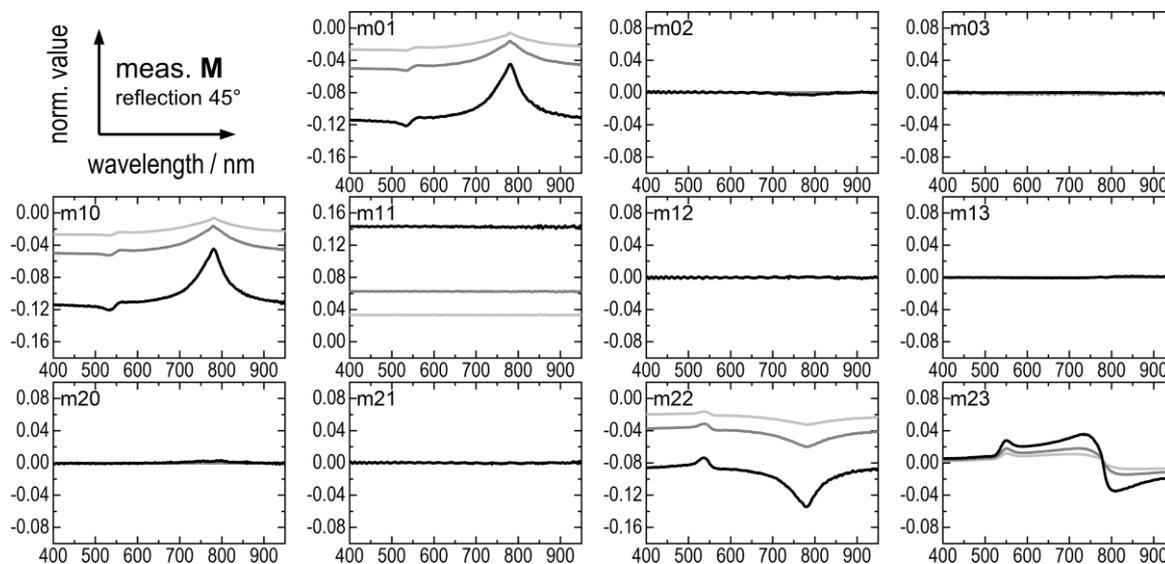


Abb. 9-26: Müller-Matrizen M dünner, bei 180°C getemperter Filme von (S,S)-ProSQ-C10 mit 7 ± 3 nm, 16 ± 3 nm und 30 ± 5 nm Schichtdicke, aufgenommen in Reflexion unter einem Winkel von 45°. Die Spektren sind auf die Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

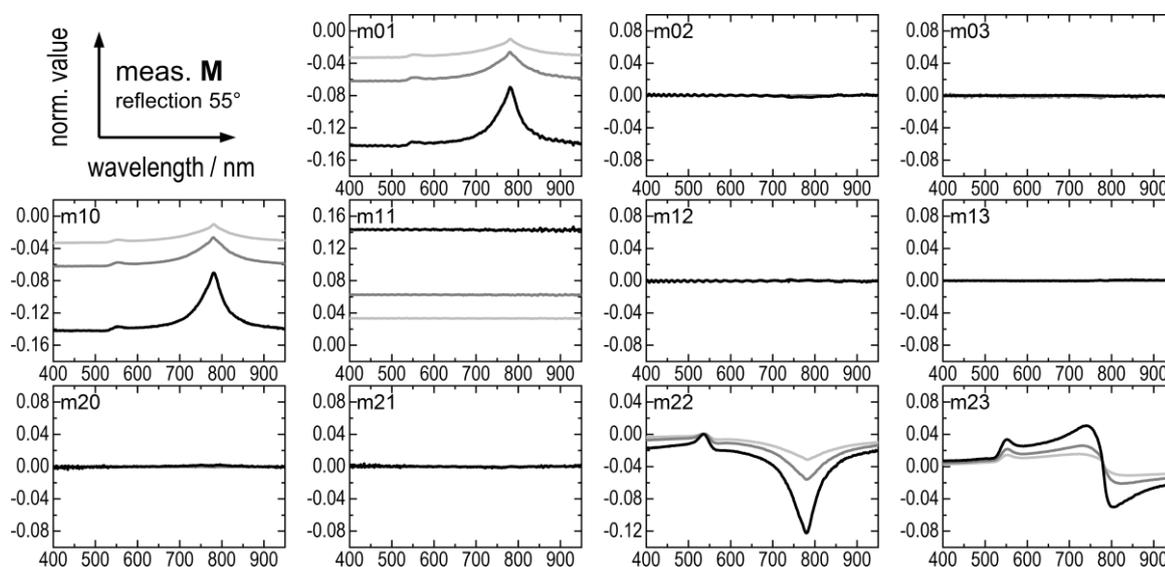


Abb. 9-27: Müller-Matrizen M dünner, bei 180°C getemperter Filme von (S,S)-ProSQ-C10 mit 7 ± 3 nm, 16 ± 3 nm und 30 ± 5 nm Schichtdicke, aufgenommen in Reflexion unter einem Winkel von 55°. Die Spektren sind auf die Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

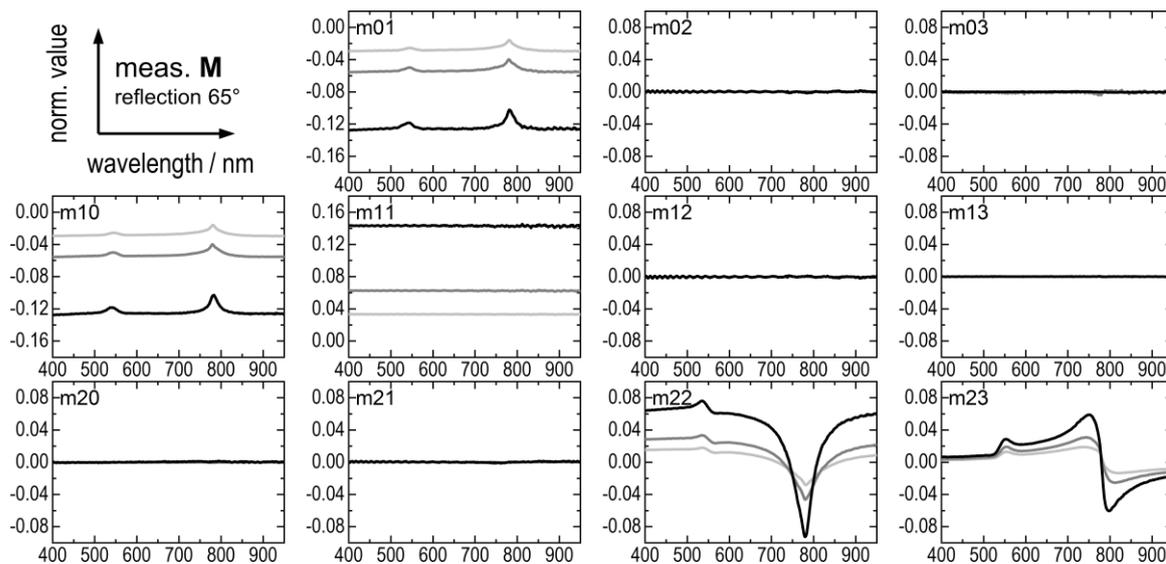


Abb. 9-28: Müller-Matrizen M dünner, bei 180°C getemperter Filme von (S,S) -ProSQ-C10 mit 7 ± 3 nm, 16 ± 3 nm und 30 ± 5 nm Schichtdicke, aufgenommen in Reflexion unter einem Winkel von 65° . Die Spektren sind auf die Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

Differenzielle *Müller*-Matrix dünner, bei 60°C getemperter Mischfilme von (S,S)-ProSQ-C7 mit PCBM (2:3)

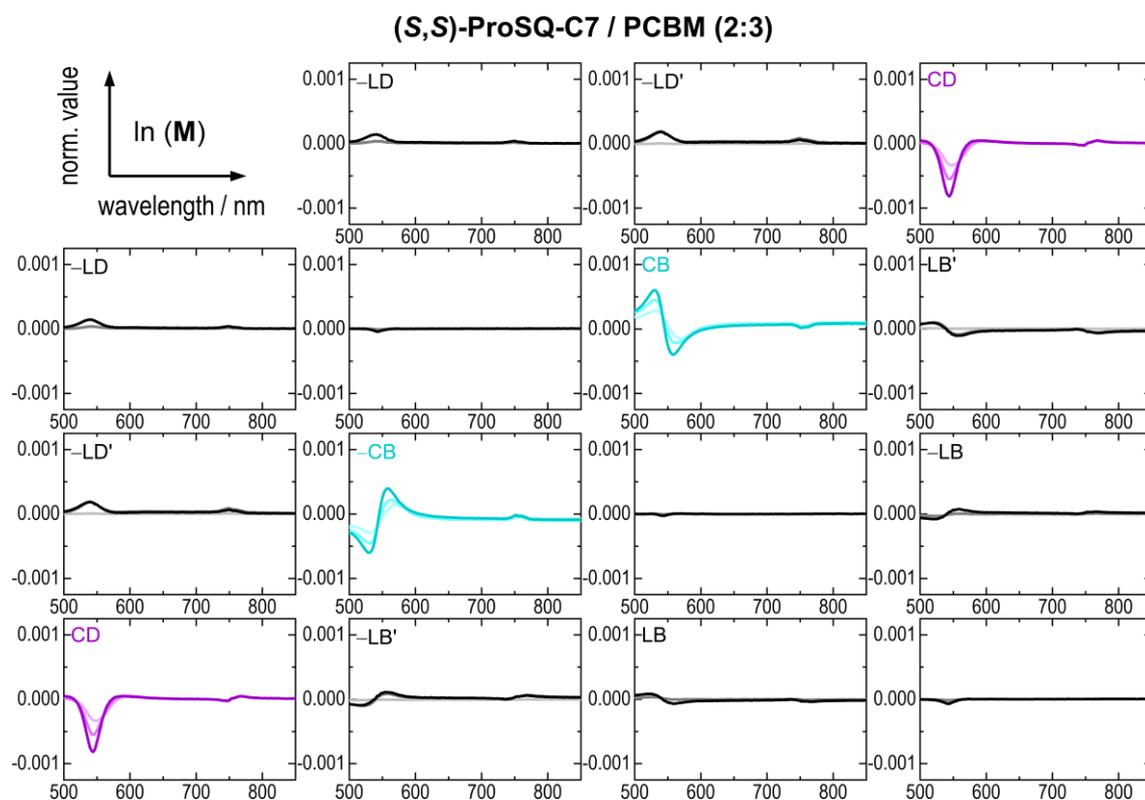


Abb. 9-29: *Müller*-Matrix-Spektroskopie. Berechnete differenzielle *Müller*-Matrizen L dünner, bei 60°C getemperter Mischfilme von (S,S)-ProSQ-C7 mit PCBM (2:3) mit 77 nm, 95 nm und 118 nm Schichtdicke (Linienfarbe von hell nach dunkel). Die Zuordnung der Matrixelemente entspricht der Gleichung (2-7). Die Spektren sind auf die jeweilige Schichtdicke normiert und in rad nm^{-1} gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Das Element $l_{11} = 0$ wurde weggelassen, da es null entspricht.

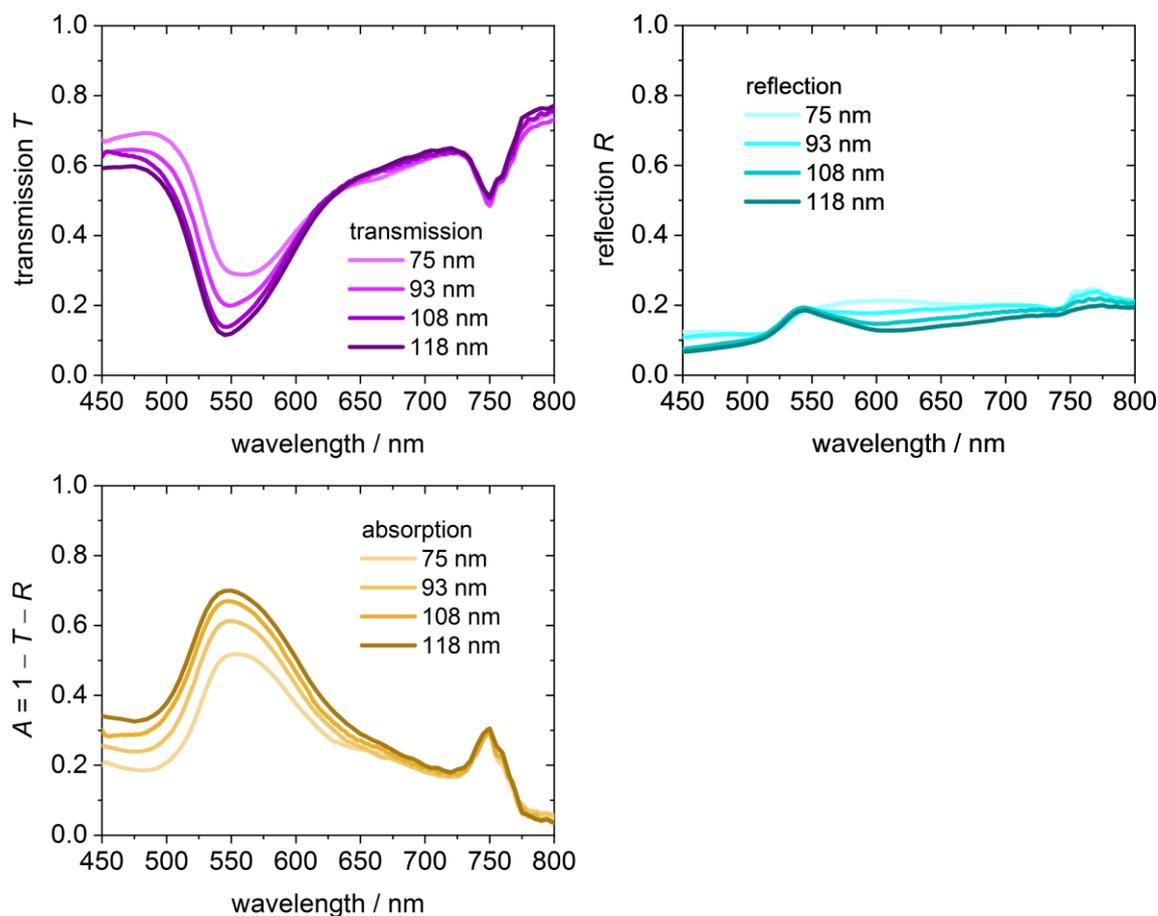
Transmission, Reflexion und Absorption dünner (S,S)-ProSQ-C7-PCBM-Filme

Abb. 9-30: Transmission (violett), Reflexion (türkis) und Absorption (gelb) dünner, bei 180°C getemperter Mischfilme von (S,S)-ProSQ-C7 mit PCBM (2:3) unterschiedlicher Schichtdicke. Die Transmission T wurde unter senkrechtem Lichteinfall und die spiegelnde Reflexion R in einem Winkel von 15° jeweils an derselben Stelle einer Probe gemessen. Aus diesen beiden Messgrößen wurde die Absorption A gemäß $A = 1 - R - T$ berechnet.

9.4. Zusatzmaterial Photodioden

nBSQ-Photodioden – IV-Kennlinien und EQE

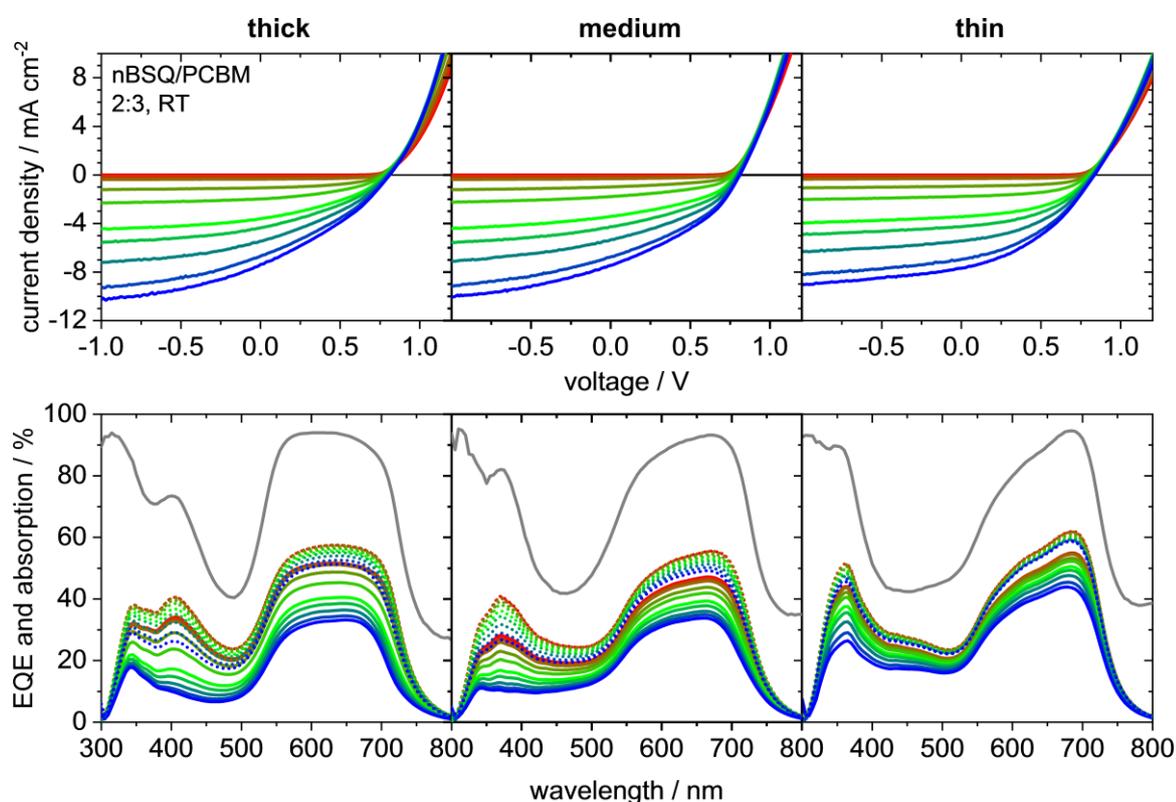


Abb. 9-31: Stromdichte-Spannungskurven (IV-Kennlinien, oben) und Externe Quanteneffizienz (EQE, unten) sowie Absorption (unten) **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden. Die aktive Schicht (**nBSQ/PCBM** 2:3) wurde nicht getempert. Die IV-Spektren wurden unter variierender Beleuchtungsintensität von null (rot) bis einer Sonne (blau) Intensität aufgenommen. Die EQE-Spektren wurden unter variierender Bias-Beleuchtung von null (rot) bis einer Sonne (blau) Intensität aufgenommen, sowohl ohne (durchgezogene Linien) als auch mit -1 V (gepunktete Linien) angelegter Bias-Spannung. Die Absorption (grau) wurde aus der Reflexion ($100-R$) ermittelt.

Tabelle 9-6: Photovoltaische durchschnittliche Kenngrößen **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden abhängig von der Schichtdicke der aktiven Schicht (**nBSQ/PCBM** 2:3, nicht getempert) mit Standardabweichung.

nBSQ/PCBM	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	$FF / \%$	$PCE / \%$	
2:3 (RT)	133 nm	7.01 ± 0.07	0.81 ± 0.00	31.87 ± 0.11	1.82 ± 0.01
	106 nm	7.15 ± 0.05	0.81 ± 0.00	36.09 ± 0.03	2.10 ± 0.01
	89 nm	7.83 ± 0.16	0.84 ± 0.00	37.46 ± 2.74	2.46 ± 0.01

nBSQ-Photodioden - Rekombinationsfaktoren

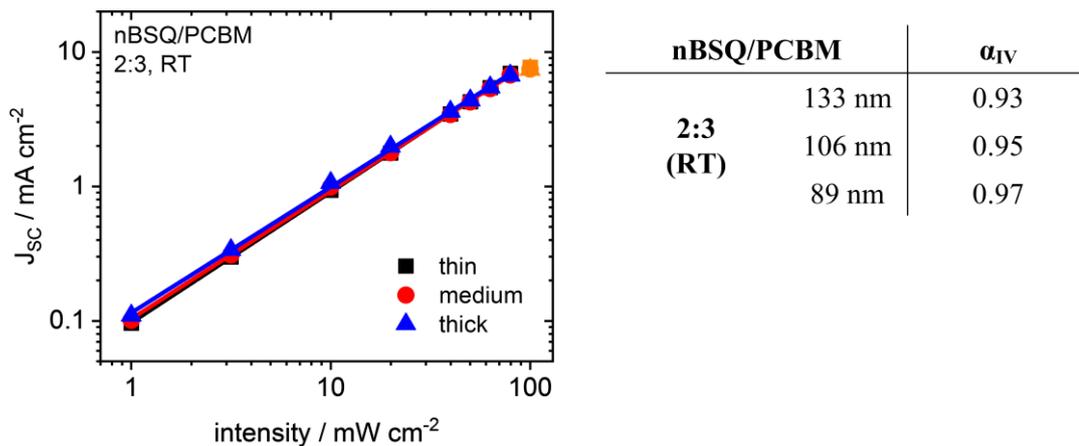


Abb. 9-32: Aus IV-Kennlinien extrahierte Rekombinationsfaktoren **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden (**nBSQ/PCBM** 2:3, nicht getempert) abhängig von der Schichtdicke der aktiven Schicht. Links: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten J_{SC} gegen die Beleuchtungsintensität mit linearem Fit. Rechts: Tabelle der Rekombinationsparameter, welche aus der Steigung der links dargestellten Graphen bestimmt wurden.

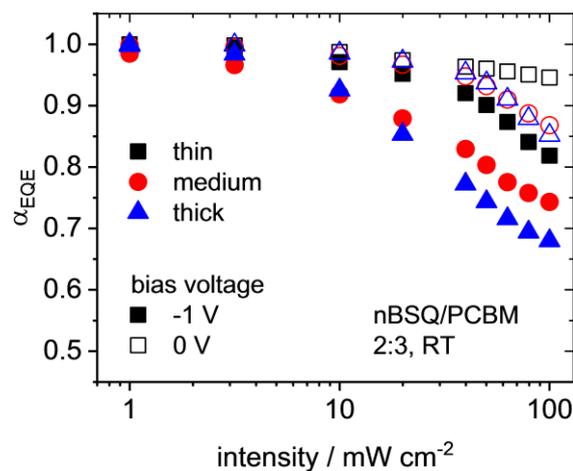


Abb. 9-33: Aus EQE-Messungen extrahierte Rekombinationsfaktoren **nBSQ**-basierter BHJ-Photodioden (**nBSQ/PCBM** 3:7), abhängig von der Schichtdicke der aktiven Schicht sowie der angelegten Biasspannung.

Publikationen

“The Impact of Chiral Citronellyl-Functionalization on Indolenine and Anilino Squaraine Thin Films”

F. Balzer, M. F. Schumacher, S. Mattiello, M. Schulz, J. Zablocki, M. Schmidtman, K. Meerholz, N. S. Sariciftci, L. Beverina, A. Lützen, M. Schiek,
Zur Veröffentlichung eingereicht 2021.

“Optical Index Matching, Flexible Electrospun Substrates for Seamless Organic Photocapacitive Sensors”

T. Grothe, T. Böhm, K. Habashy, O. S. Abdullaeva, J. Zablocki, A. Lützen, K. Dedek, M. Schiek, A. Ehrmann,
Phys. Status Solidi B **2021**, 258, 2000543. DOI: 10.1002/pssb.202000543

„Structure and Dielectric Properties of Anisotropic n-Alkyl Anilino Squaraine Thin Films”

J. Zablocki, M. Schulz, G. Schnakenburg, L. Beverina, P. Warzanowski, A. Revelli, M. Grüniger, F. Balzer, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek,
J. Phys. Chem. C **2020**, 124, 22721-22732. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c07498

„Polymorphic chiral squaraine crystallites in textured thin films”

J. Zablocki, O. Arteaga, F. Balzer, D. Hertel, J. J. Holstein, G. Clever, J. Anhäuser, R. Puttreddy, K. Rissanen, K. Meerholz, A. Lützen, M. Schiek,
Chirality **2020**, 32, 619-631. DOI: 10.1002/chir.23213

„Giant intrinsic circular dichroism of prolinol-derived squaraine thin films”

M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek,
Nat. Commun. **2018**, 9, 2413. DOI: 10.1038/s41467-018-04811-7

Posterpräsentationen

„Impact of Side Chain Functionalization on the Giant Excitonic Circular Dichroism in Homochiral Prolinol-Derived Squaraine Thin Films”

J. Zablocki, M. Schulz, M. Schiek, A. Lützen, ISMSC 2019 - 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Lecce 26.-28.05.2019.

„Impact of Side Chain Functionalization on the Giant Excitonic Circular Dichroism in Homochiral Prolinol-Derived Squaraine Thin Films”

J. Zablocki, A. Lützen, M. Schiek, Carl-Glaser Symposium 2019, Bad Honnef 26.-28.05.2019.

„Impact of Side Chain Functionalization on the Giant Excitonic Circular Dichroism in Homochiral Prolinol-Derived Squaraine Thin Films”

J. Zablocki, M. Schulz, M. Schiek, A. Lützen, KOPO 2019 – Conjugated Oligomers and Polymers 10th workshop, Bad Honnef 08.-11.05.2019.

„Impact of Terminal Functionalization of Anilino Squaraines on Molecular Packing and Photovoltaic Device Performance”

J. Zablocki, A. Lützen, M. Schiek, DPT 2018 – Deutsche Physikerinnentagung, Oldenburg 27.-30.09.2018.

„Synthesis of homochiral squaraines for applications in optoelectronic devices”

J. Zablocki, M. Schulz, M. Schiek, A. Lützen, KOPO 2017 – Conjugated Oligomers and Polymers 9th workshop, Bad Honnef 27.-30.08.2017.