

Synthese, Eigenschaften und Anwendung von Squarainen als Komponente in Photodioden

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Matthias Peter Schulz

aus

Mayen

Bonn, 2018

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

1. Gutachter Prof. Dr. Arne Lützen

2. Gutachter Jun.-Prof. Dr. Manuela Schiek

Tag der Promotion: 17.07.2018

Erscheinungsjahr: 2018

Mit dieser Dissertation verbundene wissenschaftliche Publikationen

Nach der jeweiligen Literaturangabe ist jeweils der Eigenanteil der Publikation angegeben.

„*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

M. Schulz synthetisierte die untersuchten Squaraine, sammelte und fertigte Zusammenstellungen von analytischen Daten an, führte spektroskopische Titrationsexperimente durch, fertigte graphische Darstellungen für das Manuskript an und betrieb ausführliche Literaturrecherche zum Benchmarking von Elliptizitätswerten.

„*Adsorption of Squaraine Molecules to Au(111) and Ag(001) Surfaces*“, M. Luft, B. Gross, M. Schulz, A. Lützen, M. Schiek, N. Nilius, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 074702. DOI: 10.1063/1.5017826

M. Schulz synthetisierte das untersuchte Squarain.

„*Revealing the recombination dynamics in squaraine-based bulk heterojunction solar cells*“, D. Scheunemann, O. Kollege, S. Wilken, M. Mack, J. Parisi, M. Schulz, A. Lützen, M. Schiek, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 183502. DOI: 10.1063/1.4996080

M. Schulz synthetisierte das untersuchte Squarain.

„*Spotlight on Excitonic Coupling in Polymorphic and Textured Anilino Squaraine Thin Films*“, 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. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01131

M. Schulz synthetisierte das untersuchte Squarain und stellte Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zur Verfügung.

„Organic photodiodes from homochiral L-proline derived squaraine compounds with strong circular dichroism”, M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996-7008. DOI: 10.1039/C7CP00306D

M. Schulz synthetisierte die untersuchten Squaraine, sammelte und fertigte Zusammenstellungen von analytischen Daten an, führte spektroskopische Titrationsexperimente durch, betrieb Spektroskopie an dünnen Filmen, fertigte und charakterisierte organische Photodioden und lieferte graphische Darstellungen für das Manuskript.

„Assembly of Diverse Molecular Aggregates with a Single, Substrate Directed Molecule Orientation”, F. Balzer, M. Schulz, A. Lützen, M. Schiek, *Soft Matter* **2016**, *12*, 9297-9302. DOI: 10.1039/C6SM01804A

M. Schulz synthetisierte das untersuchte organische Halbleitermaterial.

„Photoelectrical Stimulation of Neuronal Cells by an Organic Semiconductor-Electrolyte Interface”, O. S. Abdullaeva, M. Schulz, F. Balzer, J. Parisi, A. Lützen, K. Dedek, M. Schiek, *Langmuir* **2016**, *32*, 8533-8542. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02085

M. Schulz synthetisierte das untersuchte Squarain.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, 2018

Matthias Peter Schulz

Meinen Eltern

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den vielen Menschen, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre, meinen tiefsten Dank aussprechen. Tausend Dank für Eure Hilfe und Unterstützung, auf welche Art auch immer!

Zuallererst muss ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Arne Lützen dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, mich nach dem Diplom in seinem Arbeitskreis zu entwickeln und weiter an diesem spannenden interdisziplinären Thema forschen zu können. Danke für das Vertrauen in mich, die Hilfestellung bei Problemen, den Rückhalt und die Unterstützung in allen Bereichen in und auch außerhalb des Labors.

Jun.-Prof. Dr. Manuela Schiek danke ich für die hervorragende Betreuung in Oldenburg und die Übernahme des Amtes als Zweitgutachterin. Danke für die Geduld beim Einarbeiten, die vielen Hilfestellungen, Ideen, Anregungen, Messungen und Daten.

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

Unsere Kooperationspartnern Prof. Dr. Jürgen Parisi, Jun.-Prof. Dr. Manuela Schiek, Prof. Dr. Frank Balzer, Prof. Dr. Karin Dedek, Prof. Dr. Christoph Lienau, Prof. Dr. Niklas Nilus und Prof. Dr. Oriol Arteaga danke ich für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Jürgen Parisi, Jun.-Prof. Manuela Schiek und dem gesamten restlichen Team vom Energie und Halbleiterforschungszentrum der Uni 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. Besonderer Dank gilt Oliya für das immer ansprechbar sein und ihre Gesellschaft. Meinen Zwischenvermietern danke ich für ein Dach über meinem Kopf während meiner Zeiten im Forschungsexil. Dank Euch allen fühle ich mich mittlerweile auch in Oldenburg wie zuhause.

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

Prof. Dr. Klaus Meerholz, Prof. Dr. Arne Lützen und allen anderen Beteiligten vom Orgateam vom STIMULUS-Doktorandenaustausch danke ich für die Möglichkeit mit nach Kanada zu kommen. Prof. Dr. Gary Hanan danke ich für den freundlichen Empfang und die Betreuung an der UdeM. Ganz besonders meinen Gastgeberinnen Olga und Thomas danke ich für die fantastische Zeit in Montréal, merci beaucoup! Allen Mitstreitern Dany, Jeanne, Marie-Hélène, Sandra, Verena, Zhihui, Eduardo, Fabrizio, Igor, Kestutis, Matthias, Patrick, Sven, Tim und Thomas ein fettes Danke für die tollen Wochen in Québec und im Rheinland!

Allen meinen BCh- und MCh-Praktikanten Aljoscha, Benedikt, Christin, Daniel H., Daniel W., Dominic, Jenny, Jürgen, Kim, Markus, Stefan, Tim, und Tristan danke ich für ihr motiviertes Arbeiten unter meiner Anleitung und die leckeren Abschlusspräparate. Darya danke ich für ihr organisiertes und selbstständiges Arbeiten während ihrer Bachelorarbeit. Jenny danke ich für die gute Zusammenarbeit während ihrer Masterarbeit und das hochmotivierte Weiterführen meines Themas.

Meinen lieben Freunden und Kollegen vom AK Lue inklusive aller Ehemaligen, die mich auf meinem Weg begleitet haben, namentlich Andi, Andrea, Andreas, Anke, Basti, Biene, Björn, Caro, Chris Frömbgen, Chris Gütz, Chris Klein, Chris Kremer, Christian, Daniel, Eric, Gabi, Georg, Hardy, Isa, Jana, Jenny, Jürgen, Käsi, Kim, Lars, Lea, Lucy, Martin, Michèle, Niklas, Oliya, Rainer, Sarah, Sophie, Sven, Tina, Ue und last but not least den ehemaligen Azubis Fulda, Melly und Lena danke ich für die tollen letzten Jahre. Ihr alle habt maßgeblich dazu beigetragen, dass meine Promotionszeit in und außerhalb der Uni für mich die besten Jahre geworden sind! Danke auch für die spannenden und teilweise hitzigen Diskussionen beim Kaffee oder Bierchen. Allen Kochteams danke ich für die gute Verpflegung und viele kulinarische Experimente – das Mittagessen war doch fast immer relativ und oft sogar sehr okay – man wurde auch nicht gleich krank von und das zu einem äußerst fairen Preis. Dem AK-eigenen Kegelklub danke ich für die vielen feucht-fröhlichen Abende und dafür, dass Ihr mich zumindest einmal den Po-Kal gewinnen habt lassen.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und den Rückhalt in allen Lebenslagen. Danke, dass es Euch gibt, danke dass ich mich wirklich immer auf Euch verlassen kann, danke – einfach für Alles! Liebe Laura, danke dafür, dass ich einen so warmherzigen, positiven und lebensfrohen Menschen wie Dich an meiner Seite wissen kann! Danke für Dein Verständnis, Deine Geduld und dass Du mir immer wieder zeigst auch kleine Erfolge zu feiern.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation & Aufgabenstellung	1
2. Hintergrund: Squaraine, Aggregation & organische Photodioden	5
2.1. Squaraine – facettenreiche Farbstoffe	5
2.1.1. Struktur von Squarainen.....	5
2.1.2. Synthese von Squarainen	9
2.1.3. Squaraine in der Literatur.....	14
2.2. Aggregation & Optische Eigenschaften.....	17
2.2.1. Die Exzitonentheorie für molekulare Aggregate.....	17
2.2.2. Squarainaggregate.....	21
2.2.3. Chiralität und optische Aktivität.....	24
2.2.4. Chirale Squarainaggregate	28
2.3. Squaraine als Komponente von organischen Photodioden.....	38
2.3.1. Aufbau, Funktionsweise und Charakterisierung organischer Photodioden	38
2.3.2. Squarain-basierte Photodioden	55
2.3.3. Aggregation und ihr Einfluss auf die Funktion von Photodioden	60
3. Synthese der Squaraine	64
3.1. Synthese von Anilinosquarainen	64
3.1.1. Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit achiralen Alkylsubstituenten.....	65
3.1.2. Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit chiralen 2-Ethylhexyl-Alkylsubstituenten.....	66
3.1.3. Versuchte Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit homochiralen Menthol-basierten Alkylresten	70
3.1.4. Synthese von symmetrischen Prolin-basierten homochiralen Anilinoquarainen	
73	
3.2. Synthese von Indolenin-basierten Squarainen	77
3.2.1. Synthese von funktionalisierten Indoleninsquarain-Bausteinen	77

3.2.2.	Synthese von funktionalisierten Indoleninsquarainen.....	79
3.2.3.	Synthese von Indoleninsquarainen mit chiralen Substituenten.....	80
4.	Molekulare Eigenschaften der Squaraine in Lösung	83
4.1.	Spektroskopische Untersuchungen von achiralen Anilinosquarainen in Lösung.....	84
4.1.1.	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von nPSQ in Lösung	84
4.1.2.	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von nOSQ in Lösung	87
4.1.3.	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von nDSQ in Lösung	89
4.2.	Spektroskopische Untersuchungen an homochiralen Squarainen in Lösung	94
4.2.1.	UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von (<i>S</i>)-mCi-SQ und (<i>S,S</i>)-bCi-SQ in Lösung	94
4.2.2.	UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von ProSQ-C16 in Lösung ^[156]	97
4.2.3.	UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von ProSQ-C6 in Lösung ^[156]	105
5.	Organisation der Squaraine im Festkörper	107
5.1.	Festkörpereigenschaften von Anilinosquarainen mit linearen <i>N</i> -Alkylsubstituenten	108
5.2.	Festkörpereigenschaften von Anilinosquarainen mit verzweigten <i>N</i> -Alkylsubstituenten	114
5.2.1.	Festkörpereigenschaften von SQIB ^[172]	114
5.2.2.	Festkörpereigenschaften von iPSQ.....	130
5.2.3.	Festkörpereigenschaften von SQ4	134
5.3.	Festkörpereigenschaften von Prolin-basierten homochiralen Anilinosquarainen ^[156]	136
6.	Anwendung der Squaraine in Photodioden.....	160
6.1.	nPSQ-Photodioden.....	162

6.2.	iPSQ-Photodioden	170
6.3.	ProSQ-Photodioden	182
7.	Zusammenfassung & Ausblick.....	202
8.	Experimenteller Teil	209
8.1.	Material und Methoden	209
8.2.	Herstellung der Photodioden	217
8.3.	Synthese von Edukten zur Darstellung von Squarainen	218
8.4.	Synthese von Squarainen.....	233
	Abkürzungsverzeichnis	249
	Literaturverzeichnis	253
9.	Anhang	267

1. Motivation & Aufgabenstellung

Organischen Halbleitern gehört die Zukunft. Die *Digitalisierung* – für viele nicht mehr als ein lästiges Unwort – unserer Welt schreitet unaufhaltsam immer weiter voran und ist eines der Kernthemen der momentanen Politik. Die Menschheit wird in allen Bereichen zunehmend vernetzter und aus unserem Alltag sind Smartphone, Tablet und Co. längst nicht mehr wegzudenken. Organische Halbleitermaterialien besitzen das Potential diese Technologie der Schaltkreise und Displays weiter zu revolutionieren. Leichte, dünne, flexible, energieeffiziente und leistungsfähige Bauteile, die Umwelt- und ressourcenschonend hergestellt werden können, sind heute durch den Einsatz organischer Halbleiter realisierbar. Auch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 2000 an *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* für ihre Arbeiten auf dem Gebiet (halb-)leitender organischer Polymere unterstreicht die große Relevanz dieses Forschungsgebiets.^[1]

Die meisten der verwendeten Materialien zeichnet ein mehr oder weniger großes System aus konjugierten π -Elektronen aus, das ihnen leitende oder halbleitende Eigenschaften verleiht. In elektronischen Bauteilen können sie so als Ersatz für oftmals sehr giftige Metalle und Metalloxide dienen. Molekulares Design bietet zudem die Möglichkeit Materialien den Anforderungen entsprechend maßzuschneidern. Durch chemische Funktionalisierungen können die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie optische Eigenschaften, Ladungsträgermobilität, HOMO/LUMO-Energieniveaus oder Morphologie der organischen Halbleiter gezielt eingestellt werden. Für die Verwendung kommen dabei sowohl π -konjugierte Polymere, als auch diskrete (kleine) Moleküle mit einem ausgedehnten π -System in Frage. Niedermolekulare organische Halbleiter bieten im Gegensatz zu Polymeren eine natürliche Monodispersität, eine definierte chemische Struktur und sind gut reproduzierbar herzustellen. Die Verarbeitung zu elektronischen Bauteilen kann „trocken“ durch Vakuumprozessierung oder „nass“ aus Lösung erfolgen.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik sind rasant, über reine Machbarkeitsstudien ist man lange hinaus und so sind die Materialien inzwischen auch beim Endverbraucher angekommen. Anfangs noch als bloße Kuriosität abgetan, sind organische Halbleitermaterialien mittlerweile auf dem besten Weg herkömmliche anorganische Halbleiter in einigen Anwendungsgebieten mehr und mehr abzulösen. Als organische Leuchtdioden (OLEDs) finden sie hauptsächlich Anwendung in Displays, aber auch großflächige Lichtquellen haben den Sprung in den Handel geschafft. Weitere große

Anwendungsgebiete sind als organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und organische Photodioden. Neben erheblichem Verbesserungs- und Einsparpotential im Bereich herkömmlicher Geräte eröffnen organische Halbleitermaterialien auch gänzlich neue Anwendungsfelder. Elektronische Bauteile aus dem Drucker wie flexible Touchscreens, auf die Haut aufklebbare Sensoren oder Solarzellen und RFID-Etiketten sind so heute keine Zukunftsvision mehr.

Die Eigenschaften von organischen Halbleiterbauteilen werden in großem Maße von der Morphologie des organischen Materials bestimmt. Das Verständnis und die gezielte Kontrolle der Morphologie sind somit unabdingbar bei der Entwicklung und Optimierung organischer Elektronik.

Die Stoffklasse der Squaraine stellt außerordentlich vielseitige und technologisch vielversprechende organische Halbleiter dar. Squaraine besitzen typischerweise eine scharfe Absorption im tiefroten Bereich mit meist extremen Extinktionskoeffizienten. Außerdem weisen sie durch ihre zwitterionische Donor-Akzeptor-Donor-Struktur eine außerordentliche thermische und Photostabilität auf. Seit ihrer ersten Beschreibung in den 1960er Jahren wurden Squaraine bereits vielseitig eingesetzt und untersucht.^[2-8] Anfangs hauptsächlich als Pigmente in Lacken und Farben eingesetzt, macht sie ihre Eigenschaft als starke NIR-Absorber und Emitter besonders für die Anwendung in der Optoelektronik und medizinischen Sensorik und Diagnostik interessant. So finden Squaraine beispielsweise Anwendung in der Xerographie^[9], in der nichtlinearen Optik^[10], als Zwei-Photonen-Absorber^[11], aber auch im Bio-Imaging^[12], in der photodynamischen Therapie^[13] oder der Ionen-Detektion^[2]. Sehr breit werden die Chromophore in rein organischen Solarzellen oder Hybrid-Solarzellen der dritten Generation auf Basis niedermolekularer organischer Halbleiter eingesetzt.^[14-16] Besonders als Komponente in BHJ-Photodioden haben sich Squaraine bewährt und Wirkungsgrade bis 7.4% hervorgebracht.^[17]

Die Donor-Akzeptor-Donor-Struktur führt typischerweise zur Ausbildung von supramolekularen Squarain-Aggregaten, die sich unterschiedlich auf die Material- und Bauteileigenschaften auswirken können (siehe Abb. 1-1). Über Veränderungen an der Struktur kann die Aggregation und schließlich die makroskopische Morphologie im Festkörper beeinflusst werden. Auch die elektronische Struktur lässt sich durch das Einbringen von elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen gezielt verändern. Letzten Endes lässt sich so auf molekularer Ebene die Funktion eines Bauteils steuern (Struktur-

Wirkungs-Beziehung).^[18] Die organische Synthese bietet hier das Handwerkszeug zur Herstellung maßgeschneiderter Moleküle.

Chiralität kann dabei als zusätzliche strukturgebende Komponente wirken und hochinteressante zusätzliche Funktionalität einbringen.^[19] Auf diese Weise können BHJ-Photodioden mit optisch aktiver Schicht mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht realisiert werden, was für ein chirales Polymer bereits demonstriert werden konnte.^[20]

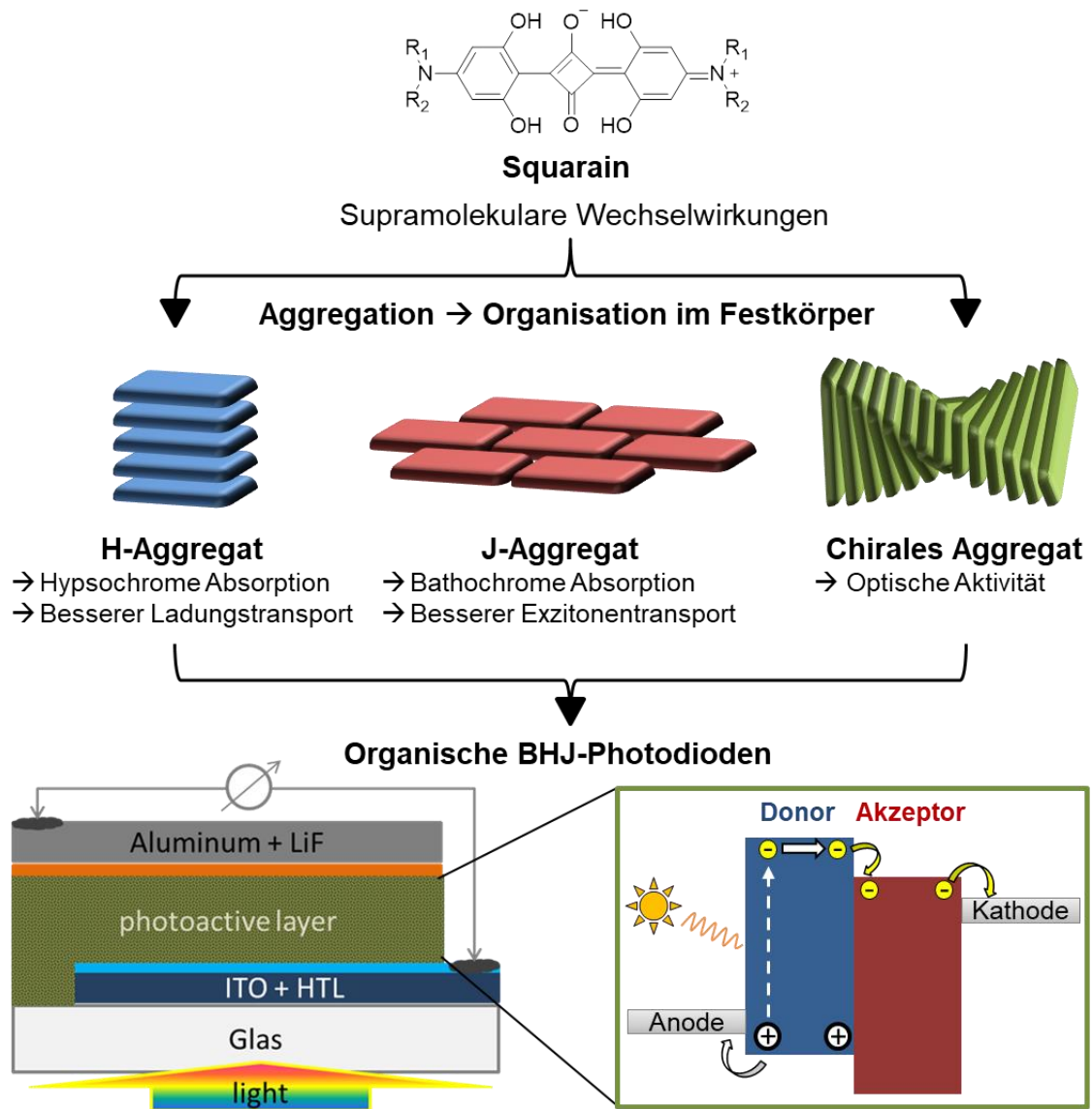


Abb. 1-1 Beispiel einer Squarainstruktur, schematische Darstellung verschiedener Arten von Aggregaten und Schema einer BHJ-Photodiode.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Squarainen sowie die Untersuchung ihres Aggregationsverhaltens und der Auswirkungen auf die Funktionalität von lösungsprozessierten BHJ-Photodioden.

Über die Molekülstruktur sollten die Aggregationseigenschaften und die Organisation im Festkörper beeinflusst werden. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Ausbildung von chiralen Aggregaten. Die Aggregation sollte in Lösung und in dünnen Filmen untersucht werden. Ausgewählte Squaraine sollten schließlich in organischen BHJ-Photodioden eingesetzt und diese charakterisiert werden. Neben dem Einfluss der Aggregation auf die Kenngrößen sollte die Realisierbarkeit von Squarain-basierten BHJ-Photodioden mit chiraler aktiver Schicht mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht untersucht werden.

Kapitel 1 stellt einleitend die Motivation und Aufgabenstellung der durchgeführten Arbeiten vor.

Kapitel 2 gibt zunächst einen Überblick des derzeitigen Kenntnisstands über die Stoffklasse der Squaraine, deren Synthese, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere in Photodioden. Außerdem werden die Hintergründe der Aggregation von Chromophoren, in diesem Zusammenhang auch die supramolekulare Chiralität, sowie die Funktionsweise und Charakterisierung von organischen Photodioden erläutert.

Kapitel 3 beschreibt die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten präparativen Arbeiten zur Herstellung von Squarainen.

Kapitel 4 und **Kapitel 5** umfassen die Ergebnisse, deren Diskussion und Interpretation von Experimenten zur Untersuchung der Eigenschaften von synthetisierten Squarainen in Lösung und im Festkörper. Dabei stehen die Aggregation und deren Auswirkung auf die optischen Eigenschaften im Vordergrund.

Kapitel 6 behandelt die Anwendung von ausgewählten Squarainen in lösungsprozessierten organischen Photodioden und beinhaltet die Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten Photodioden, deren Diskussion und Interpretation.

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

Kapitel 8 beinhaltet als Experimentalteil eine Übersicht über die eingesetzten Materialien und Methoden, die detaillierten Synthesevorschriften und die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.

2. Hintergrund: Squaraine, Aggregation & organische Photodioden

2.1. Squaraine – facettenreiche Farbstoffe

2.1.1. Struktur von Squarainen

Squaraine werden generell als Kondensationsprodukte aus Quadratsäure **1** (3,4-Dihydroxycyclobut-3-en-1,2-dion, siehe Abb. 2-1) mit zwei Äquivalenten eines oder zweier elektronenreicher Derivate beschrieben. Quadratsäure stellt auch gleich die namensgebende Komponente dar: *Schmidt* führte die Bezeichnung „squaraine“ (oder deutsch: „Quadrain“) 1980 zur Vereinfachung der Nomenklatur als Kofferwort aus „square“, in Anlehnung an das Quadratsäurezentrum (englisch: squaric acid), und „Betain“, was gleichzeitig den zwitterionischen Charakter der Verbindungen mit ausdrückt, ein.^[21]

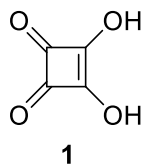
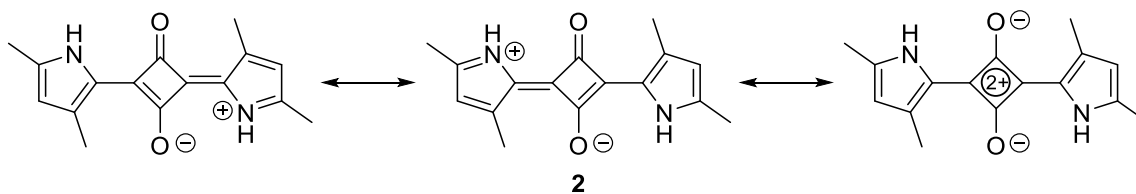
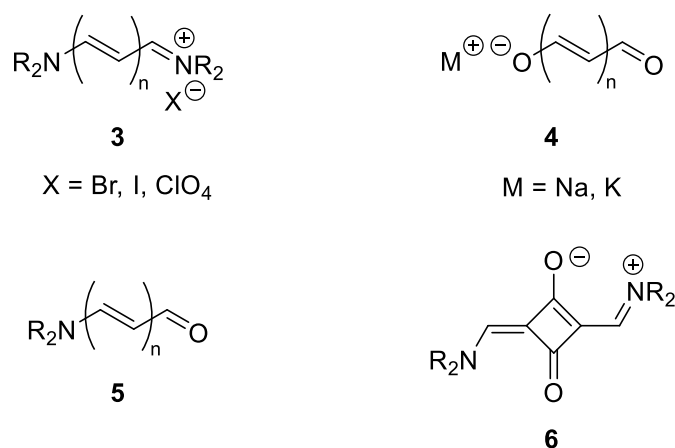


Abb. 2-1 Struktur von Quadratsäure **1** (3,4-Dihydroxycyclobut-3-en-1,2-dion).

Abb. 2-2 zeigt das in den 1960er Jahren erste jemals in der wissenschaftlichen Literatur erwähnte Squarain **2**, das Produkt der Kondensation aus Quadratsäure **1** und 2,4-Dimethylpyrrol, das *Treibs* und *Jacob* durch einfaches Erhitzen der beiden Reaktanden in Ethanol erhielten.^[22-24] **2** zeigt als repräsentatives Beispiel viele der charakteristischen Eigenschaften von Squarainen. Durch die Resonanzformeln wird die Äquivalenz der beiden Pyrrolringe und die Symmetrie der Squarainstruktur und der Elektronenverteilung ausgedrückt. Die dritte Formel, bei der alle Ladungen am zentralen Squarylium-Vierring formuliert werden, macht bei der Beschreibung der zwitterionischen elektronischen Struktur des Squarains, die sich durch starke negative Partialladungen an den zentralen Sauerstoffatomen und positivere Partialladungen an den Stickstoffatomen auszeichnet, nur einen untergeordneten Teil aus. Dennoch wird diese Schreibweise häufig bei der Darstellung von Strukturformeln von Squarainen eingesetzt um den symmetrischen Aufbau der Farbstoffe besonders hervorzuheben.


 Abb. 2-2 Resonanzstrukturen des ersten literaturbekannten Squarains **2** von *Treibs* und *Jacob*.^[22–24]

Durch den aromatischen Charakter des Vierrings im Squarainzentrum ist eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen über das starre Chromophorgerüst möglich. Das resultierende interne Donor-Akzeptor-Donor-System sorgt für extreme Extinktionskoeffizienten und die langwellige Absorption reicht bis in den nahen Infrarotbereich. Außerdem weisen diese Verbindungen durch die zwitterionische Struktur eine außerordentliche thermische und Photostabilität auf. Durch Variation des Nucleophils sind zahlreiche elektronenreiche aromatische Donoren oder reaktive Methylenbasen in ein Squaraingerüst einführbar.^[2–7]


 Abb. 2-3 Strukturen unterschiedlicher Klassen von Polymethinfarbstoffen. **3**: kationische (Halb-)Cyanine, **4**: anionische Oxonole, **5**: neutrale Merocyanine, **6**: zwitterionische Squarain-basierte Cyaninfarbstoffe.^[25]

Strukturell und elektronisch eng verwandt sind Squaraine mit den Cyaninen **3**, bei denen zwei Stickstoffzentren, von denen eines positiv geladen ist, über eine konjugierte Kette mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen verbunden sind.^[26] Dieses interne „push-pull“-System bildet die Grundlage aller Polymethinfarbstoffe, die eine Streptopolymethin-Einheit als Chromophor beinhalten. Abhängig von der Ladung der Streptomethin-Einheit lassen sich diese Farbstoffe weiter untergliedern (siehe Abb. 2-3) in: Cyanine und Halbcyanine **3** (kationisch), Oxonole **4** (anionisch), Merocyanine **5** (neutral) und Squarain-basierte Cyaninfarbstoffe **6** (zwitterionisch).^[25]

Im Zusammenhang mit Squarainen sollten auch die nächsten Verwandten nicht unerwähnt bleiben. Beim Austausch des Quadratsäurezentrums durch den nächst größeren Vertreter der Oxokohlenstoffe Krokonsäure **7** werden die Krokonsäurefarbstoffe **8** (Krokonaine) erhalten (siehe Abb. 2-4). Diese deutlich weniger bekannten „Geschwister“ der Squaraine zeichnen sich durch vergleichbare Eigenschaften aus, wurden bislang jedoch weitaus weniger intensiv erforscht.^[27]

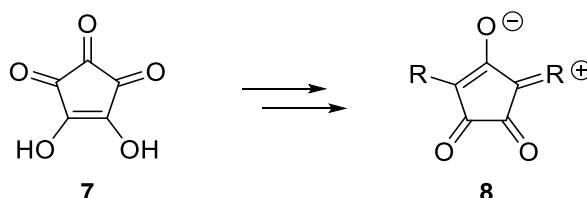


Abb. 2-4 Strukturen von Krokonsäure **7** und daraus synthetisierbaren Krokonainfarbstoffen **8**.^[27]

Die mit Abstand am häufigsten synthetisierte und untersuchte Klasse von Squarainen stellen symmetrische 1,3-Squaraine dar. Da Quadratsäure mit elektronenreichen Vorläufern aus zwei Gruppen von Molekülen direkt reagieren kann, lassen sich zwei Unterklassen einteilen (siehe Abb. 2-5):

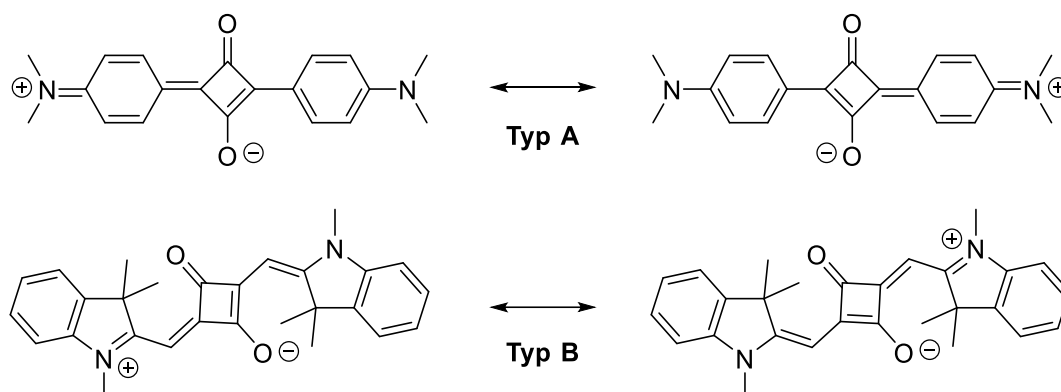


Abb. 2-5 Klassen von symmetrischen 1,3-Squarainen als direkte Kondensationsprodukte von elektronenreichen Vorläufern mit Quadratsäure. **Typ A**: aktivierte Arene als Vorläufer, **Typ B**: Anhydrobasen als Vorläufer.

Squaraine vom **Typ A** werden durch die Kondensation von aktivierten Arenen wie zum Beispiel Pyrrol, Indol, Indolizin oder Dialkylanilinen erhalten. Anhydrobasen, die durch die Deprotonierung der entsprechenden Methylazinium Vorläufer generiert werden, wie beispielsweise Benzothiazolium, Indoleninium, Pyridinium oder Chinolinium, reagieren mit Quadratsäure zu Squarainen vom **Typ B**. Diese beiden Klassen unterscheiden sich vor allem durch die Anwesenheit einer Methinbrücke zwischen dem Squarylium-„Herz“ und den Donorresten der Chromophore.

Als elektronenreiche Nucleophile kann bei der Synthese eine Vielzahl an Verbindungsklassen verwendet werden. Neben den „einfachen“ symmetrischen 1,3-Squarainen ist durch die Variation der Substitution am Quadratsäurezentrum eine praktisch unerschöpfliche Palette an Squarainstrukturen zugänglich (siehe Abb. 2-5).

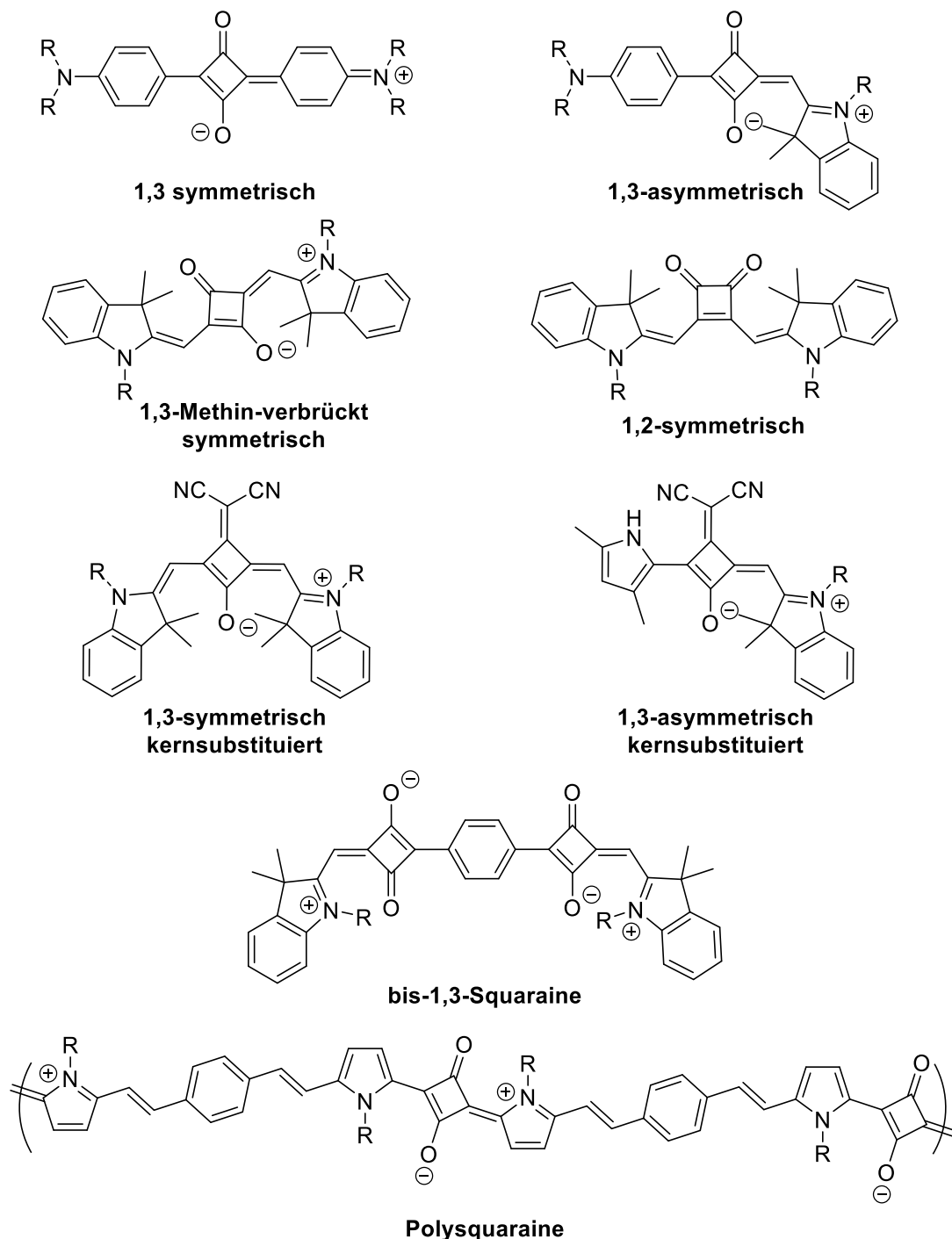


Abb. 2-6 Beispiele einiger verschiedener Klassen von Squarainen (R = Alkyl).

Neben asymmetrisch substituierten Derivaten stellen vor allem Bis-, Oligo- oder Polysquaraine mit verlängerter Konjugation synthetisch anspruchsvollere Strukturen dar.

Weiterhin bietet die Möglichkeit der Kernsubstitution eine zusätzliche Möglichkeit der strukturellen Modifikation.

2.1.2. Synthese von Squarainen

Aus synthetischer Sicht zeichnen sich Squaraine durch einige entscheidende Vorteile gegenüber anderen organischen poly- und oligomeren Halbleitermaterialien aus.^[16] Gegenüber Polymeren bieten sie den Vorteil, dass sie als niedermolekulare Verbindungen intrinsisch monodispers und leicht mit guter Reproduzierbarkeit in hoher Reinheit synthetisierbar sind. In der Regel erfordert die Herstellung vergleichbarer π -konjugierter Oligomere aufwändige mehrstufige Synthesen mit Kreuzkupplungsreaktionen, die typischerweise teure Metallkatalysatoren, Liganden, sowie halogenierte oder giftige schwermetallhaltige Verbindungen erfordern. Nebenprodukte und Katalysatorspuren in den Endprodukten dieser Synthesen müssen unbedingt entfernt werden, da die Verunreinigungen generell negativ auf die optoelektronischen Eigenschaften der Zielverbindungen auswirken. Squaraine hingegen erfordern prinzipiell keinerlei teure und schwer entfernbare Metallkatalysatoren und halogenhaltigen Verbindungen und Lösungsmittel für ihre Bildungsreaktion, die Kondensation von elektronenreichen Verbindungen mit Quadratsäure. Im Idealfall stellt das einzige Nebenprodukt der Kondensationsreaktion Wasser dar, das leicht durch Destillation entfernt werden kann. Aus den Reaktionsmischungen sind Squaraine leicht isolierbar und können so vergleichsweise einfach in hochreiner Form gewonnen werden. Aus diesen Gründen ist die Synthese von Squarainen auch in größerem Maßstab praktikabel, was eine Grundvoraussetzung für die technologische Anwendbarkeit darstellt.

Synthese von symmetrischen Squarainen

Zur Synthese der gebräuchlichsten Squaraine, den symmetrischen 1,3-Squarainen, werden standardmäßig zwei Äquivalente eines elektronenreichen Nukleophils mit Quadratsäure **1** zur Reaktion gebracht. Normalerweise muss diese Reaktion über mehrere Stunden unter hohen Temperaturen in einem polaren Lösungsmittel wie Essigsäure oder hochsiedenden Alkoholen wie Butanol, meist in Mischungen mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol zur azeotropen Entfernung des bei der Kondensation entstehenden

Wassers durchgeführt werden. Mittlerweile bieten hier mikrowellengestützte Verfahren eine modernere, zeit- und energieeffizientere Alternative zur Squarainsynthese.^[28] Im Fall von besonders reaktiven Nucleophilen wie beispielsweise dem von *Treibs* und *Jacob* eingesetzten 2,4-Dimethylpyrrol hingegen reicht schon einfaches Erhitzen in Ethanol zur Bildung des Produkts **2** aus.^[22] Die Ausbeuten dieser Reaktionen hängen – wie bei allen Kondensationsreaktionen – stark von der Konzentration und der Löslichkeit der Produkte ab. Je höher die Löslichkeit des Produkts im verwendeten Lösungsmittel ist, desto geringer fällt die Ausbeute aus. Einfache, unsubstituierte Squaraine mit sehr geringen Löslichkeiten können so mit Ausbeuten von über 80% synthetisiert werden. Der allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismus beinhaltet zunächst die Kondensation eines Äquivalents des elektronenreichen Nucleophils mit Quadratsäure zum Halbsquarain (auch: Semisquarain) als Zwischenstufe. Das Halbsquarain kondensiert danach mit einem zweiten Äquivalent des Nucleophils zum Endprodukt – dem Squarain.^[29]

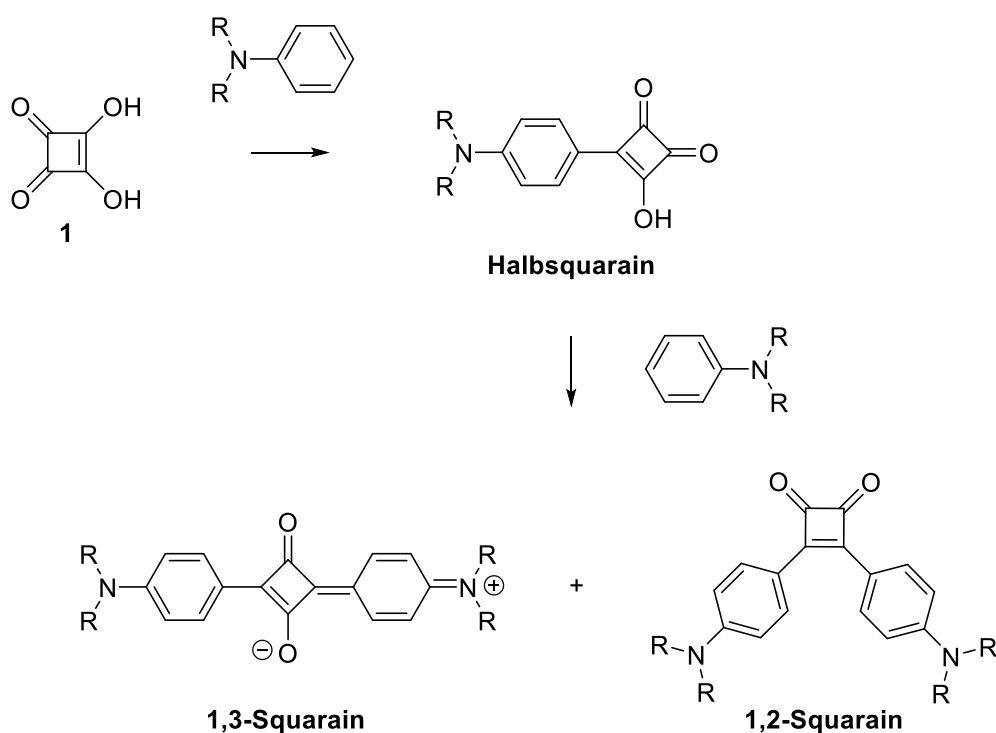


Abb. 2-7 Allgemeine Syntheseroute zu symmetrischen 1,3-Squarainen am Beispiel von Anilinosquarainen (R = Alkylrest).

Abb. 2-7 zeigt die allgemeine Syntheseroute zu symmetrischen Squarainen am Beispiel der Reaktion von Quadratsäure **1** mit einem Alkylanilin als elektronenreichem Nucleophil. Da der zweite Kondensationsschritt dabei jedoch nicht komplett regioselektiv verläuft, wird meist auch das Nebenprodukt der 1,2-Dikondensation als Verunreinigung beobachtet. Abb. 2-8 zeigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der ersten Kondensation zum

Halbsquarain. Der Angriff des Nucleophils an Quadratsäure entspricht dabei einer 1,4-Addition an eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung. Unter Rearomatisierung wird anschließend ein Proton umgelagert. Nach der säurekatalysierten Wasserabspaltung bildet sich ein Halbsquarain als Zwischenprodukt.

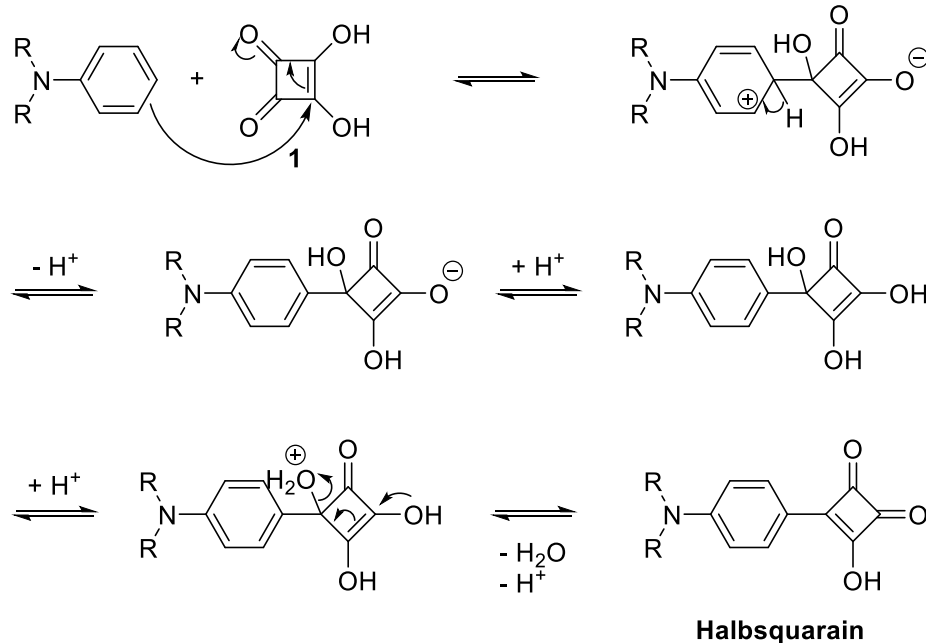


Abb. 2-8 Vorgeschlagerener Mechanismus der Halbsquarainbildung am Beispiel von Anilinosquarainen (R = Alkyl).

Die Reaktionspfade zur Bildung beider Isomere sind aufgeklärt.^[30] Die Synthese von Squarainen konkurriert immer mit der Veresterung der Quadratsäure oder der Halbsquarainzwischenstufe mit dem als Lösungsmittel eingesetzten Alkohol nach der ersten Kondensation. Sowohl das Halbsquarain, wie auch der eventuell entstehende Halbsquarainester (auch: Halbsquarat) können mit dem zweiten Äquivalent des Nucleophils reagieren. Die Reaktion mit dem Ester führt praktisch ausschließlich zum 1,2-Squarain, wohingegen aus dem Halbsquarain selektiv das 1,3-Squarain gebildet wird. Abb. 2-9 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der beiden Kondensationswege.

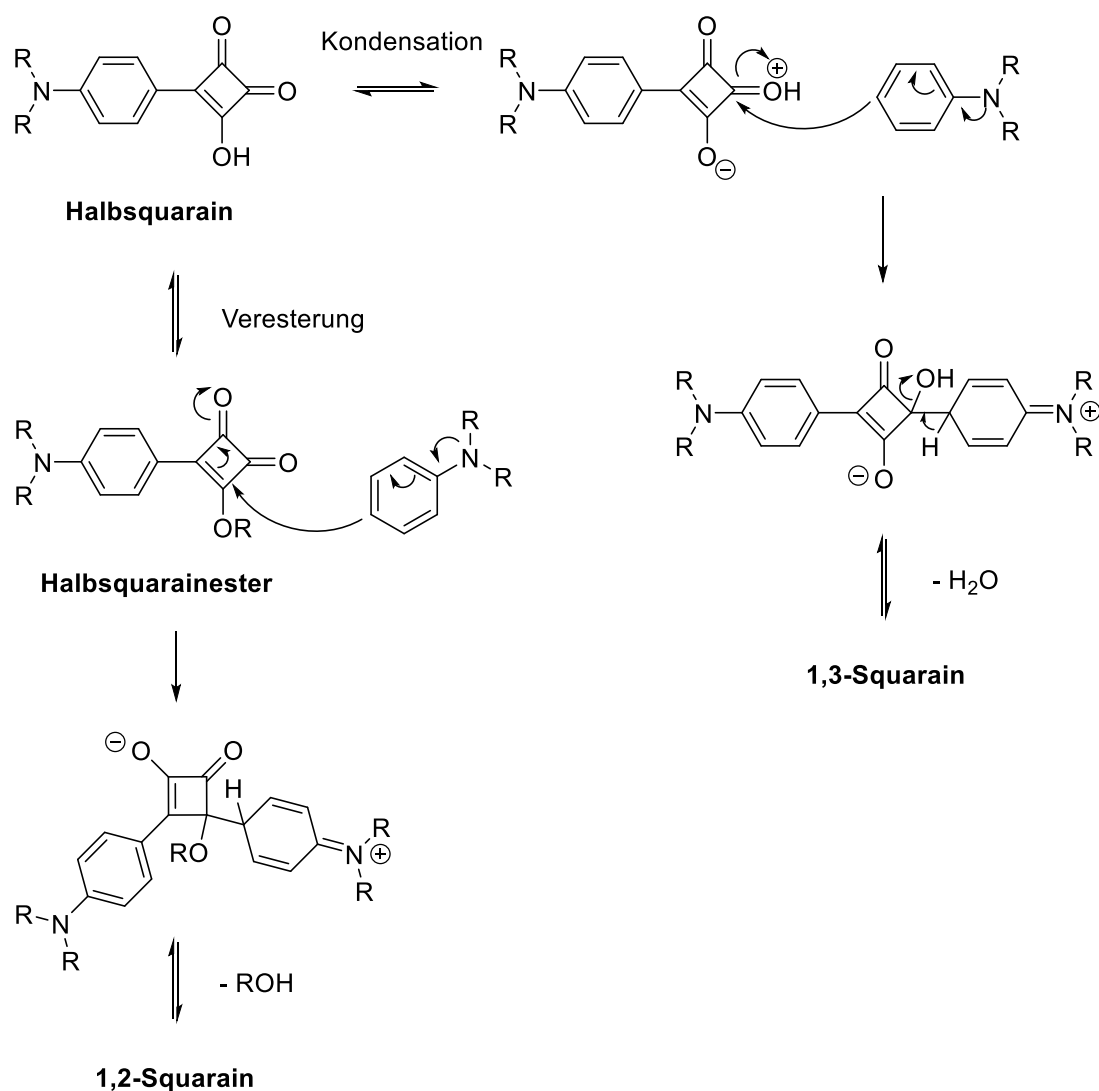


Abb. 2-9 Vorgeschlagener Mechanismus für die beiden Kondensationswege zum 1,2- (links) beziehungsweise 1,3-Squarain (rechts) ausgehend vom Halbsquarain am Beispiel von Alkylanilinosquarainen (R = Alkyl).

Die Kondensation zum 1,3-Squarain erfordert den Angriff an der Carbonylgruppe in 3-Position am Squaryliumkern. Diese Position wird als elektronenreichere der beiden Carbonylgruppen zunächst katalytisch protoniert und damit für den nukleophilen Angriff aktiviert. Auf der anderen Seite erfolgt der Reaktionsweg zum 1,2-Squarain über eine Veresterung des Halbsquarains und beinhaltet einen Angriff des Nucleophils in der 2-Position des Squaryliumkerns, der elektrophilsten Stelle. Quadratsäureester und Halbsquarainester sind deutlich unreaktiver als Quadratsäure oder Halbsquaraine, die Bildung von 1,2-Squarainen wird daher nur mit sehr reaktiven elektronenreichen Nucleophilen beobachtet. Zudem hängt der Anteil an Halbsquarainester in der Reaktionslösung von der Art des Alkohols (primär, sekundär oder tertiär) sowie von der Reaktionszeit und Temperatur ab. Die Veresterungsnebenreaktion ist deswegen nur bei sehr

reaktiven elektronenreichen Nucleophilen wie Anhydrobasen und hohen Temperaturen von größerer Relevanz. Mit weniger reaktiven Nucleophilen wie zum Beispiel Arenen werden, wenn überhaupt, nur geringe Mengen an 1,2-Squarain gebildet. Zudem weisen die 1,2-substituierten Nebenprodukte deutlich höhere Löslichkeiten auf, wodurch sie sich meist durch einfaches Abfiltrieren des 1,3-Produkts oder Umkristallisieren leicht quantitativ entfernen lassen. Hinsichtlich der photophysikalischen Eigenschaften erinnern 1,3-Squaraine wie bereits erwähnt an Cyanine **3**. 1,2-Squaraine hingegen zeigen eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms über die Carbonylfunktion des Quadratsäurekerns, was eher der Struktur von Merocyaninen **5** entspricht.^[30] Gezielt lassen sich 1,2-Squaraine allgemein ausgehend von den Halbsquarainestern unter wasserfreien Bedingungen synthetisieren.

Synthese von asymmetrischen Squarainen

Zur Synthese asymmetrischer Squaraine muss die Synthese zunächst auf der Stufe der Halbsquaraine gestoppt und die Zwischenstufe isoliert werden. Anschließend kann diese in einem zweiten Schritt mit einem weiteren elektronenreichen Nucleophil zur Reaktion gebracht werden.^[31] Halbsquaraine lassen sich gezielt einstufig jedoch nur mit großen Überschüssen an Quadratsäure darstellen, da Quadratsäure und Halbsquaraine ähnliche Reaktivitäten aufweisen. Ein weiteres Problem bei dieser Reaktionsführung stellt dabei auch die mögliche Bildung von Polysquarainen als Nebenprodukte dar, was schon *Treibs* und *Jacob* beobachteten, wenn sie mindestens äquimolare Mengen Quadratsäure und Nucleophil miteinander umsetzten.^[22] Zur gezielten Darstellung von asymmetrischen Squarainderivaten bieten sich Syntheserouten über zwei getrennte Kondensationsschritte ausgehend von Quadratsäurederivaten an.^[32]

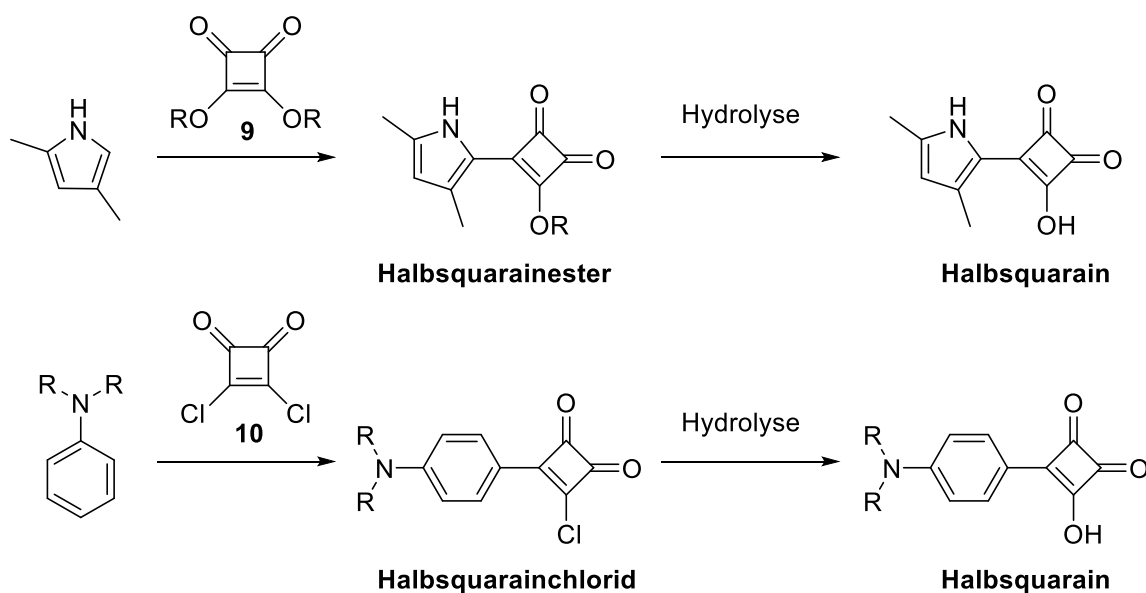


Abb. 2-10 Darstellung von Halbsquarainen ausgehend von Quadratsäurederivaten (R = Alkyl) am Beispiel von Dimethylpyrrol (oben) als Beispiel hochreaktiver elektronenreicher Nucleophile und Alkylanilinen (unten) als Beispiel weniger reaktiver elektronenreicher Nucleophile.

Stark aktivierte Arene wie beispielsweise 1,2-Dimethylpyrrol oder Anhydrobasen lassen sich gut mit Quadratsäurealkylestern **9** zu den Halbsquarainestern umsetzen (siehe Abb. 2-10 oben), weniger reaktive Derivate wie Dialkylaniline reagieren mit Quadratsäuredichlorid **10** (siehe Abb. 2-10 unten). Die entstehenden Halbsquarainderivate lassen sich anschließend leicht basisch oder sauer zu den Halbsquarainen hydrolysieren. Die weitere Umsetzung der Halbsquaraine mit einem zweiten, anderen Nucleophil führt schließlich zu den asymmetrischen 1,3-Squarainen mit zwei unterschiedlichen Substituenten.

2.1.3. Squaraine in der Literatur

Ihre strukturelle Vielfalt und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Squarainen bringen ein überaus breites Spektrum an Forschungsfeldern und Veröffentlichungen hervor, das stetig weiter wächst. Einen guten Überblick über die Synthese, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der vielseitigen Chromophore geben einige ausgezeichnete Übersichtsartikel.^[2-8] Abb. 2-11 zeigt die zeitliche Verteilung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die die Begriffe „squaraine“ oder „squarylium“ (eine allgemein akzeptierte alternative Bezeichnung) beinhalten, von 1963 bis einschließlich 2017 (Quelle: SciFinder®, abgerufen am 10.04.2018).

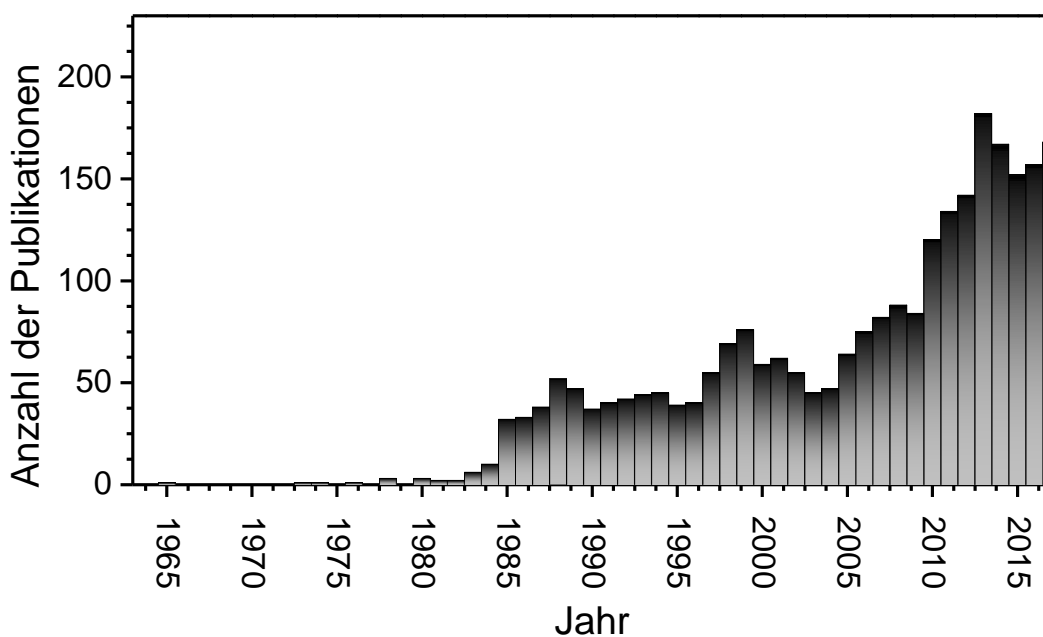


Abb. 2-11 Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Squaraine pro Jahr seit 1963 bis einschließlich 2017 (Quelle: SciFinder®, abgerufen am 10.04.2018).

Wie aus der Auftragung ersichtlich ist, wurde der Stoffklasse der Squaraine zunächst nur wenig Aufmerksamkeit zuteil – die Farbstoffe fristeten eher ein Dasein als wissenschaftliche Kuriosität. Ab den frühen 1980er Jahren machte sie ihre Eigenschaft, eine statische Ladung anzunehmen, besonders für das zu dieser Zeit florierende Gebiet der Xerographie interessant, was zur ersten größeren Welle an Veröffentlichungen führte.^[9] Besonders hervorzuheben sind auf diesem Gebiet die Arbeiten von *Law*, einem langjährigen *Xerox* Mitarbeiter und einer wahren Koryphäe auf dem Gebiet der Squarainchemie.^[29,31,33,34]

Die wissenschaftlichen Veröffentlichungen verzeichneten Mitte der 1990er Jahre einen weiteren Schub, nachdem die Farbstoffklasse besonders in Bezug auf nichtlineare optische Eigenschaften erforscht wurde. Aufgrund ihrer sehr starken Hyperpolarisierbarkeit wurden Squaraine hier sowohl auf molekularer Ebene, als auch als Komponente dünner Filme intensiv untersucht.^[35–40] Bis heute stellen Squaraine mit die effizientesten jemals beschriebenen Verbindungen für Zwei-Photon-Absorption dar.^[11] Aufgrund der Reaktivität des elektrophilen Squarylium-Kerns weisen die meisten Squaraine eine starke Angreifbarkeit gegenüber Nukleophilen und Basen auf, was ihre Anwendbarkeit einschränkt. Strukturelle Optimierungen haben jedoch auch deutlich stabilere Squaraine hervorgebracht und damit viele weitere Anwendungen ermöglicht, wie zum Beispiel im Bio-Labeling, in Bildgebungsverfahren, in der photodynamischen Therapie und der Ionen-Detektion.^[41–46]

Besonders breite Anwendung finden die Chromophore in rein organischen Solarzellen oder Hybrid-Solarzellen der dritten Generation auf Basis niedermolekularer organischer Halbleiter.^[14-16] Mittlerweile sind Squaraine derart nachgefragt, dass sogar einige Squarainderivate, wie das mit Abstand am breitesten eingesetzte und intensiv untersuchte 2,4-Bis[4-(*N,N*-diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain **SQIB**^[47] (siehe Abb. 2-1) für die Anwendung als Komponente in organischer (Opto-)Elektronik kommerziell erhältlich geworden sind.

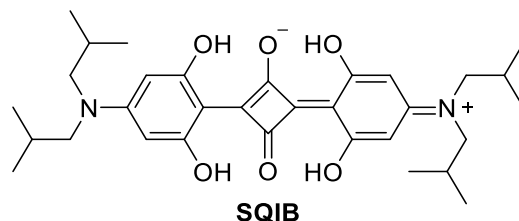


Abb. 2-12 Struktur von 2,4-Bis[4-(*N,N*-diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (**SQIB**).^[47]

Auch für die Anwendung in der Bionik sind Squaraine hochinteressant. *Abdullaeva et al.* nutzten eine organische Halbleiter-Oberfläche aus **SQIB** in Kombination mit einem Fulleren-Akzeptor für Vorarbeiten hinsichtlich künstlicher Retina-Implantate.^[48] Es gelang ihnen N2A-Zellen, eine Maus-Neuroblastomzelllinie, als Modellsystem für Retinazellen ohne zusätzliche Adhäsionsschicht und ohne Beeinträchtigung der Lebensfähigkeit auf der Oberfläche einer organischen Photodiode aufwachsen zu lassen und damit die ausgezeichnete Biokompatibilität des organischen Halbleitermaterials demonstrieren. Dabei unterstützte die texturierte Oberflächenmorphologie der aktiven Schicht das Anhaften der N2A-Zellen. Unter physiologischen Bedingungen konnten sie mit Hilfe von patch-clamp Technik zunächst einen kapazitiven Transmembranstrom als schnelle, passive Antwort der Zellen auf den Photostrom der squarainbasierten organischen Diode unter Beleuchtung mit 10 ms kurzen Lichtpulsen nachweisen.^[48] Durch systematische Optimierung der Diode und Modifikation der physiologischen Lösung konnte *Abdullaeva* die Depolarisation des Membranpotentials schließlich um das 40-fache steigern. Zudem zeigen die aktuellen Ergebnisse, dass durch Photostimulation auch eine aktive Antwort bei den N2A-Zellen induziert werden kann. Hierbei sind zwei Effekte zu unterscheiden: die schnelle kapazitive Stimulation von Natriumkanälen und die Stimulation von Kaliumkanälen durch entweder photothermische oder photochemische Prozesse, die erst bei längeren Beleuchtungszeiten von 100 ms auftreten.

2.2. Aggregation & Optische Eigenschaften

Die planare, π -konjugierte Struktur der Donor-Akzeptor-Donor Chromophore verleiht Squarainen eine außerordentlich hohe thermische und photochemische Stabilität. Als strukturelle Verwandte der Cyanine weisen sie generell intensive scharfe Absorptionsbanden im - je nach Konjugationslänge – sichtbaren (Vis) oder nahen Infrarotbereich (IR) mit mehr oder weniger starker Emission mit einer kleinen *Stokes*-Verschiebung auf. Aus der dichten Elektronenverteilung am zentralen Squarylium-Vierring resultieren sehr große Extinktionskoeffizienten im Bereich von $\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, womit sie bis auf wenige Ausnahmen fast alle bekannten niedermolekularen organischen Halbleitermoleküle übertreffen.^[16] Diese herausragende Eigenschaft macht sie vor allem als Komponente für die Anwendung in der organischen Photovoltaik attraktiv, da bereits sehr dünne Filme ausreichend Licht absorbieren können. Im Festkörper oder kolloidaler Lösung neigen Squaraine zu spezieller Aggregation, die unter anderem mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie analysiert werden kann.

2.2.1. Die Exzitonentheorie für molekulare Aggregate

Als Aggregate werden allgemein durch nicht-kovalente supramolekulare Wechselwirkungen wie *van-der-Waals*-Kräfte, π -Stapelung oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene metastabile Verbände mehrerer Moleküle bezeichnet. Intermolekulare elektronische Wechselwirkungen von Chromophoreinheiten, die sich räumlich sehr nah kommen, können dramatische Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften im Vergleich zum einzelnen Farbstoffmolekül haben, was zu neuen, weit zu anderen Wellenlängen verschobenen Absorptionsbanden führt. Sind die neuen Absorptionsbanden zu kürzeren Wellenlängen (höhere Energie, hypsochrome „Blauverschiebung“) verschoben, werden diese als *H*-Banden und die zugehörigen Aggregate als *H*-Aggregate bezeichnet (*H* von hypsochrom). Im anderen Fall, der Verschiebung zu längeren Wellenlängen (niedrigere Energie, bathochrome „Rotverschiebung“), spricht man von *J*-Banden und *J*-Aggregaten (*J* nach *E. E. Jelley*, dem Entdecker des Phänomens).^[49] Dieses Phänomen kann mit Hilfe der Exzitonentheorie nach *Kasha* auf ein einfaches Modell reduziert und anschaulich erklärt werden, bei denen die molekularen Aggregate vereinfacht als Dimere zweier Punktdipole angesehen werden.^[50,51] Wird ein Chromophor elektronisch angeregt, resultiert daraus ein Exziton, ein angeregter Zustand mit einem elektronischen Übergangsdipolmoment

spezifischer Orientierung und Intensität. Kommen sich zwei (oder mehr) Chromophore räumlich sehr nah, können die Übergangsdipolmomente durch eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder Exzitonenkopplung, bei der der Übergangszustand delokalisiert ist, miteinander wechselwirken. Durch die Wechselwirkung der Chromophore spalten die Übergangszustände in unterschiedliche Energieniveaus mit höherer beziehungsweise niedrigerer Energie auf. Für die Aggregation von zwei Chromophoren können abhängig ihres Gleitwinkels θ zueinander zwei Grenzfälle unterschieden werden: im *H*-Aggregat sind die Dipolmomente parallel Seite-an-Seite ($\theta = 90^\circ$), ähnlich eines Münz- oder Spielkartenstapels, im *J*-Aggregat in einer Kopf-Schwanz-Anordnung ($\theta = 0^\circ$) in Reihe angeordnet. Abb. 2-13 zeigt die schematische Anordnung der Dipolmomente im Modell von Dimer-Aggregaten und die zugehörigen erlaubten und verbotenen optischen Übergänge.

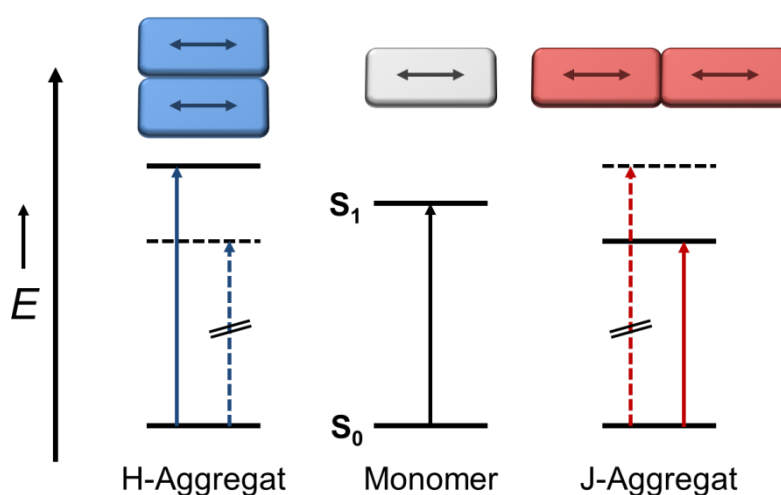


Abb. 2-13 Schematische Darstellung von Dimeraggregaten nach der Exzitonentheorie mit parallel ausgerichteten Dipolmomenten nach *Kasha*.^[50,51] Gezeigt sind Grundzustand und erster angeregter Zustand in Monomer (Mitte, grau), *H*-Aggregat (links, blau) und *J*-Aggregat (rechts, rot). Die Aggregate bilden exzitonische Banden, bei denen die höchste Oszillatorstärke entweder bei der hohen (*H*-Aggregat) oder bei der niedrigen Energiegrenze (*J*-Aggregat) liegt mit erlaubten (kompakte Pfeile) und verbotenen optischen Übergängen (gestrichelte Pfeile).

Im *H*-Aggregat ist nur die Anregung in den höheren Energiezustand erlaubt, weshalb mehr Energie benötigt wird und eine hypsochrome Verschiebung der Absorption resultiert. Beim *J*-Aggregat hingegen ist diese verboten und nur die Anregung in den niedrigeren Energiezustand erlaubt, weshalb die Absorption bathochrom verschoben wird. *J*-Aggregate weisen eine nahezu resonante Fluoreszenzbande mit geringer *Stokes*-Verschiebung auf, *H*-Aggregate hingegen zeigen nur eine sehr geringe bis gar keine Fluoreszenz.^[52]

Die Situation idealer *H*- und *J*-Aggregate mit Gleitwinkeln θ von ausschließlich 0° und 90° spiegelt jedoch nicht die Realität wider. Bei der Änderung des Winkels im Bereich zwischen

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ ändern sich auch die Aufspaltungsenergien und damit die optischen Übergänge der Aggregate. Bei einem Gleitwinkel von 54.7° wird ein Punkt erreicht, an dem unabhängig von der Distanz der Moleküle keine Aufspaltung der Exzitonen mehr geschieht. Für Gleitwinkel zwischen 54.7° und 90° kann demnach eine hypsochrome, für Winkel zwischen 0° und 54.7° eine bathochrome Absorptionsbande erwartet werden. Abb. 2-14 zeigt diese Abhängigkeit der Energien der optischen Übergänge von Aggregaten in Abhängigkeit des Gleitwinkels θ .

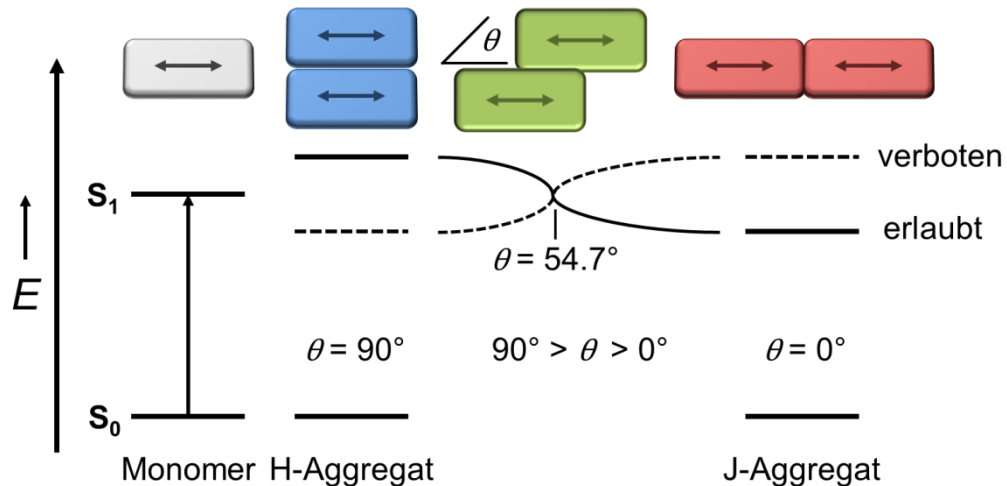


Abb. 2-14 Schematische Darstellung von Dimeraggregaten nach der Exzitonentheorie mit parallel ausgerichteten Dipolmomenten in Abhängigkeit des Gleitwinkels θ und resultierende Energiediagramme. Kompakte Linien geben erlaubte Übergangszustände an, gestrichelte verboten.

Die bis hierhin getroffenen Aussagen gelten nur für den Fall koplanar ausgerichteter Übergangsdipolmomente der Moleküle. Liegen zwei oder mehr translationsinvariante Moleküle pro primitiver Einheitszelle vor, können sich jedoch auch nicht-koplanare Orientierungen ergeben. Bei einer schiefwinkligen Anordnung der Dipolmomente zueinander werden die Übergänge in beide Energieniveaus erlaubt, was in einer zusätzlichen Aufspaltung der Absorptionsbande (*Davydov*-Aufspaltung) resultiert (siehe Abb. 2-15).^[53]

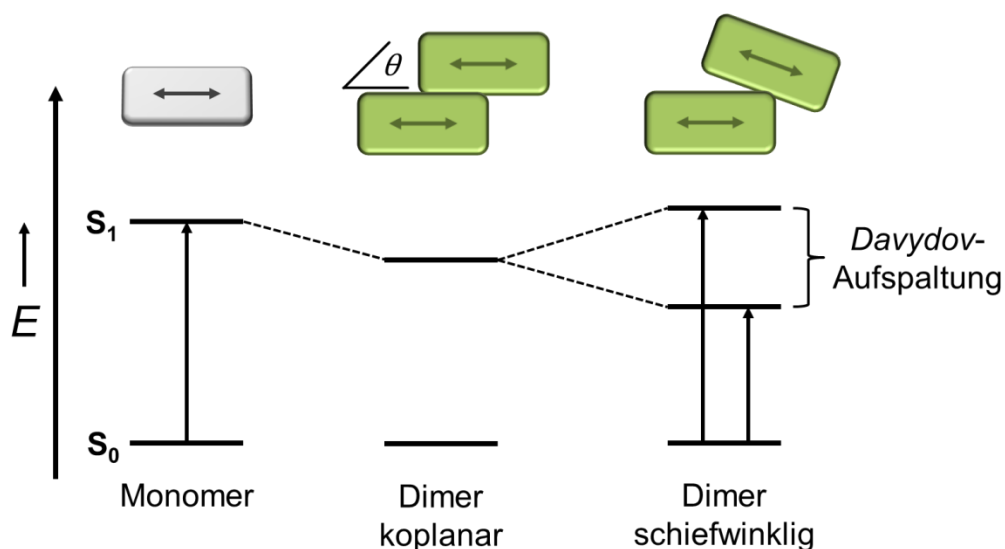


Abb. 2-15 Schematische Darstellung von Dimeraggregaten nach der Exzitonentheorie mit Translation um den Gleitwinkel θ mit schiefwinkliger Anordnung der Dipolmomente, sowie die resultierenden Energiediagramme mit *Davydov*-Aufspaltung.

Einen Spezialfall mit ähnlichen Auswirkungen stellen Aggregate, bei denen die Übergangsdipolmomente mit einem konstanten Gleitwinkel von $\theta = 90^\circ$ angeordnet und dabei schiefwinkliger zueinander verdreht sind. In diesem Fall sind die Auswahlregeln für die exzitonischen Übergänge ebenfalls nicht mehr streng gültig und die exzitonische Aufspaltung abhängig vom Rotationswinkel.

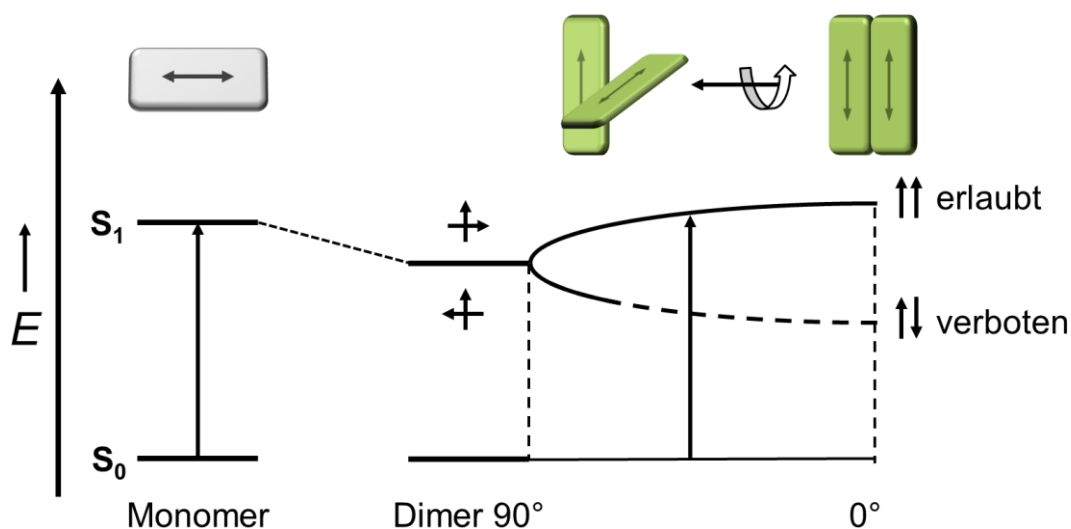


Abb. 2-16 Schematische Darstellung von Dimeraggregaten und den resultierenden Energiediagrammen nach der Exzitonentheorie mit konstantem Gleitwinkel $\theta = 90^\circ$ und mit zusätzlicher Rotation der Dipolmomente.

Durch die Rotation der Dipolmomente werden durch die resultierende exzitonische Aufspaltung ebenfalls prinzipiell auch Übergänge in tieferliegende Energieniveaus erlaubt.

Wie an der in Abb. 2-16 dargestellten energetischen Situation ersichtlich, nimmt die exzitonische Aufspaltung mit zunehmender Rotation von 0 bis 90° ab, bis bei 90° keine Aufspaltung mehr geschieht. Diese Art von Aggregaten ruft demnach neben starken *H*-Banden auch *J*-Banden, deren Intensität vom Rotationswinkel abhängig ist, hervor.

Mit Hilfe der hier beschriebenen vereinfachten Exzitonentheorie nach *Kasha* lassen sich die optischen Eigenschaften von Farbstoffaggregaten anhand eines simplen Modells erklären. Schwächen des Modells liegen unter Anderem in der Näherung der Farbstoffmoleküle als einfache punktförmige Dipole. Zur groben Abschätzung der Aufspaltung der Anregungsenergien innerhalb von Farbstoffaggregaten und als Interpretationshilfe für UV/Vis-Spektren bietet es jedoch ein anschauliches Werkzeug und wird auch zur Beschreibung und Interpretation von Squarainaggregaten verwendet.

2.2.2. Squarainaggregate

Die Aggregation der einzelnen Chromophore beeinflusst auch die optischen Eigenschaften von Squarainen maßgeblich. In kolloidaler Lösung oder im Festkörper kann die Aggregation mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie anhand der Veränderung der Absorption analysiert und durch die Exzitonentheorie interpretiert werden. Prinzipiell sind Squaraine in der Lage beide Arten von Aggregaten zu bilden, sowohl hypsochrom verschobene Absorptionsbanden von *H*-Aggregaten, als auch bathochrom verschobene von *J*-Aggregaten werden oft schon mit bloßem Auge anhand von Farbänderungen beobachtet. *J*-Aggregate von Squarainen sind deutlich seltener in der Literatur erwähnt und die meisten Beispiele befassen sich mit der Organisation in dünnen Schichten, wie zum Beispiel *Langmuir-Blodgett*-Filmen.^[54–58,52,59]

Mehrere Faktoren bestimmen die Art der Aggregation. Die größte Rolle spielt hier die Struktur der Moleküle. Durch Substituenten können die für die Aggregation maßgeblichen intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst werden. Lange unverzweigte unpolare Alkylreste besitzen beispielsweise die Möglichkeit, viele attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen einzugehen, die die Zusammenlagerung von einzelnen Molekülen begünstigen können. Verzweigte, sterisch sehr anspruchsvolle Alkylsubstituenten wie zum Beispiel *iso*-Butylgruppen hingegen können die Aggregation der Chromophore gänzlich verhindern oder lassen nur bestimmte Orientierungen zu.^[59] Sehr polare Substituenten

können auf der anderen Seite in der Lage sein, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen oder sich voneinander abzustößen. Temperatur ist der zweite große aggregationsbestimmende Faktor. Durch Variation der Temperatur können entweder thermodynamisch stabilere oder kinetisch kontrolliert Aggregate gebildet werden.

In Lösungen haben neben der Konzentration vor allem das Lösungsmittel und dessen Polarität einen großen Einfluss darauf, ob sich überhaupt Aggregate bilden. Unterhalb einer kritischen Aggregationskonzentrationsgrenze liegen nur Monomere in Lösung vor, ist die Konzentration hingegen zu hoch, kommt es meist zum Ausfällen von ungeordneten amorphen Feststoffen. Durch solvophobe Effekte zum Beispiel durch die Wahl von „schlechten“ Lösungsmitteln für das jeweilige Squarain kann das Gleichgewicht in Richtung der Aggregate verschoben werden. Nur selten wurde bei Squarainen *J*-Aggregation in Lösung beobachtet.

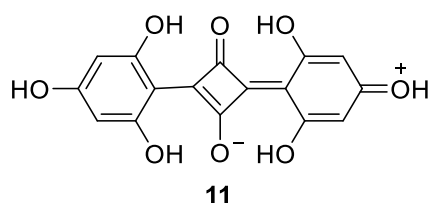


Abb. 2-17 Struktur des Squarains **11**, für das *Das et al.* *J*-Aggregate in Lösung nachwiesen.^[41,60]

Das et al. beobachteten bei UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von Bis(2,4,6-trihydroxyphenyl)squarain **11** (siehe Abb. 2-17) in trockenem Acetonitril abhängig von der Konzentration eine scharfe, bathochrom verschobene Absorptionsbande, die sie auf ein *J*-gekoppeltes, durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen arrangiertes Dimer zurückführten.^[41,60]

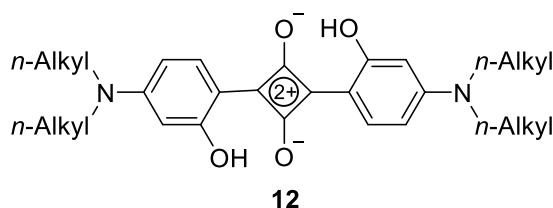


Abb. 2-18 Struktur der Squaraine **12**, für die *Wojtyk et al.* *J*-Aggregate in Lösung nachwiesen mit *n*-Alkyl = Butyl, Octyl oder Dodecyl.^[61]

Bei den Anilinosquarainen **12** (siehe Abb. 2-18) wurde von *Wojtyk et al.* eine Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation festgestellt.^[61] In Wasser mit geringen Anteilen DMSO formten sich zunächst nur *J*-Aggregate und erst mit höherem DMSO-Anteil auch *H*-

Aggregate, die mit der Zeit mehr wurden, bis schließlich ausschließlich *H*-Aggregate vorlagen. Die Umwandlung der *J*- in *H*-Aggregate wurde so interpretiert, dass die *J*-Aggregate in Lösung thermodynamisch nur metastabil waren. *Stoll et al.* beobachteten bei einem chiralen Anilinosquarain in Acetonitrillösung nach der Zugabe von mindestens 10 Vol.-% Wasser die Bildung von *J*-Aggregaten.^[62] Diese Aggregate wiesen zudem einen starken Zirkulardichroismus auf (siehe Kapitel 2.2.3).

Im Festkörper (in Filmen) spielen die Herstellungsparameter eine entscheidende Rolle. Beim Aufdampfen von Filmen sind die Struktur und Temperatur des Substrats, sowie die Aufdampftrate wichtig. Bei lösungsprozessierten Filmen haben die Geschwindigkeit der Herstellung, das verwendete Lösungsmittel aufgrund seiner Polarität und seiner Verdampfungsgeschwindigkeit und Additive einen großen Einfluss auf die Aggregation der Chromophore im Film.^[59,63] Nachträglich kann die Filmmorphologie durch Tempern oder Altern im Lösungsmitteldampf (engl.: annealing) verändert werden.^[59,63,18,64–69]

Oft werden bei Aggregaten und dünnen Filmen von Anilinosquarainen mit unverzweigten *N*-Alkylresten in den Absorptionsspektren zwei prägnante große „Hügel“ beobachtet. Dabei wird die hypsochrome Bande im allgemeinen Einklang mit der Literatur der Bildung von *H*-Aggregaten zugeschrieben. Die Interpretation der bathochromen Bande führte jedoch bislang zu einigen Kontroversen. *Liang et al.* führten die Entstehung einer bathochromen Bande in ihren Untersuchungen von *Langmuir-Blodgett*-Filmen auf einen durch Temperaturerhöhung ausgelösten „Orientierungseffekt“ zurück.^[54] *Brück et al.*^[18] und *Chen et al.*^[70] wiesen die Bande allein anhand der Rotverschiebung *J*-Aggregaten zu, was jedoch schon durch die fehlende Fluoreszenz des vermeintlichen *J*-Aggregates von *Hestand et al.* widerlegt werden konnte.^[71] *Hestand et al.* erbrachten schließlich auch den Beweis, dass die herkömmliche vereinfachte Exzitonentheorie nach *Kasha*^[51] bezüglich *H*- und *J*-Aggregaten zur Interpretation der Absorptionsspektren von Squarainen an ihre Grenzen stößt und sich der Pleochroismus zum Beispiel oft nicht allein durch eine besonders starke *Davydov*-Aufspaltung erklären lässt.^[71] Diese lässt sich bei Kenntnis von Kristallstrukturen oft bereits allein an der Tatsache ausschließen, dass nur ein Molekül pro Elementarzelle ($Z = 1$) vorliegt. Anhand von Modellrechnungen konnten sie zeigen, dass die typischen Absorptionsspektren der Aggregate und dünnen Filme von Anilinosquarainen mit unverzweigten *n*-Propyl- und *n*-Butyl-Alkylketten mit dem charakteristischen „Doppelhügel“ durch intermolekularen Ladungstransfer verursacht werden. Dazu übertrugen sie die Anordnung der Chromophore aus den bekannten Kristallstrukturen auf ihr Aggregatmodell eines „verrutschten Stapels“

(engl.: slip stacking), bei dem das Stickstoffatom eines Squarains jeweils sehr nah am Squarylium-Kern des nächsten innerhalb der dicht gepackten π -Stapel liegt.

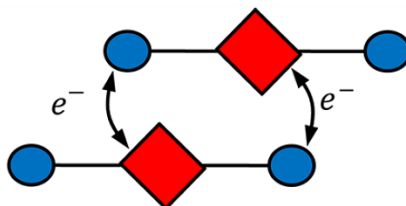


Abb. 2-19 Schematische Darstellung des intermolekularen Ladungstransfers im Modell „verrutscht“ gestapelter Squarain *H*-Aggregate. Rote Quadrate symbolisieren den zentralen Vierring des Moleküls, blaue Kreise symbolisieren die Stickstoffzentren der Substituenten.^[71] Nachdruck mit Genehmigung aus N. 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.

Die Modifikation der Struktur von Squarainen bildet also die Grundlage für die Aggregation der Chromophore zu supramolekularen Verbänden mit neuen Eigenschaften. Durch zahlreiche weitere Freiheitsgrade lässt sich die Bildung von Aggregaten maßgeblich beeinflussen. Ist die Anordnung der Chromophore in den Squarainaggregaten zusätzlich noch chiral, können daraus außerdem hochinteressante chiroptische Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2.3) resultieren. Kontrolle über die Aggregation, die Festkörpereigenschaften, die (chir-)optischen Eigenschaften und nicht zuletzt die elektronischen Eigenschaften auf molekularer Ebene zu erlangen, ist somit das große Ziel, um Squaraine in funktionellen (opto-)elektronischen Bauteilen anwenden zu können.

2.2.3. Chiralität und optische Aktivität

Chiralität („Händigkeit“ abgeleitet vom griechischen Wortstamm $\chi\epsilon\rho$ = Hand) beschreibt die Symmetrieeigenschaft eines dreidimensionalen Objekts (zum Beispiel eines Moleküls), das – genau wie unsere beiden Hände – mit seinem Spiegelbild (dem Enantiomer) nicht zur Deckung gebracht werden kann. 3D Chiralität stellt offenbar ein unverkennbares Merkmal aller Formen von Leben dar und findet sich in vielen wichtigen organischen Grundbausteinen, Makromolekülen bis hin zu Proteinen und auch in anorganischen Strukturen, wie zum Beispiel Quarz-Kristallen, wieder. Als fundamentales strukturvorgebendes Ordnungsprinzip ist Chiralität überall in der Natur wiederzufinden: annähernd alle biologischen Prozesse und auch unsere DNA sind intrinsisch homochiral.^[72] Zellen enthalten nahezu ausschließlich L-konfigurierte Aminosäuren und D-konfigurierte Zuckermoleküle, was unentbehrlich für die richtige Funktion von Enzymen auf Basis von

molekularer Erkennung ist. Die Natur ist so in der Lage, sowohl zwischen zwei Enantiomeren zu unterscheiden, als auch gezielt nur jeweils eines von beiden Enantiomeren zu produzieren. Besonders diese homochirale Synthese, zum Beispiel von Pharmaka, stellt nach wie vor eine große Herausforderung an die chemische und pharmazeutische Industrie dar. Trotz großem Potential sind andere Anwendungen, die sich nicht auf molekulare Erkennungsprozesse konzentrieren, wie zum Beispiel in der (chiralen) Optoelektronik noch weitestgehend unerforscht.^[19]

Im Allgemeinen ist die Voraussetzung für 3D-Chiralität das Fehlen einer Drehspiegelachse im Objekt. Das Konzept der Chiralität findet sich auch in zwei Dimensionen wieder (2D oder planare Chiralität), wo es den intrinsischen Drehsinn eines planaren Objekts, das in zwei nicht-kongruenten spiegelbildlichen Formen vorliegt beschreibt.^[73] 2D-chirale Strukturen zeigen eine asymmetrische Transmission von unterschiedlich zirkular polarisiertem Licht. 3D-Chiralität bringt immer spezielle optische Eigenschaften mit sich, die als optische Aktivität zusammengefasst werden: die zirkulare Doppelbrechung (engl.: circular birefringence = CB) und der zirkulare Dichroismus (CD) sind inhärenter Bestandteil dreidimensionaler chiraler Moleküle oder chiraler supramolekularer Aggregate.

Zirkulare Doppelbrechung (CB)

Zirkulare Doppelbrechung beschreibt die Eigenschaft eines Materials unterschiedlich zirkular polarisiertes Licht beim Durchtreten verschieden stark zu verlangsamen.^[74] Praktisch bedeutet CB, dass solche Medien verschiedene Brechungsindizes gegenüber rechtsbeziehungsweise linksdrehendem Licht aufweisen. Linear polarisiertes Licht lässt sich auch als das Resultat der Überlagerung zweier entgegengesetzt zirkular polarisierter gleichwertiger Lichtwellen beschreiben. Beim Durchtreten eines zirkular doppelbrechenden Mediums verändert sich die Phasenbeziehung zwischen diesen beiden Wellen und die Polarisations Ebene der resultierenden linear polarisierten Welle wird rotiert. Dies ist der Ursprung jenes Phänomens, das als optische Rotation bekannt ist und das mit Hilfe von Polarimetrie oder - als Funktion der Wellenlänge - mit optischer Rotationsdispersionsspektroskopie (ORD) analysiert werden kann.

Zirkularer Dichroismus (CD)

Im Gegensatz zur optischen Rotation kann zirkularer Dichroismus nur bei den Wellenlängen von Licht, die von einem chiralen Material (oder Molekül) auch absorbiert werden, beobachtet werden. CD definiert die unterschiedlich starke Absorbanz einer Probe von links- beziehungsweise rechtsdrehendem Licht bei diesen Wellenlängen. Die Messung des zirkularen Dichroismus als Funktion der Wellenlänge wird als CD-Spektroskopie bezeichnet.

Mit den dimensionslosen Absorbanzen Abs_L , Abs_R für links- beziehungsweise rechtsdrehend polarisiertes Licht kann ΔAbs^{CP} ausgedrückt werden als:

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

Bei Kenntnis von Konzentration c [mol l^{-1}] und optischer Weglänge l [cm] ergibt sich daraus entsprechend des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* mit den dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_L , ε_R in [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] der molare CD:

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

ΔA und $\Delta \varepsilon$ sind aufgrund ihrer Herleitung aus dem gebräuchlichen Konzept der UV/Vis-Spektroskopie die intuitivsten Größen für die meisten Chemiker und es entspricht auch der Art und Weise, in der moderne CD-Spektrometer tatsächlich den zirkularen Dichroismus messen. Gebräuchlich ist jedoch aus historischen Gründen auch die Angabe des CD als Elliptizität θ in Grad [$^\circ$], die in der Regel aufgrund der meist kleinen Messwerte in tausendstel Grad [mdeg] angegeben wird. Beide Größen sind leicht ineinander überführbar:

$$\theta(\lambda) = \Delta Abs^{CP} \cdot 32.982 \quad (2-3)$$

Die entsprechende molare Elliptizität $[\theta]$ kann ebenfalls nur bei Kenntnis von Konzentration c [mol l^{-1}] und optischer Weglänge l [cm] bestimmt werden. Sie wird historisch in [$^\circ \text{cm}^{-2} \text{dmol}^{-1}$] oder [$^\circ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$] angegeben und hängt wie folgt mit dem molaren CD $\Delta \varepsilon$ zusammen:

$$[\theta](\lambda) = \frac{\theta}{10 \cdot c \cdot l} = \Delta \varepsilon \cdot 3298.2 \quad (2-4)$$

Zusätzlich zur Wellenlängenabhängigkeit, können ε , $\Delta \varepsilon$, und $[\theta]$ von einer Fülle weiterer Faktoren wie zum Beispiel der Temperatur oder dem pH-Wert beeinflusst werden. Die

Umwandlung von ΔAbs in $\Delta \varepsilon$ und von θ in $[\theta]$ erfordert immer die Kenntnis des Produktes von Konzentration und Weglänge. In einigen Fällen – besonders bei der Arbeit mit Filmen – ist es praktisch unmöglich diese genau zu bestimmen. Das Verhältnis von CD zur unpolarisierten Absorbanz ist jedoch ein intrinsischer Parameter, der ohne Kenntnis von optischer Weglänge und Konzentration bestimmt werden kann. Dieses Verhältnis aus der Differenz der Absorbanzen von links- und rechtsdrehend polarisiertem Licht ΔAbs^{CP} aus der CD Messung und die konventionelle, unpolarisierte Absorbanz der Probe Abs wird auch chiraler Anisotropiefaktor oder Asymmetriefaktor g genannt und gibt die intrinsische chirale Anisotropie bei einer bestimmten Wellenlänge an:^[75]

$$g(\lambda) = \frac{\Delta Abs^{CP}}{Abs} \quad (2-5)$$

Dabei ist es wichtig, dass beide Werte ΔAbs^{CP} und Abs unter den gleichen Messbedingungen an der gleichen Probe bestimmt werden, was am einfachsten durch Geräte, die CD und Absorbanz simultan messen können, gewährleistet werden kann. g stellt damit einen auf die Absorption normierten, intrinsischen Wert für den CD dar, der unabhängig von Weglänge und Konzentration (beziehungsweise Schichtdicke) der untersuchten Probe ist.

Seit ihrer Entdeckung von *Arago* 1811 spielt die optische Aktivität eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie, Kristallografie und der Molekularbiologie.^[73] Anhand von ORD und CD können unter anderem Aussagen über die Stereochemie, beziehungsweise Konfiguration einer Probe getroffen oder die Faltung von Proteinen analysiert werden.^[74,75] Intrinsische optische Aktivität stellt ein quantenmechanisches Phänomen eines chiralen Mediums auf molekularer Ebene dar. Dabei verursachen das elektrische und das magnetische Feld des einfallenden Lichts sowohl eine Änderung des elektrischen, als auch des magnetischen Dipolmoments des Mediums. In Kombination wird dadurch ein Elektron in einer helixförmigen Bahn angeregt.

Jedoch kann auch jede andere planare Metamaterial- oder Metamolekül-Struktur, die weder intrinsische 2D- noch 3D-Chiralität aufweist, optische Aktivität zeigen.^[73] Wenn ein einfallender Lichtstrahl in einem passenden schiefwinkligen Winkel auf die Struktur trifft, kann dies insgesamt eine 2D- oder 3D-chirale Anordnung bilden. Hier besitzt der gesamte experimentelle Aufbau aus Lichtstrahl und Metamaterial-Muster zwei mögliche spiegelbildliche Formen, die nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können. Diese Form von Chiralität wird unter dem Begriff extrinsische oder auch Metachiralität

zusammengefasst.^[76] Die optische Aktivität von Metamaterialien stellt eher einen mesoskopischen Struktureffekt im Gegensatz zu intrinsisch chiralen Materialien dar.

Auch die *Bragg*-Reflexion eines Mediums ohne intrinsische Chiralität kann optische Aktivität hervorrufen. Inhomogene ungeordnete Systeme, die aus periodischen helikoidalen Strukturen bestehen, wie zum Beispiel cholesterische Flüssigkristalle oder die Kutikula bestimmter Käferarten, können so mitunter hinsichtlich der Transmission von Licht eine vergleichbare optische Antwort zeigen wie intrinsisch chirale Materialien.^[77] Die Unterscheidung dieser „pseudo“-optischen Aktivität von „echter“, intrinsischer optischer Aktivität kann anhand von Reflexionsmessungen von zirkular polarisiertem Licht erfolgen.

In anisotropen Systemen, wie in organischen Filmen, werden solche besprochenen „Pseudo“-CD-Effekte in der Regel aufgrund der Einfachheit halber eingesetzten (meist kommerziellen) Spektropolarimeter, mitgemessen. Wenn überhaupt werden dabei die Anisotropie- und Reflexionsbeiträge lediglich durch Drehen der Proben und Mitteln der Spektren berücksichtigt, was zur Fehlinterpretation der ermittelten Werte führen kann. Eine Alternative zur besseren Quantifizierung des „wahren“ CD solcher anisotroper Proben bietet die experimentell und mathematisch anspruchsvolle und aufwändige *Müller*-Matrix-Spektroskopie, eine besondere Form der Ellipsometriemessung.^[78]

2.2.4. Chirale Squarainaggregate

Die Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Squaraine im Zusammenhang mit (Homo-)Chiralität ist überschaubar. Im Folgenden werden relevante Literaturbeispiele aufgeführt, die Squaraine im Kontext von Chiralität behandeln. Alle diese Beispiele illustrieren die großen Auswirkungen, die Chiralität auf die supramolekulare Organisation von Squarainmolekülen und damit einhergehend auf (chir-)optische Eigenschaften, Morphologie und letztendlich auf die Materialeigenschaften haben kann. Die gezielte Beeinflussung - vorzugsweise auf molekularer Ebene - der chiroptischen Funktionalität führt zu einer vielversprechenden Palette an denkbaren technologieorientierten Anwendungsmöglichkeiten für zukünftige Forschungsvorhaben.^[19]

Chen et al. untersuchten das Aggregationsverhalten von verschiedenen ambiphilen Squarainen in Lösung, in *Langmuir-Blodgett*-Filmen und auf festen Substraten und berichteten von

chiralen Aggregaten in verschiedenen chiralen Medien wie Cyclodextrinen und Phospholipiden.^[55,79–81]

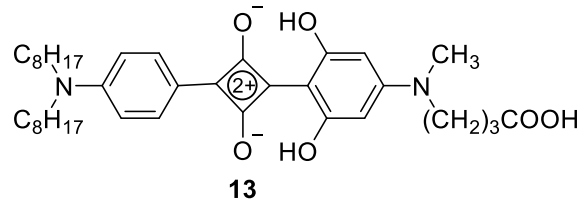


Abb. 2-20 Struktur des von *Chen et al.* hinsichtlich des Aggregationsverhaltens untersuchten amphiphilen Squarains **13**.^[80]

Bei diesem Beispiel bildete ein CD-inaktives achirales Squarain **13** (siehe Abb. 2-20) dispergiert in Vesikeln aus den chiralen Phospholipiden Dimyristoylphosphatidylcholin (DMPC) oder Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC) chirale CD-aktive *H*-Aggregate.^[80] Dabei wiesen die CD-Spektren abhängig von der Konfiguration des eingesetzten chiralen Phospholipids (D oder L) spiegelbildliches Verhalten auf (siehe Abb. 2-21).

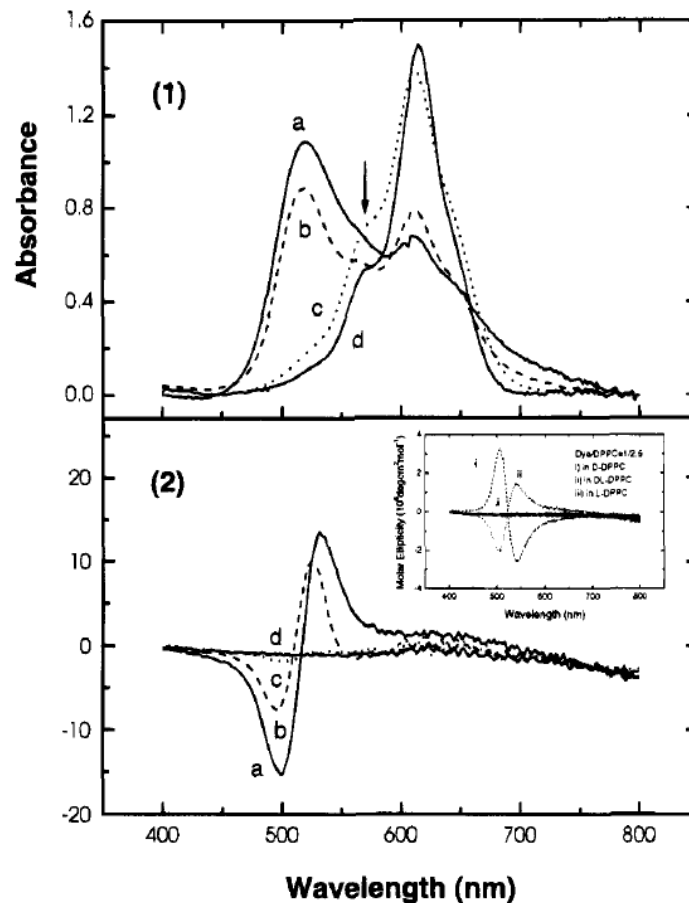


Abb. 2-21 **13** ($c = 10 \mu\text{M}$) dispergiert in L-DMPC Vesikeln: (1) UV/Vis-Absorptions- und (2) CD-Spektren. Molares Verhältnis von Squarain **13** zu DMPC: (a) 1:2.5; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:50. Inset: CD-Spektren von Squarain **13** ($c = 1 \mu\text{M}$) dispergiert in D-, L- und DL-DPPC.^[80] Nachdruck mit Genehmigung aus H. Chen, K.-Y. Law, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7257–8. © 1995, American Chemical Society.

Ein weiteres Beispiel für chirale supramolekulare Strukturen eines achiralen Squarains bietet **14** (siehe Abb. 2-22). *Stawasz et al.* konnten bei Rasterlektronenmikroskopie-Untersuchungen (STM) von aus Phenylloctan auf HOPG adsorbierten Schichten von **14** zeigen, dass mehrere polymorphe Strukturen gebildet wurden, von denen eine zweidimensionale supramolekulare Chiralität aufwies.

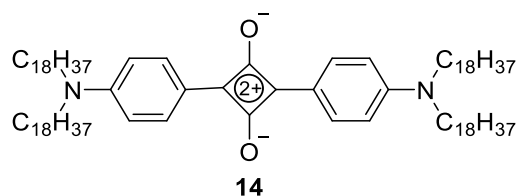


Abb. 2-22 Struktur des von *Stawasz et al.* per STM in Schichten auf HOPG untersuchten Squarains **14**.^[82]

Bei der Anordnung der Squarainmoleküle in einer Monolage war bei diesem Polymorph die Orientierung der Moleküle einer Reihe zur Anordnung davor um ca. 60° verdreht (beziehungsweise ca. 120° zur nächsten). Dies resultierte in einer 2D-chiralen Struktur der Monolage von **14** (siehe Abb. 2-23). Chiroptische Untersuchungen wurden hier keine durchgeführt.

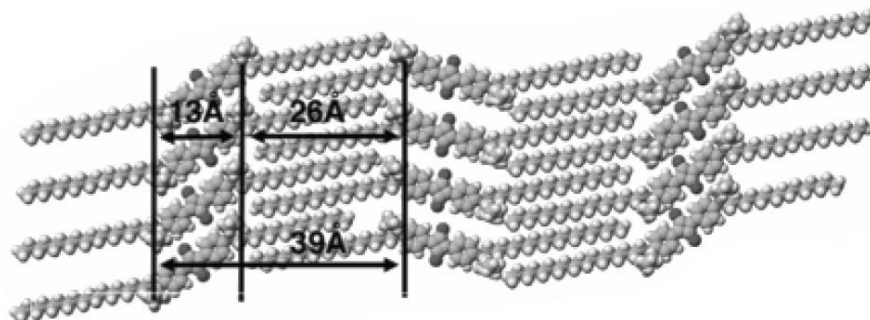


Abb. 2-23 Vorgeschlagenes Monolagen-Molekularmodell des 2D-chiralen Polymorphs von **14**.^[82] Nachdruck mit Genehmigung aus M. E. Stawasz, B. A. Parkinson, *Langmuir* **2003**, *19*, 10139–10151. © 2003, American Chemical Society.

Stanescu et al. und *Geiger et al.* erhielten durch einen Substituenten aus dem chiralen Pool ein homochirales Squarain **15**.^[57,83] Bei der Synthese des asymmetrischen Anilinosquarains nutzten sie ein Anilin mit einer Carboxylfunktion am Alkylrest und verbanden es über eine Estersynthese mit Cholesterol. Der Fokus ihrer Arbeiten lag auf der Synthese und Charakterisierung eines Squarain-Organogelators. Dabei wurde insbesondere die Aggregation von **15** in Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche und in *Langmuir-Blodgett*-Filmen analysiert - die optische Aktivität der Aggregate und Filme wurde jedoch in diesem Zusammenhang nicht untersucht.

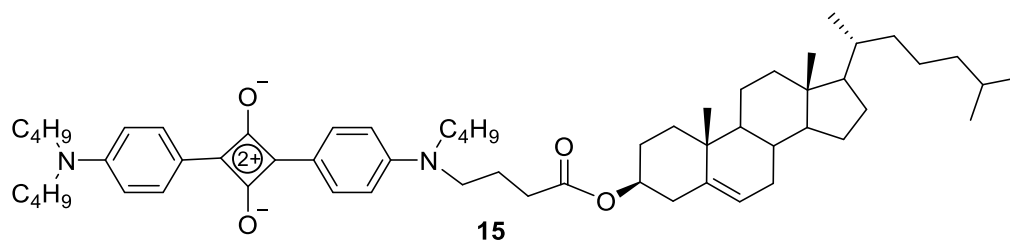


Abb. 2-24 Struktur des asymmetrischen homochiralen Squarain-Organogelators **15** auf Basis von Cholesterol von *Stanescu et al.* und *Geiger et al.*^[57,83]

Ein anderes Beispiel für ein Squarain mit Cholesterol als chiralem Substituenten stellt das Chinaldin-basierte Derivat **16** von *Jyothish et al.* dar.^[84] Durch ein Chinaldiniumsalz mit Cholesterolsubstituenten, das in der Kondensationsreaktion mit Quadratsäure als Methylenebase eingesetzt wurde, wurden ins symmetrische Squarainprodukt **16** zwei große unpolare homochirale Reste gleichzeitig eingebracht (siehe Abb. 2-25).

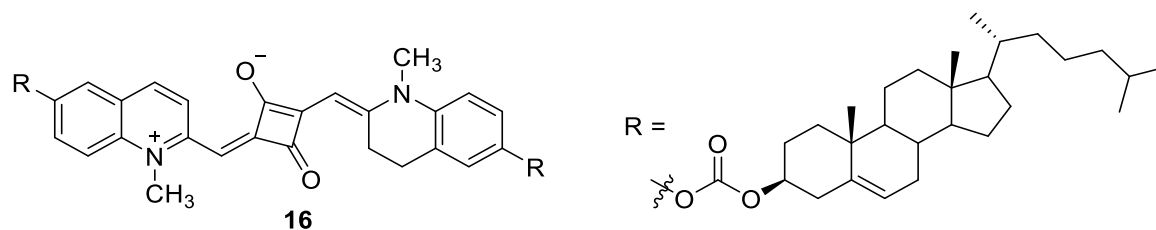


Abb. 2-25 Struktur des symmetrischen Chinaldin-basierten Squarains **16** mit zwei homochiralen Cholesterol-Resten von *Jyothish et al.*^[84]

Bei spektroskopischen Untersuchungen zur Aggregation des Squarains in Lösung und in Filmen zeigte sich, dass **16** in der Lage ist, abhängig von den gewählten Bedingungen zwei unterschiedliche hypsochrom verschobene chirale *H*-Aggregate mit entgegengesetzter supramolekularer helikaler Chiralität zu bilden.

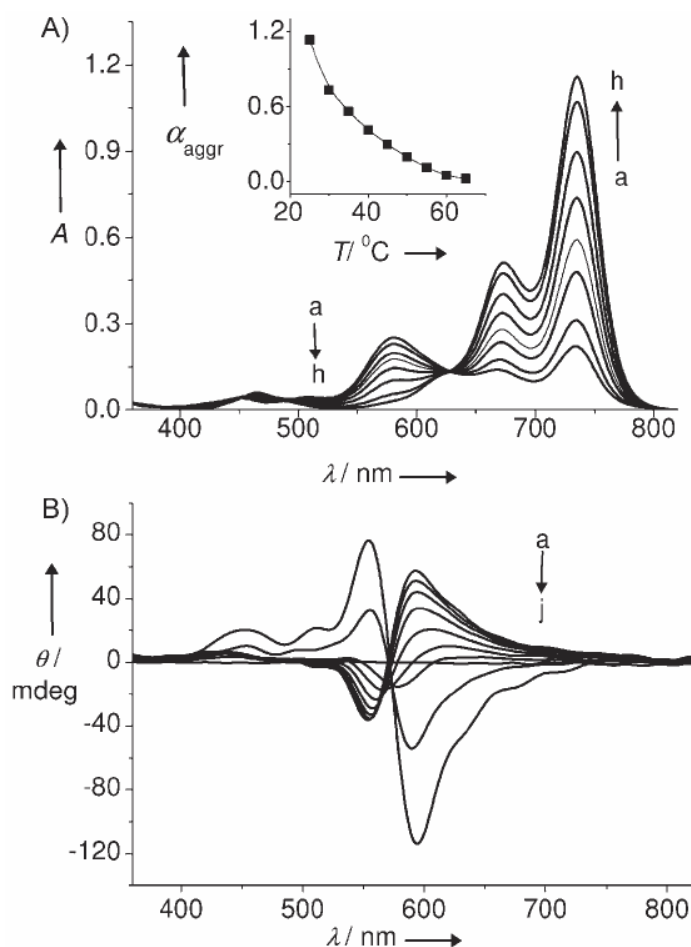


Abb. 2-26 A) UV/Vis-Absorptionsspektren von **16** ($7.2 \mu\text{M}$) in $\text{CHCl}_3 / \text{MeCN}$ (1:1) mit zunehmender Temperatur: a) 25, b) 30, c) 35, d) 40, e) 45, f) 50, g) 55, und h) 60 °C. Inset: Auftragung von Aggregat zu Monomer Verhältnis gegen die Temperatur. B) Entsprechende CD-Spektren von **16** unter ähnlichen Bedingungen und nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur (26 °C) für i) 10 und j) 20 min.^[84] Nachdruck mit Genehmigung aus K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944–5951. © 2007, John Wiley and Sons.

Anhand der Vorzeichenwechsel der bisignaten *Cotton*-Effekte wurden den Aggregaten *P* beziehungsweise *M* Helizität zugewiesen und mittels AFM bestätigt. Durch Änderung der Polarität des Lösungsmittels, der Konzentration oder der Temperatur war es ihnen außerdem möglich, zwischen beiden Typen von gebildeten Aggregaten „umschalten“, was an der Veränderung des zirkularen Dichroismus zum spiegelbildlichen CD-Spektrum erkennbar war. Abb. 2-26 zeigt dieses „Umschalten“ durch Temperaturerhöhung bei einer Lösung von **16** in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform (dem guten Solvens) und Acetonitril (dem schlechten Solvens) im Volumenverhältnis 1:1. In dünnen Filmen wurde ein komplizierteres Verhalten beobachtet und mittels AFM untersucht. Neben supramolekularen chiralen Fasern wurden auch scheibenartige Anordnungen gefunden. Das Vorzeichen der *Cotton*-Effekte variierte mit der Konzentration und Lösungsmittelzusammensetzung der Lösungen, die für die Herstellung der Filme eingesetzt wurden. In Filmen aus relativ

unpolaren Mischungen wurden außerdem CD-Effekte beobachtet, die stark von denen in Lösung abwichen. Dieses Verhalten führten die Autoren auf andere, kinetisch gefangene supramolekulare Anordnungen zurück.

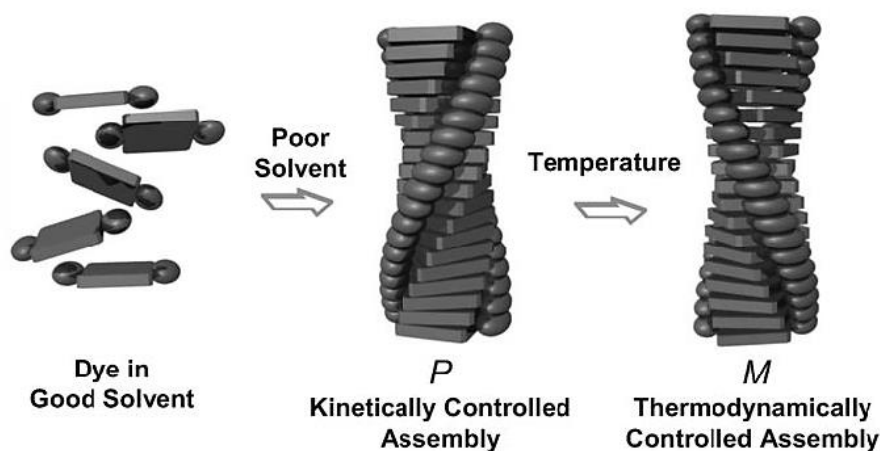


Abb. 2-27 Schematische Darstellung von kinetisch und thermodynamisch kontrolliert gebildeten Aggregaten von **16**.^[84] Nachdruck mit Genehmigung aus K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944–5951. © 2007, John Wiley and Sons.

Ein weiteres Beispiel für ein durch die Verwendung eines Bausteins aus dem chiralen Pool erhaltenes homochirales Squarain stellt das von *Stoll et al.* vorgestellte Derivat **17** dar (siehe Abb. 2-28).^[62] Durch die Verwendung eines homochiralen L-Prolin-basierten sekundären Amins als Baustein in der Squarainsynthese demonstrierten sie einen einfachen und kostengünstigen Syntheseweg zu einem homochiralen symmetrischen Anilinosquarain.

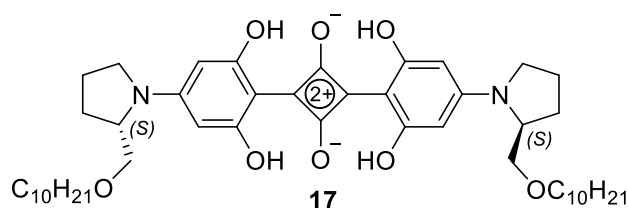


Abb. 2-28 Struktur des homochiralen symmetrischen Anilinosquarains **17** mit L-Prolin-basierten Substituenten von *Stoll et al.*^[62]

Anhand einer Lösungsmitteltitration untersuchten sie die Aggregation in Acetonitril-Lösungen UV/Vis- und CD-spektroskopisch (siehe Abb. 2-29). Durch die graduelle Erhöhung der polaren Komponenten Wasser im Lösungsmittelgemisch nutzten sie dabei den solvophoben Effekt aus, um die Bildung von Squarainaggregaten zu induzieren. Mit Erhöhung des Wasseranteils nahm die charakteristische scharfe Absorption des Squarain-Monomers stetig ab und neue Absorptionsbanden bauten sich auf.

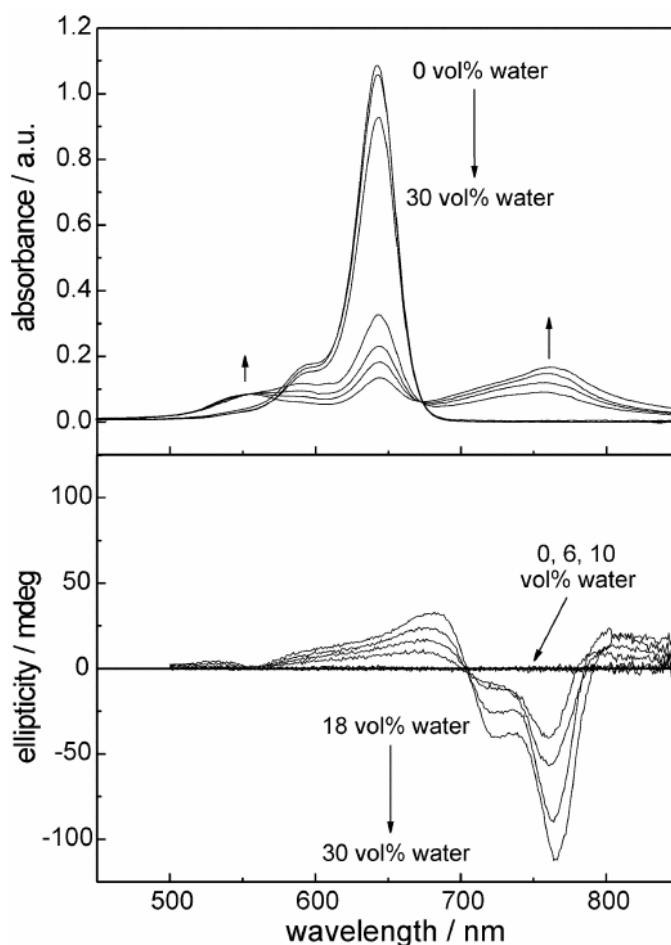


Abb. 2-29 UV/Vis-Absorptions- (oben) und CD-Spektren (unten) von **17** in Acetonitril ($c = 3.8 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil (0, 6, 10, 18, 22, 26 und 30 Vol.-%) bei 25 °C.^[62] Nachdruck mit Genehmigung aus R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271–1275. © 2006, John Wiley and Sons.

Anhand dieser beobachteten zusätzlichen blau- und rotverschobenen Absorptionsbanden erkannten sie dabei sowohl die Bildung von *H*- als auch von *J*-Aggregaten in Lösung. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Aggregation von **17** wurde in diesem Zusammenhang untersucht. Jedoch wiesen nur die *J*-Aggregate ausgeprägte chiroptische Eigenschaften und einen starken CD-Effekt auf, im Spektralbereich der *H*-Aggregate war dieser nur sehr schwach. Für das *J*-Aggregat hingegen war ein starker negativer bisignater *Cotton*-Effekt erkennbar, dessen Vorliegen auf starke Exzitonenkopplung der Chromophore innerhalb der Aggregate hinwies und anhand dessen deren relative chirale Orientierung als linksdrehend helikal (*P*) abgelesen werden konnte.^[74,75] Erste spektroskopische Untersuchungen an durch „drop-casting“ hergestellten und dünnen Filmen von **17** auf Quarzglas, die einem anschließendem Tempern unterzogen wurden, zeigten qualitativ das gleiche Aggregationsverhalten mit sowohl hypso- wie auch bathochromen Absorptionsbanden, wobei die Feinstruktur der *J*-Aggregate hier deutlich ausgeprägter war. Des Weiteren wurde die Aggregation der auf einer HOPG-Oberfläche adsorbierten Squarainmoleküle mittels

STM untersucht. Hier stellten die Autoren einen bis dahin beispiellosen starken „self-templating“-Effekt von **17** bei der Selbstassemblierung der Moleküle auf dem Graphit durch die Alkylseitenketten fest.

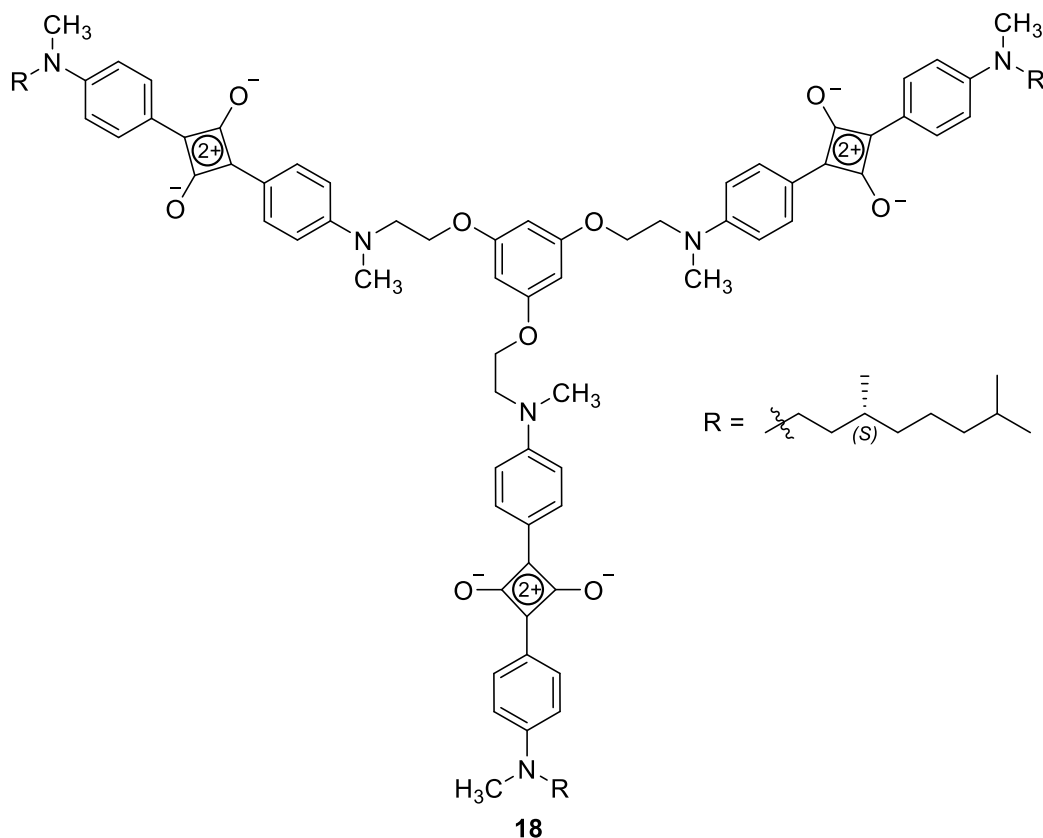


Abb. 2-30 Struktur des tripodalen homochiralen Squarains **18** mit Alkylseitenketten auf Basis von (*S*)-Citronellol von *Ajayaghosh, Chithra et al.*^[85,86]

Ajayaghosh, Chithra et al. untersuchten das lösungsmittelinduzierte Aggregationsverhalten und die kationkontrollierte Selbstassemblierung von verschiedenen tripodalen Squarainen.^[85,86] Eines dieser Moleküle – Squarain **18** - trug homochirale (*S*)-3,7-Dimethyloctylreste. Diese Reste konnten leicht ausgehend von (*S*)-Citronellol eingeführt werden, einem weiteren Beispiel eines homochiralen Reagenz aus dem chiralen Pool.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen dieses tripodalen Squarains **18** in Lösung zeigten anhand der Entstehung von hypsochromen Absorptionsbanden, dass in Acetonitrillösung durch die schrittweise Zugabe von Wasser die Bildung von *H*-Aggregaten induziert werden konnte. Die so gebildeten Aggregate zeigten jedoch keinerlei CD-Effekt. Titrierten sie stattdessen Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} oder Ba^{2+} zu den Acetonitrillösungen, entwickelten sich noch weiter ins blaue verschobene *H*-Aggregatbanden, die außerdem einen starken bisignaten *Cotton*-Effekt mit einem Vorzeichenwechsel von positiv bei höheren zu negativ

bei niedrigeren Wellenlängen aufwiesen. Dies wird als positive Exzitonenchiralität bezeichnet und weist auf rechtsdrehende Helizität der Aggregate hin.^[74,75] Am stärksten war der beobachtete Effekt für Calcium, Abb. 2-31 zeigt exemplarisch den Verlauf einer solchen Titration bis zur Sättigungskonzentration.

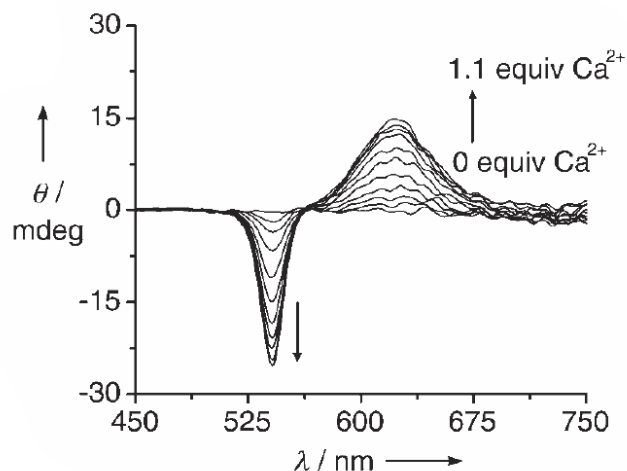


Abb. 2-31 CD-Spektren von **18** in Acetonitril ($c = 3.6 \mu\text{M}$) mit zunehmender Konzentration von $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (0-4 μM) bei 25 °C.^[85,86] Nachdruck mit Genehmigung aus A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230–233. © 2007, John Wiley and Sons.

Einmal durch Ca^{2+} -Koordination gebildete chirale *H*-Aggregate von **18** konnten durch die nachträgliche Zugabe von EDTA wieder in *H*-Aggregate ohne CD-Effekt umgewandelt werden. Durch AFM und TEM Analysen von verdampften Acetonitrillösungen auf Glimmeroberflächen und kohlenstoffbeschichteten Gittern konnte die helikale Morphologie der Aggregate direkt sichtbar gemacht werden. Die durch Kation-kontrollierte Selbstassemblierung gebildeten supramolekularen CD-aktiven Aggregate formten wurmartige Nanohelizes, die CD-inaktiven Aggregate bildeten hingegen sphärische Partikel.

Die hier aufgeführten Beispiele demonstrieren, dass die supramolekulare Organisation von Squarainen zu Aggregaten teilweise dramatische Auswirkungen auf die Stoffeigenschaften im Vergleich zum Einzelmolekül haben kann. Chirale supramolekulare Squarainaggregate können starke optische Aktivität aufweisen, was die Chromophore für die Anwendung als chiroptische Sonden attraktiv macht. Die chirale Information kann dabei sowohl intrinsisch - durch chirale Substituenten am Squarainmolekül - oder extrinsisch - über die Umgebung - in die Aggregate eingebracht werden. Über die Analyse der supramolekularen Aggregation der Einzelmoleküle und die chiroptischen Eigenschaften hinaus wurden jedoch noch keinerlei Vorarbeiten hinsichtlich einer technologischen Anwendung geleistet. In

optoelektronischen Bauteilen wie zum Beispiel Photodioden haben sich Squaraine bereits als Komponente bewährt und etabliert (siehe Kapitel 2.3).^[16]

Die Kombination aus starker optischer Aktivität und guter Leistungsfähigkeit in Bauteilen lässt Squaraine als prädestiniert für die Anwendung in Optoelektronik mit spezieller chiroptischer Funktionalität, wie zum Beispiel in chiralen Photodetektoren oder Sensoren, erscheinen.^[19]

2.3. Squaraine als Komponente von organischen Photodioden

Photodioden sind allgemein definiert als Halbleiter-Dioden, die einfallendes Licht an einem p-n-Übergang in elektrischen Strom umwandeln. In der Funktion der Energiegewinnung werden Photodioden als Solarzellen genutzt, die abhängig vom einfallenden Licht elektrischen Strom (Leistung) liefern. Außerdem werden Photodioden als Lichtsensoren beziehungsweise Detektoren eingesetzt, die ein lichtabhängiges Stromsignal ausgeben. Als Detektor werden Photodioden daher unter konstanter Bias-Spannung im Bereich linearer Abhängigkeit der Stromstärke zum einfallenden Licht betrieben, als Solarzelle ohne angelegte Spannung. Da der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise von Solarzellen und Photodetektoren einander gleichen und sich diese praktisch nur durch den Betriebsmodus unterscheiden, kann die Solarzelle als Modellsystem für Versuche zur Eignung von Squarainen als Komponente in diesen optoelektronischen Bauteilen dienen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher nicht streng zwischen Solarzelle und Photodiode (als Bestandteil einer Solarzelle) unterschieden und die Begriffe sind prinzipiell gegeneinander austauschbar.

2.3.1. Aufbau, Funktionsweise und Charakterisierung organischer Photodioden

Leistungsfähige organische Photodioden basieren heute immer auf einem p-n-Heteroübergang zwischen einem organischen Donor- und einem Akzeptorhalbleitermolekül an deren Grenzfläche die Ladungsträger nach einem photoinduzierten Ladungstransport getrennt werden.^[87–89] Dieser an koventionelle anorganische p-n-Halbleiterbauteile angelehnte Aufbau wurde Mitte der 1980er Jahre von *Tang* von *Eastman Kodak* eingeführt und sorgte für eine Revolution auf dem Gebiet der organischen Dioden.^[90] Molekulare oder polymere organische Halbleitermaterialien zeichnen sich durch ein Rückgrat aus sp^2 -hybridisierten Atomen mit π -Atomorbitalen aus. Durch Konjugation der π -Orbitale entlang des Rückgrates werden die Grenzmolekülorbitalenergieniveaus (engl.: highest occupied molecular orbital = HOMO und lowest occupied molecular orbital = LUMO) der Materialien definiert, die die optischen und elektrischen Eigenschaften bestimmen. Im Gegensatz zu kristallinen anorganischen Halbleitern bilden sich aufgrund der vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen benachbarter Moleküle in organischen Halbleitern keine Valenz- und Leitungsbänder für den Ladungstransport, stattdessen werden Ladungsträger durch

thermisch aktiviertes „Hüpfen“ zwischen diesen lokalisierten Grenz-molekülorbitalen benachbarter Moleküle transportiert.^[87,91]

Die Photodiode ist aufgebaut aus der aktiven Schicht – einem organischen Film der beiden Komponenten - zwischen zwei Elektroden. Die vordere (dem Licht zugewandte) Elektrode ist dabei im Idealfall transparent und die hintere Elektrode reflektierend, um die Lichtausbeute zusätzlich zu erhöhen. Dabei können die beiden Komponenten entweder als Schichtfolge (planar heterojunction, PHJ) oder als Gemisch (bulk heterojunction, BHJ) aufgebracht werden. Die Komponenten können entweder „nass“ - aus Lösung durch verschiedene Verfahren wie zum Beispiel Rotationsbeschichtung (engl.: spin-coating), Schabtechnik (engl.: doctor blading), Eintauchen oder Spray- und Drucktechniken - zum Film verarbeitet oder „trocken“ - durch chemischen Gasphasentransport - thermisch aufgedampft werden. Der schematische Aufbau beider Bauformen ist in Abb. 2-32 gezeigt.

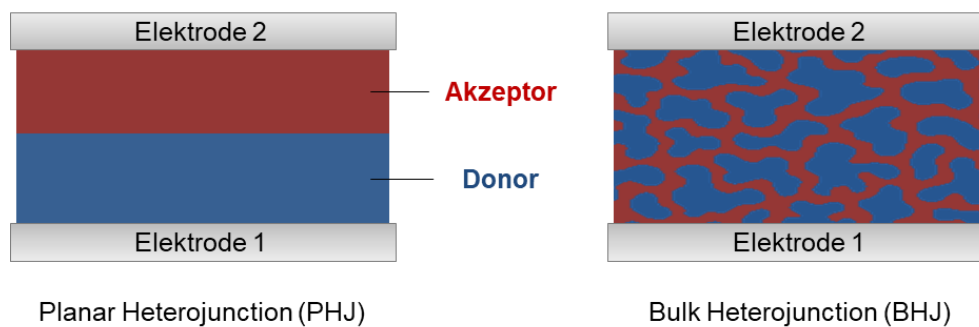


Abb. 2-32 Schematischer Aufbau von organischen Dioden mit Donor-Akzeptor-Hetero-Übergang. Links: Zweischicht-Struktur (planar heterojunction), rechts: gemischte Schichtstruktur (bulk heterojunction).

Die PHJ-Diode hat den Vorteil, dass in der Regel Schichten mit definierter Morphologie und Dicke mit hoher Reproduzierbarkeit aufgebracht werden können. Ein Nachteil ist hier neben dem erhöhten Aufwand bei der schrittweisen Herstellung auch die vergleichsweise geringe Grenzfläche zwischen Donor- (D) und Akzeptormaterial (A). Außerdem kann die durch die maximale Diffusionslänge der Exzitonen (siehe weiter unten, Funktionsweise von Photodioden) vorgegebene Beschränkung auf sehr dünne Schichten nachteilig für die Absorption von Licht sein. Die Grenzfläche kann durch Kontrolle über die Filmmorphologie an der Grenzfläche vergrößert werden, wobei als Faustregel gilt: je rauer, desto höher die Grenzfläche. In einigen Fällen entspricht der Heteroübergang der Photodiode dann fast dem anderen Grenzfall – einer BHJ-Photodiode. Bei der „echten“ BHJ-Photodiode auf der anderen Seite ist die interne D-A-Grenzfläche aufgrund des sich im Idealfall interpenetrierenden Netzwerkes aus den beiden Komponenten immer sehr viel

größer. Bei passender Morphologie sind zudem größere Schichtdicken möglich, weil die D-A-Abstände innerhalb des Materials mit wenigen Nanometern deutlich kürzer sind als die maximale Diffusionslänge der Exzitonen. Die große Herausforderung bei BHJ-Photodioden stellt die Kontrolle über die Filmmorphologie der aktiven Schicht und die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung dar. Dabei muss einerseits die Durchmischung von Donor und Akzeptor möglichst hoch sein, um die Grenzflächen zu maximieren und andererseits müssen ausreichend Domänen der Einzelkomponenten als Diffusionswege für einen effizienten Ladungstransport zu den Elektroden zur Verfügung stehen.

Das Funktionsprinzip von organischen Photodioden mit Heteroübergang

Abb. 2-33 zeigt die fundamentalen Schritte einer organischen Photodiode mit Donor-Akzeptor-Hetero-Übergang anhand schematischer Grenzorbitalenergieniveaus:

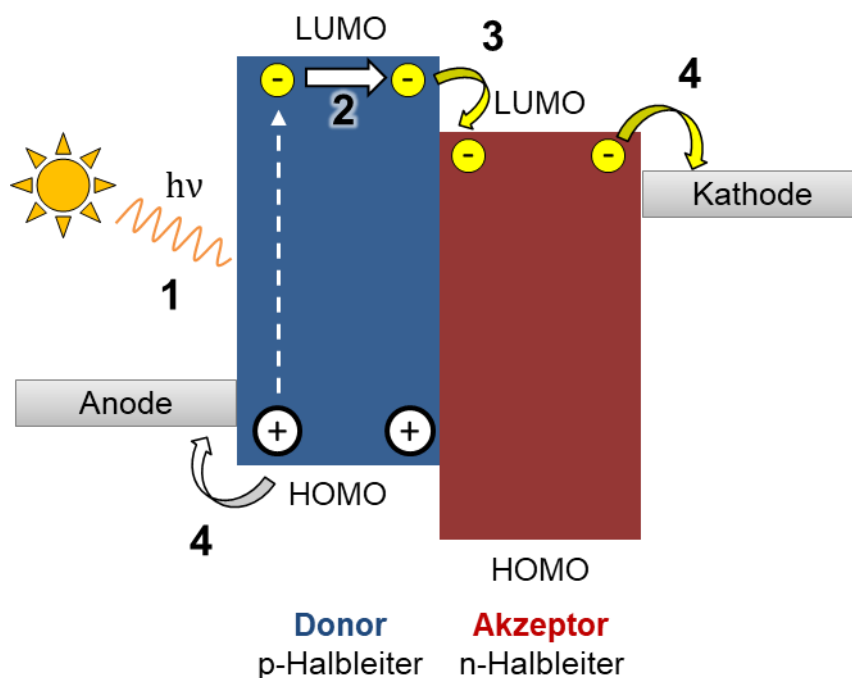


Abb. 2-33 Fundamentale Schritte in einer organischen Photodiode mit Donor-Akzeptor-Hetero-Übergang: 1) Lichtanregung des Donors erzeugt ein Exziton (durch *Coulomb*-Kräfte gebundenes Elektron-Loch-Paar), 2) Diffusion des Exzitons zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche, 3) Dissoziation des Exzitons in die freien Ladungsträger Elektron (-) und Loch (+), 4) Transport der Ladungsträger zu den Elektroden und Extraktion.

Der grundlegende Funktionsprozess einer organischen Photodiode lässt sich dabei in vier fundamentale Schritte unterteilen:

Schritt 1 - Anregung: Durch eingestrahktes Licht, beziehungsweise durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung, werden Exzitonen – im Gegensatz zu klassischen anorganischen Halbleitern keine freien Ladungsträger, sondern durch *Coulomb*-Kräfte gebunde Elektron-Loch-Paare – generiert. Dabei wird ein Elektron vom HOMO des Donors in das LUMO angeregt ($S_0 \rightarrow S_1$ (0-0) Übergang). Im Vergleich zu klassischen anorganischen Halbleitern entspricht das der Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband des Halbleiters.

Schritt 2 – Diffusion zur Grenzfläche: Das Exziton wandert zur D-A-Grenzfläche, wenn die Distanz nicht größer als die maximale Exzitonendiffusionslänge des Materials ist. Ist die Distanz zu groß, kommt es durch Rekombination von Elektron und Loch zur Auslöschung (engl.: quenching) der Exzitonen, wodurch diese Exzitonen nicht zum Photostrom beitragen können. Typische Werte für die maximale Exzitonendiffusionslänge in organischen Halbleitermaterialien liegen im Bereich von 5-10 nm.^[91] Eine möglichst effiziente Lichtabsorption erfordert jedoch in der Regel Schichtdicken im Bereich von 100 nm, weshalb BHJ-Bauformen mit gemischten Filmen und Domänengrößen von idealerweise ungefähr 10 nm meist der PHJ-Schichtfolge vorgezogen werden. Das „Hüpfen“ von Exzitonen wird in der Regel mit einem allgemeinen *Förster*-Mechanismus beschrieben, der eine elektrostatische Fernkopplung zwischen den Übergangsdipolmomenten an den Anfangs- und Endorten beinhaltet.^[87]

Schritt 3 – Exzitonendissoziation: An der Grenzfläche kann das Exziton in die freien Ladungsträger dissoziieren, wobei das Elektron in das LUMO des Akzeptors übertragen wird und das Loch im HOMO des Donors verbleibt. Dabei muss die Energie des Exzitons vor der Dissoziation höher sein, als der Zustand nach dem Ladungstransfer. Durch einen optimalen Abstand der LUMOs von Donor und Akzeptor kann die Ladungstrennung verbessert werden. Aufgrund der räumlichen Nähe spüren die Ladungsträger dabei immer noch eine starke *Coulomb*-Anziehung, die durch das wirkende elektrische Feld überwunden werden muss.

Schritt 4 – Transport zu den Elektroden: Die getrennten und somit „freien“ Ladungsträger werden entlang des elektrischen Feldes über Transportwege innerhalb des jeweiligen Materials zu den Elektroden transportiert und extrahiert – es fließt elektrischer Strom. Aufgrund der starken Elektron-Phonon-Kopplung in π -konjugierten Materialien und durch Unordnungseffekte ist jede Ladung mit einer lokalen Geometrierelaxation verbunden und formt ein sogenanntes Polaron.^[87] Aus der chemischen Perspektive betrachtet sind Polaronen

Radikationen, die von Molekül zu Molekül hüpfen. Der Transport dieser Ladungsträger erfordert schließlich eine hohe Ladungsträgermobilität. Diese hängt stark von der Morphologie des Materials ab und kann über mehrere Größenordnungen variieren: typischerweise nimmt sie für ungeordnete amorphe organische Filme Werte von 10^{-6} - $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis zu Werten von $> 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für hochgeordnete kristalline organische Materialien an. Zum Vergleich: in kristallinen anorganischen Halbleitern sorgen die breiten Valenz- und Leitungsbänder für viel größere Ladungsträgermobilitäten in Größenordnungen von 10^2 - $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[87]

Schritt 5 – Ladungsträgerextraktion: Freie photogenerierte Ladungsträger, die nicht rekombinieren, können letztendlich an den Kontakten extrahiert werden und zum Photostrom beitragen. Die Ladungsträgerextraktion hängt stark von der Bauweise der Photodiode ab, die den Gleichgewichtszustand der Ladungsträgerkonzentrationen bestimmt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Oberflächenrekombination an der Metall-Organik-Grenzfläche, die die Konzentration der Ladungsträger an der Grenzfläche und somit die Extraktion beeinflusst.^[92] Um die Ladungsträgerextraktion an den Kontakten zu verbessern werden in den meisten Fällen zusätzliche Zwischenschichten zwischen der aktiven Schicht und den Elektroden aufgebracht.^[93-95] Solche Pufferschichten stellen eine entscheidende Komponente der meisten organischen Photodioden dar und können die Benetzbarkeit und Kompatibilität des Kontakts mit den organischen aktiven Schichten verbessern, die Energiebarriere zum Sammeln der Ladungen anpassen und die Selektivität der Kontakte erhöhen, wodurch die Kombination aus Kontakt und Pufferschicht eine höhere Extraktionsrate gegenüber einer Art Ladungsträger aufweist.

Charakterisierung von Photodioden

In der Geschichte von Photodioden gab es anfangs keine standardisierten Testbedingungen, weshalb besonders in der frühen Literatur Ergebnisse aufgrund von Unstimmigkeiten der Messbedingungen weit auseinander gehen. Heutzutage werden Photodioden daher immer unter den gleichen Standardbedingungen charakterisiert, die in internationalen Normen festgelegt sind (ISO 9845-1, 1992). Für Photodioden zur Stromgewinnung (Solarzellen) für terrestrische Anwendung wird dazu standardmäßig simuliertes Sonnenlicht mit einem bestimmten Spektrum und definierter Intensität eingesetzt. Abb. 2-34 zeigt diese standardisierten Referenzsonnenspektren der *American Society for Testing and Materials*

(ASTM).^[96] „Eine Sonne“ bedeutet unter Standardtestbedingungen Licht der Intensität 100 mW cm^{-2} mit der AM 1.5G Spektralverteilung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieses Licht entspricht annäherungsweise dem mittleren Sonnenlicht auf Meereshöhe mit einem Einfallswinkel von 48° , sodass das Licht einen im Vergleich zum Zenit 1.5fachen Weg zurücklegt. AM bezeichnet dabei die Luftmasse (engl.: air mass), G steht für global und verweist auf einen kleinen Anteil diffusen Licht zum direkt einfallenden Licht. Ein AM 1.5D Spektrum hingegen würde nur die direkte Strahlung berücksichtigen. AM 0 hingegen bezeichnet die Strahlung ohne Luftmasse, das heißt beim Auftreffen auf die Atmosphäre, was besondere Relevanz in Hinsicht auf die Anwendung im Weltall, beispielsweise in Satelliten, hat. Die leistungsbestimmenden Parameter der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Photodioden wurden unter AM 1.5G Licht bestimmt.

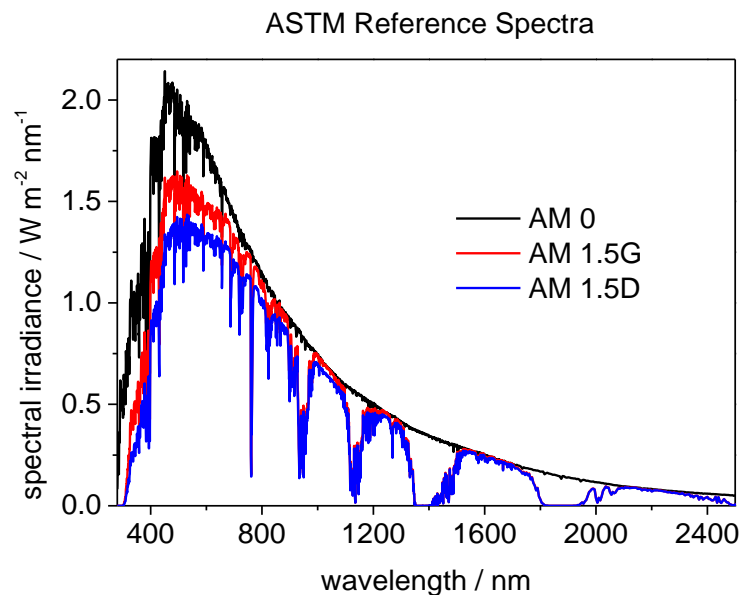


Abb. 2-34 Standardisierte ASTM-Spektren der Sonnenstrahlung: AM 0: Strahlung am Anfang der Atmosphäre im All, AM 1.5G: Strahlung auf der Erdoberfläche nach Durchtreten der 1.5 fachen Luftmasse mit Berücksichtigung diffuser Strahlung, AM 1.5D Strahlung auf der Erdoberfläche nach Durchtreten der 1.5 fachen Luftmasse ohne diffuse Strahlung.^[96]

Die *Shockley*-Gleichung und Strom-Spannungs-Kennlinien

Organische Photodioden können auf ein vereinfachtes Diodenmodell reduziert werden, das zugehörige Ersatzschaltbild dazu ist in Abb. 2-35a abgebildet.^[97] Diese Dioden sind in der Lage aus eingestrahltm Licht Strom zu erzeugen, wenn eine umgekehrte Bias-Spannung angelegt wird, was bedeutet, dass die Spannung an der Anode höher als an der Kathode ist. Der Stromfluss von anorganischen Photodioden lässt sich mit Hilfe der *Shockley*-

Diodengleichung (2-6) beschreiben, die auch häufig auf organische Photodioden übertragen wird.^[98] Unter negativen Bias-Spannungen wird ein kleiner Sättigungsstrom beobachtet, der sich bis zum Einbrechen unter großen Spannungen annähernd linear beschreiben lässt. Unter positiven Bias-Spannungen wird im Allgemeinen ein exponentieller Anstieg des Stromflusses beobachtet. Im Dunkeln fließt praktisch kein Strom und erst bei großen positiven Bias-Spannungen wird ein Anstieg beobachtet. Unter idealen Bedingungen verhält sich der Stromfluss in Abhängigkeit der angelegten Bias-Spannung wie folgt:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{n_{id}k_bT}} - 1 \right) \quad (2-6)$$

Dabei entspricht J_0 dem Sättigungsstromfluss, q der Elementarladung eines Elektrons (e), V der angelegten Bias-Spannung, k_b der Boltzmannkonstante und T der absoluten Temperatur. der Idealitätsfaktor n_{id} ist ein Maß wie ideal sich eine Diode verhält.^[99] Bei idealem Verhalten beträgt n_{id} 1. Die Auftragung der Gleichung in einem J - V -Diagramm liefert die Stromdichte-Spannungskennlinie einer Photodiode (Abb. 2-35b).

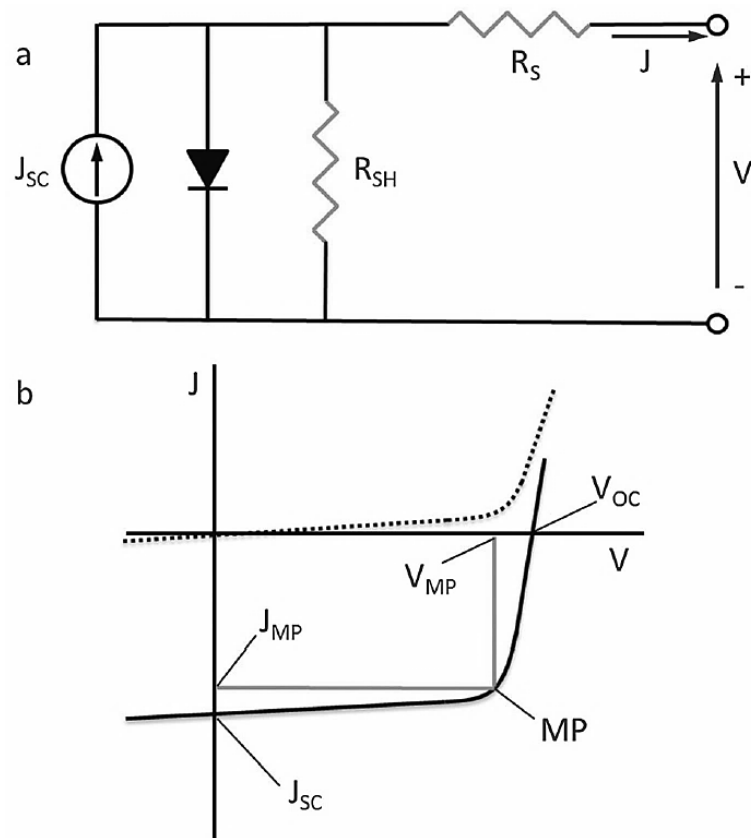


Abb. 2-35 (a) Ersatzschaltbild einer organischen Photodiode. (b) Stromdichte-Spannungs-Kennlinie einer organischen Photodiode (gestrichelte Kurve: Dunkellinie, durchgezogene Kurve: Kurve unter Beleuchtung). Die charakteristischen Schnittpunkte mit Abszisse und Ordinate entsprechen der Leerlaufspannung V_{OC} beziehungsweise dem Kurzschlussstrom J_{SC} , die „Rechteckigkeit“ der Kurve ist proportional zum Füllfaktor FF . Nachdruck mit Genehmigung aus K. A. Mazzi, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78–90. © 2015, Royal Society of Chemistry.^[97]

Allgemein gesagt ist die *Shockley*-Gleichung jedoch ungeeignet für organische Photodioden, da sie eine konstante, homogene Verteilung der Ladungsträger voraussetzt. Dies ist bei organischen Photodioden aufgrund der eingeschränkten Mobilitäten und unterschiedlichen Transporteigenschaften der Donor- und Akzeptormaterialien jedoch praktisch nie der Fall. Die Gleichung gilt daher streng genommen bei organischen Photodioden immer nur unter Leerlaufbedingungen, wenn kein Stromfluss beobachtet wird.^[100]

Aus diesen J - V -Kurven im Dunkeln und unter Beleuchtung sind die wesentlichen leistungsbestimmenden Zellparameter bestimmbar. Dabei wird der durch die Zelle fließende Strom als Funktion der angelegten Spannung unter Lichtausschluss, sowie unter Bestrahlung gemessen. Drei charakteristische Kenngrößen bestimmen die Leistungsfähigkeit von organischen Photodioden: Die Leerlaufspannung V_{OC} (engl.: open circuit voltage), der Kurzschlussstrom J_{SC} (engl.: short circuit current) und der Füllfaktor FF .

Der Kurzschlussstrom J_{SC}

Ohne Licht wird praktisch kein Stromfluss J_{dark} (Dunkelstrom) beobachtet, mit der Ausnahme bei hohen Bias-Spannungen in Vorwärtsrichtung, wo der Stromfluss linear mit der Spannung ansteigt. Wird die Diode Licht ausgesetzt, verschiebt sich die J - V -Kurve im Idealfall um einen konstanten Betrag und die Photodiode kann Strom generieren. Durch Erhöhung der Schichtdicke des absorbierenden Materials kann durch eine höhere Absorption auch der generierte Strom erhöht werden. Der fließende Strom unter Kurzschlussbedingungen, also ohne angelegte Bias-Spannung, wird als Kurzschlussstrom (J_{SC}) bezeichnet. J_{SC} ist der maximal erhältliche (Photo-)Strom einer Photodiode und hängt direkt ab von der Anzahl der absorbierten Photonen zur Anregung von Exzitonen, der Umwandlung der Exzitonen in Elektronen und Löcher, sowie der Effizienz des Ladungstransports und dem Sammeln der Ladungen an den Elektroden.^[101] Wichtige Faktoren, die den Photostrom beeinflussen sind Filmdicke und –morphologie der photoaktiven Schicht sowie die Ladungsträgermobilität der organischen Halbleitermaterialien.

Die Leerlaufspannung V_{OC}

Fließt kein Strom, erreicht die Spannung ihr Maximum. Die Leerlaufspannung V_{OC} ist die maximale in einer Photodiode gemessene (Photo-)Spannung und wird von der Differenz zwischen dem HOMO des Donormaterials und dem LUMO des Akzeptormaterials, die den Heteroübergang bilden vorgegeben.^[101] Bei nichtohmschen Kontakten zwischen aktiver Schicht und Elektrode, wie bei organischen Halbleitern meistens der Fall, lässt sich die V_{OC} jedoch allgemein besser aus der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden anhand des MIM-Modells (Metall-Isolator-Metall, engl.: metal-insulator-metal) bestimmen.^[102]

Der Füllfaktor FF

Der Füllfaktor FF ist ein Maß für die allgemeine Qualität von Photodioden.^[103,104] Er ist abhängig von der Anzahl photogenerierter Ladungsträger und der Anzahl derer, die letztendlich die Elektroden erreichen. Der FF erlaubt Rückschlüsse wie leicht Ladungsträger aus der Diode extrahiert werden und wird oft als die „Rechteckigkeit“ der J - V -Kurven

beschrieben. Letztendlich gibt der FF an wie sehr die real erreichte Leistung die ideal mögliche ausfüllt, beträgt der Füllfaktor nämlich ideale 100%, so besitzt die Kurve eine rechteckige Form. Er wird durch Gleichung (2-7) definiert:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2-7)$$

Am Punkt maximaler Leistung (engl.: maximum power point = MP) erreicht das Produkt aus Stromdichte und Spannung (Gleichung (2-8)) seinen höchsten Wert P_{max} :

$$P_{max} = J_{MP} \cdot V_{MP} \quad (2-8)$$

Viele verschiedene Faktoren, die oft in komplexer Weise miteinander wechselwirken, können Einfluss auf den Füllfaktor nehmen. Die wichtigsten Faktoren sind die beiden im Ersatzschaltbild verwendeten parasitären Widerstände, der Serien- (R_s) und der Shuntwiderstand (R_{SH}). Die allgemein niedrigen Füllfaktoren bei organischen Photodioden werden neben dem Einfluss dieser Widerstände hauptsächlich Rekombinationsprozessen und schlechter Ladungsträgerextraktion zugeschrieben. Einen weiteren Faktor dafür stellen unausgeglichene Ladungsträgermobilitäten dar. Besonders die positiven Ladungsträger (Löcher) des Donormaterials sind meist weniger mobil, was zu einer Raumladungszonenbegrenzung des Photostroms führen kann.^[105-107] Diese Einschränkungen führen dazu, dass der FF bei organischen Dioden meist nur bei geringen Schichtdicken hohe Werte annehmen kann. Größere Schichtdicken führen zwar im Umkehrschluss wie zuvor erwähnt durch höhere Lichtabsorption zu besseren Photoströmen, haben jedoch aufgrund der zunehmend wahrscheinlich werdender Rekombinationsprozesse meist schlechtere FF zur Folge, was dann letztendlich wiederum zu schlechteren Wirkungsgraden führt.^[104]

Die angepasste *Shockley*-Gleichung

Unter Berücksichtigung von Serien- und Shuntwiderstand kann das Ersatzschaltbild den Stromfluss gemäß des *Kirchhoffschen* Gesetzes mathematisch beschreiben und es ergibt sich für die *Shockley*-Gleichung die in Gleichung (2-9) angegebene Form:

$$J(V) = J_{SC} - J_{dark} - J_{SH} = J_{SC} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JR_S)}{n_{id}k_bT}} - 1 \right) - \frac{V + JR_S}{R_{SH}} \quad (2-9)$$

Dabei entspricht J_{SH} dem Shuntstrom, R_S dem Serienwiderstand und R_{SH} dem Shuntwiderstand. Der Serienwiderstand beinhaltet Material- und Oberflächenwiderstände aller Schichten der Diode, sowie der Elektrodenkontakte und kann anhand der Steigung der J - V -Kennlinie um V_{OC} bestimmt werden. Im Idealfall der rechteckigen Kurve beträgt er demnach null und lässt den kompletten Photostrom ungehindert durch die Diode fließen. Der Ursprung von R_{SH} liegt in Leckströmen innerhalb der Diode, die im Allgemeinen durch Fallenzustände, Fehlstellen, Oberflächen- oder Kantendefekte und andere Defekte im Material verursacht werden. Im Idealfall ist R_{SH} unendlich groß, sodass kein Strom mehr über den Widerstand im Ersatzschaltbild fließt. Shuntströme J_{SH} sind in den Kennlinien anhand größerer Steigungen um J_{SC} erkennbar.

Der Wirkungsgrad η / PCE

Eine weitere wichtige Größe bei der Charakterisierung von organischen Photodioden ist der Wirkungsgrad η (engl.: power conversion efficiency = PCE). Dieser gibt das durch Gleichung (2-10) definierte Verhältnis zwischen der maximal von der Diode gelieferten elektrischen Leistung P_{max} zur eingestrahlenen Lichtleistung P_{in} an und damit wie effektiv das Bauteil Licht in Strom umwandelt.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \cdot 100\% = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{P_{in}} \cdot 100\% = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (2-10)$$

Ladungsträgerrekombination in organischen Photodioden

Wie bereits zuvor erwähnt müssen zwei Prozesse ablaufen, damit eine Photodiode funktioniert: 1. die Photogenerierung von freien Ladungsträgern und 2. das Sammeln (die Extraktion) dieser Ladungsträger. „Freie“ Ladungsträger, also ungepaarte Elektronen in den LUMO-Grenzorbitalen und Löcher in den HOMO-Grenzorbitalen, innerhalb des organischen Halbleitermaterials stellen jedoch immer nur metastabile Zustände dar und können sich zu energetisch günstigeren Zuständen stabilisieren.^[108] Die Stabilisierung durch Wiedervereinigung eines Elektrons und eines Lochs wird als Rekombination bezeichnet. Für die Rekombination von freien Ladungsträgern werden zwei grundlegende Arten von

Rekombinationsprozessen unterschieden: die paarweise (engl.: geminate) und die nicht-paarweise (engl.: nongeminate) Rekombination.^[109] Rekombinationsprozesse, die ein Elektron-Loch-Paar betreffen, das zuvor durch eine einzelne photonische Anregung generiert wurde, werden als paarweise Rekombination bezeichnet. Wenn Elektron-Loch-Paare nicht schnell genug in freie Ladungsträger getrennt oder sie die *Coulomb*-Anziehung nicht überwinden können, rekombinieren diese. Dieser Prozess findet in der Regel direkt an der Grenzfläche statt. Die Rekombination von freien Elektronen und Löchern, die nicht demselben absorbierten Photon entstammen wird hingegen nicht-paarweise Rekombination genannt. Bei der nicht-paarweisen Rekombination wird ferner weiter unterschieden zwischen der monomolekularen Rekombination über Fallenzustände (auch *Shockley-Read-Hall*-Rekombination),^[110,111] der direkten bimolekularen Rekombination und der trimolekularen *Auger*-Rekombination.^[112]

Bei der monomolekularen Rekombination über Fallenzustände rekombinieren ein Elektron und ein Loch über einen lokalisierten energetischen Fallenzustand. Fallenzustände können durch Defekte oder chemische Unreinheiten im verwendeten Material hervorgerufen werden. Obwohl hier zwei Ladungsträger beteiligt sind, wird der Prozess dennoch als monomolekular betrachtet, weil er einen Ladungsträger nach dem anderen beinhaltet: zunächst wird der eine Ladungsträger gefangen, dann muss der zweite Ladungsträger mit der gegenteiligen Ladung diesen finden. Damit wird die Rekombination über Fallenzustände neben der Konzentration an Fallenzuständen vorrangig durch die Diffusion des freien Ladungsträgers zum gefangenen bestimmt und ist abhängig von der Ladungsträgermobilität des freien Ladungsträgers.

Der in organischen Photodioden hauptsächlich beobachtete nicht-paarweise Rekombinationsprozess ist der bimolekulare *Langevin*-Mechanismus.^[113] Die Rekombination eines freien Elektrons mit einem freien Loch. Dies stellt ein Analogon zur direkten Band-zu-Band Rekombination in klassischen anorganischen Halbleitern dar, bei der sich freie Elektronen und Löcher durch *Coulomb*-Kräfte anziehen. Bei organischen Halbleitern mit BHJ-Übergängen wird eine reduzierte *Langevin*-Rekombinationsrate beobachtet und die Anwendung der einfachen *Langevin*-Theorie führt allgemein zur Überschätzung der Rekombinationsraten.^[114] In ungeordneten Halbleitermaterialien mit lokalisierten Ladungsträgern wird die bimolekulare Rekombination durch die Rate limitiert, bei der die gegenseitig geladenen Ladungsträger „einander finden“. Je höher die Ladungsträgerdichte und je schneller sich die Ladungsträger bewegen, desto schneller treffen sie aufeinander – die

Rate der bimolekularen Rekombination in organischen Photodioden sollte demnach proportional zu den Ladungsträgermobilitäten sein. Höhere Mobilität hat jedoch auch zur Folge, dass die Ladungsträgerdichte im Bauteil durch verbesserte Extraktion abnimmt, was die Wahrscheinlichkeit der bimolekularen Rekombination wiederum senkt. Auf der anderen Seite führt eine geringe Ladungsträgermobilität dazu, dass Ladungsträger zu langsam extrahiert werden und sich im Bauteil ansammeln – mit der höheren Ladungsträgerdichte steigt auch die bimolekulare Rekombinationsrate.

Die trimolekulare *Auger*-Rekombination stellt einen dritten möglichen nicht-paarweisen Rekombinationsmechanismus dar. Bei diesem Drei-Partikel-Prozess rekombiniert ein Elektron im LUMO mit einem Loch im HOMO unter Abgabe der Energie an ein drittes Elektron, das dadurch in einen energetisch höheren Zustand angeregt wird. Voraussetzung dafür ist eine sehr große Ladungsdichte, die allgemein bei organischen Photodioden nicht zu erwarten ist. Die *Auger*-Rekombination wird deshalb dort in der Regel nicht direkt beobachtet.

Die mögliche Ausbildung von Raumladungszonen stellt einen weiteren wichtigen rekombinationsbestimmenden Faktor in organischen Halbleitern dar.^[109] Diese werden durch unausgeglichene Ladungsträgermobilitäten in den Donor- und Akzeptormaterialien hervorgerufen. In den meisten Fällen übertrifft die Mobilität der Elektronen in den Akzeptormaterialien (meist Fullerene) die der Löcher in den Donoren deutlich. Als physikalische Konsequenz wird nach der Exzitonendissoziation das Elektron schneller aus der aktiven Schicht entfernt als das Loch und es bildet sich eine Raumladungszone aus sich ansammelnden Löchern aus. In der Folge können dort verstärkt bimolekulare Rekombinationsprozesse stattfinden und der *FF* verringert sich.

Auch Rekombinationsverluste durch Oberflächenrekombination können sich entscheidend auf die Leistung von Bauteilen auf Basis organischer Halbleiter auswirken.^[109] Im Allgemeinen wird die Oberflächenrekombination durch das Ladungsinjektions-beziehungsweise Ladungsextraktionsverhalten der Kontakte bestimmt. Liegen an den Kontakten die Minderheitsladungsträger vor, kann eine bimolekulare Rekombination stattfinden: Elektronen, die zur Anode diffundieren, rekombinieren mit injizierten Löchern und Löcher, die zur Kathode diffundieren, rekombinieren mit injizierten Elektronen. Je höher die Mobilität, desto wahrscheinlicher ist das Vorliegen der jeweiligen Ladungsträger an den jeweils „falschen“ Kontakten.

Den größten leistungslimitierenden Faktor in den meisten organischen BHJ-Photodioden insgesamt stellt allerdings nicht-paarweise Rekombination der getrennten Ladungsträger dar.^[115] Ein Verständnis der Rekombinationsmechanismen ist demnach von großer Bedeutung für die Optimierung der Bauteile hinsichtlich der Reduzierung der nicht-paarweisen Rekombination. Zur Analyse des Rekombinationsverhaltens lassen sich mit J - V -Messungen als einfaches experimentelles Mittel zwei Parameter einer Photodiode bestimmen, anhand derer der Rekombinationsmechanismus genauer interpretiert werden kann: der Rekombinationsparameter α und der Idealitätsfaktor n_{id} .

Der Rekombinationsparameter α

Der Rekombinationsparameter α erlaubt Rückschlüsse auf die Art der dominierenden Rekombinationsprozesse (siehe Tabelle 2-1). Er ist zugänglich durch die Abhängigkeit des Kurzschlussstroms von der Beleuchtungsintensität Φ ^[116]:

$$J_{SC} \propto \Phi^\alpha \quad (2-11)$$

Der auf diese Weise bestimmte Rekombinationsparameter ist dabei ein Mittelwert über den gemessenen Intensitätsbereich. Werte von $\alpha < 1$ werden als Anzeichen für eine reduzierte Photon-zu-Elektron Umwandlung angesehen und dem Vorliegen von bimolekularer Rekombination. Ein Wert von $\alpha = 1$ weist auf keine bimolekulare Ladungsträgerrekombination und lediglich paarweise Rekombination der Exzitonen hin. Ein Wert von $\alpha = 0.5$ hingegen wurde als Zeichen interpretiert, dass in solchen Bauteilen die bimolekulare Rekombination dominiert. Eine weitere Interpretation von Werten < 1 , besonders für $\alpha = 0.75$, führt die geringere Abhängigkeit von J_{SC} von der Beleuchtungsintensität auf Raumladungsbegrenzungen durch große Unterschiede in den Elektron- und Lochmobilitäten in Donor und Akzeptor zurück.^[117]

Tabelle 2-1 Interpretationen verschiedener Werte des Rekombinationsfaktors α .

$\alpha = 1$	$\alpha < 1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.75$
Nur paarweise Rekombination	Bimolekulare Rekombination	100% bimolekulare Rekombination	Raumladungsbegrenzung

Der Idealitätsfaktor n_{id}

Der Idealitätsfaktor n_{id} enthält wichtige Informationen über die Transport- und Rekombinationsprozesse in organischen Photodioden (siehe Tabelle 2-2). n_{id} lässt sich dabei auf mehrere unterschiedliche, voneinander unabhängige Weisen bestimmen. Durch Umstellen der *Shockley*-Diodengleichung ohne Beleuchtung ist der Idealitätsfaktor $n_{id,d}$ im Dunkeln definiert als:^[115,118]

$$n_{id,d} = \frac{q}{k_b T} \frac{dV_e}{d \ln(J_d)} \quad (2-12)$$

Dabei entspricht V_e der extern angelegten Spannung und J_d dem Dunkelstromfluss. Die Bestimmung des Idealitätsfaktors über Gleichung (2-12) hat den Vorteil, dass die benötigten Dunkel- J - V -Kennlinien bei der Charakterisierung von Photodioden normalerweise routinemäßig mit aufgenommen werden. Ein großer Nachteil ist hier jedoch, dass R_s und R_{SH} die Abhängigkeit der angelegten Spannung und J_d stark beeinflussen, weshalb es schwierig ist Änderungen im gemessenen Idealitätsfaktor Änderungen im Serien- oder Shuntwiderstand oder der Rekombination zuzuordnen. Da wie zuvor besprochen die *Shockley*-Gleichung bei organischen Photodioden jedoch allgemein nur unter Leerlaufbedingungen ($V = V_{OC}$, $J = 0$) Gültigkeit besitzt, stellt dies keinen sinnvollen Weg zur Bestimmung des Idealitätsfaktors dar.

Einen deutlich besseren Weg zur Bestimmung des Idealitätsfaktors bietet die Verwendung der Leerlaufspannung V_{OC} in Abhängigkeit der Lichtintensität unter Beleuchtung statt unter Dunkelbedingungen die Abhängigkeit von V_e und J_d .^[115] Unter Leerlaufbedingungen müssen die integrierten Ladungsträgergenerierungs- und Rekombinationsraten gleich sein, damit insgesamt kein Stromfluss mehr beobachtet wird. Da die Ladungsträgergenerierungsrate proportional zur Lichtintensität Φ ist, lässt sich der Idealitätsfaktor n_{id} unter Beleuchtung auch ausdrücken als:

$$n_{id,l} = \frac{q}{k_b T} \frac{dV_{OC}}{d \ln(\Phi)} \quad (2-13)$$

Zwar wird $n_{id,l}$ immer noch von Parallelwiderständen beeinflusst, dadurch, dass der Spannungsabfall über dem Serienwiderstand unter Leerlaufbedingungen jedoch null beträgt, kann so bei höheren Spannungen der Rekombinationsprozess deutlich besser analysiert werden. $n_{id,l}$ und $n_{id,d}$ weisen in der Praxis mitunter drastische Unterschiede auf, woraus in der

Folge völlig unterschiedliche Interpretationen des Einflusses von Fallenzuständen auf die Rekombination resultieren können.^[118]

n_{id} nimmt typischerweise Werte zwischen 1 und 2 an, wobei in einigen Fällen durchaus auch wesentlich höhere Werte bis hin zu 20 bestimmt wurden.^[119] Er berücksichtigt fehlerhafte Übergänge und Rekombinationsprozesse in Raumladungszonen, die in realen, nicht-idealisierten Halbleitern beobachtet werden. Beträgt der Idealitätsfaktor 1, sollte ausschließlich bimolekulare Rekombination von Ladungsträgern in der Diode stattfinden. Die Ursache für Idealitätsfaktoren < 1 wurde auf verstärkte Oberflächenrekombinationsprozesse zurückgeführt.^[115] Allgemein werden Idealitätsfaktoren $n_{id} > 1$ als Hinweis darauf, dass monomolekulare Rekombination über Fallenzustände vorherrscht, interpretiert.^[115] Ein Wert von 2 weist also auf vollständig durch Defekte (gefangene Ladungsträger) stattfindende monomolekulare Rekombination hin. Idealitätsfaktoren $n_{id} > 2$ hingegen wurden bei organischen BHJ-Solarzellen zuvor auf Defekt-assistierte Rekombination über lokalisierte Zustände an den Bandkanten von Donor und Akzeptor zurückgeführt.^[120–122] Da die V_{OC} direkt von n_{id} abhängt, wird die Qualität von Photodioden immer schlecht sobald n_{id} größere Werte als 2 annimmt.^[102]

Tabelle 2-2 Interpretationen verschiedener Werte des Idealitätsfaktors n_{id} .

$n_{id} < 1$	$n_{id} = 1$	$1 < n_{id} < 2$	$n_{id} > 2$
Oberflächenrekombination	Bimolekulare Rekombination	Monomolekulare Rekombination	Rekombination über lokalisierte Zustände an Bandkanten

Die *Shockley*-Gleichung bietet einen einfachen Ansatz zur Beschreibung und Interpretation der Sachverhalte innerhalb der komplexen Systeme organischer Photodioden. Streng genommen gilt sie jedoch nur für Materialien mit hohen Ladungsträgermobilitäten.^[100] Die typischerweise in organischen Photodioden eingesetzten Materialien hingegen weisen nur geringe Mobilitäten auf, weshalb es keinen einfachen Zusammenhang zwischen den Ladungsträgerkonzentrationen und der externen Spannung gibt, den die *Shockley*-Gleichung jedoch voraussetzt. In der Folge ist es unmöglich quantitative korrekte Informationen über die Reaktionsordnung des Rekombinationsprozesses und den Photostrom von organischen Photodioden unter Beleuchtung unter Anwendung der Gleichung zu erhalten. Die über die

Shockley-Gleichung bestimmten Werte sind jedoch eine wichtige qualitative Interpretationshilfe zum besseren Verständnis der leistungsbestimmenden und beschränkenden Prozesse in organischen Photodioden.

Die externe Quanteneffizienz (EQE)

Die externe Quanteneffizienz (EQE) ist ein Maß für die spektrale Antwort einer Photodiode, die misst wie viel Strom bei einer bestimmten Wellenlänge produziert wird und stellt ein weiteres wichtiges Mittel zur Charakterisierung von Photodioden dar. Sie entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption eines Photons in der Extraktion eines Elektrons an der Kathode resultiert. Die EQE gibt also das Verhältnis der Anzahl der photogenerierten Ladungsträger zur Anzahl der eingestrahnten Photonen an. Typischerweise wird die EQE über das Sonnenspektrum integriert. Die EQE stellt dabei die Summe der Effizienzen der vier Einzelschritte bei der Generierung des Photostrom in der Photodiode bei einer jeweiligen Wellenlänge dar, der Absorption von Photonen η_{abs} unter Bildung von Exzitonen, der Diffusion der Exzitonen zur Grenzfläche η_{diff} der Ladungstrennung in die freien Ladungsträger η_{CT} und dem Sammeln der Polaronen an den Elektroden η_{coll} ^[97]:

$$EQE(\lambda) = \eta_{abs} \cdot \eta_{diff} \cdot \eta_{ct} \cdot \eta_{coll} \quad (2-14)$$

EQE Werte nahe bei 1 (100%) bei einer bestimmten Wellenlänge zeigen eine effiziente Stromgenerierung für absorbiertes Licht dieser Wellenlänge mit wenig Verlusten durch Rekombination von Ladungsträgern, bei größeren Verlusten durch Rekombination oder Reflexion resultieren entsprechend niedrigere EQE-Werte.

Die spektrale Antwort (engl.: spectral responsivity = SR) hängt mit der externen Quanteneffizienz zusammen und ist das Verhältnis aus dem fließenden Strom und der Leistung des eingestrahnten Lichts bei der jeweiligen Wellenlänge.

$$SR(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{P(\lambda)} = EQE(\lambda) \cdot \frac{q\lambda}{hc} \quad (2-15)$$

Durch Multiplikation mit dem AM 1.5G Sonnenspektrum und Integration über alle Wellenlängen kann aus der spektralen Antwort der Photostrom unter Standardtestbedingungen berechnet werden:

$$J_{Ph}(\lambda, I, V) = \int_{\lambda} \Phi_P(\lambda) \cdot SR(\lambda, I, V) d\lambda \quad (2-16)$$

Dieser stellt gleichzeitig auch den maximal erreichbaren Kurzschlussstrom J_{SC} einer Photodiode dar, denn der Photostrom setzt sich zusammen aus der Differenz aus Kurzschlussstrom und Dunkelstrom $J_{PH} = J_{SC} - J_{dark}$. Der Vergleich zwischen dem aus der SR berechneten Photostrom J_{PH} mit und ohne zusätzliche Beleuchtung mit Bias-Licht mit dem aus J - V -Kennlinien ermitteltem Kurzschlussstrom J_{SC} erlaubt Rückschlüsse auf durch Widerstände in der Diode verursachte Dunkelströme. Durch EQE-Messungen unter zusätzlichem Lichtbias lassen sich so beleuchtungsabhängige Verlustmechanismen, wie beispielsweise bimolekulare Rekombination, analysieren.^[116] Durch EQE-Messungen unter zusätzlich angelegten Bias-Spannungen kann weiterhin die Abhängigkeit des Photostroms vom elektrischen Feld untersucht werden.

2.3.2. Squarain-basierte Photodioden

Squaraine werden heute hauptsächlich als Donor-Komponente in Photodioden zur Energiegewinnung, also organischen Solarzellen (engl.: organic photovoltaic device = OPV oder organic solar cell = OSC), erprobt. Die wichtigste Kenngröße einer Solarzelle ist ihr Wirkungsgrad. Für die Anwendung in einem Photodetektor hingegen spielt die PCE nur eine untergeordnete Rolle, da dieser prinzipiell nur zwischen „an“ und „aus“ unterscheiden muss. Dennoch werden an dieser Stelle Wirkungsgrade von Squarain-Solarzellen miteinander verglichen, um den schnellen technologischen Fortschritt und das Anwendungspotential der Verbindungsklasse in optoelektronischen Bauteilen zu verdeutlichen. Abb. 2-36 zeigt einige der Meilensteine in der Entwicklung Squarain-basierter OPVs am zeitlichen Verlauf der berichteten Wirkungsgrade.^[116]

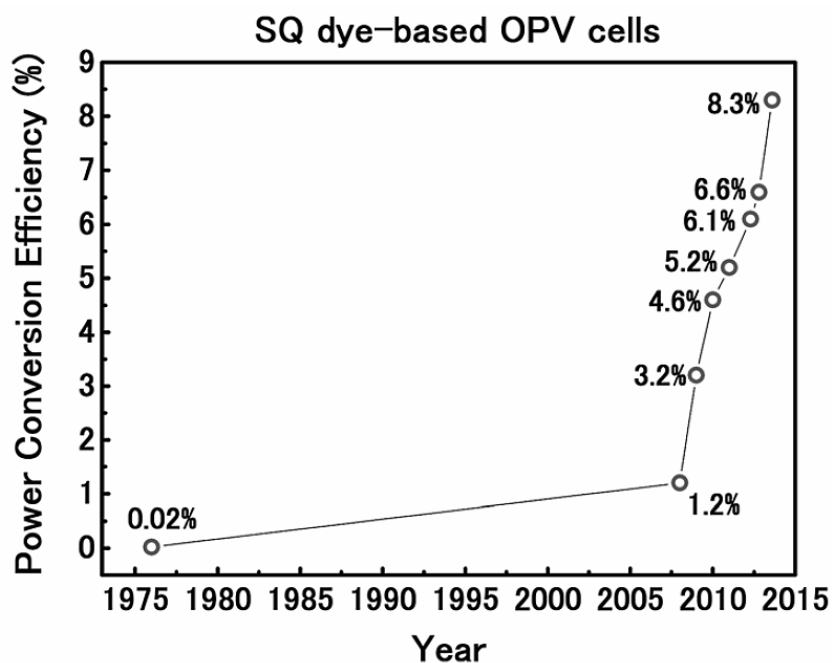


Abb. 2-36 Meilensteine in der Entwicklung von Squarain-basierten organischen Solarzellen.^[16] Aufgetragen sind Wirkungsgrade (engl.: power conversion efficiency = PCE) von Solarzellen gegen den Zeitpunkt der Veröffentlichung. Nachdruck mit Genehmigung aus G. Chen, H. Sasabe, T. Igarashi, Z. Hong, J. Kido, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14517–14534. © 2015, Royal Society of Chemistry.

Seit der ersten Anwendung haben sich die Wirkungsgrade von Squarain-OPVs stetig weiter verbessert und die „magische“ Grenze von 10% Wirkungsgrad, der allgemein als Voraussetzung für die Kommerzialisierung angesehen wird, scheint aufgrund des steilen Verlaufs in naher Zukunft greifbar. Der Weltrekord für organische Einschicht-Solarzellen mit Bulk-Heteroübergang allgemein liegt derzeit bei 11.7% PCE und wurde 2016 von *Zhao et al.* für eine Polymer-basierte BHJ-Solarzelle berichtet.^[123] Niedermolekulare organische Halbleitermaterialien – wie Squaraine – liegen bezogen auf die Rekordwirkungsgrade von BHJ-Einschicht-Solarzellen noch etwas hinter den Polymermaterialien zurück. *Kan et al.* erreichten 2015 mit löslichen Halbleitermolekülen auf Basis von Oligothiophenen den bislang besten Wert von 10.1%.^[124]

Der sehr geringe Wirkungsgrad von nur 0.02% der ersten jemals hergestellten Squarain-Solarzelle 1976 wurde von *Merritt* und *Hovel* mit einer einfachen Einschicht-Schottky-Diode erreicht, die lediglich aus einer Schicht Squarain **19** zwischen zwei Elektroden, einer transparenten In₂O₃-Anode und einer Metallkathode, bestand.^[125]

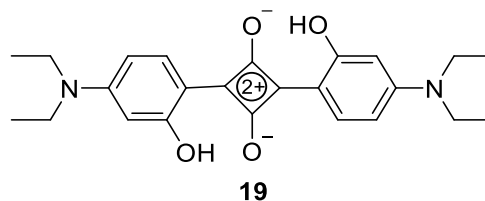


Abb. 2-37 Struktur des 1976 ersten jemals in einer Photodiode eingesetzten Squarains **19** von *Merritt* und *Hovel*.^[125]

Die Entwicklung einer neuen Architektur für organische Solarzellen auf Basis eines p-n-Übergangs durch *Tang*^[90] und die Kombination mit organischen Halbleitern vom n-Typ wie **Fulleren** C_{60} ^[126] sorgte ab Beginn der 1990er-Jahre für die rasche Weiterentwicklung von organischen Solarzellen. Durch das Verständnis der fundamentalen Funktionsmechanismen, der Physik der Bauteile, der Entwicklung und Erforschung neuer Materialien, sowie die Kontrolle über die Morphologie von Komponenten und Oberflächen waren auch auf dem Gebiet der Squarain-basierten Solarzellen große Fortschritte in kurzer Zeit möglich. 2008 durchbrachen *Silvestri et al.* mit **20** die 1% Grenze des Wirkungsgrades mit einer BHJ-Solarzelle.^[127]

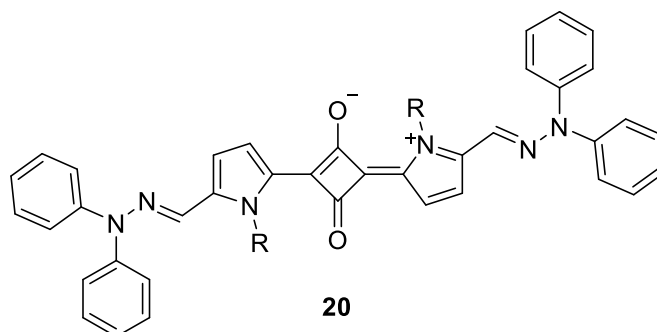


Abb. 2-38 Struktur der von *Silvestri et al.* in BHJ-Solarzellen eingesetzten Squaraine **20** mit $R = n$ -Dodecyl, 2-Ethylhexyl.^[127]

Nur ein knappes Jahr später konnten *Wang et al.* mit einer optimierten **SQIB** Solarzelle mit Planar-Heterojunction (PHJ) Architektur 2009 einen fast dreimal so hohen Wirkungsgrad von 3.2% erreichen.^[128] In den darauffolgenden Jahren wurde der Rekord mit BHJ-Solarzellen auf Basis von **SQIB** von *Wei et al.* 2010 auf 4.6% und 2011 auf 5.2% sukzessive weiter verbessert.^[64,65] Im April 2012 berichteten *Chen et al.* von einer durch Co-Abscheidung aus dem Vakuum realisierten **SQIB** BHJ-Solarzelle mit einer Effizienz von 6.1%.^[129] Kurze Zeit später im August 2012 veröffentlichten *Lassiter et al.* eine Squarain-Fulleren-basierte mehrschichtige Tandemsolarzelle mit höherem Wirkungsgrad von 6.6%,^[130] die 2013 von *Zimmerman et al.* weiter auf 8.3% optimiert werden konnte.^[131] Den aktuellen Rekordhalter für Squarain-Solarzellen mit individuellem p-n-Übergang stellt eine 2016 vorgestellte Solarzelle auf

Basis eines Bis-Squarains **21** (siehe Abb. 2-39) mit verlängerter π -Konjugation von *Yang et al.* dar, die bei 80 °C Betriebstemperatur einen Wirkungsgrad von 7.4% erreichte.^[17]

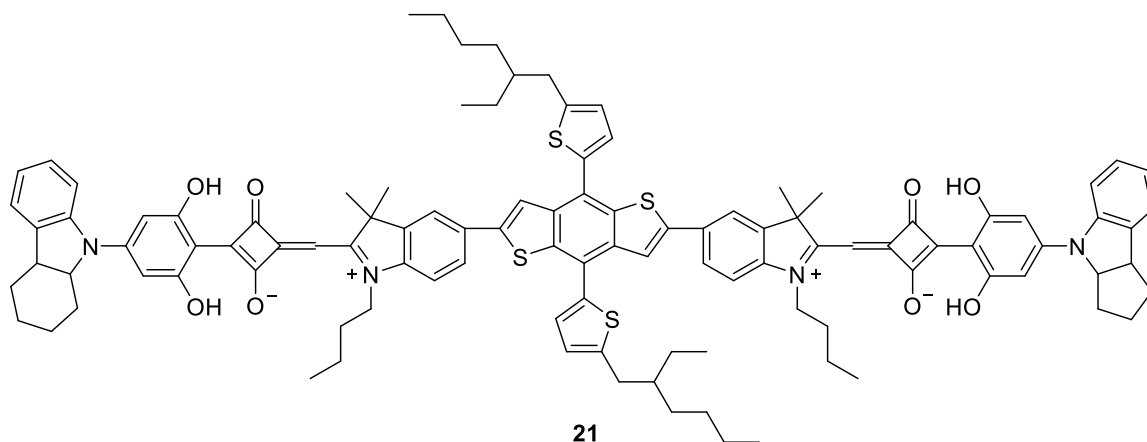


Abb. 2-39 Struktur des Bis-Squarains **21**, mit dem *Yang et al.* den aktuellen Wirkungsgrad-Weltrekord für Solarzellen mit einzeltem p-n-Übergang von 7.4% halten.^[17]

Neben dem Einsatz in diesen „reinen“ Squarain-Solarzellen werden die Chromophore auch als zusätzlicher NIR-Sensibilisator in Polymer-Solarzellen eingesetzt.^[132] Einer der größten Nachteile der bisher eingesetzten organischen Polymere ist der relativ schmale spektrale Überlapp mit dem Sonnenspektrum. NIR-absorbierende Squaraine als Additiv können diesen Nachteil ausgleichen und die Lichtabsorption und damit die Zelleistung solcher ternären organischen Solarzellen deutlich verbessern.^[133] Besonders von Vorteil ist hier der im Vergleich zu anderen NIR-absorbierenden niedermolekularen Sensibilisatoren hocheffiziente Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) vom Polymer auf das Squarain.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Squarainen im Bereich der organischen Photovoltaik bieten die sogenannten *Grätzel-Zellen* („Farbstoffsolarzellen“, engl.: dye-sensitized solar cell = DSSC).^[134,135] Bei diesen elektrochemischen Elementen, die meist auf dem anorganischen Halbleiter Titandioxid basieren und einen zusätzlichen Elektrolyten benötigen, können Squaraine als metallfreie Alternative zu den standardmäßig eingesetzten teuren Rutheniumfarbstoffen dienen, oder als zusätzlicher Co-Sensibilisator in bewährten *Grätzel-Zellen* die Absorption von Licht weiter erhöhen.^[14] Dabei macht die Möglichkeit, den NIR-Bereich ausnutzen zu können, Squaraine hier attraktiv.

Squarain : PC61BM BHJ-Photodioden

In so gut wie allen reinen Squarain-BHJ-Photodioden wird ein Fullerenderivat wie zum Beispiel Fulleren C_{60} als Akzeptormaterial eingesetzt. Abb. 2-40 zeigt den schematischen Aufbau der Schichtfolge einer typischen BHJ-Photodiode mit Belichtungsrichtung von unten, basierend auf dem Donor-Akzeptor-Paar Squarain : Fulleren. Ein besonders häufig verwendetes und auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetztes Akzeptormaterial stellt das lösliche Derivat [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (**PC61BM**) dar. In Kombination mit einem Anilinosquarain wie zum Beispiel **SQIB** als aktive Schicht sind die Lagen der Grenzorbitalenergieniveaus sehr gut aufeinander abgestimmt, sodass eine gute Ladungsträgertrennung gewährleistet wird und hohe Leerlaufspannungen möglich sind (siehe Abb. 2-41).

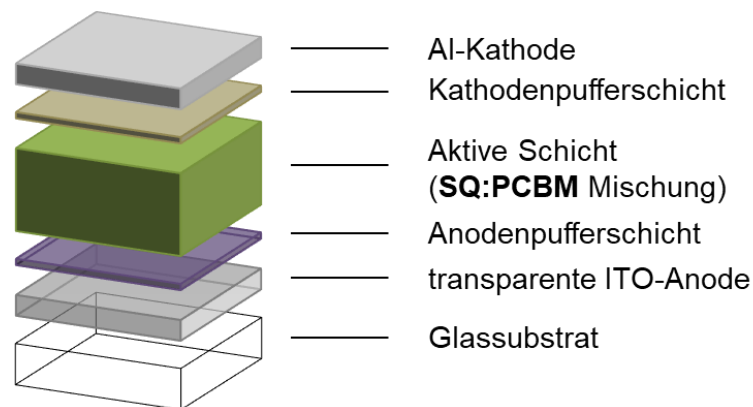


Abb. 2-40 Schematischer Aufbau (nicht maßstabsgerecht) der Schichtfolge einer typischen BHJ-Photodiode mit Belichtungsrichtung von unten basierend auf dem Donor-Akzeptor-Paar Squarain : Fulleren.

Als Anodenmaterial wird meistens Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet, das als transparente Schicht auf ein Substrat (meist Glas) aufgebracht ist. Durch die Verwendung einer zusätzlichen lochleitenden Pufferschicht (engl.: hole transport layer = HTL) vor der Anode wird die Injektionsbarriere der Löcher herabgesenkt, gleichzeitig das Eindiffundieren von Indium in den Übergang und der Transport von Elektronen verhindert, was ungewollte Rekombinationsprozesse verhindert und damit insgesamt die Leistung (PCE) der Diode deutlich verbessert. Durch den Einsatz transparenter Anoden und Pufferschichten wird eine gute Lichtausbeute innerhalb der photoaktiven Donor-Akzeptor-Schicht gewährleistet. Als HTL kam zunächst häufig eine Schicht aus dem organischen Polymer 3,4-Poly(3,4-ethyldioxythiophen):polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) zum Einsatz. Ein großer Nachteil von PEDOT:PSS ist allerdings dessen relativ starke Acidität, was zur Degeneration des Anodenmaterials oder der aktiven Schicht und letztendlich zur

Verschlechterung der Funktion der Diode führen kann.^[136] Eine ausgezeichnete Alternative zu PEDOT:PSS stellen transparente substöchiometrische Schichten aus Übergangsmetalloxiden mit Sauerstoffdefekten, wie zum Beispiel Molybdän(VI)oxid (MoO_{3-x}), dar.^[137-140]

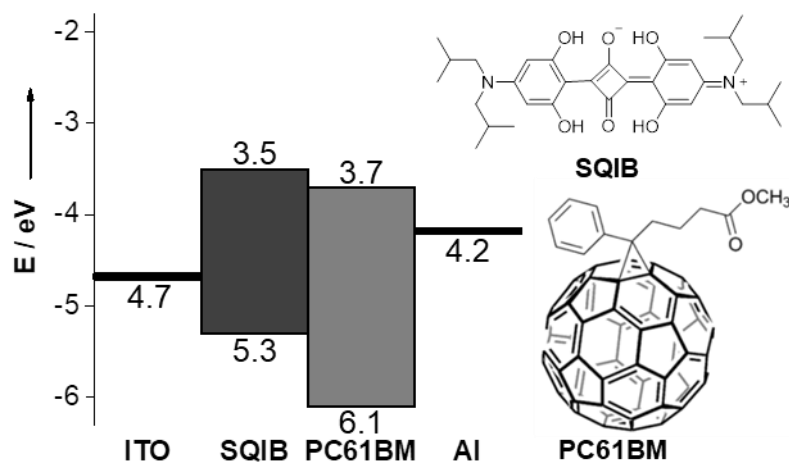


Abb. 2-41 Strukturen und Grenzoritalenergieniveaus des Donor-Akzeptor-Paares **SQIB:PC61BM** und Austrittsarbeiten von ITO-Anode und Aluminium-Kathode.^[141]

Als Kathodenmaterial dienen Metalle mit passender Austrittsarbeit wie Aluminium oder Silber. Aufgrund ihrer reflektierenden Eigenschaften erhöht die rückseitige Kathode durch das Zurückwerfen von Licht, das die aktive Schicht bereits ohne Absorption passiert hat, zusätzlich die Lichtausbeute und damit den Photostrom. Auch vor der Kathode werden häufig zusätzliche Pufferschichten eingesetzt, die die Leistung der Diode verbessern können. Zum Beispiel kann eine dünne Schicht (< 1 nm) Lithiumfluorid vor der Aluminium-Kathode den Wirkungsgrad merklich anheben.^[142] Mögliche Ursachen, die dafür diskutiert werden sind: a) das Absenken der effektiven Austrittsarbeit von Aluminium; b) die Dissoziation von LiF und anschließende Reaktion (Doping) mit der aktiven Schicht; c) die Ausbildung einer Dipolschicht, die zu einer Verschiebung der Energieniveaus zwischen aktiver Schicht und Aluminium führt; oder d) der Schutz der aktiven Schicht vor den heißen Al-Atomen während des thermischen Aufdampfens.

2.3.3. Aggregation und ihr Einfluss auf die Funktion von Photodioden

Das Aggregationsverhalten von Squarainmolekülen im Festkörper in dünnen Filmen spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Leistung Squarain-basierter organischer Halbleiterbauteile. Hochkristalline Squarainfilme können zu einem bedeutenden Anstieg der

Exzitonendiffusionslänge und Ladungsträgermobilität führen, was im Endeffekt eine Steigerung der Leistung zur Folge hat.^[64,65] In Hinsicht auf Squarain-basierte organische Photodioden mit Heteroübergang wirkt sich die Aggregation maßgeblich auf die Kenngrößen aus.^[59,63,18,64–69] Besonders *J*-Aggregate von Squarainen können einen positiven Einfluss auf die Funktion der optoelektronischen Bauteile haben. So zeigen einige aktuelle Ergebnisse einen empirischen Zusammenhang zwischen *J*-Aggregation und erhöhten Wirkungsgraden der Photodioden.^[68,70] Bedingt durch einen verbesserten photoinduzierten intermolekularen Ladungstransfer in *J*-Aggregaten werden höhere Photoströme erreicht.^[59,68,143] *H*-Aggregate auf der anderen Seite weisen eine vergleichsweise lange Exzitonendiffusionslänge^[143] auf und wirken sich aufgrund ihrer im Vergleich zu *J*-Aggregaten tiefer liegenden HOMOs eher positiv auf die Leerlaufspannung aus.^[144] Zu hohe Kristallinität, beziehungsweise ein zu hoher Aggregationsgrad, auf der anderen Seite hat aufgrund der zunehmenden Entmischung und letztendlich Phasentrennung von Donor- und Akzeptormaterial (hier Squarain und Fulleren) einen nachteiligen Effekt auf die Leistung der Photodioden.^[18,69,145–147]

Die gezielte und reproduzierbare Kontrolle über die Filmmorphologie stellt – insbesondere bei den gemischten Schichten von BHJ-Photodioden - eine große Herausforderung dar. Neben dem großen Einfluss der Molekülstruktur kann die Nachbehandlung der Filme einen nachhaltigen Einfluss auf die Morphologie ausüben. Dazu können Filme entweder thermisch (engl.: thermal annealing = Tempern) oder gezielt mit einer Lösungsmitteldampf-atmosphäre behandelt (engl.: solvent annealing) werden. So konnten beispielsweise *Wei et al.* die Exzitonendiffusionslänge der Squarainkomponente bei **SQIB** : C₆₀ BHJ-Photodioden verdreifachen, indem sie dünne **SQIB** Filme zunächst temperten, bevor sie C₆₀ und das Kathodenmaterial Aluminium aufdampften.^[64] Bei lösungsprozessierten **SQIB** : **PC71BM** Photodioden konnten sie durch die Behandlung der aktiven Schicht mit Dichlormethandampf die PCE um über 100% steigern.^[65] *Deing et al.* untersuchten die Auswirkung der Aggregation von Squarainen auf die Leistung von Squarain : **PC61BM** BHJ-Photodioden. Dabei stellten sie für verschiedene Squarainderivate das Vorliegen von sowohl *H*- als auch *J*-Aggregaten in gemischten Squarain : **PC61BM** Filmen abhängig vom Tempern der Mischungen fest. *Spencer et al.* konnten durch die Kontrolle der Aggregation durch Tempern der aktiven Schichten die Leistung von Squarain : **PC61BM** BHJ-Photodioden verbessern.^[148] Mit höherem Tempern beobachteten sie durch die Ausbildung von *J*-Aggregaten im Film eine bathochrome Verschiebung der Absorption. Durch die zusätzliche Verwendung eines Co-Solvens beim Aufschleuderprozess während der Herstellung der

Filme konnten sie den Anteil an *J*-Aggregat noch weiter steigern, was letztendlich eine Verbesserung der J_{SC} und PCE um 50% zur Folge hatte.^[68] *Chen et al.* stellten bei der Untersuchung des Aggregationsverhaltens von strukturell ähnlichen Anilinosquarainen einen klaren Zusammenhang zwischen der Struktur der Moleküle, der Packung im Festkörper und der Leistung von Photodioden her.^[70] Auch *Brück et al.* untersuchten eine Reihe Anilinosquaraine mit dem gleichen Grundkörper mit vergleichsweise kleinen strukturellen Unterschieden. Dabei variierten sie die Alkylseitengruppen zwischen cyclisch über linear zu verzweigt und wiesen abhängig vom Tempern in gemischten Squarain : **PC61BM** Filmen diverse Aggregationsarten und –grade nach, die sich unterschiedlich auf die Kenngrößen der BHJ-Photodioden auswirkten.^[18] *Zheng et al.* stellten ebenfalls systematische Untersuchungen zur Aggregation von Squarainen zur Anwendung in organischen Photodioden in Abhängigkeit von vergleichsweise kleinen Änderungen an der Molekülstruktur und der Tempertemperatur an.^[69,145,146] Sie untersuchten auch die Rolle der zur Herstellung der lösungsprozessierten Filme verwendeten Lösungsmittel und beobachteten einen starken Einfluss – insbesondere durch die unterschiedliche Verdampfungsrate - auf die Morphologie.^[59,63]

Die Aggregation beeinflusst neben den elektronischen Eigenschaften auch die optischen Eigenschaften von dünnen Filmen. Über die Kontrolle der Aggregation und der Absorptionseigenschaften können so gezielt Filme mit entweder sehr breiten (panchromatischen) oder scharfen Absorptionsbanden vom sichtbaren blauen bis zum NIR-Bereich generiert werden. Vorausgesetzt die Absorption solch einer aktiven Schicht lässt sich auf die spektrale Antwort einer Photodiode übertragen, werden so Anwendungen sowohl als Breitband-Photodioden (zum Beispiel als Solarzellen oder panchromatische Photodetektoren) als auch als Schmalband-Photodioden (zum Beispiel als Photodetektor für einen definierten Wellenlängenbereich) möglich. Besonders in Hinsicht auf die mögliche Anwendung in Photodetektoren mit Empfindlichkeit gegenüber rotem oder NIR-Licht sind Squaraine mit ihrer kleinen HOMO-LUMO-Bandlücke extrem interessant. Im Gegensatz zur blau-grünen Lichtdetektion existieren für die Detektion Licht geringerer Energie deutlich weniger Literaturbeispiele, was sich hauptsächlich darauf zurückführen lässt, dass Moleküle mit kleinerer Bandlücke typischerweise Probleme hinsichtlich ihrer Synthetisierbarkeit, chemischen Stabilität und Löslichkeit mit sich bringen.^[149]

Weisen die Aggregate zudem noch (supramolekulare) Chiralität und die Filme Zirkulardichroismus auf, werden Photodioden denkbar, deren Photostrom von der

Polarisationsrichtung des einfallenden zirkular polarisierten Lichts abhängt. *Meskers et al.* konnten dies bereits mit einer BHJ-Photodiode auf Basis eines chiralen Polymers demonstrieren.^[20]

Squaraine stellen aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften die idealen Chromophore zum Einsatz in organischen optoelektronischen Bauteilen dar. Ihre allgemein hohe Stabilität, die ausgezeichneten Absorptionseigenschaften, sowie die strukturelle Diversität und leichte Zugänglichkeit sind beispiellos unter organischen Halbleitermaterialien. Durch Modifikation der Struktur der Squarainmoleküle lassen sich neben der molekularen auch die supramolekularen Eigenschaften, die Organisation im Festkörper und letztendlich auch die Funktion von Bauteilen verändern. Die organische Synthese als Werkzeug bietet so als *bottom-up*-Methode Zugang zu maßgeschneiderten Materialien für organische Halbleiterbauteile mit spezieller Funktionalität.

3. Synthese der Squaraine

3.1. Synthese von Anilinosquarainen

Die Synthese der symmetrischen Squaraine auf Basis von Anilin-Derivaten erfolgte in Anlehnung an die klassischen Vorschriften durch zwei Kondensationsschritte. Zunächst wurden sekundäre Amine mit Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol) **22** zu den 3,5-Dihydroxyanilin-Vorläufern umgesetzt. Durch eine zweite Kondensation mit Quadratsäure **1** wurden die jeweiligen symmetrischen Squaraine erhalten.^[47]

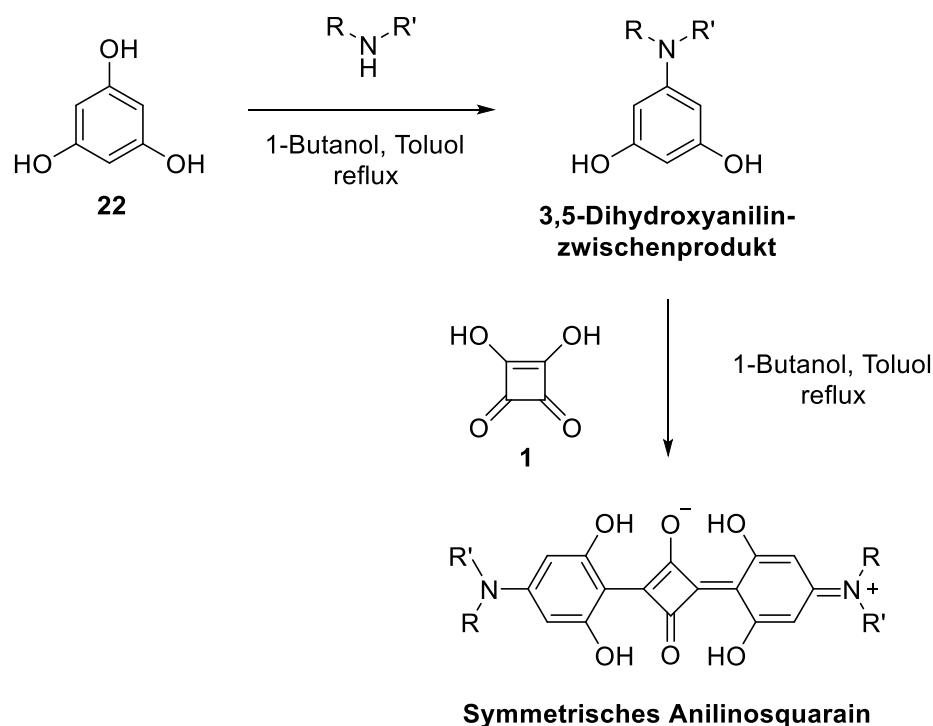


Abb. 3-1 Allgemeine Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen über zwei Kondensationsschritte ausgehend von Phloroglucin **22**.

Für nukleophilere cyclische Pyrrolidinderivate und sekundäre Amine mit unverzweigten Alkylresten erfolgte die Synthese als zweistufige Eintopfreaktion ohne zwischenzeitliche Reinigung des Anilin-Vorläufers. Bei Derivaten mit verzweigten Alkylresten führt die Reinigung der Dihydroxyanilin-Zwischenprodukte durch Säulenchromatografie vor dem zweiten Kondensationsschritt mit Quadratsäure im Allgemeinen zu deutlich höheren Gesamtausbeuten.^[47]

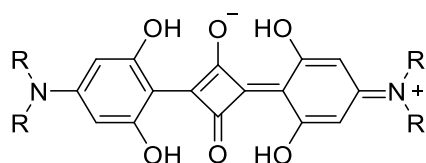
Die auf diese Weise synthetisierten Squaraine kristallisieren in der Regel direkt aus der abgekühlten Reaktionsmischung aus und können durch Filtration isoliert werden. Die

NMR-saubere Produkte wurden anschließend durch Umkristallisation und/oder Säulenchromatografie (je nach Löslichkeit) noch weiter gereinigt, um auch letzte Verunreinigungen zu entfernen und die Squaraine in hochreiner Form zu erhalten. Dieser zusätzliche Reinigungsschritt ist notwendig, da für die Anwendung in (opto-)elektronischen Bauteilen besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Komponenten gestellt werden. Selbst kleinste Verunreinigungen, besonders durch Metalle, können hier die Leistung der Bauelemente drastisch beeinträchtigen.^[150]

3.1.1. Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit achiralen Alkylsubstituenten

Symmetrische Anilinosquaraine mit achiralen unverzweigten und verzweigten Alkylsubstituenten wurden in Anlehnung an die Standardvorschrift von *Tian et al.* durch die Kondensation von Phloroglucin, kommerziell erhältlichen sekundären Aminen und Quadratsäure dargestellt.^[47] Alle Derivate konnten so ausgehend von Phloroglucin mit guten Gesamtausbeuten von über 30% durch einmaliges Umkristallisieren in reiner Form isoliert werden. Die Strukturen der hergestellten Squaraine **nPSQ**^[151], **nOSQ**, **nDSQ**, **SQIB**^[47,151] und **iPSQ**^[148] und die jeweiligen Reaktionsausbeuten sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1 Synthetisierte symmetrische Anilinosquaraine mit achiralen Alkylsubstituenten.



Squarain	R =	Gesamtausbeute
nPSQ ^[151]	<i>n</i> -Pentyl	35% ^a
nOSQ	<i>n</i> -Octyl	41% ^a
nDSQ	<i>n</i> -Decyl	43% ^a
SQIB ^[47,151]	<i>iso</i> -Butyl	36% ^b
iPSQ ^[148]	<i>iso</i> -Pentyl	31% ^b

a: Eintopfvariante

b: Zwischenstufe gereinigt

Bei der zweistufigen Kondensation wurde zunächst Phloroglucin mit dem entsprechenden sekundären Amin unter azeotroper Destillation von Wasser in einem Gemisch aus Toluol und *n*-Butanol zur Reaktion gebracht. Die im ersten Kondensationsschritt gebildeten Anilin-Zwischenprodukte wurden anschließend entweder ohne weitere Reinigung direkt weiter mit Quadratsäure zu den entsprechenden Anilinosquarainen umgesetzt oder durch Säulenchromatografie an Kieselgel von störenden Nebenprodukten befreit.^[47]

Die Anilinosquaraine mit unverzweigten Alkylresten **nPSQ** (*n*-Pentyl), **nOSQ** (*n*-Octyl) und **nDSQ** (*n*-Decyl) wurden in der Eintopfvariante dargestellt. Besonders die Derivate mit langen Alkylresten **nOSQ** und **nDSQ** weisen sehr gute Löslichkeiten auf, was die zusätzliche Reinigung der fertigen Squaraine durch Säulenchromatografie erheblich erleichtert. Interessant ist hier die Tatsache, dass die Ausbeuten mit zunehmender Kettenlänge besser ausfielen. Im Falle von **nPSQ** konnte die Gesamtausbeute durch die Eintopfvariante auf 35% gesteigert werden, mit Reinigung des Zwischenproduktes betrug diese zuvor lediglich 10%.^[151] Bei den beiden Squarainderivaten mit verzweigten Alkylsubstituenten **SQIB** (*iso*-Butyl) und **iPSQ** (*iso*-Pentyl) wurde das Anilin-Zwischenprodukt jeweils durch Säulenchromatografie gereinigt. Die Gesamtausbeuten ausgehend von Phloroglucin konnten für **SQIB** von 24% auf 36% und für **iPSQ** von 24%^[148] auf 31% gesteigert werden.

3.1.2. Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit chiralen 2-Ethylhexyl-Alkylsubstituenten

Zur Darstellung chiraler Anilinosquaraine über eine racemische Syntheseroute ausgehend von racemischen Edukten wurden zunächst sekundäre Amine mit 2-Ethylhexylsubstituenten hergestellt. Dazu wurden Butyraldehyd **24** oder Benzaldehyd **25** mit *rac*-2-Ethylhexylamin **23** bei Raumtemperatur in Methanol gemischt und die resultierenden Imine mit Natriumborhydrid *in situ* reduziert (siehe Abb. 3-2).^[152] Die Motivation dieser racemischen Route zu chiralen Anilinosquarainen liegt in der anschließenden Trennung der Stereoisomere. Aufbauend auf den Ergebnissen von *Brück et al.*^[18], die *sec*-Butyl als chirale Gruppe einsetzten, wurde hier ein 2-Ethylhexylsubstituent gewählt. Dieser sollte neben der chiralen Information zusätzlich für eine viel bessere Löslichkeit der Squarain-Endprodukte sorgen und so die Trennung der Stereoisomere durch chirale HPLC erleichtern. Allgemein werden 2-Ethylhexylgruppen breit eingesetzt um die Löslichkeit und Flexibilität von Materialien wie zum Beispiel Polymeren zu erhöhen. Auch in häufig eingesetzten

Weichmachern wie zum Beispiel Diethylhexylphthalat (DEHP) finden sich diese wieder. Als homochirale Substituenten können sie interessante chiroptische Materialeigenschaften hervorbringen.^[153]

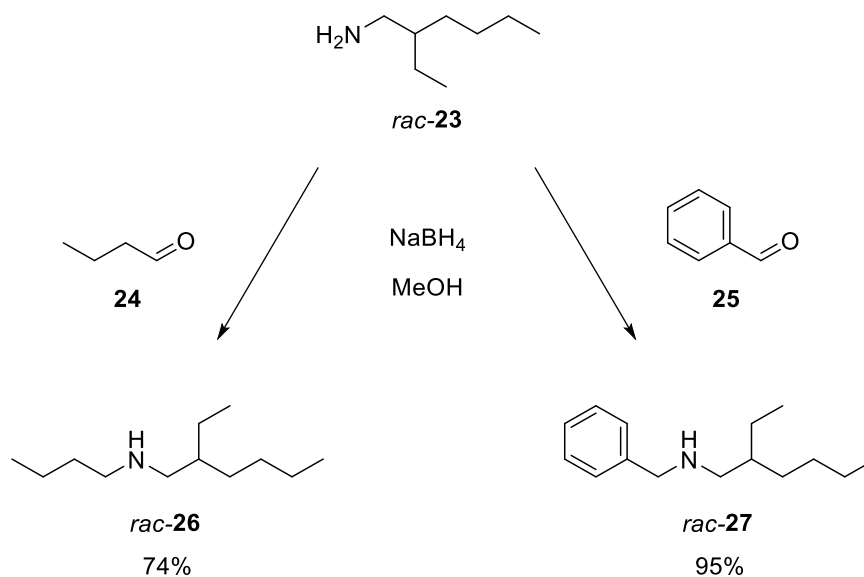


Abb. 3-2 Synthese von racemischen sekundären Aminen mit 2-Ethylhexylsubstituenten durch reduktive Aminierung.

rac-N-Butyl-2-ethylhexylamin **26** wurde über diesen Weg mit einer guten Ausbeute von 74% nach Destillation in reiner Form erhalten. Für *rac*-N-Benzyl-2-ethylhexylamin **27** betrug die Ausbeute nach Säulenchromatografie 95%. Die schrittweise reduktive Aminierung in Methanol bietet dabei mehrere Vorteile, wie die vollständige Reaktion zum Imin bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen ohne den zusätzlichen Einsatz von Katalysatoren wie beispielsweise Säuren. Zudem wird durch einen leichten Überschuss des Amins (1.05 Äquivalente) die Überalkylierung zu den tertiären Aminen oder Ammoniumverbindungen unterdrückt. Die erhaltenen sekundären 2-Ethylhexylamine wurden gemäß der allgemeinen Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen (siehe Abb. 3-1) mit Phloroglucin **22** und Quadratsäure **1** in zwei Schritten zu den Squarainen **SQ4** und **SQ5** kondensiert (siehe Abb. 3-3).

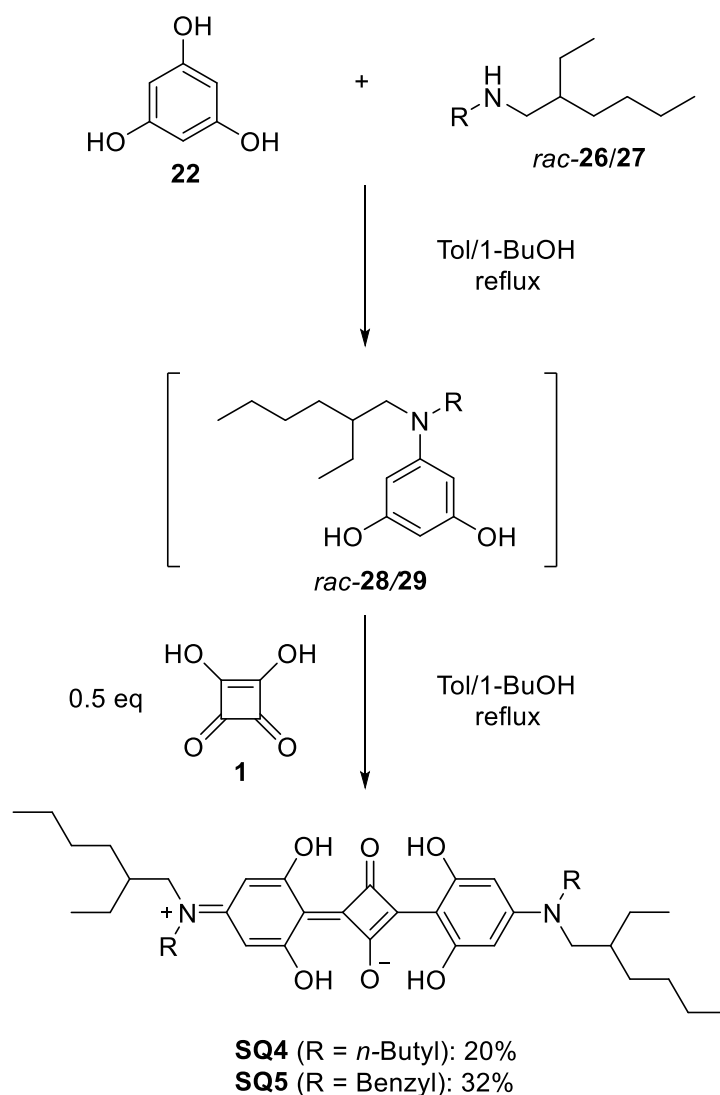


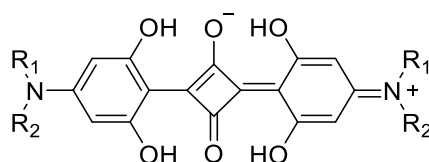
Abb. 3-3 Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen **SQ4** und **SQ5** mit chiralen 2-Ethylhexyl-Alkylsubstituenten jeweils als statistische Mischung aus den (*R,R*)-, (*S,S*)- und *meso*-Verbindungen.

Für *rac*-*N*-Butyl-2-ethylhexylamin **26** wurde die Synthese in der Eintopfversion durchgeführt, bei *rac*-*N*-Benzyl-2-ethylhexylamin **27** wurde das Anilin-Zwischenprodukt *rac*-**29** vor der zweiten Kondensation mit Quadratsäure gereinigt. Aus den racemischen Vorläufern wurden so die Anilinosquaraine **SQ4** und **SQ5** mit chiralen 2-Ethylhexylresten jeweils als statistische Mischung der drei Stereoisomere (*R,R*), (*S,S*) sowie der *meso*-Verbindung erhalten. Für **SQ4** betrug die Gesamtausbeute 20%, für **SQ5** 32%. **SQ4** wurde als hochviskose pastöse Substanz erhalten und konnte daher nicht in gewohnter Weise durch Umkristallisieren gereinigt werden. Auf der anderen Seite bot sich aufgrund der sehr guten Löslichkeit dieses Derivats eine säulenchromatografische Reinigung besonders an. Problematisch sind die Stoffeigenschaften jedoch in Hinsicht auf die weitere Anwendung in optoelektronischen Bauteilen: die pastöse, flüssige Konsistenz macht die Einwaage schwierig und das Ausbilden

homogener stabiler dünner Filme nahezu unmöglich. Möglichweise verhindert die Mischung der drei Stereoisomere die Kristallisation des Squarains.

Anschließend wurde die Trennung der Stereoisomere durch chirale HPLC versucht. Die Wahl von größeren Alkylresten am chiralen Zentrum allein im Vergleich zu *sec*-Butyl^[18] reichte jedoch noch nicht aus, um eine Trennung zu ermöglichen (siehe Tabelle 3-2). Erst durch die zusätzliche Benzylgruppe, die mit dem chiralen Säulenmaterial (*DAICEL CHIRALPAK*[®] IA) zusätzliche π -Wechselwirkungen eingehen kann, konnte eine Verbesserung der Retentionszeiten und die Trennung der Stereoisomere erreicht werden.

Tabelle 3-2 Übersicht über versuchte chirale HPLC-Trennungen von Squarainen basierend auf racemischen chiralen sekundären Aminen.



Verbindung	R ₁ =	R ₂ =	chirale HPLC-Trennung
SQ3	<i>n</i> -Propyl	<i>sec</i> -Butyl	✗ Keine Trennung ^[18]
SQ4	<i>n</i> -Butyl	2-Ethylhexyl	✗ Keine Trennung
SQ5	Benzyl	2-Ethylhexyl	✓ Analytische Trennung

Abb. 3-4 zeigt das Elugramm einer solchen analytischen Trennung von **SQ5** in die beiden Enantiomere (*S,S*), (*R,R*) und die *meso*-Verbindung mit Hilfe einer chiralen Chromatographiephase. Anhand der integralen Verhältnisse kann der zweiten Fraktion bei 12.9 min die *meso*-Verbindung zugeordnet werden, denn bei Einsatz von racemischen Edukten und der statistischen Verteilung der Produkte müssen die Stereoisomere von **SQ5** (*S,S*), (*R,R*) und *meso* jeweils 1 : 1 : 2 im Produktgemisch vorliegen. Den beiden anderen Fraktionen kann ohne weitere Analytik keine Stereoinformation zugewiesen werden.

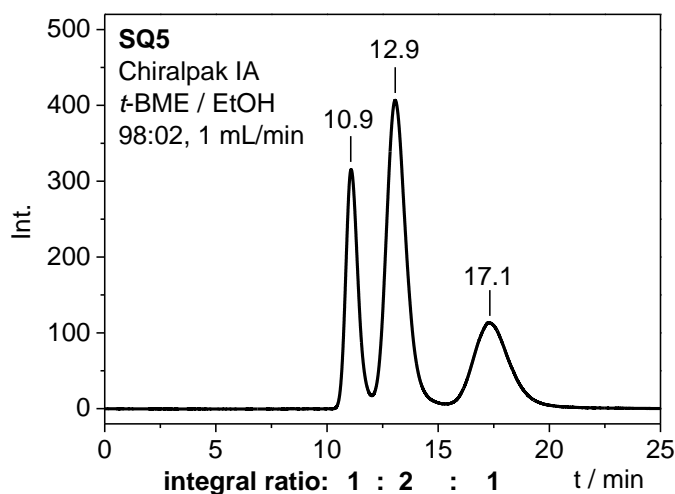
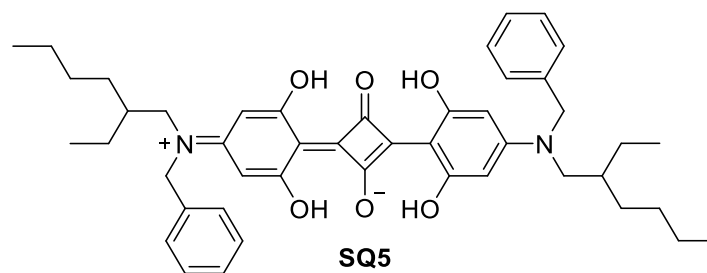


Abb. 3-4 Struktur von **SQ5** und analytisches Chromatogramm der chiralen HPLC-Analyse von **SQ5** mit Retentionszeiten. Parameter: Stationäre Phase: *DAICEL CHIRALPAK*[®] IA, Mobile Phase: *tert*-Butylmethylether/Ethanol 98:02; Flussrate 1 mL/min; Detektion: UV/Vis, $\lambda = 640$ nm.

Im (semi-)präparativen Maßstab konnte jedoch keine HPLC-Trennung erreicht werden, weshalb keines der Stereoisomere im Milligramm-Maßstab in enantiomerenreiner Form erhalten werden konnte. Über eine racemische Syntheseroute konnte demnach bislang noch kein enantiomerenreines chirales Squarain in der für den Einsatz in optoelektronischen Elementen notwendigen Menge erhalten werden.

3.1.3. Versuchte Synthese von symmetrischen Anilinosquarainen mit homochiralen Menthol-basierten Alkylresten

Chirale Terpenoide wie Derivate von Menthol als Synthesebaustein sind ein guter Ausgangspunkt für die Darstellung homochiraler Verbindungen. Als Reagenzien aus dem „chiralen Pool“ sind sie vergleichsweise günstig in großen Mengen enantiomerenrein erhältlich. Chirale Anilinosquaraine (**MenthSQ**) auf Basis von (+)-Menthylamin^[154] **30** als Alkylsubstituent sollten aufgrund ihrer chiralen Menthylgerüste interessante kristalline Festkörpereigenschaften besitzen.

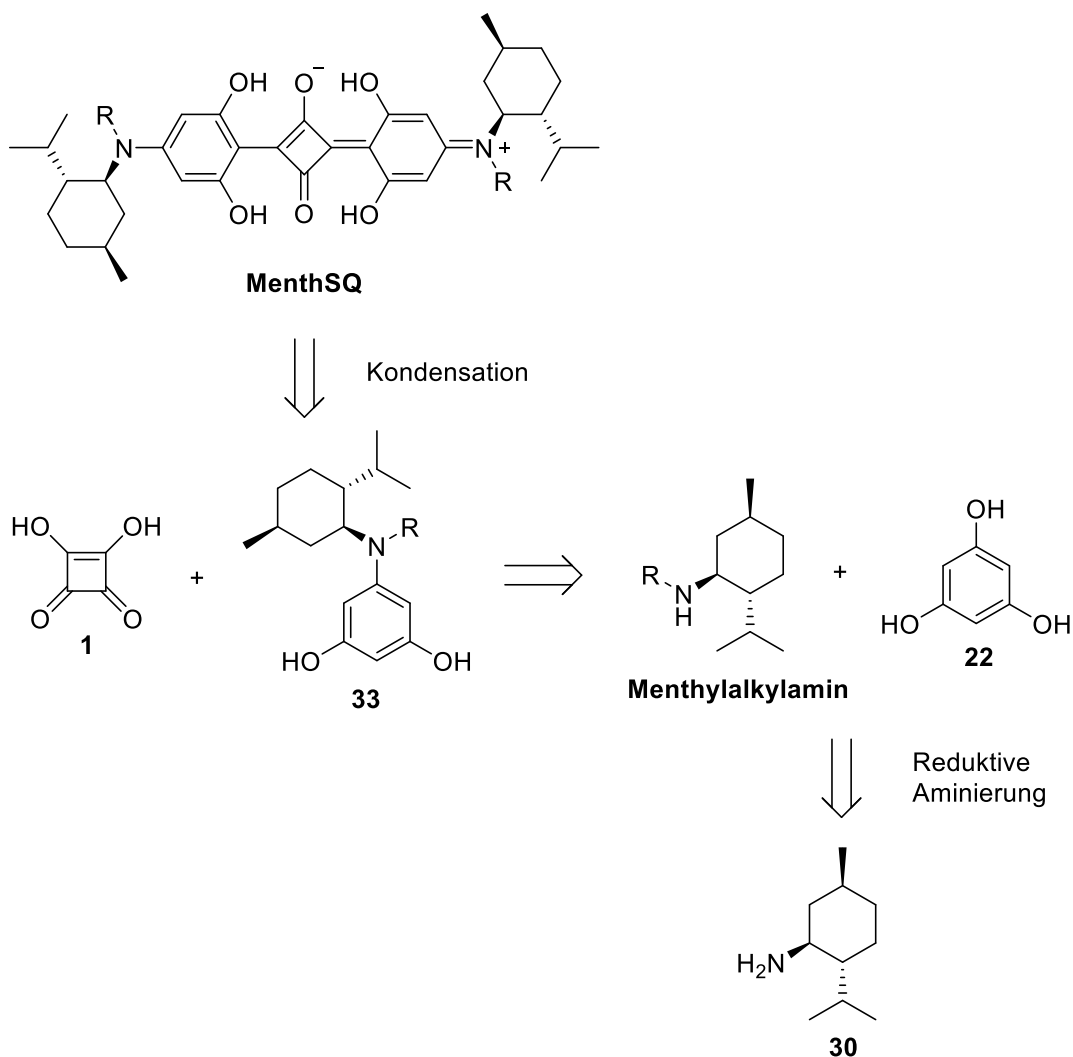


Abb. 3-5 Vorgeslagene Synthese von symmetrischen homochiralen Menthol-basierten Anilinosquarainen (**MenthSQ**) ausgehend von enantiomerenreinem (+)-Menthylamin **30** (R = Alkyl).

Zunächst wurden durch reduktive Aminierung der entsprechenden Aldehyde mit (+)-Menthylamin **30**^[154] die sekundären Amine **31**, **32** dargestellt (siehe Abb. 3-6). Auch hier wurde bei der schrittweisen reduktiven Aminierung in Methanol unter milden Bedingungen auf den zusätzlichen Einsatz von Katalysatoren verzichtet und durch einen leichten Überschuss des Amins (1.05 Äquivalente) die Überalkylierung zu den tertiären Aminen oder Ammoniumverbindungen unterdrückt.^[152]

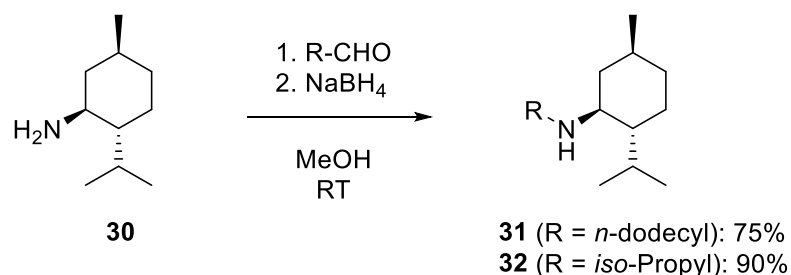


Abb. 3-6 Synthese von homochiralen sekundären Menthylalkylaminen **31**, **32** ausgehend von (+)-Menthylamin **30** durch reduktive Aminierung.

Die sekundären Amine wurden aus den reduktiven Aminierungen in guten Ausbeuten von 75% für Dodecanal zu **31** und 90% für die Reaktion mit *iso*-Propanal zu **32** erhalten. Anschließend wurden die chiralen sekundären Amine als Ausgangspunkt für die Squarainsynthese eingesetzt (siehe Abb. 3-7).

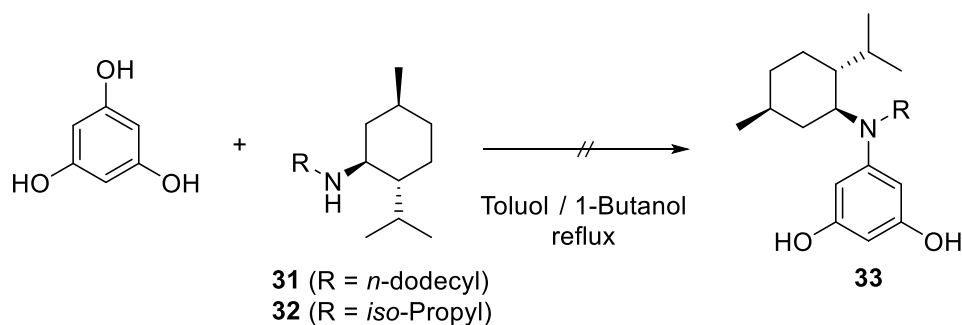


Abb. 3-7 Versuchte Synthese von homochiralen Anilin-Vorläufern **33** für die Squarainsynthese auf Basis von (+)-Menthylamin **30** durch Kondensation von chiralen sekundären Aminen **31**, **32** mit Phloroglucin **22**.

Bei der Umsetzung mit Phloroglucin **22** kam es jedoch mit beiden sekundären Menthylaminen **31**, **32** nicht zur Reaktion. Weder mit dem verzweigten *iso*-Propylsubstituenten als zweitem Rest, noch mit dem langkettigen *n*-Dodecylrest, der für eine ausgezeichnete Löslichkeit des Produkts sorgen sollte, konnten die gewünschten Kondensationsprodukte – die chiralen Anilinderivate **33** – isoliert werden. Vermutlich ist die große sterische Hinderung an sekundären Aminen durch das sperrige Menthylgerüst ein Grund hierfür. Auch bei anderen sekundären Aminen mit Verzweigung in der 1-Position wurde schon beobachtet, dass die Kondensation mit Phloroglucin **22** unter diesen Bedingungen nicht abläuft. Zum Beispiel konnte das Kondensationsprodukt mit Di-*sec*-butylamin, bei dem beide Alkylreste in 1-Position verzweigt sind, nicht isoliert werden^[151] – im Falle vom sterisch etwas weniger gehinderten *N-sec*-Butyl-*N*-propylamin lief diese hingegen problemlos ab.^[18] Aktuelle weitere Versuche mit sekundären Menthylaminen bestätigen diesen Trend: auch mit Methyl als denkbar kleinstem zweiten Alkylsubstituenten

kam es nicht zur Kondensation von Phloroglucin mit sekundären Aminen auf Basis von (+)-Menthylamin.^[155] Aufgrund dieser Probleme wurde die Synthese von homochiralen Anilinosquarainen auf diesem Wege vorerst nicht weiter verfolgt.

3.1.4. Synthese von symmetrischen Prolin-basierten homochiralen Anilinoquarainen

Die Synthese von enantiomerenreinen symmetrischen chiralen Anilinosquarainen wurde durch eine modifizierte Variante der Synthesestrategie von *Stoll et al.* ausgehend von Prolin **34** erreicht.^[62,156]

Der Einsatz des auf der Aminosäure Prolin basierenden chiralen Bausteins **36** bietet gleich mehrere Vorteile: enantiomerenreine Reagenzien, die dem chiralen Pool entstammen sind günstig und in beträchtlichen Mengen verfügbar. Da während der kompletten Synthese die Konfiguration des chiralen Zentrums stets unverändert beibehalten wird, sind alle Zwischen- sowie die Endprodukte homochiral. Der Einsatz der Boc-Schutzgruppe bietet gegenüber der Benzoyl-Schutzgruppe, die *Stoll et al.* einsetzten, den Vorteil, dass sie die Reinigung der Zwischenstufe durch Säulenchromatografie erleichtert und anschließend mit vergleichsweise geringem synthetischen Aufwand wieder entfernbar ist. Die hier eingesetzten (*R*)- und (*S*)-*N*-Boc-Prolinole (*R*)-**36**, (*S*)-**36** können ausgehend vom jeweiligen D- beziehungsweise L-Prolin **34** über die Reduktion zum Prolinol^[157] **35** und anschließende Boc-Schützung synthetisiert werden (siehe Abb. 3-8) oder sind kommerziell erhältlich. Nach Reduktion der Aminosäure L-Prolin mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol erfolgte die Boc-Schützung am Stickstoff mit Di-*tert*-butylcarbonat.

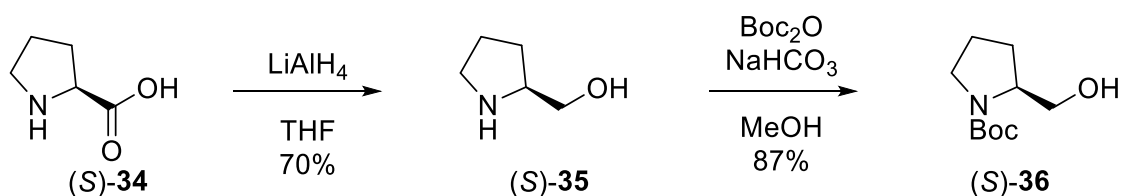


Abb. 3-8 Synthese von *N*-Boc-Prolinol **36** am Beispiel von L-Prolin **34** als Ausgangsverbindung.^[157]

Zunächst wurde dem jeweiligen chiralen Baustein (*R*)- oder (*S*)-*N*-Boc-Prolinol **36** der jeweilige Alkylsubstituent mit Hilfe einer *Williamson*-Ethersynthese zugefügt. Nach der Deprotonierung von *N*-Boc-Prolinol **36** mit Natriumhydrid in trockenem Dimethylformamid wurden die Alkoholate jeweils mit 1-Iodhexan beziehungsweise

1-Iodhexadecan umgesetzt. Durch den Einsatz des polar aprotischen Lösungsmittels und niedrige Temperatur wird die E2-Eliminierung des Alkyljodids durch das gebildete Alkoholat als Nebenreaktion unterdrückt. Die Ausbeuten bei den Derivaten mit den kürzeren C6-Alkylsubstituenten fielen dabei in allen Fällen mit über 60% deutlich besser aus als mit längeren C16-Ketten mit 40-45%.

Die resultierenden chiralen Boc-geschützten Pyrrolidin-Ether **37**, **38** wurden anschließend mit Trifluoressigsäure entschützt, sodass nach basischer Aufarbeitung die freien Pyrrolidine **39**, **40** als cyclische sekundäre Amine für die folgenden Squarainsynthesen in insgesamt mäßigen Ausbeuten erhalten wurden. Die Entschützungsreaktion findet in der Regel quantitativ statt und die teilweise etwas geringeren Ausbeuten sind durch Verluste bei der Aufarbeitung zu erklären.

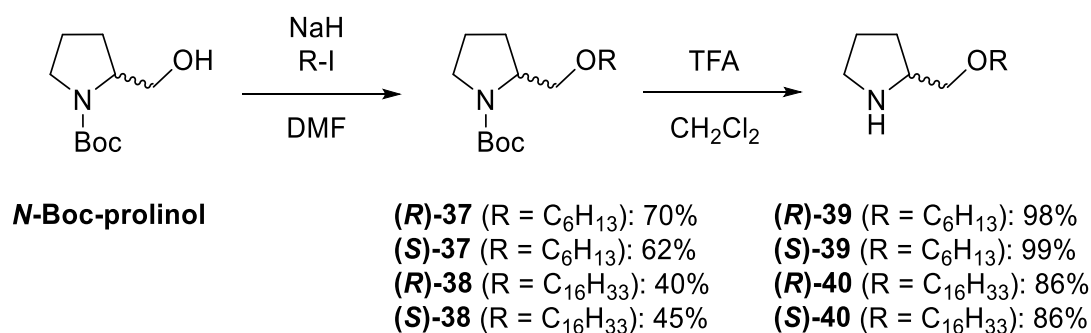


Abb. 3-9 Synthese von enantiomerenreinen chiralen sekundären Aminen **39**, **40** auf Basis von Prolin.^[156]

Die weitere Kondensation zu den homochiralen Prolin-basierten Anilinosquarainen **ProSQs** wurde jeweils als zweistufige Eintopfsynthese unter azeotroper Entfernung des entstehenden Reaktionswassers durchgeführt. Aufgrund der cyclischen und damit strukturell fixierten Form des sekundärenamins ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms besser zugänglich, was die Nucleophilie des Moleküls erhöht und die erste Kondensation mit Phloroglucin **22** zum jeweiligen 3,5-Dihydroxyanilin erleichtert.^[62]

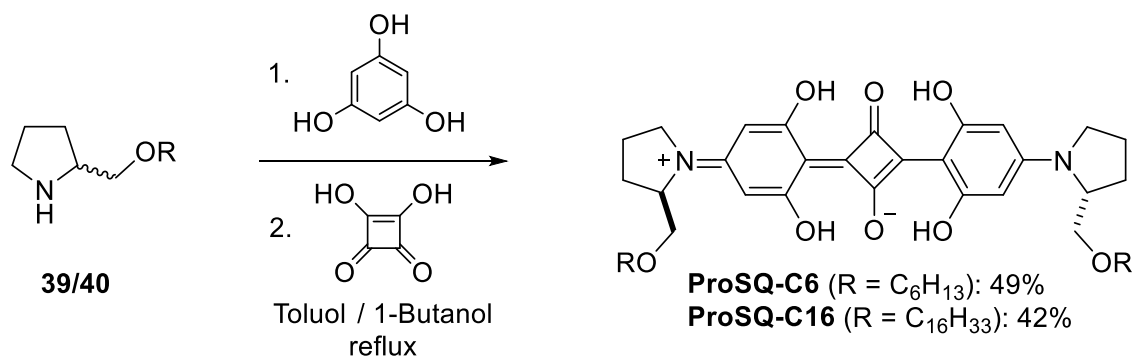


Abb. 3-10 Synthese von symmetrischen Prolin-basierten homochiralen Anilinosquarainen **ProSQ**.^[156]

Nach der ersten Kondensationsstufe des jeweiligen Pyrrolidinderivats mit Phloroglucin **22** zum Anilin-Vorläufer wurde den Reaktionsgemischen jeweils ein halbes Äquivalent Quadratsäure **1** zugefügt. Die Produkte dieser zweiten Kondensation – die fertigen **ProSQs** – wurden durch einmaliges Umkristallisieren mit insgesamt guten Ausbeuten erhalten. Sowohl **ProSQ-C6** als auch **ProSQ-C16** weisen gute Löslichkeiten in chlorierten Lösungsmitteln auf, was die weitere Reinigung durch Säulenchromatografie an Kieselgel mit Dichlormethan als mobile Phase ermöglichte. Dieser zusätzliche Reinigungsschritt ist, wie bereits erwähnt, besonders wichtig im Hinblick auf die weitere Anwendung in elektronischen Bauteilen (siehe Kapitel 6). Die einmalig umkristallisierten und anschließend chromatografierten Prolin-basierten Anilinosquaraine **ProSQ** waren anschließend analytisch (NMR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse) hochrein. Die langkettigen und besser löslichen Derivate **(S,S)**- und **(R,R)**-**ProSQ-C16** wurden zudem bezüglich ihrer Stereoisomerenreinheit per analytischer chiraler HPLC analysiert.

HPLC Reinheitsanalyse von **(S,S)**- und **(R,R)**-**ProSQ-C16**

Mit Hilfe der chiralen stationären Phase *DAICEL CHIRALPAK*[®] IA konnten verschiedene Retentionszeiten für die beiden Enantiomere von **ProSQ-C16** erreicht werden. Abb. 2-1 zeigt die analytischen Chromatogramme einer 1:1 Mischung der beiden synthetisierten Enantiomere, sowie jeweils einzeln für **(S,S)**- und **(R,R)**-**ProSQ-C16**.

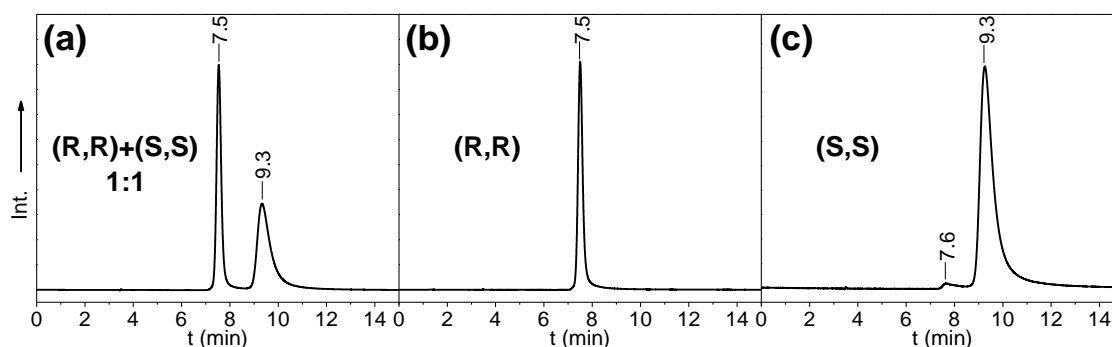


Abb. 3-11 Analytische Chromatogramme der chiralen HPLC Analyse der synthetisierten Prolin-basierten Anilinosquaraine **(S,S)**- und **(R,R)**-**ProSQ-C16** mit Retentionszeiten. (a) 1:1 Mischung von **(R,R)**- und **(S,S)**-**ProSQ-C16**; (b) reines **(R,R)**-**ProSQ-C16** (Integralfläche 100%); (c) **(S,S)**-**ProSQ-C16** mit Verunreinigung (integrales Flächenverhältnis ca. 98:2%). Parameter: Stationäre Phase: *DAICEL CHIRALPAK*[®] IA, Mobile Phase: *n*-Hexan/Ethanol 75:25; Flussrate 1 mL/min; Detektion: UV/Vis, $\lambda = 640$ nm.

Für die 1:1 Mischung (a) war eine gute Trennung der beiden Verbindungen an den zwei starken Peaks nach relativ kurzen Retentionszeiten von 7.5 beziehungsweise 9.3 Minuten, die

nur wenig tailing aufwiesen und jeweils die gleichen UV/Vis Spektren zeigten, erkennbar. **(R,R)-ProSQ-C16** (b) zeigte nur einen einzigen scharfen Peak bei einer Retentionszeit von 7.5 Minuten im Chromatogramm mit einer integralen Fläche von 100%, was die hohe Enantiomerenreinheit dieses Squarains beweist. Im Chromatogramm von **(S,S)-ProSQ-C16** (c) war neben der Hauptfraktion nach 9.3 Minuten zusätzlich noch eine Verunreinigung bei 7.6 Minuten erkennbar. Der Peak der Verunreinigung wies eine ähnliche Retentionszeit wie **(R,R)-ProSQ-C16** auf mit einer verbreiterten Form und einer deutlichen Schulter. Die Verunreinigung zeigte ebenfalls das gleiche UV/Vis-Spektrum, weshalb sie sowohl **(R,R)-ProSQ-C16** als auch dem (R,S)-Diastereomer (der *meso* Verbindung) zugewiesen wurde. Anhand der integralen Flächenverhältnisse von 98:2% kann die Aussage getroffen werden, dass **(S,S)-ProSQ-C16** zu mindestens 2% mit diesen beiden anderen Stereoisomeren verunreinigt ist. Der Grund für die geringere optische Reinheit von **(S,S)-ProSQ-C16** verglichen mit dem hochreinen **(R,R)-ProSQ-C16** liegt in der unterschiedlichen Reinheit der beiden in der Synthese eingesetzten kommerziell von *Fluorochem* bezogenen chiralen Bausteine, den Boc-geschützten Prolinolen. **(R,R)-ProSQ-C16**, das ausgehend von >99% reinem 1-Boc-D-Prolinol hergestellt wurde, zeigte keinerlei Verunreinigungen in der HPLC-Analyse, wohingegen **(S,S)-ProSQ-C16**, das ausgehend von 97% reinem 1-Boc-L-Prolinol synthetisiert wurde, mindestens 2% Verunreinigung enthält. Die Annahme, dass die Verunreinigung im verwendeten 1-Boc-L-Prolinol das D-Enantiomer darstellt, liefert eine plausible Erklärung für die unterschiedlichen optischen Reinheiten der beiden synthetisierten Prolin-basierten Anilinosquaraine.

3.2. Synthese von Indolenin-basierten Squarainen

Indoleninsquaraine stellen eine weitere interessante und breit eingesetzte Klasse von Squarainfarbstoffen dar. Durch die Modifikation der Indoleninbasen kann die chirale Information hier potentiell auf mehreren Wegen in die Produkte eingebaut werden. Mit dem Ziel der Synthese homochiraler Indoleninsquaraine wurden zwei mögliche Strategien verfolgt: Zum einen die Synthese von achiralen funktionalisierten Squarainbausteinen mit anschließender C-C-Kupplung an einen chiralen Baustein und zum anderen die Synthese von Indoleninsquarainen mit intrinsischer chiraler Information durch den Einsatz homochiraler Substituenten.

3.2.1. Synthese von funktionalisierten Indoleninsquarain-Bausteinen

Zur Darstellung asymmetrischer Squaraine wurde zunächst der „neutrale“ Halbsquarain-Baustein **45** mit Ethylsubstituent am *N*-Terminus und ohne weitere Substituenten am aromatischen Rest synthetisiert (siehe Abb. 3-12).^[158,159] Die für die Synthese nach der Route von *Yum et al.*^[159] benötigten Bausteine 1-Ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid^[158] **42** und Quadratsäurediethylester^[159,160] **43** wurden entsprechend Literaturvorschriften hergestellt. Die Alkylierung von 1,3,3-Trimethylindol **41** mit Ethyliodid in trockenem Acetonitril lieferte 1-Ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid **42** in einer Ausbeute von 90%. Quadratsäurediethylester **43** wurde durch dreimaliges Erhitzen von Quadratsäure **1** in trockenem Ethanol und jeweils anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck in quantitativer Ausbeute erhalten. Bei dieser Veresterungsreaktion wird das Reaktionsgleichgewicht durch den großen Überschuss an Ethanol und das dreimalige Entfernen des Lösungsmittels, sowie des bei der Reaktion entstandenen Wassers auf die Seite des Esters verschoben. Die Umsetzung von 1-Ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid **42** mit Quadratsäurediethylester **43** entsprechend der Literaturvorschrift von *Terpetschnig* und *Lakowicz*^[161] führte danach zunächst mit sehr guter Ausbeute von 92% zum Quadratsäure-Halbesters **44**, der hier anschließend basisch mit einer Ausbeute von 83% zum Halbsquarain **45** hydrolysiert wurde. Alternativ kann die Hydrolyse des Halbesters **44** auch sauer, zum Beispiel mit verdünnter Salzsäure durchgeführt werden.

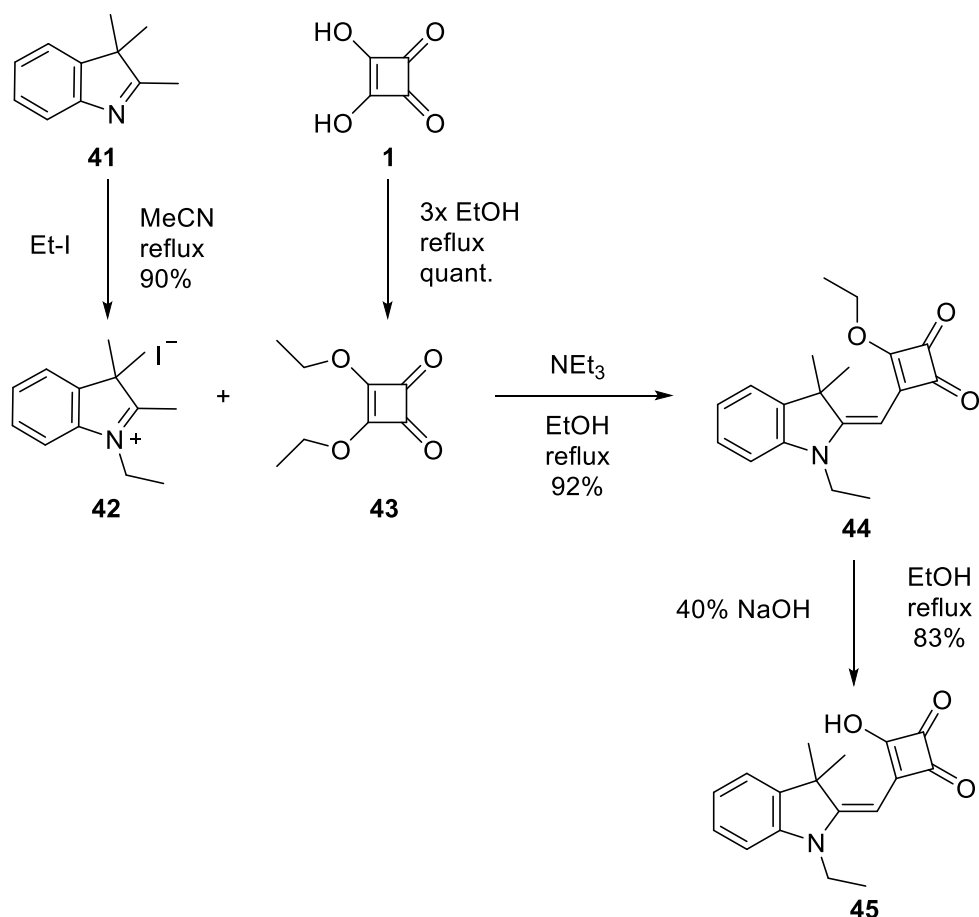


Abb. 3-12 Synthese eines „neutralen“ Indolenin-Halbsquarains **45** als Baustein ohne zusätzliche Funktionalität für die Darstellung asymmetrischer Squaraine.^[159]

Zur Steigerung der Reaktivität wird das Indoliumsalz in der Regel durch den zusätzlichen Einsatz einer Base in die deprotonierte 2-Methylenindolin-Form überführt (siehe Abb. 3-13). Dies kann entweder als zusätzlicher Schritt vor der Kondensation mit Quadratsäure durch z.B. Natronlauge oder *in situ* mit einer Hilfsbase wie etwa Triethylamin, Pyridin oder Chinolin erfolgen. Die 2-Methylenindolin-Spezies ist als Enamin-Analogon ein viel besseres C-Nukleophil in der anschließenden Kondensationsreaktion.

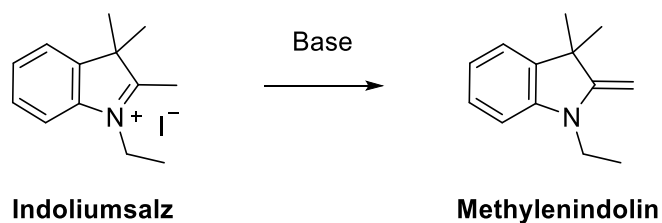


Abb. 3-13 Beispiel der Deprotonierung eines 2-Methylindoliumsalzes zum 2-Methylenindolin (Base = NaOH_{aq} , Pyridin oder Chinolin).

3.2.2. Synthese von funktionalisierten Indoleninsquarainen

Ausgehend vom in 5-Position Brom-funktionalisierten Indoliumbaustein 5-Brom-1-ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid **49**^[162] wurden die beiden Brom-funktionalisierten Indoleninsquaraine **50**^[163] und **51**^[164] synthetisiert.

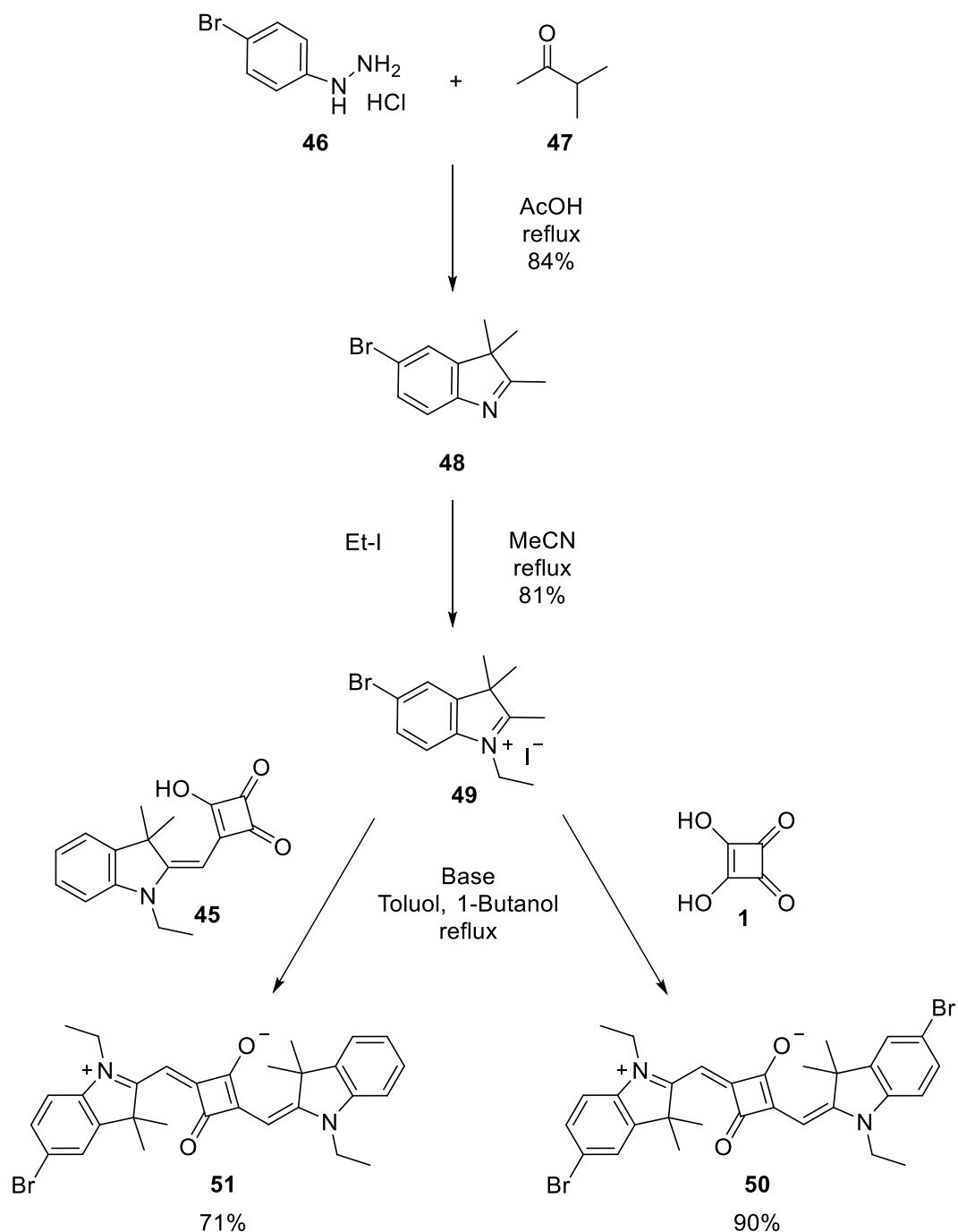


Abb. 3-14 Synthese von symmetrischen und asymmetrischen funktionalisierten Indoleninsquarainen **50**^[163] und **51**^[164] (Base = NaOH_{aq} oder Pyridin).

Dabei wurde **49** über zwei Stufen ausgehend von *para*-Bromphenylhydrazin Hydrochlorid **46** hergestellt.^[162] Die Kondensation des Hydrazins **46** mit 3-Methyl-2-butanon **47** in siedendem Eisessig führte zunächst zum 5-Brom-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol **48**, das anschließend mit Ethyliodid *N*-alkyliert wurde. Die Umsetzung von **49** mit Quadratsäure **1** in einem siedenden Gemisch aus Toluol und 1-Butanol führte dabei zum symmetrischen Squarain **50**,^[163] bei Einsatz des Halbsquarains **45** als Reaktionspartner wurde das unsymmetrische Squarain **51** erhalten.^[164] Die beiden synthetisierten Indoleninsquaraine mit Brom-Funktionalisierung können als Baustein in Kreuzkupplungsreaktionen, wie beispielsweise *Suzuki*-Kupplungen, zum Einbringen eines π -konjugierten Chromophors in eine (eventuell chirale) Zielstruktur dienen.

3.2.3. Synthese von Indoleninsquarainen mit chiralen Substituenten

Zur Darstellung homochiraler Indoleninsquaraine mit intrinsischer chiraler Information durch chirale Substituenten wurde zunächst ein homochiraler Indoliniumbaustein **55** auf Basis von (*S*)-Citronellol **52** (3,7-Dimethyl-6-en-1-ol, siehe Abb. 3-15) synthetisiert. Die Synthese erfolgte analog zu *Völker et al.*, die racemische 3,7-Dimethyloctanyl-Reste als verzweigte Alkylsubstituenten zur Verbesserung der Löslichkeit ihrer Squaraine einsetzten.^[165,166] Auch bei anderen organischen Halbleitermolekülen wird dieser verzweigte Alkylrest häufig als Racemat verwendet, um die Löslichkeit von niedermolekularen Verbindungen oder Polymeren zu erhöhen und damit deren Reinigung und Prozessierbarkeit zu erleichtern.

Zunächst wurde enantiomerenreines (*S*)-Citronellol **52** in Ethylacetat bei Raumtemperatur mit Wasserstoff heterogen an Palladium hydriert und (*S*)-Dihydrocitronellol **53** mit einer Ausbeute von 81% erhalten. Dieses wurde anschließend durch eine S_N2-Reaktion in Pyridin bei Raumtemperatur mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid mit einer mäßigen Ausbeute von 41% in das Tosylat **54** überführt. Mit diesem homochiralen Alkyltosylat **54** wurde anschließend 1,3,3-Trimethyl-3*H*-indol **41** in Nitromethan *N*-alkyliert und ein homochirales Citronellol-basiertes Indoliumsalz **55** als Methylenbasen-Vorläufer für die Squarainsynthese erhalten.

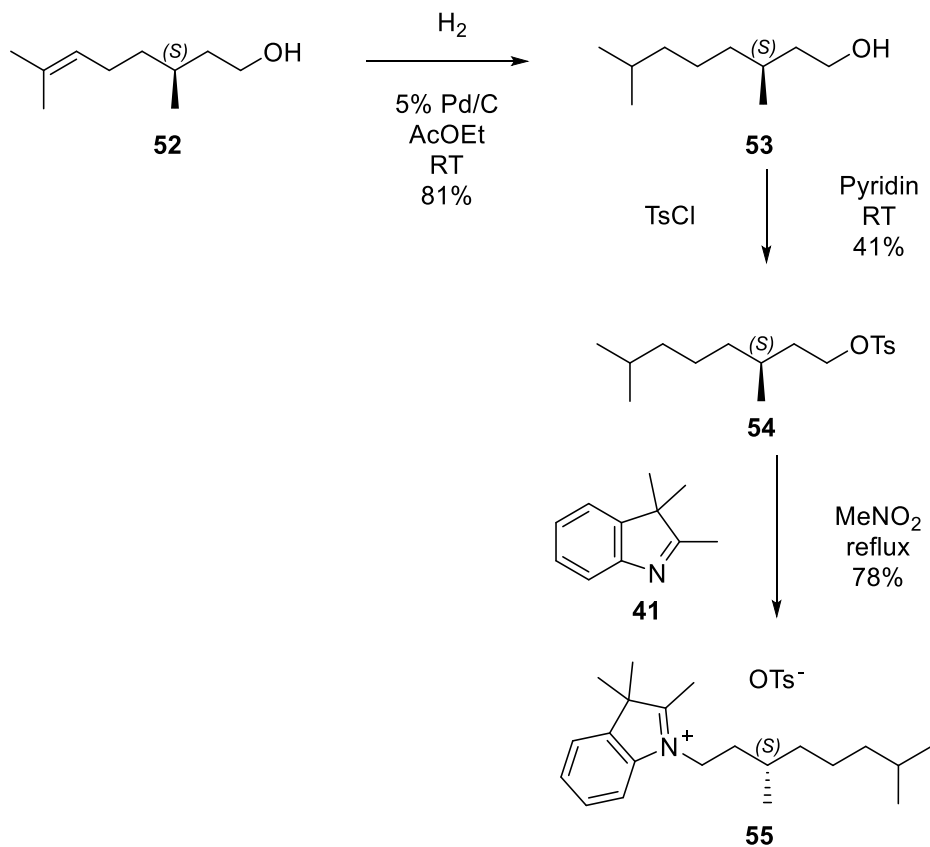


Abb. 3-15 Synthese eines homochiralen Indolium-Bausteins **55** auf Basis von *(S)*-Citronellol **52**.

Aus dem homochiralen Indoliumbaustein **55** wurden anschließend die homochiralen *(S)*-Citronellol-basierten Indoleninsquaraine **(S)-mCi-SQ** und **(S,S)-bCi-SQ** dargestellt (**mCI** = „mono-Citro“, **bCi** = „bis-Citro“, siehe Abb. 3-16).

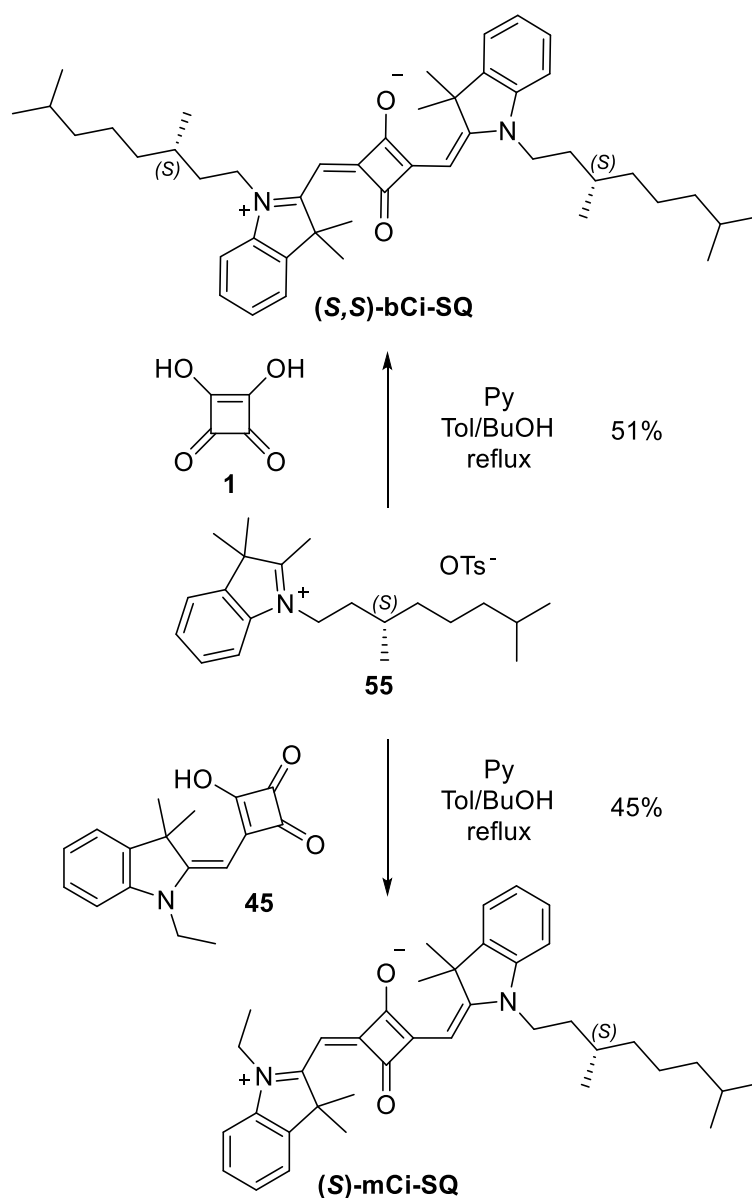


Abb. 3-16 Synthese von symmetrischen und asymmetrischen homochiralen Indoleninsquarainen auf Basis von (*S*)-Citronellol.

Die Umsetzung mit einem Äquivalent des Halbsquarains **45** lieferte mit einer Ausbeute von 45% das asymmetrische Squarain **(S)-mCi-SQ** in enantiomerenreiner Form, aus der Reaktion mit einem halben Äquivalent Quadratsäure **1** wurde das symmetrische homochirale Squarain **(S,S)-bCi-SQ** mit einer Ausbeute von 51% erhalten. In beiden Fällen wurden die Reaktionen in einem Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol und Toluol im Volumenverhältnis 1:1 unter azeotroper Destillation von Wasser am Wasserabscheider durchgeführt und Pyridin als Hilfsbase zur *in situ* Generierung der Indolenin-Methylenbase zugefügt. Die Produkte wurden durch Säulenchromatografie gereinigt und durch anschließendes Ausfällen aus Chloroformlösung mit *n*-Hexan in reiner Form erhalten.

4. Molekulare Eigenschaften der Squaraine in Lösung

Zur Analyse der optischen Eigenschaften in Lösung wurden von den untersuchten Squarainen aus Gründen der Löslichkeit zunächst Stammlösungen in einem guten Lösungsmittel (Chloroform für Anilinosquaraine oder Dichlormethan im Fall der Indoleninsquaraine) mit einer Konzentration im Bereich von etwa $c = 10^{-4}$ mol/L hergestellt. Aus diesen wurden anschließend durch Verdünnung die Proben für die optischen Spektroskopiemessungen erhalten. Dazu wurden, sofern nicht anders beschrieben, jeweils 0.1 mL der Stammlösung mit 3.0 mL der angegebenen Lösungsmittel, beziehungsweise Lösungsmittelgemische, direkt in Küvetten verdünnt. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Stammlösung vorgelegt, anschließend das Lösungsmittel zugegeben und durch zweimaliges Umschwenken durchmischt. Bei Verwendung eines anderen Lösungsmittels als des der Stammlösung lag demnach immer mindestens eine binäre Mischung vor, die maximal 3% des Lösungsmittels der verwendeten Stammlösung enthielt.

Die Angaben der Lösungsmittel(gemische) im Folgenden beziehen sich also stets darauf, womit die Chloroform- beziehungsweise im Fall der Indoleninsquaraine Dichlormethan-Stammlösungen verdünnt wurden.

4.1. Spektroskopische Untersuchungen von achiralen Anilinosquarainen in Lösung

4.1.1. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von nPSQ in Lösung

Das Anilinosquarain **nPSQ** zeigte bei einer Konzentration von $6.45 \mu\text{M}$ in verdünnter Chloroformlösung das für Squaraine typische Absorptionsverhalten mit einem scharfen Absorptionsband des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs mit seinem Maximum bei 650 nm. Die hypsochrome Schulter ist auf zusätzliche vibronische 0-1 Progressionen zurückzuführen (siehe Abb. 4-1).^[167] Abhängig von der Wahl des Lösungsmittels war Solvatochromie erkennbar.

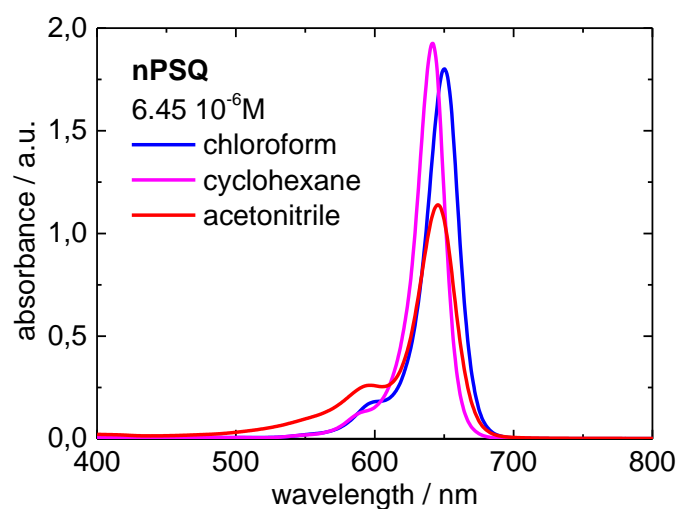


Abb. 4-1 UV/Vis-Absorptionsspektren von **nPSQ** in Chloroform, Cyclohexan und Acetonitril ($c = 6.45 \mu\text{M}$).

In Cyclohexan verschob sich das Absorptionsmaximum von **nPSQ** ins Blaue auf 641 nm, in Acetonitril auf 646 nm. Zudem war im „schlechten“ Lösungsmittel Acetonitril eine starke Abnahme der Absorption am Maximum und eine Zunahme der Absorption im blauen Bereich zwischen 500 – 600 nm erkennbar, was auf die Aggregation der Farbstoffmoleküle zu *H*-Aggregaten hindeutet. Nach längerem Stehen der Mischung kam es bedingt durch die schlechte Löslichkeit im polaren Lösungsmittel Acetonitril und die verhältnismäßig hohe Konzentration zum Ausfallen des Squarains und zur Entfärbung der Lösungen. Durch die Veränderung der Polarität des Lösungsmittels und den solvophoben Effekt kann so also auch eine Übersättigung des Mediums eintreten.

Durch die schrittweise Zugabe von Wasser - einer noch polareren Komponente - zum Lösungsmittelgemisch konnte die Aggregation von **nPSQ** Squarainmolekülen bewusst induziert und anhand der Veränderung der Absorption mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie analytisch verfolgt werden. Die so verdünnten Mischungen zeigten über mehrere Minuten stabile Spektren, bis auch hier das Ausfallen des Squarains als Feststoff zur Entfärbung führte. Abb. 4-2 zeigt den Verlauf einer solchen UV/Vis-Titration bis zu einem maximalen Wasseranteil von 30 Volumen-%. Die weitere Zugabe von Wasser führte zur Phasentrennung des ternären Lösungsmittelgemischs.

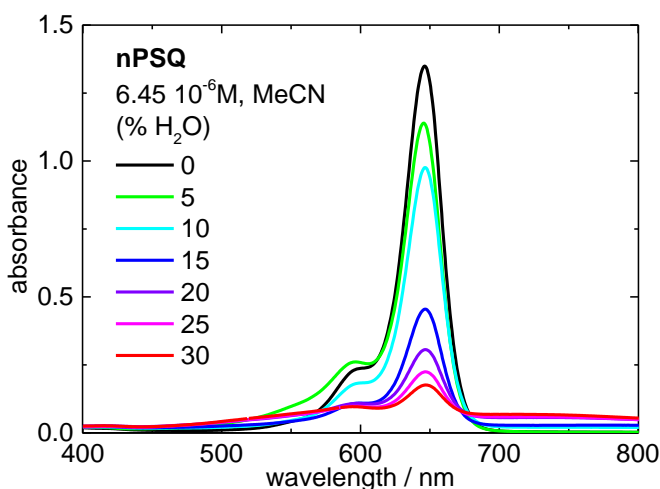


Abb. 4-2 UV/Vis-Spektren von **nPSQ** in Acetonitril ($c = 6.45 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil (0-30% H₂O).

Mit steigendem Wassergehalt nahm die Absorption des **nPSQ** Monomers bei 646 nm stetig ab und neue Banden mit verbreiterter Absorption bauten sich auf. Bis zu einem Wasseranteil von 10% nahm die Intensität am Maximum unter Verbreiterung der Schulter ab und die Gestalt der Spektren war noch vergleichbar mit dem nicht aggregierten Farbstoff im guten Lösungsmittel Chloroform. Ab 15% Wasseranteil nahm die Absorption des Monomers drastisch ab und die Spektren verbreiterten sich stark, wobei bei allen Lösungen noch Monomer anhand des scharfen Maximums auszumachen war. Wirklich definierte Aggregatbanden waren in der veränderten Absorption jedoch nicht erkennbar. Zur Verdeutlichung ist der Bereich ab 15% Wasseranteil in Abb. 4-3 vergrößert und normiert auf die jeweils maximale Absorption dargestellt.

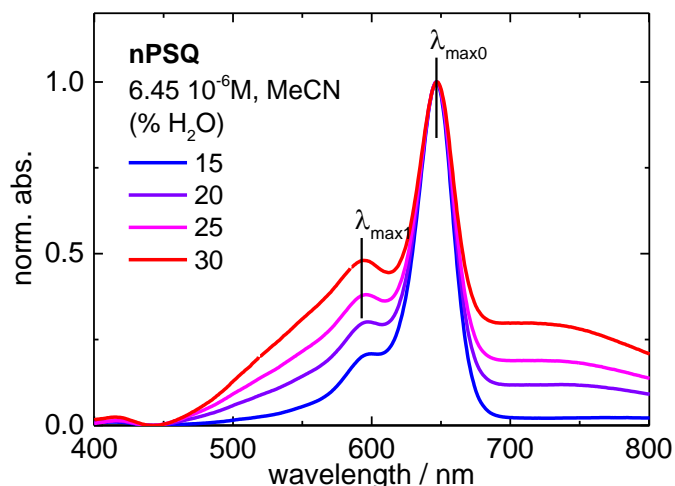


Abb. 4-3 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **nPSQ** in Acetonitril ($c = 6.45 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil (15-30% H_2O).

Durch diese Auftragung ist gut erkennbar, dass die verbreiterte Absorption durch beginnende Aggregation mit zunehmendem Wasseranteil im Lösungsmittel ansteigt. Neben der zunehmenden Absorption im kürzerwelligen Bereich unterhalb der Schulter nahm auch die längerwellige Absorption jenseits von 700 nm deutlich zu, was möglicherweise auf die beginnende Ausbildung von sowohl *H*- als auch von *J*-Aggregaten hindeutet. Das Verhältnis der maximalen Absorption der Schulter bei der Wellenlänge $\lambda_{\max 1} = 595$ nm zur Absorption des ursprünglichen Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\max 0} = 646$ nm nahm abhängig vom Wasseranteil zu. Auch wenn hier deutliche Aggregatbanden noch nicht erkennbar sind, kann dieses Verhältnis als Anhaltspunkt für die zunehmende Aggregation des Squarains gesehen werden. Die Werte sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1 Verhältnisse der maximalen UV/Vis-Absorptionen $\lambda_{\max 1} = 595$ nm zu $\lambda_{\max 0} = 646$ nm von **nPSQ** in Acetonitril ($c = 6.45 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil.

Wasseranteil / %	$\lambda_{\max 1} / \lambda_{\max 0}$
15	0.205
20	0.30
25	0.38
30	0.48

Abb. 4-4 zeigt die Abhängigkeit der Absorption von der **nPSQ**-Konzentration in Acetonitril mit 30% Wasseranteil. Auch bei stark verdünnten Lösungen war hier noch eine deutliche Verbreiterung der Absorption erkennbar.

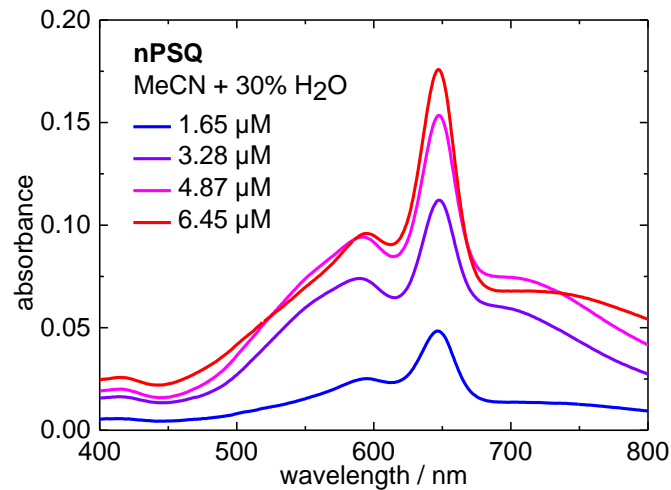


Abb. 4-4 UV/Vis-Absorptionsspektren von **nPSQ** Lösungen in Acetonitril-Wasser-Mischungen (30% H₂O) verschiedener Konzentrationen.

4.1.2. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von **nOSQ** in Lösung

Das längerkettige symmetrische Anilinosquarain **nOSQ** wies ein vergleichbares Verhalten in verdünnten Lösungen wie **nPSQ** mit einer scharfen Absorptionsbande des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs und einer vibronischen Schulter auf. Das Absorptionsmaximum in Chloroform lag bei 650 nm und verschob sich aufgrund von Solvatochromie in Acetonitril hypsochrom zu 646 nm und in Cyclohexan zu 641 nm. Außerdem war in Acetonitril wie auch bei **nPSQ** eine verbreiterte und stärkere Absorption im Bereich der Schulter erkennbar. Die normierten UV/Vis-Absorptionsspektren von **nOSQ** in Chloroform, Cyclohexan und Acetonitril bei einer Konzentration von 5.4 µM sind in Abb. 4-5 zusammen aufgetragen.

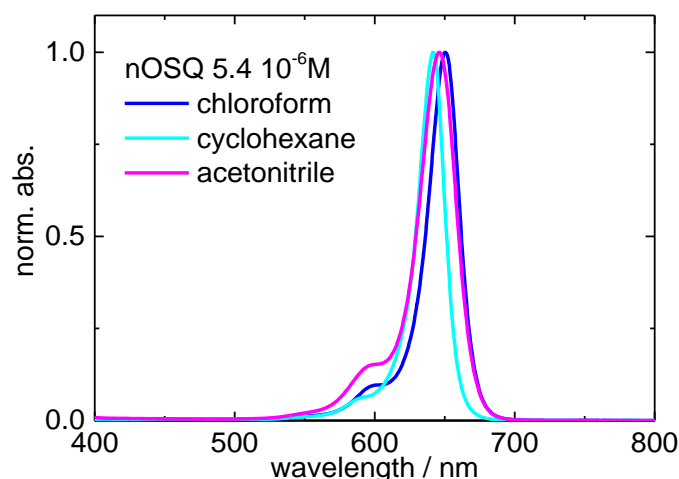


Abb. 4-5 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **nOSQ** in Chloroform, Cyclohexan und Acetonitril ($c = 5.4 \mu\text{M}$).

Durch die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittelgemischs durch die Variation des Wasseranteils konnte hier bewusst durch solvophobe Effekte die Aggregation der **nOSQ** Moleküle induziert werden. Die Spektren dieser UV/Vis-Titration mit dem „schlechten“ Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Wasser sind in Abb. 4-6 gezeigt.

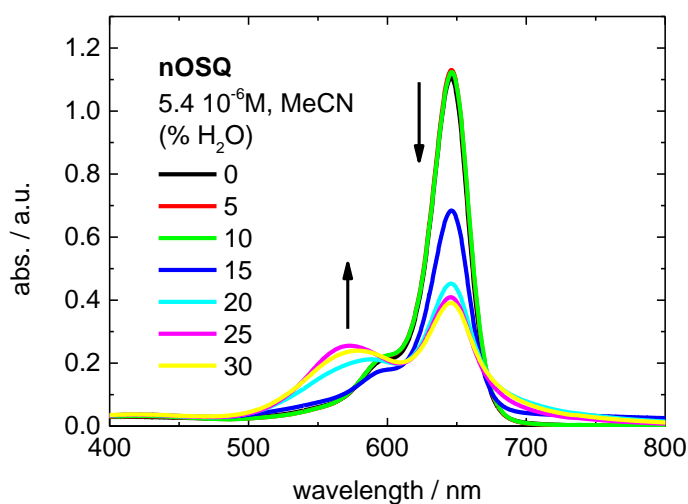


Abb. 4-6 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **nOSQ** in Acetonitril ($c = 5.4 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil (0-30% H_2O).

Im Gegensatz zu **nPSQ** konnte der Effekt jedoch schon bei niedrigerer Konzentration und an dem Entstehen von deutlichen *H*-Aggregatbanden beobachtet werden. Auch wenn **nOSQ** durch die längeren Alkylketten eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen sollte, bringen die Reste auch einen größeren unpolaren Anteil in

die Molekülstruktur ein. Einerseits sorgt dies für einen größeren solvophoben Effekt gegenüber dem polaren Lösungsmittel, andererseits können die längeren Alkylketten zusätzliche *van-der-Waals*-Wechselwirkungen untereinander ausbilden, was die Entstehung von Aggregaten zusätzlich begünstigt. Aus diesem Grund ist hier auch bei niedriger Konzentration die Aggregation durch die Erhöhung der polaren Komponente im Lösungsmittelgemisch möglich.

Während die Absorption des **nOSQ** Monomers in Acetonitril bei $\lambda_{\max 0} = 646$ nm stark mit Erhöhung des Wasseranteils abnahm, baute sich eine deutliche neue Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\max 1} = 572$ nm auf. Die gut definierte hypsochrom verschobene Absorptionsbande kann der Entstehung von *H*-Aggregaten zugeschrieben werden. Bis zu einem Wasseranteil von 15% im Lösungsmittelgemisch war die Aggregation ähnlich wie bei **nPSQ** nur an der Verbreiterung und dem veränderten Verhältnis der Schulter zum Monomermaximum erkennbar. Über 15% Wasseranteil war die *H*-Aggregatabsorptionsbande jedoch klar durch die starke hypsochrome Verschiebung und die deutlich höhere Absorption im Vergleich zur Schulter der Monomerbande definiert. Bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils nahm das Verhältnis von *H*-Aggregatbande zur **nOSQ** Monomerbande weiter zu, bis die Aggregatbande schließlich beim maximal möglichen Wasseranteil von 30% ein klares Maximum zeigte. Die Aggregation war an diesem Punkt noch nicht vollständig, was daran erkennbar war, dass immer noch **nOSQ** Monomer in Lösung an der starken Absorptionsbande bei 645 nm identifizierbar war. Anhand des Verhältnisses der Aggregat- zur Monomerabsorption $\lambda_{\max 1} / \lambda_{\max 0}$ kann der Aggregationsgrad abgeschätzt werden. Für 30% Wasseranteil beträgt der Wert ca. 0.65, es lag also noch mehr Monomer als *H*-Aggregat vor.

4.1.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von **nDSQ** in Lösung

Das Squarain mit den längsten Alkylketten in der Reihe der hergestellten symmetrischen Anilinosquaraine **nDSQ** ließ sich bezüglich seines Aggregationsverhaltens hervorragend in Lösung durch UV/Vis-Spektroskopie untersuchen. In verdünnter Lösung verhielt es sich ähnlich wie die Pendanten mit kürzeren Alkylketten **nPSQ** und **nOSQ**. Das Absorptionsmaximum in Chloroform mit der typischen scharfen Absorptionsbande des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs und der vibronischen Schulter lag bei 651 nm. In anderen

Lösungsmitteln wies **nDSQ** solvatochromes Verhalten mit leichter hypsochromer Verschiebung auf (siehe Abb. 4-7). Das Absorptionsmaximum verschob sich in THF auf 649 nm, in Toluol auf 648 nm, in Acetonitril auf 646 nm und in Cyclohexan auf 642 nm. In Acetonitril und THF war zudem eine weitere breite hypsochrom verschobene Bande identifizierbar, die in Acetonitril deutlich ausgeprägter war.

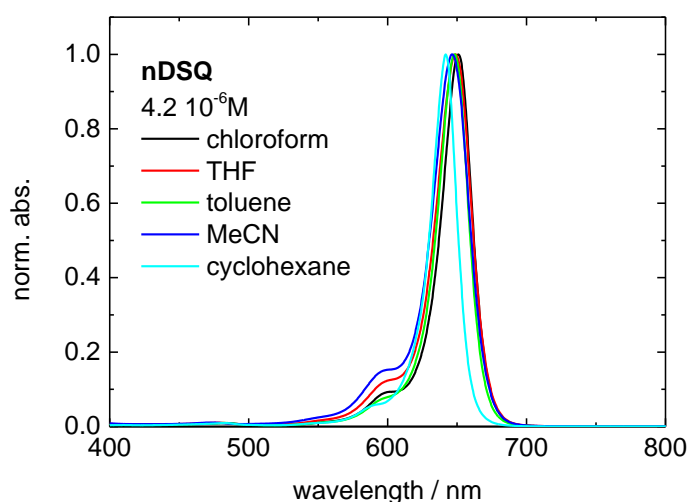


Abb. 4-7 Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **nDSQ** in Chloroform, THF, Toluol, Acetonitril und Cyclohexan ($c = 4.2 \mu\text{M}$).

Die deutlich verbreiterte Absorption im hypsochromen Bereich deutet auf die Bildung von *H*-Aggregaten in den polareren Lösungsmitteln hin. Um den Einfluss der Konzentration auf die Aggregation in Acetonitril zu untersuchen, wurden Spektren von unterschiedlich konzentrierten Acetonitril-Lösungen im Konzentrationsbereich von ca. $2\text{-}7 \mu\text{M}$ aufgenommen (siehe Abb. 4-8). Auch in hochverdünnter Lösung war die *H*-Aggregaten zugeschriebene hypsochrom verschobene Absorptionsbande im Spektrum noch erkennbar. Allein die Erhöhung der Konzentration reichte jedoch auch bei **nDSQ** nicht aus, um in Acetonitril klar definierte Aggregate zu erhalten, auch bei höheren Konzentrationen in Acetonitril konnte kein scharfes Aggregatband beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung führte zum schnellen Ausfällen von **nDSQ**, was an der Entfärbung und aufschwimmenden Feststoffpartikeln ausgemacht werden konnte. Dieses Verhalten kann mit dem noch größeren unpolaren Anteil des Squarainmoleküls durch die verlängerten Alkylsubstituenten erklärt werden, die sowohl die solvophoben Wechselwirkungen mit dem polaren Lösungsmittel, als auch die attraktiven Wechselwirkungen der Chromophore untereinander durch *van-der-Waals*-Kräfte verstärken.

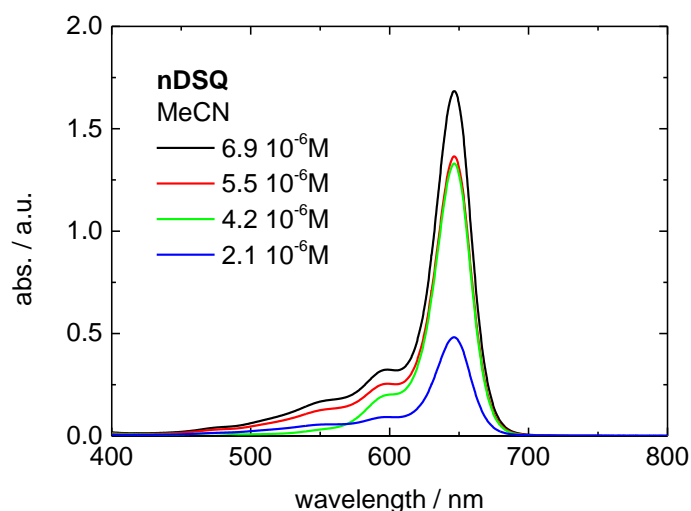


Abb. 4-8 UV/Vis-Absorptionsspektren von **nDSQ** in Acetonitril-Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Durch die weitere Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels konnte die Ausbildung von Aggregaten gezielt induziert und anhand klar definierter Absorptionsbanden analytisch verfolgt werden. Schon bei kleinen Wasseranteilen im Lösungsmittelgemisch konnte die Entstehung von Aggregatbanden beobachtet werden. Die Ergebnisse der Lösungsmitteltitration von **nDSQ** in Acetonitril unter Erhöhung des Wasseranteils sind in Abb. 4-9 zusammengefasst.

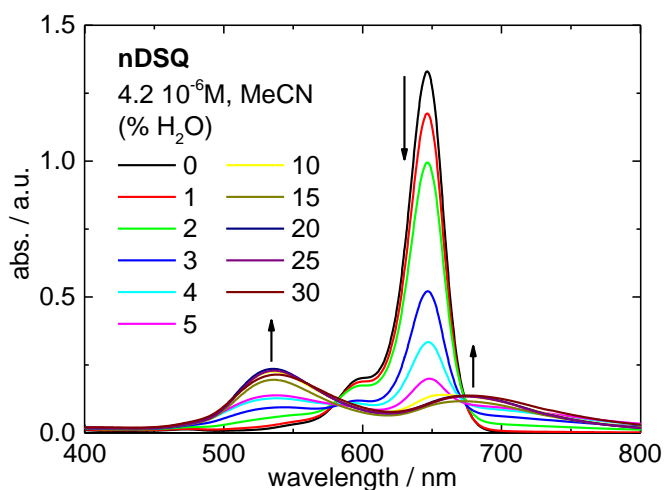


Abb. 4-9 UV/Vis-Absorptionsspektren von **nDSQ** in Acetonitril ($c = 4.2 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil.

Bereits ab 3% Wasser im Lösungsmittelgemisch begann sich eine hypsochrom verschobene Absorptionsbande aufzubauen. Unter der starken Abnahme der Monomerabsorption unter

Erhöhung des Wasseranteils wuchs diese stetig weiter in ihrer Intensität an, außerdem war dabei ebenso eine verbreiterte bathochrome Absorption beobachtbar. Bis zu einem Wasseranteil von 5% war die bathochrome Bande nicht klar als solche definiert und von ihrer Intensität her unterhalb der **nDSQ** Monomerabsorption. Ab 10% baute sich neben der jetzt klar definierten hypsochromen Bande eine bathochrome Bande mit ähnlicher Intensität wie die Monomerabsorption auf. Über 10% Wasseranteil war keine Monomerabsorption mehr erkennbar und die beiden Aggregatbanden mit Maxima bei ca. 536 und 673 nm dominierten die Spektren. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils führte zu keiner großen Veränderung der Absorption mehr, was dafür spricht, dass die Aggregation in den Lösungen mit einem Wasseranteil von mehr als 10% vollständig war.

Die Spektren der Lösungsmitteltitration von **nDSQ** wiesen zwei annähernd isodichroische Punkte bei ca. 581 und 674 nm auf, was dafür spricht, dass sich nur ein Aggregat bildete und die Umwandlung vom Monomer sauber ohne Zwischenschritte erfolgte. An der stark hypsochrom verschobenen Bande ist ein *H*-Aggregat erkennbar. Das Vorliegen zweier Aggregatbanden kann nach *Kasbas* Exzitonentheorie^[51] auf mehrere Arten interpretiert werden, wie durch ein zusätzlich gebildetes *J*-Aggregat oder ein *H*-Aggregat mit schräg orientierten Dipolmomenten (siehe Kap. 2.2). Ein „echtes“ *J*-Aggregat sollte eine deutlich weiter bathochrom verschobene Bande hervorrufen. Zudem sprechen die isodichroischen Punkte gegen das Vorliegen mehrerer Aggregate. Bei der Anordnung mit sowohl translatorischem als auch rotatorischen Versatz würde hingegen eine nochmals aufgespaltene *H*-Bande (*Davydov*-Aufspaltung)^[53] erwartet werden. Möglich wäre auch die Anordnung der **nDSQ** Chromophore als Stapel entlang der Molekülmittelpunktachsen mit zusätzlicher Verdrehung zueinander. Wenn die Dipolmomente dabei durch einen hinreichend großen Rotationswinkel zueinander verdreht sind, werden die exzitonischen Übergangsniveaus zusätzlich aufgespalten und sowohl Übergänge zu höheren, als auch niedrigeren Energien wären erlaubt, was das Vorliegen der bathochromen Bande neben der starken hypsochromen *H*-Aggregatbande erklären könnte. Jedoch konnten *Hestand et al.* bereits beweisen, dass die herkömmliche vereinfachte Exzitonentheorie nach *Kasba*^[51] bezüglich *H*- und *J*-Aggregaten zur Interpretation der Spektren an ihre Grenzen stößt und die beobachtete Panchromatizität hier nicht befriedigend erklären kann.^[71] Die Erkenntnisse der kürzerkettigen Analoga (*n*-Propyl, bzw. *n*-Butyl) lassen sich auch auf die längerkettigen Derivate wie **nDSQ** übertragen. Die wahre Ursache für die zweite bathochrom verschobene Absorptionsbande liegt hier demnach am intermolekularen Ladungstransfer und nicht an geometrischen Faktoren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für alle drei hinsichtlich ihres Aggregationsverhaltens in Lösung untersuchten symmetrischen Anilinosquaraine **nPSQ**, **nOSQ** und **nDSQ** die Aggregation in Acetonitrillösung durch Erhöhung des Wasseranteils induziert und mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Je länger die Alkylsubstituenten der Squaraine waren, desto besser ließ sich deren Aggregation in Lösung untersuchen. Mit zunehmender Kettenlänge erfolgte die Aggregation bei niedrigeren Konzentrationen, geringeren Wasseranteilen und unter Ausbildung deutlicherer Aggregatbanden. So konnte bei **nPSQ** selbst bei hoher Konzentration und dem maximal möglichen Wasseranteil keine exakt definierte Aggregatbande identifiziert werden, **nOSQ** zeigte anhand einer deutlichen hypsochrom verschobenen Bande *H*-Aggregation und **nDSQ** wies pleochromatisches Verhalten mit sowohl einer ausgeprägte hypsochromen *H*-Bande, als auch einer leicht bathochrom verschobenen Bande auf, was durch intermolekularen Ladungstransfer innerhalb der *H*-Aggregate interpretiert wurde.

4.2. Spektroskopische Untersuchungen an homochiralen Squarainen in Lösung

4.2.1. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von (*S*)-mCi-SQ und (*S,S*)-bCi-SQ in Lösung

Die beiden enantiomerenreinen Indoleninsquaraine auf Basis von (*S*)-Citronellol (*S*)-mCi-SQ und (*S,S*)-bCi-SQ zeigten – auch bei höherer Konzentration – anhand von UV/Vis-Spektren keine Anzeichen von Aggregation in Lösung. Da die Derivate eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (beziehungsweise Lösungsmittelgemischen) wie Methanol, Dimethylsulfoxid oder Aceton aufweisen, wurden Versuche mit unpolaren Lösungsmitteln als „schlechte“ Komponenten durchgeführt. Bei der Verdünnung der Dichlormethan-Stammlösungen mit verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln war im beobachteten Konzentrationsbereich lediglich eine geringe Solvatochromie erkennbar (siehe Abb. 4-10 und Abb. 4-12). Durch die Zugabe von *n*-Hexan (dem hier unpolarsten Lösungsmittel) zu hoch konzentrierten Dichlormethanlösungen konnten beide Squaraine zur Reinigung kristallisiert werden (siehe Kapitel 8.4).

Beide Derivate zeigten das für Squaraine typische Absorptionsverhalten mit einem scharfen Absorptionsband des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs und einer hypsochromen Schulter, die auf zusätzliche vibronische 0-1 Progressionen zurückzuführen ist.^[167]

Das homochirale Indolenin-Squarain mit einem chiralen Rest (*S*)-mCi-SQ zeigte das Absorptionsmaximum in Dichlormethan bei 637 nm. In Toluol verschob sich dieses leicht bathochrom zu 642 nm. In Cyclohexan war keine Verschiebung erkennbar und im unpolarsten *n*-Hexan resultierte eine leichte hypsochrome Verschiebung zu 633 nm (siehe Abb. 4-10). In den unpolaren Lösungsmitteln war die hypsochrome Schulter definierter als zweites Maximum identifizierbar. Auch eine deutliche Konzentrationserhöhung im unpolarsten Medium *n*-Hexan hatte keinen aggregationsinduzierenden Effekt zur Folge. Auch die hoch konzentrierten Lösungen wiesen über Stunden stabile, unveränderte UV/Vis-Spektren auf. Ein Beispiel ist in Abb. 4-11 gezeigt.

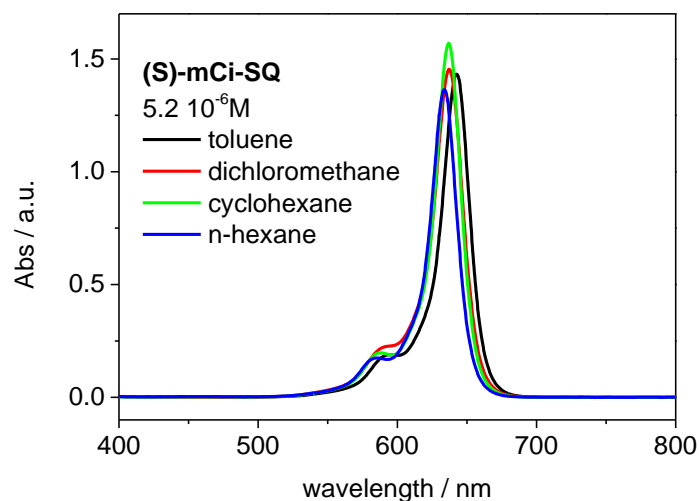


Abb. 4-10 UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S)-mCi-SQ** in Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan und *n*-Hexan ($c = 5.2 \mu\text{M}$).

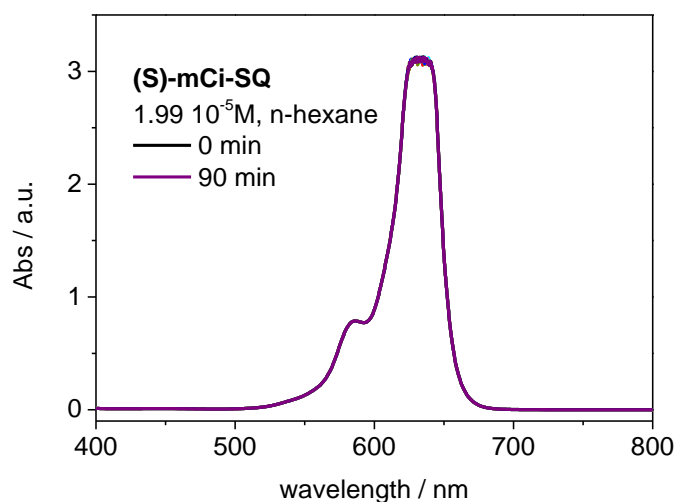


Abb. 4-11 Zeitlicher Verlauf des UV/Vis-Absorptionsspektrums von **(S)-mCi-SQ** in *n*-Hexan ($c = 19.9 \mu\text{M}$). Aufgrund der hohen Konzentration ist kein klares Maximum mehr zu erkennen.

Das homochirale Indolenin-Squarain mit zwei chiralen Resten **(S,S)-bCi-SQ** zeigte ein vergleichbares Verhalten (siehe Abb. 4-12 und Abb. 4-13). In Dichlormethan und Cyclohexan lag das Absorptionsmaximum bei 638 nm, in Toluol leicht bathochrom verschoben bei 644 nm und in *n*-Hexan hypsochrom verschoben bei 635 nm. In den unpolareneren Medien lag auch hier die Schulter definierter vor. Auch konzentrierte Lösungen zeigten über Stunden stabiles Verhalten, ein Beispiel dafür ist in Abb. 4-13 gezeigt.

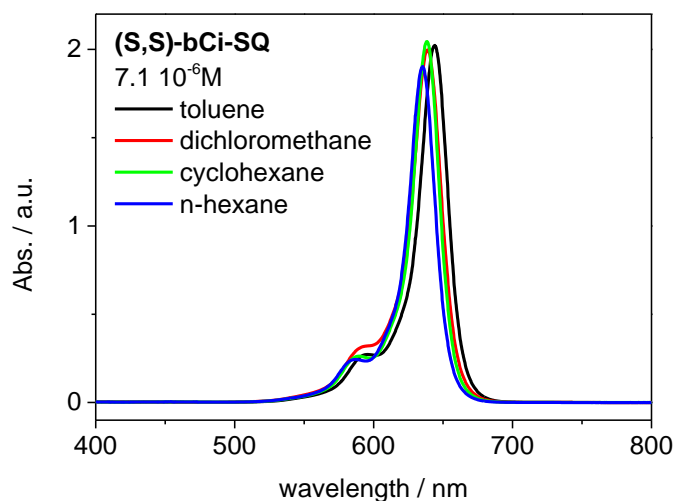


Abb. 4-12 UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-bCi-SQ** in Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan und *n*-Hexan ($c = 5.2 \mu\text{M}$).

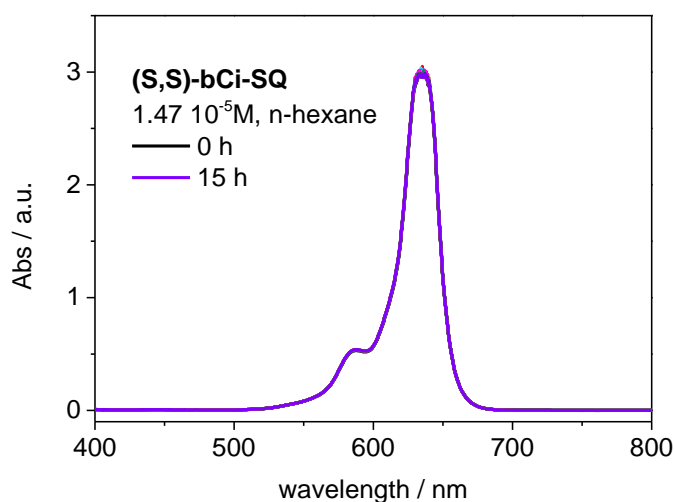


Abb. 4-13 Zeitlicher Verlauf des UV/Vis-Absorptionsspektrums von **(S,S)-bCi-SQ** in *n*-Hexan ($c = 14.7 \mu\text{M}$). Aufgrund der hohen Konzentration ist kein klares Maximum mehr zu erkennen.

Auch in der Literatur sind fast keine Beispiele zur Aggregation von Indoleninsquarainen in Lösung bekannt. Nur in stark wässrigen Medien wurde für bestimmte Derivate die Aggregation anhand der Verbreiterung der Absorption im Bereich längerer Wellenlängen und der Zunahme der Intensität der Schulter beschrieben.^[168] Der Hauptgrund für dieses Verhalten liegt wahrscheinlich in den beiden Methylgruppen am Indoleninring, die heraus aus dem ansonsten planaren System zeigen und damit die Aggregation beeinträchtigen. Im Festkörper auf der anderen Seite weisen auch Indoleninsquaraine eine ausgeprägte Tendenz zur Aggregation auf.^[169]

4.2.2. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von ProSQ-C16 in Lösung^[156]

Beide Enantiomere des homochiralen Prolin-basierten Anilinosquarains mit langen C16-Alkylketten (**ProSQ-C16** siehe Abb. 4-14) weisen ähnlich dem von *Stoll et al.* zuvor publizierten Derivat mit C10-Alkylketten^[62] faszinierende optische Eigenschaften auf. Von besonderem Interesse ist hier die Aggregation der Chromophore und die Eigenschaften der resultierenden supramolekularen Aggregate. Auch bei diesem Squarain kann die Aggregation durch ein „schlechtes“ Solvens induziert und mit Hilfe von UV/Vis- sowie CD-Spektroskopie genauer analysiert werden.

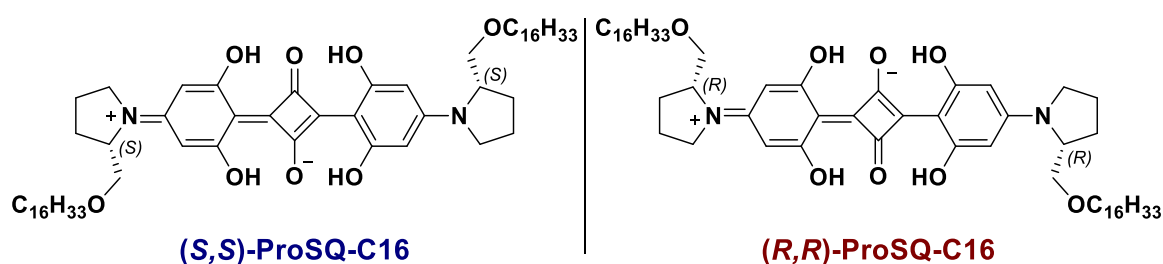


Abb. 4-14 Strukturen der Enantiomere des Prolin-basierten Anilinosquarains **ProSQ-C16**.

In verdünnter Chloroformlösung liegt **ProSQ-C16** ausschließlich in monomerer Form vor und das UV/Vis-Spektrum weist die für Squaraine typische Gestalt auf. Das Spektrum wird dominiert durch ein intensives Absorptionsband um das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max} = 644$ nm des elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs mit der charakteristischen vibronischen Schulter bei 595 nm.^[167] Das Übergangsdipolmoment wird ungefähr entlang der langen Achse des Squarain-Rückgrates angenommen. Je nach Polarität des eingesetzten Lösungsmittels war in verdünnter Lösung eine leichte Solvatochromie der Monomerabsorption erkennbar. Bei höher konzentrierten Lösungen im „schlechten“ Solvens Acetonitril kam es bedingt durch den solvophoben Effekt und die drastisch verringerte Löslichkeit zur Aggregation der Squarainmoleküle und die Gestalt der Spektren wird von der Aggregatabsorption dominiert.

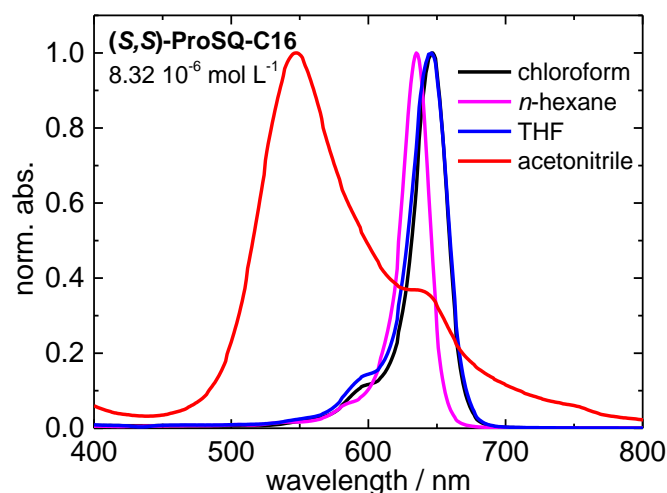


Abb. 4-15 Auf die maximale Absorption normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C16** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($c = 8.32 \mu\text{M}$).

Abb. 4-16 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregation von **(S,S)-ProSQ-C16** in Acetonitril. Zur Verdeutlichung wurden die Spektren jeweils auf die Absorption des Monomers normiert. Bis zu einer Konzentration von $1.04 \mu\text{mol/L}$ war die Aggregation klar am hypsochromen Absorptionsband des *H*-Aggregates erkennbar. Dieses übertraf in seiner Intensität die Absorption des monomer in Lösung vorliegenden Squarains und wuchs mit zunehmender Konzentration weiter an. Bei einer Konzentration von $8.32 \mu\text{mol/L}$ war die vormals scharfe Monomerabsorption nur noch als Schulter zu erkennen. Hier übertraf das *H*-Aggregatband die Absorption des Monomers um mehr als das doppelte. Wurde die Konzentration der Lösungen noch weiter erhöht kam es zur Übersättigung, zum schnellen Ausfallen des Squarains als Feststoff und damit einhergehend zur Entfärbung der Lösungen. Unterhalb einer Konzentrationsgrenze von $1 \mu\text{mol/L}$ war hingegen kein klares Aggregatband mehr erkennbar und die Absorption des Monomers bestimmte die Gestalt der Spektren. Selbst bei diesen niedrigen Konzentrationen war die Aggregation aber noch an der verbreiterten Form der Spektren im polaren Lösungsmittel erkennbar.

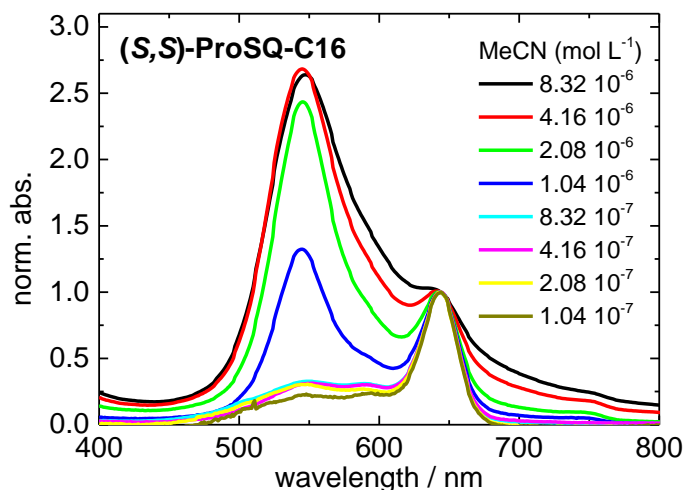


Abb. 4-16 Auf die Monomerabsorption ($\lambda_{\max} = 644 \text{ nm}$) normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C16** in Acetonitril mit steigender Konzentration.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Stoll et al.* mit dem entsprechenden **(S,S)-ProSQ-C10** mit kürzeren Alkylresten konnte die Aggregation hier allein durch Acetonitril induziert werden, eine zusätzliche Zugabe von Wasser als noch schlechterem Solvens war nicht erforderlich.^[62] Durch die systematische Erhöhung des Acetonitrilgehaltes von Chloroformlösungen bei Beibehalten einer konstanten Squarainkonzentration konnte die Aggregation so schrittweise per Titration verfolgt werden. Anhand der hypsochromen Verschiebung der Aggregat-Absorption wurde dieses Band als exzitonisches Absorptionsband vom *H*-Typ betrachtet, welches durch die parallele Seite-an-Seite Anordnung der Moleküle im *H*-Aggregat und damit einhergehend der Kopplung der parallelen Übergangsdipolmomente hervorgerufen wird.^[51,53] Die Änderung der Absorption und damit der Farbe der Lösungen von blau nach violett war schon mit bloßem Auge erkennbar (Abb. 4-17).

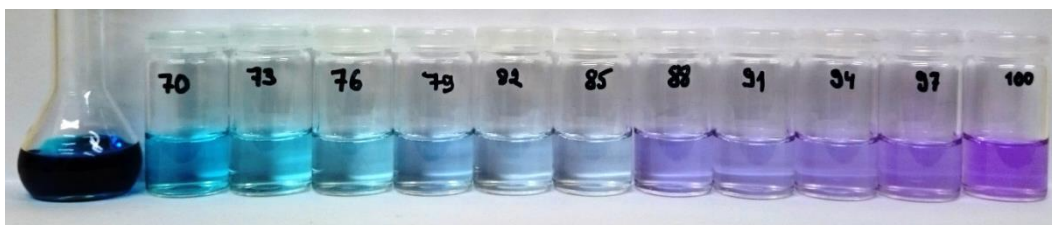


Abb. 4-17 Foto von **(R,R)-ProSQ-C16**-Lösungen in Chloroform (links: Stammlösung, $c = 1.74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und in Acetonitril/Chloroform-Gemischen ($c = 5.6 \text{ µM}$) mit unterschiedlichem Acetonitrilgehalt in Volumenprozent (70 – 100%). Zur Verdeutlichung wurde der Kontrast angehoben.

Die Ergebnisse einer solchen UV/Vis- und CD-spektroskopischen Lösungsmitteltitration sind in Abb. 4-18 zusammengefasst. Dazu wurde zunächst Stammlösung in der Küvette

vorgelegt und anschließend durch die Zugabe des Lösungsmittelgemischs verdünnt und zweimal umgeschwenkt. Beide Enantiomere zeigen in den UV/Vis-Experimenten annähernd das gleiche und in den CD-Experimenten spiegelbildliches Verhalten, wobei die leichten Abweichungen auf den Konzentrationsunterschied ((**S,S**)-ProSQ-C16 $c = 5.7 \mu\text{M}$, (**R,R**)-ProSQ-C16 $c = 5.6 \mu\text{M}$), die unterschiedliche optische Reinheit der Verbindungen (siehe HPLC-Analyse in Kapitel 3.1.4) sowie unvermeidbare Variationen bei der manuellen Durchführung der Titrationsexperimente zurückgeführt werden können.

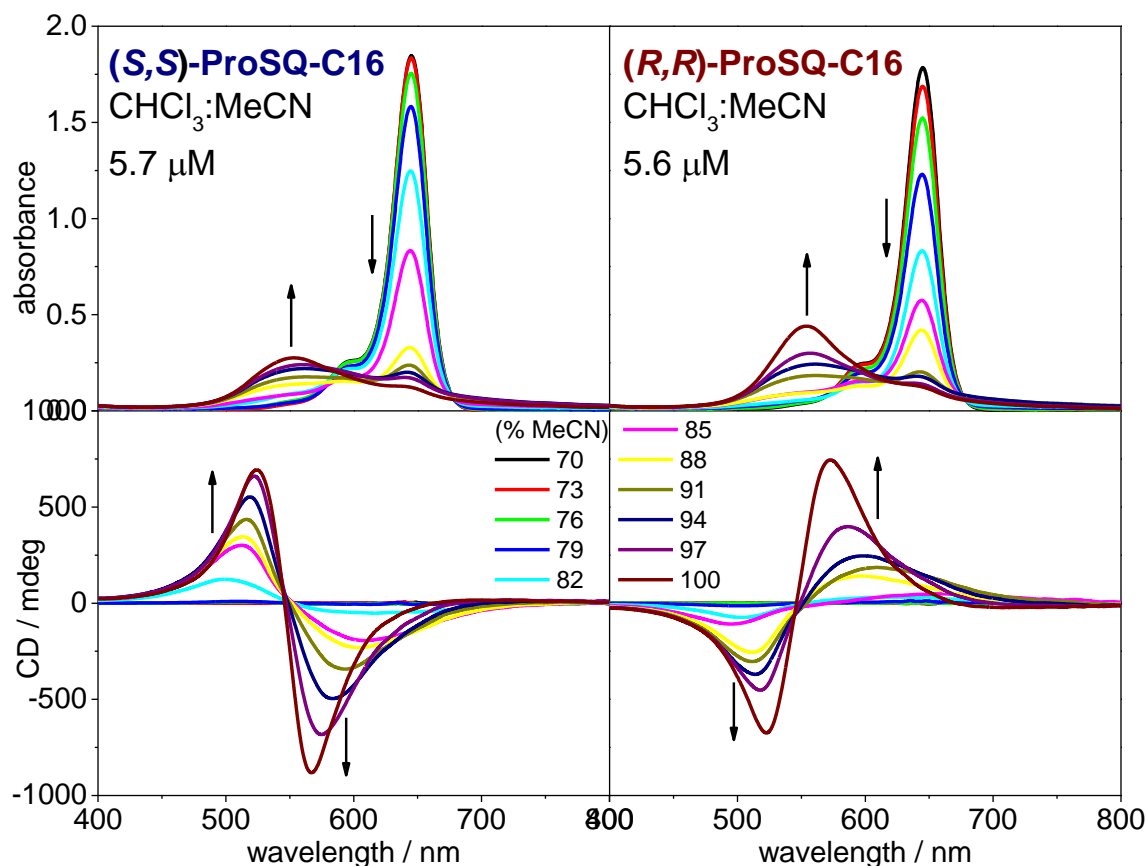


Abb. 4-18 UV/Vis- und CD-spektroskopische Titrationsexperimente von (**S,S**)-ProSQ-C16 ($c = 5.7 \mu\text{M}$) und (**R,R**)-ProSQ-C16 ($c = 5.6 \mu\text{M}$) in Chloroform-Acetonitril-Mischungen mit ansteigendem Acetonitrilgehalt (70 \rightarrow 100%).

Bis zu einem Acetonitrilgehalt von 85% war keine Aggregation anhand neuer Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren erkennbar, sondern lediglich eine Abnahme der Monomerabsorption. Über diesem Grenzwert nahm das Monomerband weiter stark ab und neue hypsochrome Absorptionsbanden um die kürzere Wellenlänge $\lambda_{\text{H}} \approx 550 \text{ nm}$ bauten sich auf. Mit zunehmendem Acetonitrilgehalt nahm die Intensität dieser *H*-Aggregat-Absorptionsbanden auf Kosten des Monomerbandes weiter stetig zu, bis sie ab 94% Acetonitril die Monomerabsorption übertrafen. Auch bei 100% Acetonitril war die Aggregation der ProSQ-Moleküle – wie auch in den vorhergehenden Untersuchungen von

Acetonitrillösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen – noch nicht vollständig, was die als Schulter im Spektrum verbleibende Monomerabsorption zeigt. Es ist in den Spektren insgesamt kein klarer isosbestischer Punkt erkennbar, was ein Hinweis darauf sein kann, dass mehrere verschiedene Aggregat-Spezies gebildet wurden. Ab einem Acetonitrilgehalt von 85% durchlaufen alle folgenden Spektren einen gemeinsamen isosbestischen Punkt, was ein Indiz dafür ist, dass ab hier nur eine Art von Aggregat gebildet wird. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Stoll et al.* die bei der Titration mit einem schlechten Solvens in Lösung gleichzeitig sowohl hypsochrome *H*- als auch bathochrome *J*-Aggregate beobachten konnten, wurden hier bei allen Titrationsexperimenten ausschließlich *H*-Aggregate nachgewiesen.

Innerhalb des hier betrachteten Spektralbereichs des sichtbaren Lichts zeigten beide **ProSQ-C16** Monomere keinerlei *Cotton*-Effekt, was darauf zurückzuführen ist, dass die Absorption in diesem Bereich durch das achirale Squarain-Rückgrat verursacht wird und die elektronischen Übergänge der chiralen Prolin-basierten Seitengruppen erst im tiefen UV-Bereich jenseits von 200 nm erfolgen.^[170] Die *H*-Aggregate beider **ProSQ-C16** Enantiomere hingegen zeigten in den CD-Spektren stets ein bisignates CD-Signal mit aufeinanderfolgenden ähnlich starken *Cotton*-Effekten mit jeweils umgekehrtem Vorzeichen mit zunehmender Amplitude um die Wellenlänge λ_{H} der maximalen Absorption des *H*-Bandes. Dieser isodichroische Punkt ist ein klares Indiz für das Vorliegen nur eines Aggregates und untermauert die Annahme aus den UV/Vis-Experimenten. Die bisignaten *Cotton*-Effekte weisen auf das Koppeln von Exzitonen hin, eine Wechselwirkung der elektronischen Übergangsdipolmomente der aggregierten Moleküle durch den Raum.^[74,75,171] Diese exzitonischen CD-Signale spiegeln die Exzitonenchiralität wider, also die Helizität der Anordnung der beiden elektronischen Übergangsdipolmomente, die bei der Anregung beteiligt sind. *Stoll et al.* hingegen sahen nur bei *J*-Aggregaten einen starken exzitonischen CD-Effekt, im Bereich der *H*-Aggregate war kein deutlicher *Cotton*-Effekt erkennbar.

Besonders die Geschwindigkeit der Zugabe der Lösungsmittelgemische und die Durchmischung der Lösungen unmittelbar nach der Verdünnung sind hier schwierig reproduzierbar. Die hier beobachtete Aggregation in Lösung geschieht nach der Verdünnung mit dem schlechten Lösungsmittel sehr schnell in wenigen Minuten. Sind die Mischungen bei der Messung noch nicht äquilibriert, weisen die CD-Signale eine andere Form auf. Dies war zu beobachten, wenn die Verdünnung mit umgekehrter Reihenfolge (schlechtes Lösungsmittel vorgelegt mit anschließender Zugabe der Stammlösung und zweimaliges

Umschwenken) direkt in der Küvette stattfand und die Messung unmittelbar danach durchgeführt wurde. Mit dieser Reihenfolge konnte eine Veränderung der CD-Spektren über die Zeit beobachtet werden. Anhand des Beispiels einer Titration von **(S,S)-ProSQ-C16** bei einer Konzentration von 6.0 μM ist dies in Abb. 4-19 gezeigt.

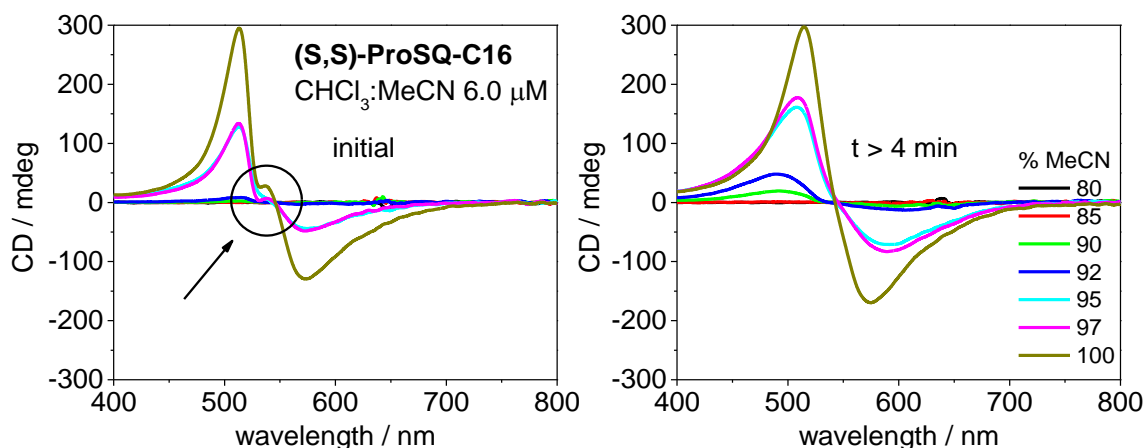


Abb. 4-19 CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C16** ($c = 6.0 \mu\text{M}$) in Chloroform-Acetonitril-Mischungen mit zunehmendem Acetonitrilgehalt (80 – 100%) mit umgekehrter Reihenfolge der Verdünnung (Lösungsmittelgemisch vorgelegt mit anschließender Zugabe der Stammlösung in die Küvette mit zweimaligem Umschwenken). Links: Messung unmittelbar nach Mischung, rechts: Messung nach 4 Minuten.

Der auffälligste Bereich ist im linken Spektrum gekennzeichnet. Die nicht äquibrierten Lösungen zeigten keinen isodichroischen Punkt und eine andere Signalform als die nach wenigen Minuten äquibrierten Mischungen. Besonders der Wendepunkt bei ca. 530 nm und das Maximum bei 537 nm stechen hervor. Dieses spezielle Signal kann auf die Umwandlung von Aggregaten hindeuten. Nach spätestens vier Minuten waren die Lösungen äquibriert, was anhand der Stabilität der Signale erkennbar war. Äquibrierte Spektren wiesen isodichroische Punkte auf. Da die Experimente händisch und nicht mit Hilfe eines Automaten durchgeführt werden, ist für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit die Äquibrilierung der Mischungen von großer Relevanz.

In Abb. 4-20 sind die CD-Spektren der Titrationsexperimente zum direkten Vergleich für beide **ProSQ-C16**-Enantiomere gemeinsam dargestellt. Hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass **(R,R)-ProSQ-C16** eine höhere Enantiomerenreinheit besaß und **(S,S)-ProSQ-C16** kleine Anteile des **(R,R)**-Enantiomers und der *meso*-Verbindung enthielt (siehe HPLC Analyse, Kapitel 3.1.4). Die CD-Spektren der **(S,S)-ProSQ-C16**-Aggregate zeigen zuerst einen negativen *Cotton*-Effekt bei längeren Wellenlängen gefolgt von einem zweiten positiven *Cotton*-Effekt bei kürzeren Wellenlängen. Beim Enantiomer **(R,R)-ProSQ-C16** ist der entsprechende umgekehrte Wechsel erkennbar. Der

Vorzeichenwechsel der *Cotton*-Effekte lässt jeweils Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration der Exzitonen zu: erfolgt er von positiv (bei längeren Wellenlängen) auf negativ (bei kürzeren Wellenlängen), so besitzt das Exziton eine positive Chiralität, bei einem Wechsel von negativ auf positiv entsprechend die umgekehrte negative Chiralität.^[74,75]

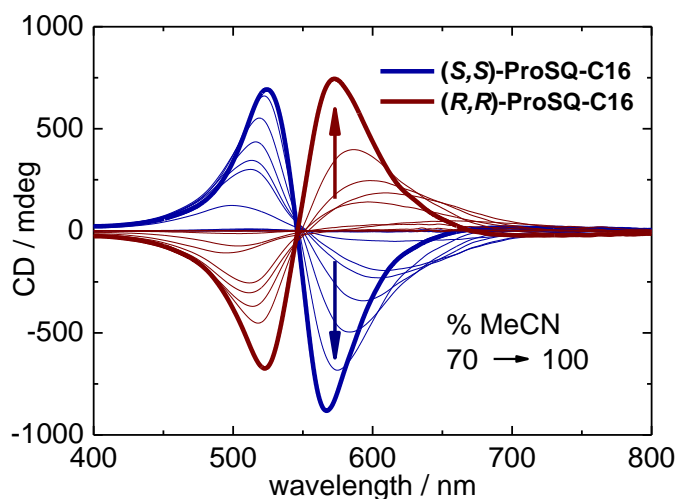
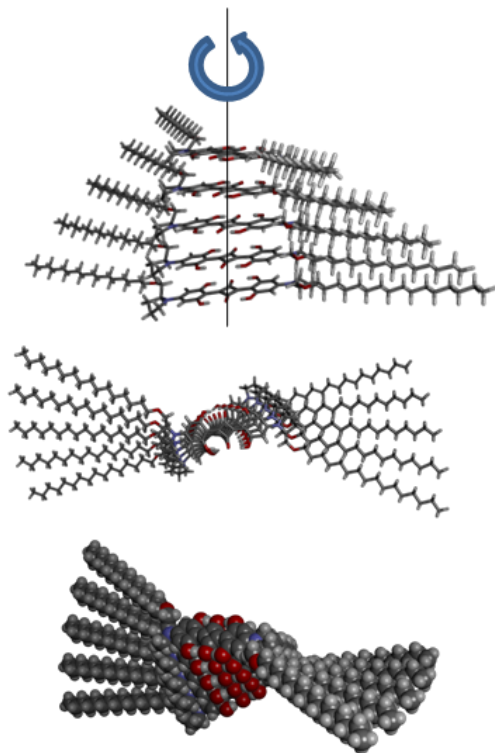


Abb. 4-20 CD-Spektren von **(S,S)-ProSQ-C16** (blau, $c = 5.7 \mu\text{M}$) und **(R,R)-ProSQ-C16** (rot, $c = 5.6 \mu\text{M}$) in Chloroform-Acetonitril-Mischungen mit zunehmendem Acetonitrilgehalt (70 – 100%).

Qualitativ bedeutet positive Exzitonenchiralität eine rechtsdrehend (mit dem Uhrzeigersinn drehende) helikale Anordnung der Exzitonen, eine negative dementsprechend die umgekehrte linksdrehende (gegen den Uhrzeigersinn drehende) Helix. Den chiralen *H*-Aggregaten von **(S,S)-ProSQ-C16** kann anhand der *Cotton*-Effekte somit eine linksdrehende helikale Anordnung (*P*-Helizität) mit negativem Torsionswinkel zwischen aggregierten Squarainrückgraten zugeordnet werden. Chirale *H*-Aggregate von **(S,S)-ProSQ-C16** sind spiegelbildlich rechtsdrehend helikal aufgebaut (*M*-Helizität). In Abb. 3-1 ist zum besseren Verständnis eine vorgeschlagene Packung der Moleküle für diese beiden durch Selbstorganisation gebildeten helikal chiralen supramolekularen Aggregate am Beispiel von Pentameren gezeigt.

(S,S)-ProSQ-C16
Negative Exzitonenchiralität
Linksdrehende Helix



(R,R)-ProSQ-C16
Positive Exzitonenchiralität
Rechtsdrehende Helix

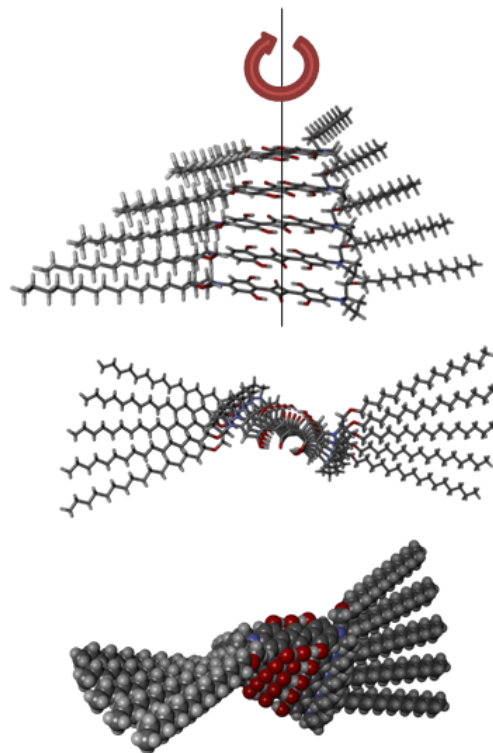


Abb. 4-21 Vorgeslagene Packung der Moleküle bei durch Selbstorganisation gebildeten helikal chiralen supramolekularen H-Aggregaten beider **ProSQ-C16** Enantiomere am Beispiel von Pentameren. Atomzuordnung: dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, rot: Sauerstoff, violett: Stickstoff.

Für diese Anordnung von **ProSQ-C16** als helikal verdrehte π -Stapel spricht auch die Abwesenheit einer zusätzlichen bathochromen Bande wie zum Beispiel bei **nDSQ**. In diesem Fall wäre von einem Versatz der einzelnen Dipole entlang der Molekülebene auszugehen, da dies intermolekularen Ladungstransfer zwischen den Chromophoren ermöglicht.^[71]

4.2.3. UV/Vis- und CD-spektroskopische Untersuchungen der Aggregation von ProSQ-C6 in Lösung^[156]

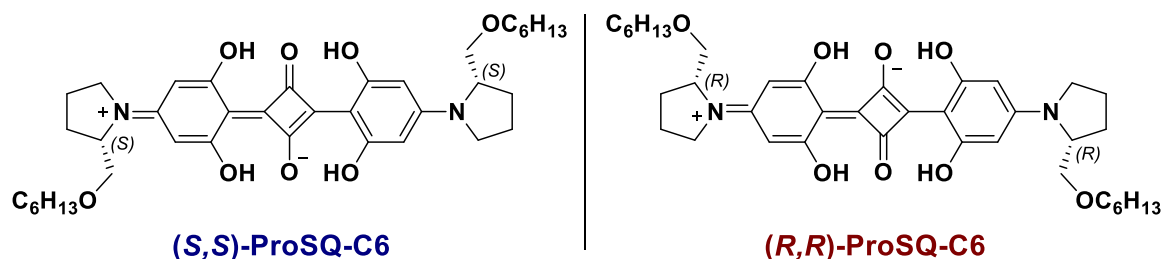


Abb. 4-22 Strukturen der Enantiomere des Prolin-basierten Anilinosquarains **ProSQ-C6**.

Das kürzerkettige homochirale Prolin-basierte Anilinosquarain **ProSQ-C6** (Abb. 4-22) weist eine geringere Löslichkeit als seine Pendanten mit längeren Alkylketten auf. In verdünnter Chloroformlösung zeigte es das typische UV/Vis-Spektrum von Anilinosquarainen mit dem Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda_{\max} = 646$ nm und einer hypsochromen vibronischen Schulter bei ca. 594 nm (siehe Abb. 4-23). In Acetonitril war Solvatochromie und eine leichte Blauverschiebung des Absorptionsmaximums zu 642 nm erkennbar. Anders als im Falle der länger-kettigen Prolin-basierten Squaraine war bei **(S,S)-ProSQ-C6** kein Anzeichen für Aggregatbildung anhand der Änderung der UV/Vis-Spektren in Acetonitril auszumachen.

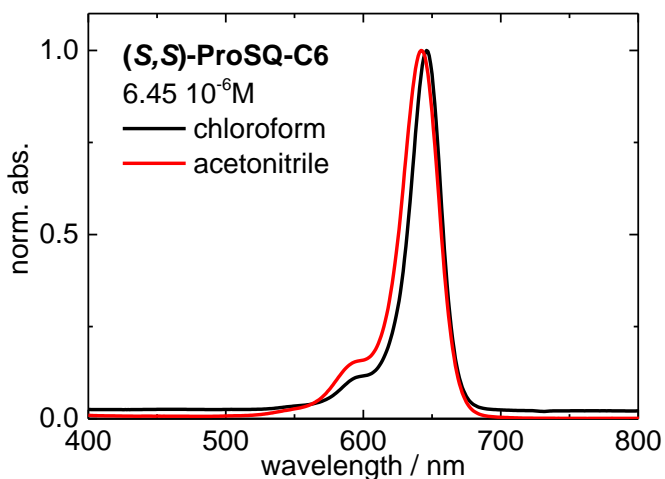


Abb. 4-23 Auf die maximale Absorption normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C6** in unterschiedlichen Lösungsmitteln ($c = 6.45 \mu\text{M}$).

Auch nach der weiteren Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels durch die Zugabe von Wasser zum Lösungsmittelgemisch analog den Experimenten von *Stoll et al.* konnte keine Aggregation induziert werden. Abb. 4-24 zeigt die Ergebnisse eines solchen Experiments.

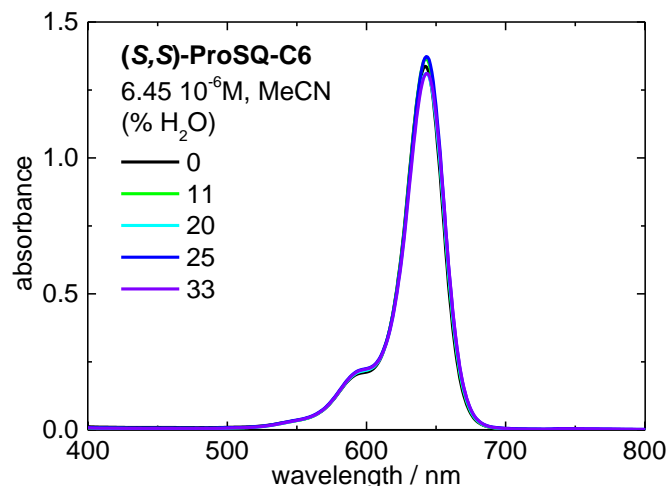


Abb. 4-24 UV/Vis-Absorptionsspektren von **(S,S)-ProSQ-C6** in Acetonitril ($c = 6.45 \mu\text{M}$) mit variierendem Wasseranteil.

Bis zu einem maximal möglichen Wassergehalt von 33% in der Mischung (ohne Phasentrennung des ternären Lösungsmittelgemischs) stellte sich keine Änderung ein. Die Spektren der vermessenen Lösungen waren über mindestens 90 Minuten stabil und zeigten keinerlei Veränderungen beispielsweise durch ein Ausfallen des Squarains. Abb. 4-25 zeigt dies zur Verdeutlichung am Beispiel der Acetonitrillösung mit 25% Wassergehalt.

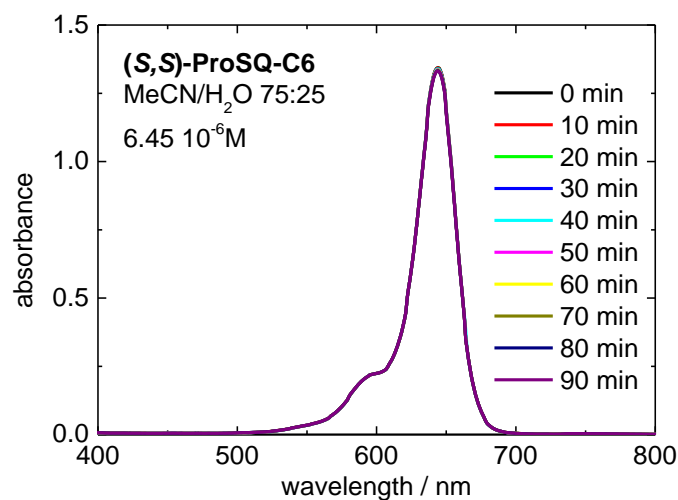


Abb. 4-25 Zeitlicher Verlauf der UV/Vis-Absorption von **(S,S)-ProSQ-C6** in Acetonitril/Wasser 75:25 ($c = 6.45 \mu\text{M}$) über 90 Minuten.

5. Organisation der Squaraine im Festkörper

Im Verlauf mehrerer mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* sowie von Kooperationspartnern wurden durch Rotationsbeschichtung von allen Squarainen dünne Filme auf Glassubstraten erzeugt, anhand derer das Verhalten im Festkörper analysiert werden konnte. Dazu wurden die hergestellten Filme mittels Mikroskopie, Röntgendiffraktometrie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Im Falle von chiralen Squarainen wurde außerdem die optische Aktivität CD-spektroskopisch untersucht.

Mikroskopische Methoden liefern ein direktes Bild der mesoskopischen Morphologie der Filme. Durch die Verwendung von Polarisationsfiltern kann bei lichtmikroskopischen Betrachtungen Doppelbrechung oder Interferenz sichtbar gemacht werden. Mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) kann anhand des Höhenprofils die Rauheit von Filmen analysiert werden.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray diffraction) kann die Kristallinität, beziehungsweise das Maß an Ordnung innerhalb der Filme analysiert werden. Das Prinzip der Röntgenbeugung beruht auf der Interferenz von Röntgenstrahlung mit dem Gitter einer geordneten Struktur. Netzebenen eines (teil)kristallinen Stoffes, für die die Reflexionsbedingungen erfüllt sind, beugen die Strahlung in einem bestimmten Winkel und erzeugen Reflexe im Beugungsbild. Was normalerweise als Mittel zur Strukturbestimmung angewendet wird, kann so auch als Methode zur Ermittlung des Kristallinitätsgrades einer Substanz dienen. Ein amorpher Stoff liefert keine klaren Reflexe im Beugungsbild. Je geordneter, sprich kristalliner die Substanz vorliegt, umso mehr und umso schärfere Reflexe werden beobachtet.

UV/Vis-Spektroskopie dient auch im Festkörper als ein Mittel zur Untersuchung der Aggregation der Chromophore, die anhand der Veränderung der Absorption im Vergleich zum Monomer interpretiert werden kann. Bei optisch aktiven Filmen kann anhand der CD-Effekte die supramolekulare chirale Anordnung der Chromophore gedeutet werden.

5.1. Festkörpereigenschaften von Anilinosquarainen mit linearen *N*-Alkylsubstituenten

Die Festkörpereigenschaften von Anilinosquarainen mit langen unverzweigten Alkylsubstituenten **nPSQ**,^[151] **nOSQ** und **nDSQ** wurden im Verlauf eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* untersucht.

Anilinosquaraine mit langen unverzweigten Alkylsubstituenten wie **nPSQ**,^[151] **nOSQ** und **nDSQ** weisen im Festkörper vergleichbares Verhalten auf. In der Regel zeigen dünne Filme dieser Klasse von Squarainen charakteristische UV/Vis-Absorptionsspektren mit zwei großen „Hügeln“, von denen einer im Vergleich zur Monomerabsorption in Lösung stark hypsochrom und der andere leicht bathochrom verschoben ist.^[18,69–71,151] Diese Form lässt sich mit Hilfe der klassischen vereinfachten Exzitonentheorie nach *Kasha*^[50,51] nicht hinreichend erklären und wurde als *H*-Aggregate (kurzwelliges Maximum) mit zusätzlichen starken charge-transfer-Wechselwirkungen (langwelliges Maximum) interpretiert.^[71] Der Einfluss der Temperatur auf dünne Filme des Anilinosquarains mit C8-Alkylketten **nOSQ** ist in Abb. 5-1 gezeigt.

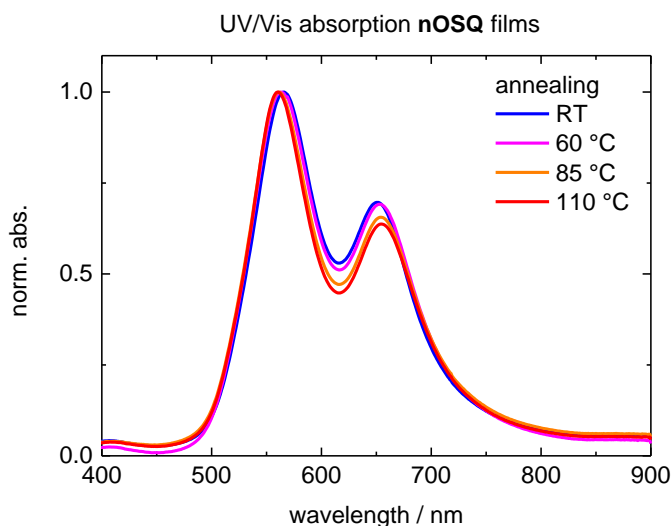


Abb. 5-1 Normierte UV/Vis-Spektren von durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erhaltenen dünnen Filmen **nOSQ** auf Glas mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen.

Tempern veränderte die optischen Eigenschaften von Filmen dieses Squarains nur wenig. Mit zunehmender Tempertemperatur von Raumtemperatur bis 110 °C verschob sich die Absorption der hypsochromen Bande nur leicht weiter zu höherer Energie von 566 nm bis 561 nm. Aufgrund der starken bathochromen Verschiebung im Vergleich zum Monomer (ca.

650 nm in Chloroform) kann diese Bande einem *H*-Aggregat zugeordnet werden. Die bathochrome Bande hingegen unterschied sich in ihrem Maximum kaum vom Monomer und verschob sich mit höherer Temperatur etwas weiter zu niedrigerer Energie von 651 nm bei Raumtemperatur bis 655 nm nach Tempern bei 110 °C. Dabei nahm mit der Temperaturerhöhung außerdem das Verhältnis der bathochromen Bande zur hypsochromen leicht zu. Dieses Verhalten spiegelt ungefähr das von **nPSQ** wieder, auch bei dünnen Filmen des „kleineren Bruders“ mit C5-Alkylketten hatte die Temperatur nur einen sehr geringen Einfluss auf die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften.^[151] Der Vergleich mit den Experimenten mit **nOSQ** zur Aggregation in Lösung (siehe Kap. 4.1.2) zeigt Ähnlichkeiten zwischen der Aggregation. In Abb. 5-2 sind die auf die jeweils maximale Intensität normierten UV/Vis-Spektren vom dünnen Film auf Glas ohne Tempern, der aggregierten Lösung in Acetonitril mit 25% Wasser und der reinen Chloroformlösung gemeinsam aufgetragen. Sowohl der Film, wie auch die Lösung zeigten ein starkes *H*-Aggregat bei ähnlichen Wellenlängen, wobei die hypsochrome Verschiebung beim Film ca. 5 nm weiter zu niedrigeren Wellenlängen ausfiel.

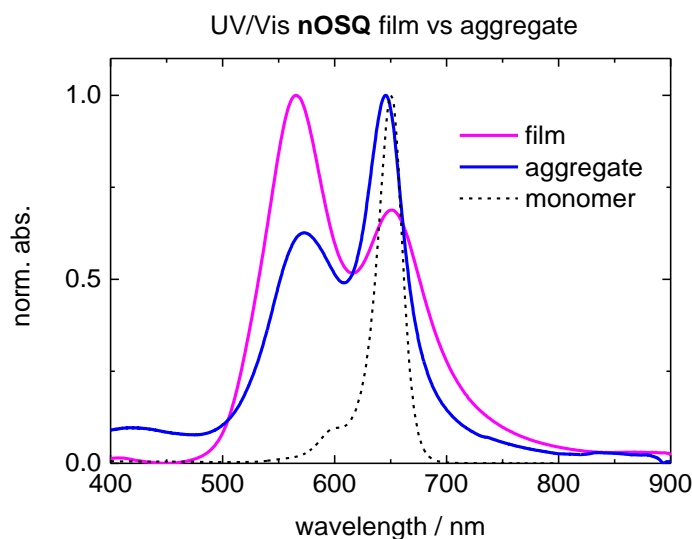


Abb. 5-2 Normierte UV/Vis-Spektren von **nOSQ** (pink: dünner Film auf Glas ohne Tempern, blau: Lösung in Acetonitril + 25% Wasser $c = 5.4 \mu\text{M}$, gepunktet: Chloroformlösung).

Das zweite, energetisch niedrigere Band befand sich ungefähr auf Höhe der Monomerabsorption der reinen Chloroformlösung, besaß jedoch eine deutlich breitere Gestalt. Da in der Lösung die Aggregation von **nOSQ** noch nicht vollständig war und noch Monomer vorlag, kann hier nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob das in Lösung vorliegende Aggregat das gleiche wie im dünnen Film war. Wie der Vergleich der Experimente in Lösung

und im Festkörper zeigt, ist das *H*-Aggregat sowohl kinetisch (schnelle Aggregation in Lösung), als auch thermodynamisch bevorzugt (Tempern der Filme).

Im Fall von **nDSQ** mit den längeren C10-Alkylketten waren die Unterschiede der dünnen Filme zwischen den verschiedenen Temperschritten deutlich ausgeprägter. Abb. 5-3 zeigt die entsprechenden UV/Vis-Spektren von dünnen **nDSQ**-Filmen auf Glas mit unterschiedlichen Tempertemperaturen.

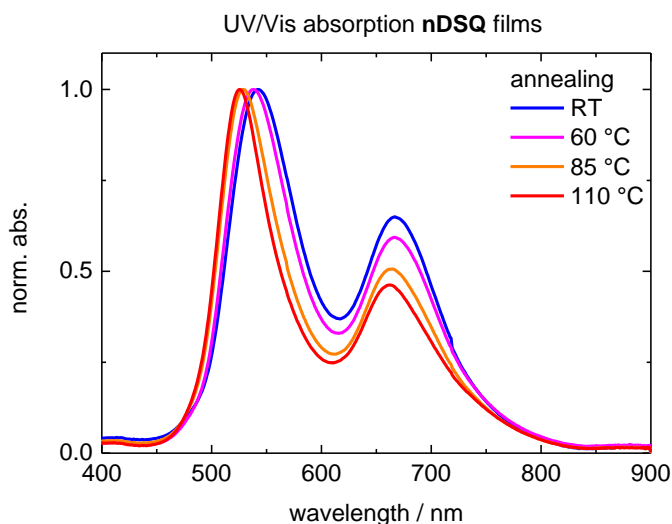


Abb. 5-3 Normierte UV/Vis-Spektren von durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erhaltenen dünnen Filmen **nDSQ** auf Glas mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen.

Bei **nDSQ** verschob sich die hypsochrome Bande des *H*-Aggregats mit zunehmender Tempertemperatur stärker zu höherer Energie von 542 nm bei Raumtemperatur bis 525 nm nach Tempern bei 110 °C. Die Bande niedrigerer Energie hingegen verschob sich hier mit höherer Temperatur von 667 nm bei Raumtemperatur nach 662 nm, also zu höherer Energie, nach Tempern bei 110 °C. Auch das Verhältnis von *H*-Aggregatbande zur Bande bei niedrigerer Energie nahm deutlich stärker mit höherer Temperatur zu.

Der Vergleich der Spektren des **nDSQ**-Films ohne Tempern und dem Aggregat in Acetonitrillösung mit 25% Wasser (siehe Kap. 4.1.3) in Abb. 5-4 zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Da hier die Aggregation in Lösung abgeschlossen war, ist davon auszugehen, dass sich die Gestalt der Aggregate in Lösung und im dünnen Film gleicht. Das in Lösung unmittelbar kinetisch gebildete *H*-Aggregat ist also auch thermodynamisch bevorzugt.

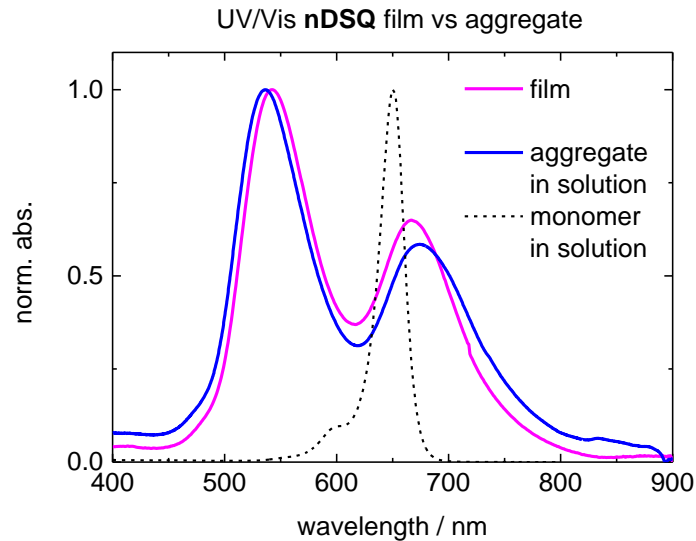


Abb. 5-4 Normierte UV/Vis-Spektren von **nDSQ** (pink: dünner Film auf Glas ohne Tempern, blau: Lösung in Acetonitril + 25% Wasser $c = 4.2 \mu\text{M}$, gepunktet: Chloroformlösung).

Abb. 5-5 zeigt die UV/Vis-Spektren von Filmen von **nPSQ**,^[151] **nOSQ**- und **nDSQ**-Filmen, die jeweils bei 110 °C getempert wurden im direkten Vergleich. Durch das Tempern bei der hohen Temperatur sollten sich alle Filme im thermodynamischen Minimum befinden und die Squaraine komplett aggregiert vorliegen. Aus dieser Auftragung sind die Ähnlichkeiten zwischen **nPSQ**^[151] und **nOSQ** sofort ersichtlich, besonders das Übereinanderliegen der *H*-Aggregate fällt hier sofort ins Auge. **nDSQ** hingegen zeigt die Absorption des *H*-Aggregats bei deutlich höherer Energie, was nach der Exzitonentheorie nach *Kasha* durch einen größeren Versatzwinkel θ der Dipolmomente im **nDSQ**-Aggregat erklärt werden könnte.^[50,51]

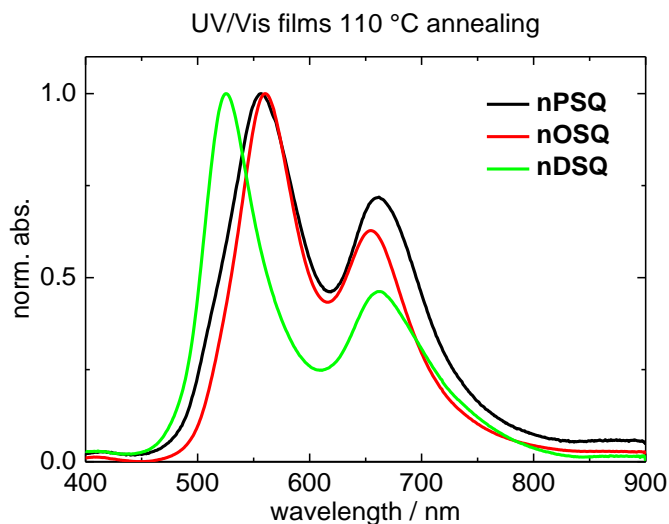


Abb. 5-5 Normierte UV/Vis-Spektren von durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erhaltenen dünnen Filmen **nPSQ**,^[151] **nOSQ** und **nDSQ** auf Glas, die zuvor jeweils für 20 min bei 110 °C getempert wurden.

Alle drei untersuchten Anilinosquaraine mit linearen Alkylresten **nPSQ**, **nOSQ**, und **nDSQ** weisen neben einer *H*-Aggregatbande die charakteristische zweite breite Bande bei niedrigerer Energie um die Monomerabsorption auf. Das Verhältnis zur *H*-Bande nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab und das Maximum verschiebt sich weiter zu höheren Energien. *Hestand et al.* konnten bereits für kürzerkettige (C3 und C4) Derivate beweisen, dass der Ursprung dieser zweiten Absorptionsbande nicht in *J*-Aggregaten oder *Davydov*-Aufspaltungen zu suchen ist, sondern das Resultat eines intermolekularen Ladungstransfers.^[71] *Davydov*-Aufspaltungen konnten dabei anhand von Kristallstrukturen ausgeschlossen werden, bei denen jeweils nur ein Molekül pro Einheitszelle vorlag. Die Voraussetzung für *Davydov*-Aufspaltungen ist hingegen das Vorliegen von mindestens zwei inäquivalenten Molekülen mit schräg zueinander orientierten Dipolmomenten pro Einheitszelle, da nur so beide Übergänge erlaubt werden. Mit zunehmender Kettenlänge werden wahrscheinlich gestapelte *H*-Aggregat-Anordnungen favorisiert, bei denen der Versatz der einzelnen Chromophore nicht mehr ideal für den Ladungstransfer ist. Dies würde die Abschwächung und Verschiebung zu niedrigeren Wellenlängen der zweiten Bande mit zunehmender Kettenlänge erklären.

Abb. 5-6 zeigt die Röntgendiffraktogramme der **nPSQ**-,^[151] **nOSQ**- und **nDSQ**-Filme mit 110 °C Tempern und zugeordnete *Miller*-Indizes (*hkl*).

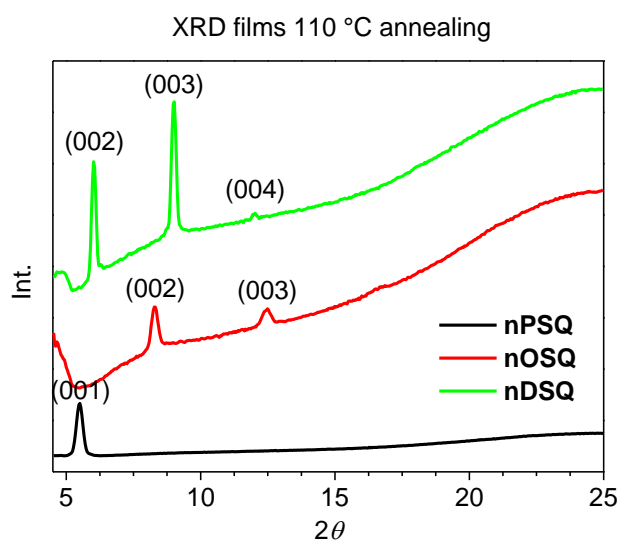


Abb. 5-6 Röntgendiffraktogramme von durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erhaltenen dünnen Filmen **nPSQ**,^[151] **nOSQ** und **nDSQ** auf Glas, die zuvor für jeweils 20 min bei 110 °C getempert wurden. Die einzelnen Diffraktogramme sind mit Versatz zueinander dargestellt. In Klammern sind jeweils den Reflexen zugeordnete *Miller*-Indizes (*hkl*) angegeben.

Der Buckel zu größeren Beugungswinkeln stammt vom amorphen Glassubstrat. Anhand der Beugungsbilder ist klar erkennbar, dass die Anzahl an scharfen, klar definierten Reflexen mit wachsender Kettenlänge der Alkylsubstituenten der Squaraine zunahm. **nPSQ** zeigte nur einen einzigen Beugungsreflex bei $2\theta = 5.5^\circ$ (001).^[151] Im Diffraktogramm von **nOSQ** waren zwei klar definierte Reflexe bei 8.3° (002) und 12.4° (003) auszumachen. Der **nDSQ**-Film wies im Beugungsbild zwei sehr starke Reflexe bei 6.0° (002) und 9.0° (003) und einen dritten, deutlich schwächeren bei 12.0° (004) auf. Die Filme von **nOSQ** und **nDSQ** besaßen also eine höhere Ordnung im Festkörper als der **nPSQ**-Film. Die Beobachtungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen von *Zheng et al.*, die Anilinosquaraine mit linearen Alkylresten der Kettenlängen C4-C6 untersuchten.^[69] Mit längerer Kettenlänge des Alkylsubstituenten nahm auch hier der Grad an Kristallinität der Filme zu. Durch Zuordnung von *Miller*-Indizes zu den einzelnen Beugungsreflexen lassen sich die jeweiligen Gitterebenenabstände d der Filme aus den Beugungswinkeln 2θ mit der *Bragg*-Gleichung berechnen nach $d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$ (mit n = Beugungsordnung, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA} = \text{Cu-K-}\alpha\text{-Strahlung}$). Anhand der zugeordneten *Miller*-Indizes ergeben sich so die in Tabelle 5-1 zusammengefassten Netzebenenabstände.

Tabelle 5-1 Bestimmte Beugungswinkel 2θ der (001) Reflexe und berechnete Gitterebenenabstände von durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erhaltenen dünnen Filmen **nPSQ**,^[151] **nOSQ** und **nDSQ** auf Glas, die zuvor für jeweils 20 min bei 110°C getempert wurden.

Squarain	2θ (001)	Gitterebenenabstand d
nPSQ	5.5°	1.6 nm
nOSQ	4.15°	2.1 nm
nDSQ	3.0°	2.9 nm

5.2. Festkörpereigenschaften von Anilinosquarainen mit verzweigten *N*-Alkylsubstituenten

Anilinosquaraine mit verzweigten Alkylsubstituenten neigen im Festkörper eher zur Ausbildung von *J*-Aggregaten, was sich an starken bathochrom verschobenen Banden in den UV/Vis-Spektren äußert. Hier spielen besonders die *van-der-Waals*-Wechselwirkungen der sterisch anspruchsvollen Reste miteinander eine große Rolle bei der Bildung der Kopf-Schwanz-verknüpften supramolekularen Verbände. Ist die sterische Hinderung der verzweigten Reste hinreichend groß, wie zum Beispiel bei **SQIB** mit seinen *iso*-Butylgruppen, kann dies die Bildung von *H*-Aggregaten in Filmen verhindern.^[47]

5.2.1. Festkörpereigenschaften von **SQIB**^[172]

Das selbst synthetisierte Anilinosquarain **SQIB** wurde Kooperationspartnern an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* und der *Syddanske Universitet Sønderborg* für Untersuchungen der Festkörpereigenschaften zur Verfügung gestellt. Im Folgenden sind Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst.

Polymorphie von **SQIB**-Kristallstrukturen

Für **SQIB** sind in der Literatur zwei polymorphe Formen der Kristallstruktur beschrieben: eine monokline Phase (Raumgruppe $P21/c$)^[70,173] und eine orthorhombische Phase (Raumgruppe $Pbcn$)^[174] Dies konnte anhand von Einkristallstrukturdaten bestätigt werden, wobei leichte Abweichungen der Einheitszellenparameter gefunden wurden (siehe Tabelle 5-2). Beide Polymorphe nehmen eine fischgrätenartige Packung mit zwei Molekülen pro Einheitszelle in der monoklinen Phase und vier in der orthorhombischen Phase an. Damit werden durch *Coulomb*-Wechselwirkungen exzitonische Kopplungen und Spektren mit *Davydov*-Aufspaltungen möglich.^[53] Dies stellt einen signifikanten Unterschied zu Ergebnissen mit Anilinosquarainen mit linearen Alkylresten dar.^[71,145,146] Diese kristallisieren alle in triklinen Strukturen mit nur einem einzelnen Molekül pro Einheitszelle, womit keine *Davydov*-Aufspaltungen möglich sind.

Tabelle 5-2 Einheitszellenparameter verschiedener **SQIB** Einkristalle.

Polymorph	<i>a</i> in Å	<i>b</i> in Å	<i>c</i> in Å	β in °	<i>Z</i>
<i>P21/c</i> (monoklin) ^[151]	6.1979(2)	16.4874(6)	15.4762(5)	111.248(2)	2
<i>P21/c</i> von Wang <i>et al.</i> ^[173]	6.2034(16)	16.478(4)	14.518(4)	92.406(4)	2
<i>Pbcn</i> (orthorhombisch)	15.0453(8)	18.2202(10)	10.7973(6)	90	4
<i>Pbcn</i> von Viterisi <i>et al.</i> ^[174]	15.0473(8)	18.1959(10)	10.7775(6)	90	4

Die Packung der **SQIB** Moleküle ist in Abb. 5-7 und Abb. 5-8 für den monoklinen, beziehungsweise den orthorhombischen Kristall gezeigt. Die molekulare Packung des monoklinen Polymorphs (Abb. 5-7) nimmt ein klassisches Fischgrätenmuster mit der kristallografischen *bc*-Ebene und einer verschobenen und geneigten π -Stapelung entlang der *a*-Achse an. Die Stapel bilden Hohlräume, die durch die jeweils nächste Schicht ausgefüllt werden. Alle Moleküle innerhalb des Stapels zeigen parallele und koplanare Anordnung. Der Abstand der aromatischen Ebenen beträgt 3.02 Å und der kurze Kontakt zwischen zwei gestapelten Molekülen ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem *iso*-Butylseitenketten-Wasserstoffatom und einem aromatischen Kohlenstoffatom des Anilin-Ringes mit einer Länge von 2.89 Å. Der kurze Kontakt zwischen zwei benachbarten Stapeln beträgt 2.56 Å von Butyl-H zu Squarylium-O und 2.80 Å von Butyl-H zu Anilin-C. Die Kontakte zwischen den Stapeln sind also kürzer als die Kontakte zwischen π -Stapelwechselwirkungen innerhalb einzelner Stapel. Dies ist ein Anzeichen von elektronischen Kopplungen zwischen den Stapeln, obwohl die Butylreste nicht in die π -Konjugation miteinbezogen sind. Diese Kopplungen zwischen translationsinvarianten Molekülen können sich als *Davydov*-Aufspaltung in den Absorptionsspektren äußern.^[53] Die Packung des monoklinen Polymorphs kann aufgrund der Seite-an-Seite Anordnung von verschobenen, aber koplanaren Molekülen innerhalb eines Stapels auch als *H*-Aggregat Dimer betrachtet werden.

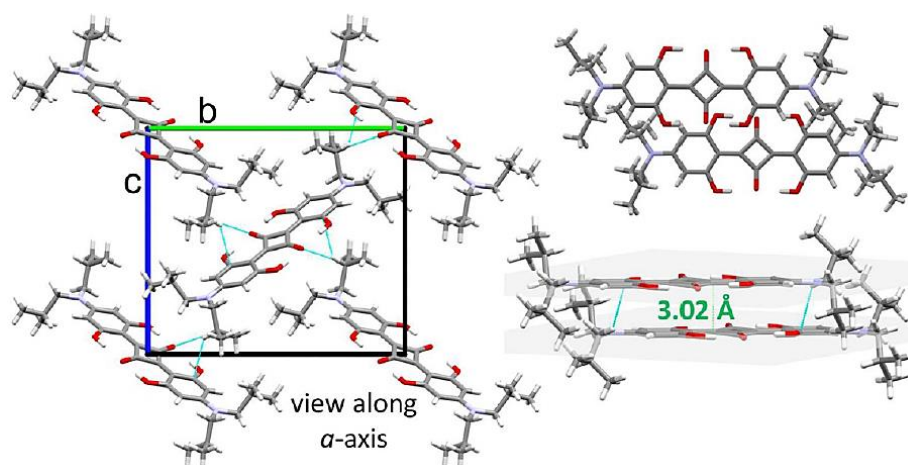


Abb. 5-7 Packung des monoklinen **SQIB** Polymorphs: klassisches Fischgrätenmuster innerhalb der kristallografischen *bc*-Ebene mit verschobener π -Stapelung entlang der *a*-Achse. Hellblaue Linien: kurze Kontakte, die kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien sind. Farbkodierung der Einheitszellenachsen: *b*: grün, *c*: blau. Nachdruck mit Genehmigung aus 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. © 2017, American Chemical Society.

In der orthorhombischen Phase (Abb. 5-8) kann die Packung als zwei sich interdigitierende Stapel, die jeweils um 121° zueinander rotiert sind, verstanden werden. Der Abstand zwischen den aromatischen Ebenen innerhalb eines Stapels parallel ausgerichteter Moleküle beträgt 6.41 \AA . Dies bedeutet, dass benachbarte Moleküle abwechselnd rotiert sind. Aus Sicht von *Kasha* Aggregaten kann das Packungsmotiv des orthorhombischen Polymorphs als Kopf-Schwanz-Anordnung und *J*-Aggregat verstanden werden. Die aromatischen Ebenen zweier gestapelter Moleküle sind nicht parallel, sondern um 4.25° verkippt. Diese schiefwinklige Anordnung erlaubt *Davydov*-Aufspaltung. Das Vorliegen der kurzen Kontakte im Fischgrätenmuster zwischen den benachbarten Stapeln weist darauf hin, dass auch Kopplungen zwischen den Stapeln einen Beitrag zur gesamten elektronischen Situation und damit Aussehen und Polarisation der *Davydov*-Komponenten beitragen.

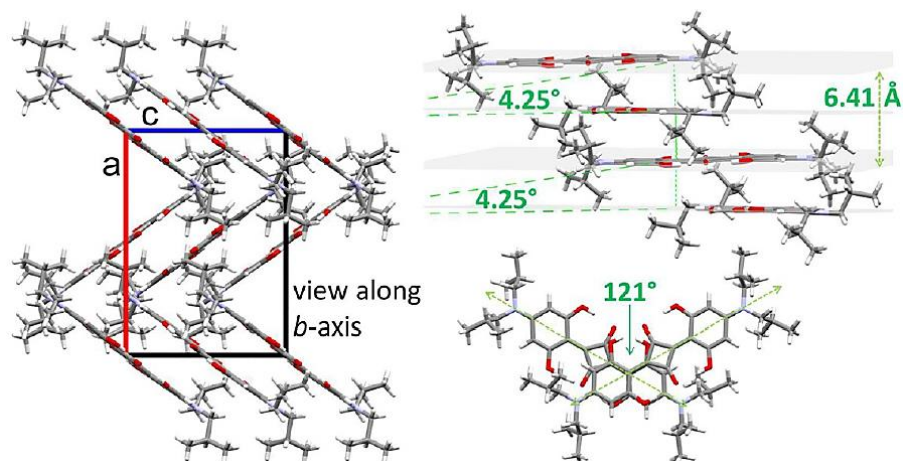


Abb. 5-8 Packung des orthorhombischen **SQIB** Polymorphs: cofaciales Fischgrätenmuster mit Zick-Zack-Muster innerhalb der kristallografischen ac -Ebene. π -Stapelung entlang der c -Achse. Farbkodierung der Einheitszellenachsen: a : rot, c : blau. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Morphologie und optische Eigenschaften von dünnen **SQIB**-Filmen

Durch Rotationsbeschichtung von je 65 μL **SQIB**-Chloroform-Lösungen (5 oder 6 mg/mL) wurden dünne Filme auf Glassubstraten (*Menzel* 15x15 mm² Mikroskopiedeckgläser) erzeugt. Die Prozessparameter bei der Rotationsbeschichtung betragen 60 s bei 1500 U min⁻¹. Anschließend wurden die Proben bei 60 °C für 20 min, oder bei 90 °C, 120 °C oder 180 °C für jeweils 120 min getempert.

Mikroskopiebilder von erzeugten dünnen **SQIB** Filmen auf Glas mit unterschiedlichem Tempern sind in Abb. 5-9 abgebildet, die zugehörigen makroskopischen Absorptionsspektren und Röntgendiffraktogramme in Abb. 5-11 (a) beziehungsweise (b). Die unterschiedlich getemperten Filme wiesen verschiedene Texturen auf.

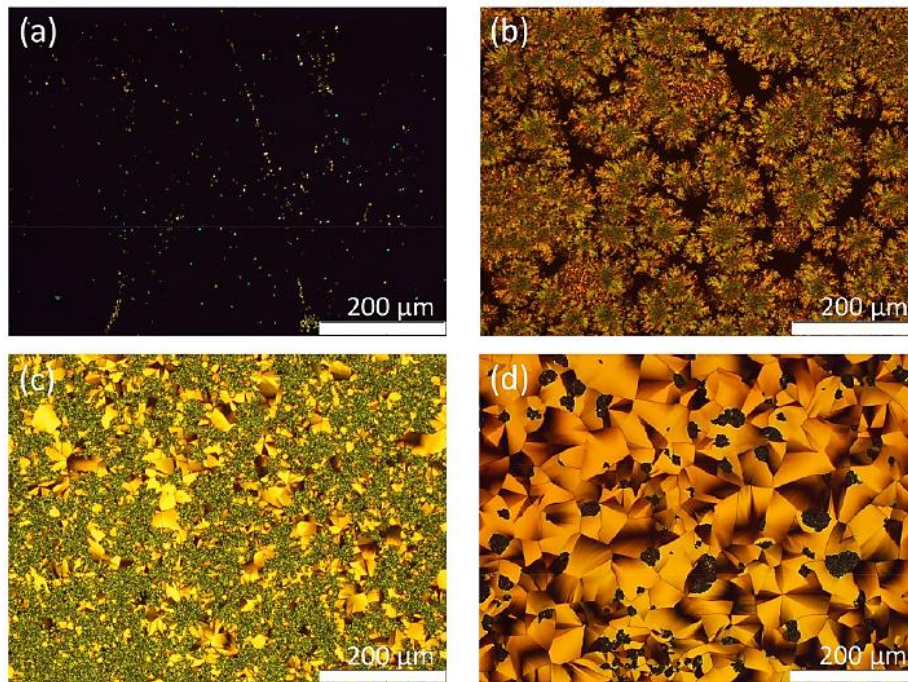


Abb. 5-9 Mikroskopiebilder mit gekreuzten Polarisatoren von durch Rotationsbeschichtung erzeugten dünnen **SQIB** Filmen, mit unterschiedlichem Tempern: (a) 60 °C 20 min, (b) 90 °C 120 min, (c) 120 °C 120 min, (d) 180 °C 120 min. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Nach Tempern bei 60 °C war keine erkennbare Kristallisation des Materials eingetreten, was in den Mikroskopieaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren an der dunklen Form mit der Ausnahme kleiner, heller Kristallisationskeime erkennbar war (Abb. 5-9 (a)). Auch bei nicht getemperten Filmen war dies ähnlich (hier nicht gezeigt). Wie zu erwarten zeigten solche Filme keine Reflexe im Röntgenbeugungsbild (Abb. 5-11 (b) schwarze Linie). Solche amorphen **SQIB** Proben wiesen in der Absorption einen breiten Hügel um das Maximum bei ca. 690 nm mit einer Schulter bei ungefähr 620 nm auf (Abb. 5-11 (a) schwarze Kurve). Ungetemperte oder bei niedriger Temperatur getemperte Proben zeigten eine starke Alterungstendenz innerhalb von Wochen. Dabei bildeten sich in den zunächst amorphen Proben zunehmend kristalline Domänen mit sonnenblumenartigen Strukturen aus. Abb. 5-10 zeigt ein Beispiel dieses Alterungsprozesses anhand AFM- und Mikroskopieaufnahmen.

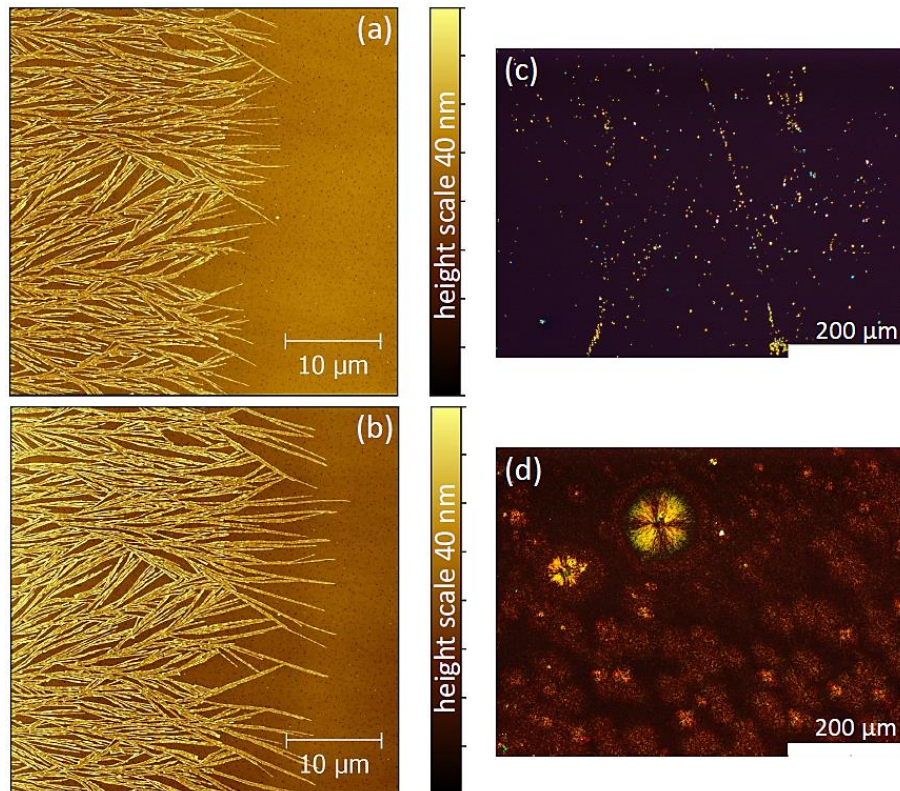


Abb. 5-10 (a), (b): AFM-Aufnahmen, die das Wachstum einer Sonnenblume in einem amorphen **SQIB** Film zeigen. Zeit zwischen (a) und (b): ca. 42 h. (c), (d): Mikroskopiebilder mit gekreuzten Polarisatoren von (c): einem frischen **SQIB** Film mit 60 °C Tempern und (d): der gleichen Probe nach zwei Monaten Lagerung. Nachdruck mit Genehmigung aus 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. © 2017, American Chemical Society.

Die Erhöhung der Tempertemperatur und –dauer hatte die Ausbildung doppelbrechender und doppelreflektierender kristalliner Proben zur Folge, die über Monate oder sogar Jahre stabil waren. Mit 90 °C Tempern wurden sonnenblumenartige Strukturen sichtbar (Abb. 5-9 (b)), die aus radial ausgerichteten faserartigen Strukturen bestanden. Die Absorption änderte sich zu einem schärferen Maximum bei 620 nm mit zwei ausgeprägten Schultern, einer bei höherer Energie (540 nm) und einer bei niedrigerer Energie (650 nm) (Abb. 5-11 (a) rote Kurve). Anhand des Reflexes $2\theta = 8.1^\circ$ im Röntgendiffraktogramm (Abb. 5-11 (b) rote Linie) ließ sich dieser Sonnenblumenprobe das monokline Polymorph mit der (011) Ebene parallel zum Substrat zuordnen.

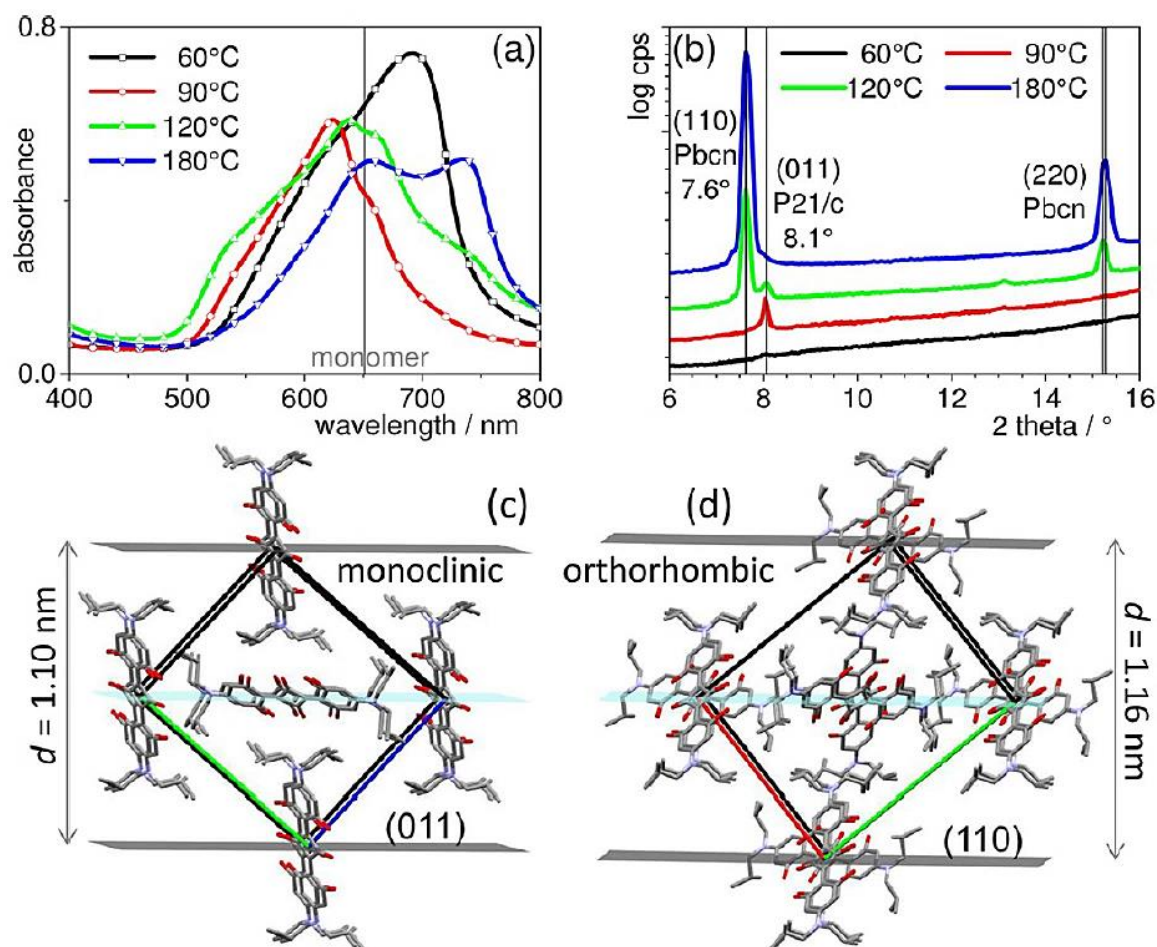


Abb. 5-11 Oben: (a) UV/Vis-Absorptionsspektren und (b) Röntgendiffraktogramme von durch Rotationsbeschichtung erzeugten dünnen **SQIB** Filmen, mit unterschiedlichem Tempern wie angegeben. Die graue Linie im Absorptionsspektrum gibt das Absorptionsmaximums von **SQIB** in verdünnter Chloroformlösung an. Unten: Strukturbilder von (c) der monoklinen Phase mit der (011) Ebene in horizontaler Ausrichtung und Blickrichtung entlang der kristallografischen *a*-Achse, die der molekularen Stapelrichtung entspricht und (d) der orthorhombischen Phase mit der (110) Ebene in horizontaler Ausrichtung und Blickrichtung entlang der kristallografischen *c*-Achse, die der molekularen Stapelrichtung entspricht. Farbkodierung der Achsen: *a*: rot, *b*: grün, *c*: blau. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 12, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Die weitere schrittweise Erhöhung der Tempertemperatur führte zur Verbreiterung der Spektren (120 °C, Abb. 5-11 (a) grüne Kurve) und schließlich zu einem rot-verschobenen Spektrum mit zwei ausgeprägten Hügeln (180 °C, Abb. 5-11 (a) blaue Kurve). Die Hügel besaßen Maxima bei ca. 650 und 730 nm. Die Mikroskopiebilder (Abb. 5-9 (c),(d)) zeigten die Ausbildung von goldenen Plättchen zwischen der sonnenblumenartigen Textur, was letztendlich in einer, bis auf wenige entnetzte Bereiche (dunkle Bereiche im Bild), ausschließlich aus Plättchen bestehenden Probe gipfelte. Die beobachteten Farben waren dabei immer Interferenzfarben, die durch die doppelbrechenden Eigenschaften hervorgerufen wurden. Ohne Polarisatoren wiesen alle Bereiche blau-grünliche Transmissionen auf. Die schrittweise Änderung der Helligkeit innerhalb eines Plättchens und

die abrupte Änderung an den Grenzen der Plättchen sind auf unterschiedliche Rotationsdomänen in der Ebene zurückzuführen. Anhand des Reflexes $2\theta = 7.6^\circ$ im Röntgendiffraktogramm (Abb. 5-11 (b) blaue Linie) konnte den goldenen Plättchen das orthorhombische Polymorph mit der (110) Ebene parallel zum Substrat zugeordnet werden. Zusätzlich konnte noch ein Reflex höherer Ordnung (220) beobachtet werden, der auf die stark bevorzugte Anordnung aus der Ebene heraus hinweist. Die Probe mit 120 °C Tempere wies eine Mischung aus Sonnenblumen und Plättchen auf, was anhand der Mikroskopiebilder erkennbar war (Abb. 5-9 (c)). In der Folge zeigte das Röntgendiffraktogramm Reflexe beider Polymorphe (Abb. 5-11 (b) grüne Linie) und die breite Absorption der Probe wurde durch die Überlagerung der beiden Bereiche hervorgerufen (Abb. 5-11 (a) grüne Kurve).

Abb. 5-11 (c) stellt die Orientierung der Moleküle beider Phasen auf Basis der Einkristallstrukturen relativ zur Oberfläche aus Sicht von der Seite dar. Für die monokline Phase verläuft die kristallografische *a*-Achse parallel zur Oberfläche, für die orthorhombische Phase die *c*-Achse. Somit verläuft in beiden Fällen die jeweilige kurze Achse der Einheitszelle, die der Stapelrichtung der Moleküle entspricht, parallel zur Oberfläche, wobei die Orientierung der Einheitszelle in der kristallografischen Ebene noch nicht definiert ist. Diese kann anhand des durch die *Davydov*-Aufspaltung hervorgerufenen Pleochroismus mit Hilfe von optischen Polarisationsmessungen bestimmt werden.^[175-177]

Vorhersage der *Davydov*-Komponenten

Bei einer *Davydov*-Aufspaltung resultieren zwei Energieniveaus: eines bei höherer Energie (blau verschobene Wellenlänge) und eines bei niedrigerer Energie (rot verschobene Wellenlänge). Die *Davydov*-Komponente höherer Energie (engl.: „upper *Davydov* component = UDC) resultiert aus der Differenz der Übergangsdipolmomente der Moleküle, wohingegen die Komponente niedrigerer Energie (engl.: „lower *Davydov* component = LDC) sich aus der Summe der Übergangsdipolmomente zusammensetzt. Mit der Annahme der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle entlang der langen Molekülachsen lassen sich die Übergangsdipolmomente der *Davydov*-Komponenten UDC und LDC berechnen. Das Vorgehen ist für beide Polymorphe in Abb. 5-12 (monoklin) und Abb. 5-13 (orthorhombisch) dargestellt.

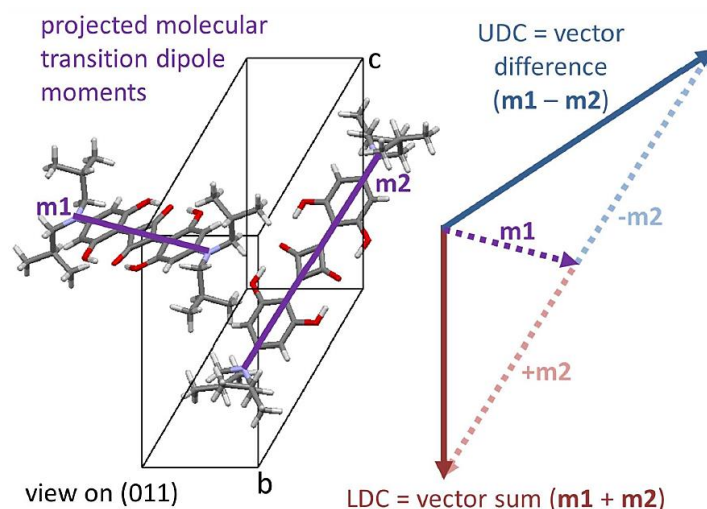


Abb. 5-12 Graphische Vektoraddition (roter Pfeil, LDC) und –subtraktion (blauer Pfeil, UDC) der molekularen Übergangsdipolmomente (violett) für das monokline **SQIB** Polymorph (Sonnenblume). Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

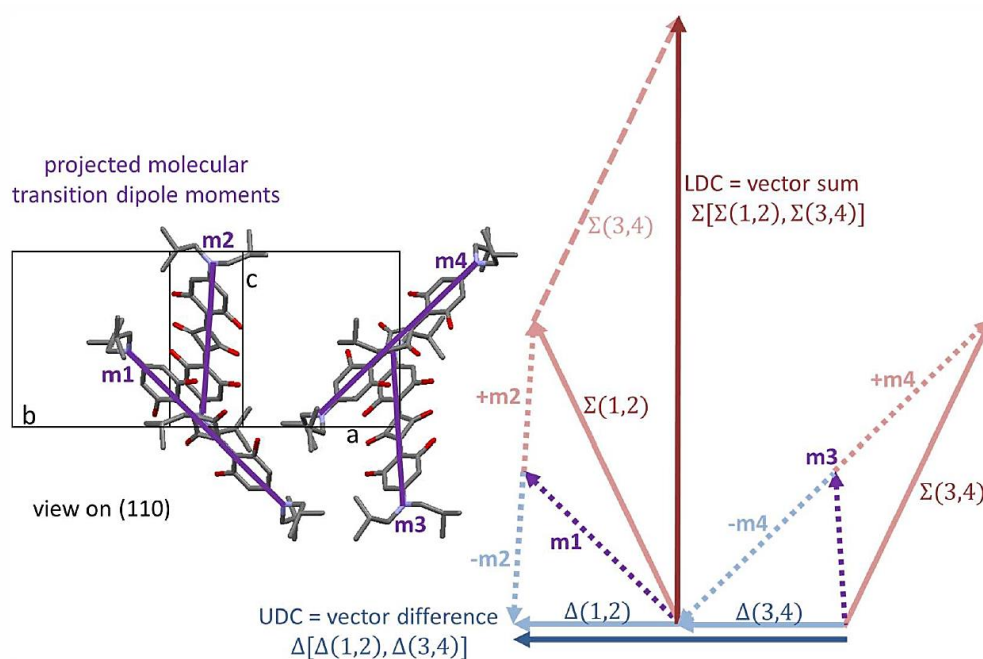


Abb. 5-13 Graphische Vektoraddition (roter Pfeil, LDC) und –subtraktion (blauer Pfeil, UDC) der molekularen Übergangsdipolmomente (violett) für das orthorhombische **SQIB** Polymorph (Plättchen). Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Für das monokline Polymorph (Abb. 5-12) konnten LDC und UDC einfach durch Vektoraddition beziehungsweise –subtraktion aus den beiden molekularen Übergangsdipolmomenten der Moleküle in der Einheitszelle berechnet werden.

Für das orthorhombische Polymorph mit zwei Paaren von Molekülen in der Einheitszelle (Abb. 5-13) war dementsprechend ein zusätzlicher Schritt nötig. Zunächst wurden die Vektorsummen Σ [beziehungsweise Vektordifferenzen Δ] der molekularen Übergangsdipolmomente m für die jeweiligen beiden Paare gestapelter Moleküle (1,2), (3,4) berechnet:

$$\Sigma(1,2) = m_1 + m_2 \quad [\Delta(1,2) = m_1 - m_2] \quad \text{und} \quad \Sigma(3,4) = m_3 + m_4 \quad [\Delta(3,4) = m_3 - m_4].$$

Diese wurden anschließend vektoraddiert, beziehungsweise –subtrahiert, um so die Gesamt-Davydov-Komponenten LDC und UDC zu erhalten:

$$\Sigma(1,2) + \Sigma(3,4) = \text{LDC} \quad \text{und} \quad \Delta(1,2) - \Delta(3,4) = \text{UDC}.$$

Abb. 5-14 (a) zeigt die Einheitszelle der monoklinen Struktur mit zwei inäquivalenten Molekülen mit Blick senkrecht auf die kristallografische (011) Ebene, Abb. 5-14 (b) die Einheitszelle der orthorhombischen Struktur mit zwei Paaren translationsinvarianter Moleküle mit Blick senkrecht auf die kristallografische (110) Ebene mit den jeweiligen berechneten Davydov-Komponenten LDC (rote Pfeile) und UDC (blaue Pfeile) in der Ebene.

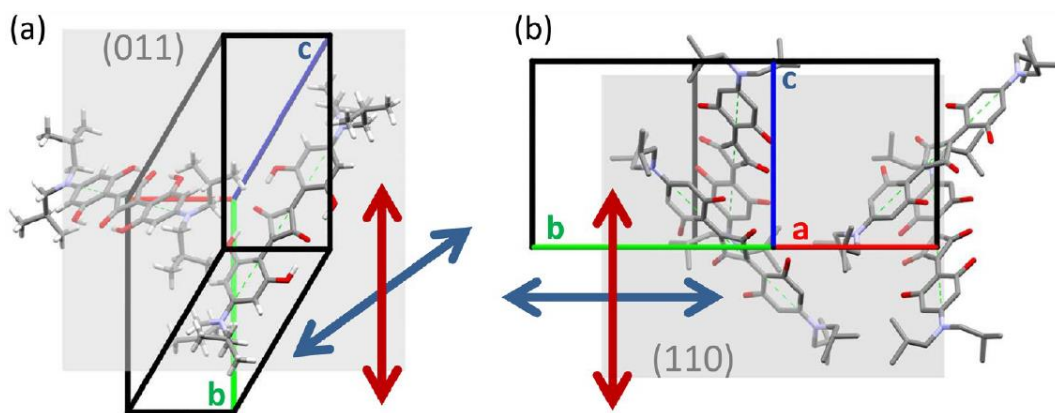


Abb. 5-14 Vorhergesagte Polarisationsrichtungen der beiden Davydov-Komponenten in der Ebene für (a) die monokline Phase (H-Aggregat) (011) Ebene und (b) die orthorhombische Phase (J-Aggregat) (110) Ebene. Roter Pfeil: LDC, blauer Pfeil: UDC. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Für die monokline Struktur ergab sich ein Winkel von ungefähr 56° zwischen den vorhergesagten Davydov-Komponenten. Die LDC verläuft entlang der b -Achse, parallel zur (011) Ebene. Dies bedeutet, dass die LDC senkrecht zur kurzen Achse der Einheitszelle (der Stapelrichtung der Moleküle in der Ebene) polarisiert ist. Die UDC verläuft um ungefähr 56° gedreht ebenfalls parallel zur (011) Ebene. Die Zuordnung von UDC und LDC zu den drei Maxima im Absorptionsspektrum der monoklinen Phase (Abb. 5-11 (a) rote Kurve) kann

über polarisationsaufgelöste Messungen erfolgen. Bei der orthorhombischen Phase verläuft die LDC entlang der kurzen c -Achse. Die LDC ist also entlang der kurzen Achse der Einheitszelle (der Stapelrichtung der Moleküle in der Ebene) polarisiert, was der Polarisationsrichtung der LDC bei 730 nm entspricht. Die UDC verläuft entlang der b -Achse und in Projektion auf die (110) Ebene entlang der a - b -Achse. Dies entspricht damit der Polarisationsrichtung der UDC Absorption bei 640 nm. Die *Davydov*-Komponenten sind also senkrecht zueinander in der kristallografischen Ebene, parallel zum Substrat polarisiert.

Polarisierte Spektro-Mikroskopie an SQIB Filmen

Mit Hilfe von kreuzpolarisierter Lichtmikroskopie wurden die Doppelbrechung und -reflexion und mit polarisierter Spektro-Mikroskopie die polarisierte Absorbanz der Polymorphe untersucht. Auf diese Weise konnte der Ursprung der charakteristischen Bereiche der jeweiligen Absorptionsspektren und die Orientierung der Moleküle in der Ebene anhand der Polarisation genauer analysiert werden. Abb. 5-15 (a) zeigt eine Mikroskopieaufnahme mit gekreuzten Polarisatoren einer **SQIB** Sonnenblume. Abb. 5-16 (a) zeigt ein typisches einzelnes **SQIB** Plättchen mit angrenzender amorpher Phase (bräunlich), eingebettet in polykristalline Phase (grün).

Morphologisch handelte es sich bei Sonnenblumen um polykristalline Strukturen mit kleinen Domänengrößen. Dabei lagen sternförmige Anordnungen von Fasern mit einer Breite im Submikronbereich und weitere clusterartige Aggregate vor, sowie auch weniger definierte Bereiche (Abb. 5-15 (c)). Im Zentrum einer Sonnenblume (Abb. 5-15 (d)) waren die Fasern kürzer und nicht parallel zueinander ausgerichtet, weshalb ein Bereich mit weniger Doppelbrechung resultierte.

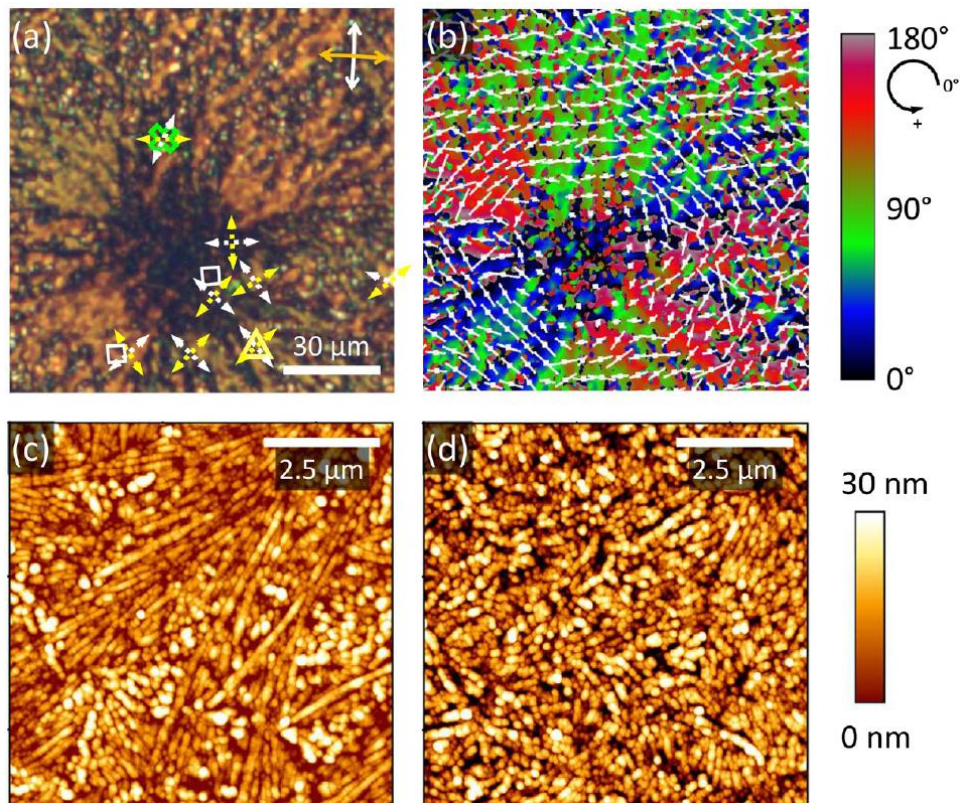


Abb. 5-15 (a) Polarisiertes Lichtmikroskopiebild einer Sonnenblumen-artigen Struktur von **SQIB** (Transmission, Polarisierer- und Analysatorrichtungen sind durch einen weißen beziehungsweise orangen Pfeil in der oberen rechten Ecke markiert.) Das grüne Kreuz und das gelbe Dreieck markieren die Positionen der polarisierten Absorptionsspektren in Abb. 5-17 (b). Die großen gestrichelten weißen Pfeile zeigen die Richtung, bei der die Absorption bei $\lambda = 540$ nm maximal ist, die gelben Pfeile für $\lambda = 615$ nm. Polarisationsanalyse der Sonnenblume. Die dünnen weißen Linien geben eine Extinktionsrichtung an. (c) und (d): entsprechende AFM Aufnahmen der Sonnenblumen-artigen Textur zeigen faserartige Strukturen im Submikronbereich. Die Positionen der AFM-Bilder sind in (a) durch weiße Quadrate markiert. (d) wurde näher am Zentrum der Sonnenblume erhalten, (c) in der Peripherie. Nachdruck mit Genehmigung aus 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. © 2017, American Chemical Society.

Die dunkle Farbe am Keil an der rechten Seite des Plättchens wurde von einer anderen Orientierung in der Ebene hervorgerufen (Abb. 5-16 (a)). Korngrenzen waren in den AFM Bildern sichtbar (Abb. 5-16 (c),(d)). Offensichtlich war das Plättchen nicht einkristallin.

Die Analyse der lokalen Extinktionswinkel ermöglichte die Zuweisung der lokalen Orientierung der **SQIB**-Moleküle der kristallinen Domänen in der Ebene. Die lokalen Extinktionswinkel, also die Winkel, bei denen an diesem Punkt die Transmission am kleinsten war, sind in Abb. 5-15 (b) und Abb. 5-16 (b) durch den Farbcode und die kurzen weißen Linien dargestellt. Die Länge der Linien ist ein Maß für den Anteil an Doppelbrechung, gemittelt über einen Bereich, der die Hälfte der Distanz zwischen benachbarten Linien abdeckte.

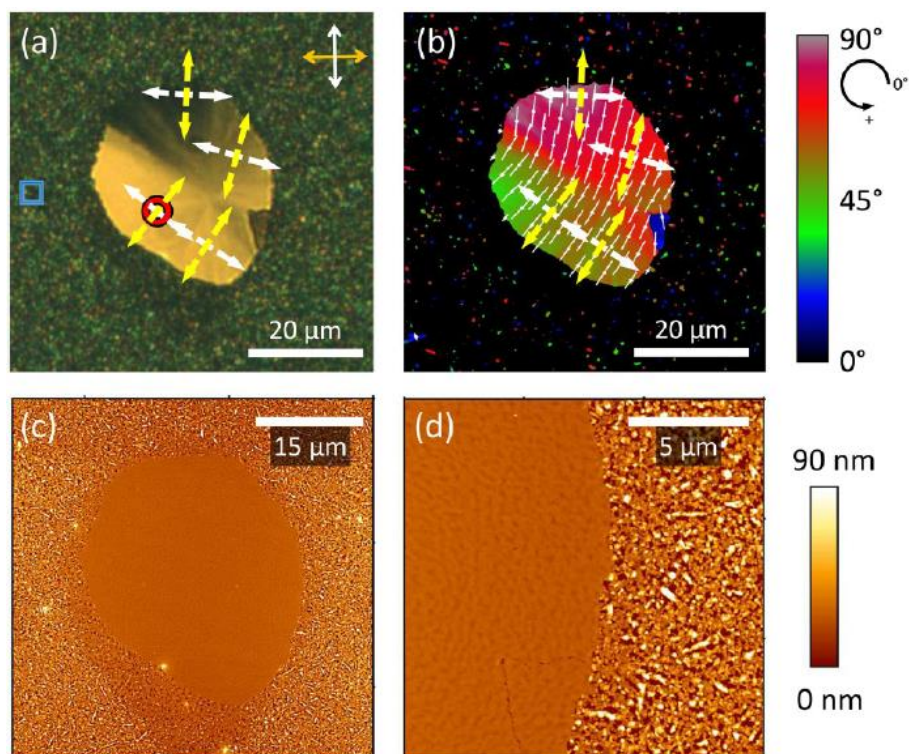


Abb. 5-16 (a) Polarisiertes Lichtmikroskopiebild eines einzelnen **SQIB** Plättchens (Transmission, Polarisierer- und Analysatorrichtungen sind durch einen weißen beziehungsweise orangen Pfeil in der oberen rechten Ecke markiert. Das blaue Quadrat und der rote Kreis markieren die Positionen der polarisierten Absorptionsspektren in Abb. 5-18 (b). Polarisationsanalyse des Plättchens. Der Farbcode gibt zusammen mit den dünnen weißen Linien eine lokale Extinktionsrichtung an. Die großen gestrichelten weißen Pfeile zeigen die Richtung, bei der die Absorption bei $\lambda = 730$ nm maximal ist, die gelben Pfeile für $\lambda = 640$ nm. (c) und (d): entsprechende AFM Aufnahmen des Plättchens. Nachdruck mit Genehmigung aus 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. © 2017, American Chemical Society.

Bei monoklinen Kristallen ist nur eine der Achsen der optischen Indikatrix an das Koordinatensystem der Einheitszelle festgelegt, das heißt eine der Achsen verläuft entlang der kristallografischen b -Achse. Da für die (011) Kontaktebene aber die a -Achse und nicht die b -Achse parallel zur Oberfläche verläuft, liegt die Extinktionsrichtung im Allgemeinen nicht entlang einer Projektion der kristallografischen Achsen auf der Oberfläche. Um die Orientierung der Extinktion zu den kristallografischen Achsen bestimmen zu können, sind daher zusätzliche Informationen über die optische Indikatrix und die Winkelbeziehung der Achsen der Indikatrix und der kristallografischen Achsen nötig.^[178,179] Unglücklicherweise sind diese nötigen Informationen für das monokline **SQIB** Polymorph nicht bekannt. Weiterhin führte die polykristalline Natur der Sonnenblumen zu einer komplexen Verteilung der Extinktionswinkel der Doppelbrechung. Eine der Extinktionsrichtungen ist üblicherweise radial ausgerichtet, die andere (in Abb. 5-15 (b) dargestellt) in der Folge tangential.

Bei orthorhombischen Systemen auf der anderen Seite liegen die Achsen der optischen Indikatrix parallel zu den kristallografischen Achsen. Da die (110) Ebene, und damit die c -Achse, parallel zur Oberfläche liegt, wird Extinktion beobachtet, wenn die c -Achse entlang einer der beiden Polarisator-Achsen zeigt.^[178,180,181] Die andere Polarisator-Achse zeigt dann entlang der Richtung der projizierten a - b -Achsen.

Allein auf Basis dieser einfachen polarisationsaufgelösten Mikroskopiemessungen kann nicht gesagt werden, welche Polarisatorrichtung welcher Achse der Einheitszelle entspricht. Um die Ausrichtung der Einheitszelle in der Ebene weiter zu ergründen und die Lage der *Davydov*-Banden zu bestimmen, wurden daher die pleochroischen Eigenschaften von Plättchen- und Sonnenblumenstruktur ausgenutzt und einfach polarisierte lokale Transmissionsspektren aufgenommen. Daraus ließ sich dann die lokale Absorbanz bestimmen. Die untersuchten Stellen sind für die Proben wie folgt markiert: für die Sonnenblume (Abb. 5-15 (a)) mit einem grünen Kreuz und einem gelben Dreieck, für das Plättchen mit einem roten Kreis und für den polykristallinen Bereich mit einem blauen Kreis (Abb. 5-16 (a)). Eine Reihe polarisierter Absorptionsspektren mit rotiertem Polarisator dieser ausgewählten Bereiche sind in Abb. 5-17 für die Sonnenblumen- und in Abb. 5-18 für die Plättchen-Probe dargestellt.

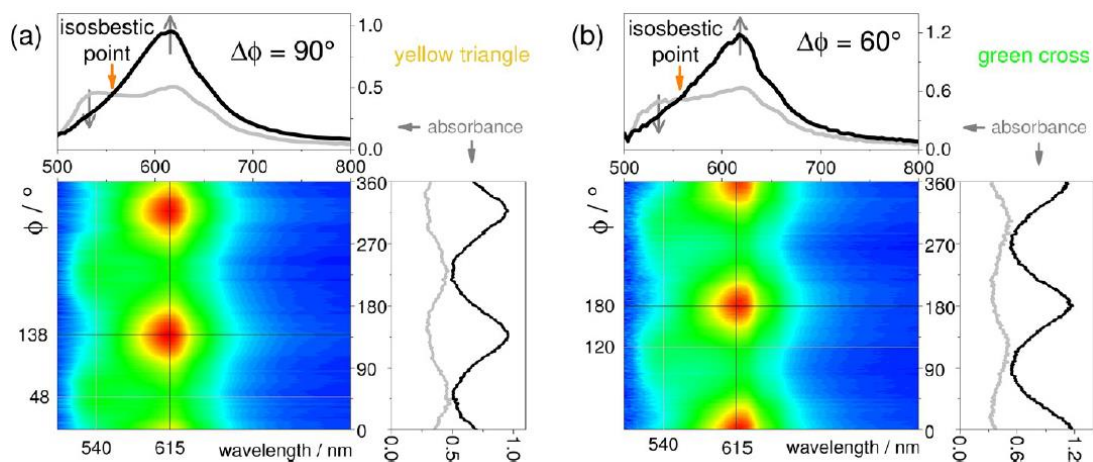


Abb. 5-17 Polarisierte spektro-mikroskopische Aufnahmen der Sonnenblumenprobe an zwei unterschiedlichen Positionen: (a) gelbes Dreieck und (b) grünes Kreuz in Abb. 5-15. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Für die Sonnenblumen-artige Struktur ließ sich aufgrund der begrenzten Auflösung des Mikroskops keine klare polarisierte spektro-mikroskopische Aufnahme erhalten. Im Zentrum der Sonnenblume zeigte die Absorption nur ein einzelnes Band bei 615 nm und war annähernd isotrop, wohingegen im doppelbrechenden Bereich zwei *Davydov*-aufgespaltene

Banden bei 540 nm (UDC) und 615 nm (LDC) identifiziert werden konnten. In der makroskopischen UV/Vis-Messung hingegen erreichte die LDC Absorbanz bei 620 nm ein scharfes Maximum. Da es typisch für *H*-Aggregate ist, dass der vibronische Übergang niedrigster Energie, also (0-0), unter Zunahme des ersten Seitenbandes von der Oszillatorstärke her abnimmt,^[182,183] können die Maxima bei 615 und 540 nm hier als der *Davydov*-aufgespaltene vibronische (0-1) Übergang interpretiert werden. Hinsichtlich der Polarisationsseigenschaften der angenommenen (0-1) Übergänge wurde dichroitisches Verhalten beobachtet. In den meisten Fällen betrug der Unterschied der Polarisationswinkel zwischen beiden Banden 90°, jedoch wurden auch andere Differenzen beobachtet. Der erwartete Winkel von 56° (Abb. 5-14 (a)) war lediglich ein seltener Fall. Wahrscheinlich liegt der Grund hierfür in der Überlagerung benachbarter Fasern innerhalb des Messbereichs des Spektromikroskops. Die LDC bei 615 nm verläuft entlang der kristallografischen *b*-Achse, womit sich diese eindeutig zuordnen ließ.

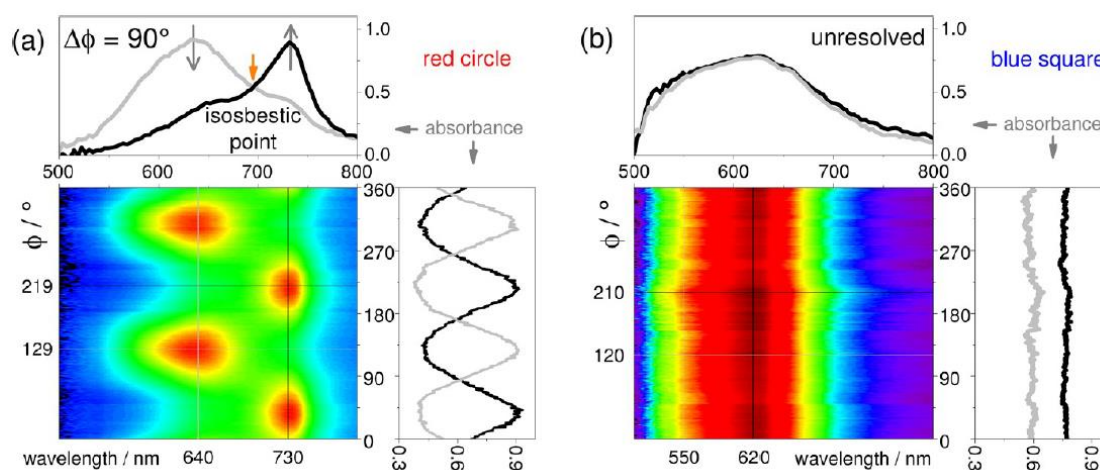


Abb. 5-18 Polarisierte spektro-mikroskopische Aufnahmen von (a) des Plättchens an der Position des roten Kreises und (b) dem durch den blauen Kreis markierten polykristallinen Bereich in Abb. 5-16. Nachdruck mit Genehmigung aus F. Balzer, H. Kollmann, M. Schulz, G. Schnakenburg, A. Lützen, M. Schmidtman, C. Lienau, M. Silies, M. Schiek, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 6455–6466. © 2017, American Chemical Society.

Für die Plättchen auf der anderen Seite ließen sich die spektromikroskopischen Aufnahmen leicht auswerten. Die beiden Banden des Plättchens (Abb. 5-18 (a)) zeigten zueinander eine Phasenverschiebung von 90°. Wenn das Band bei 640 nm sein Maximum durchlief, durchlief das Band bei 730 nm ein Minimum und die Situation kehrte sich um, wenn der Polarisator um 90° gedreht wurde. Die lokale Extinktionsrichtung war parallel/senkrecht zur Richtung bei der die Absorption maximal wurde (weiße, gelbe Pfeile in Abb. 5-16 (b)). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in der Tat *Davydov*-Aufspaltung in den Absorptionsspektren vorlag, wie bereits zuvor anhand der aus der Kristallstruktur abgeleiteten Molekülpackung

abgeschätzt wurde (Abb. 5-14 (b)). Die gemessene UDC wich mit 640 nm etwas von der makroskopischen UV/Vis-Absorption von 650 nm ab, die gemessene LDC war in guter Übereinstimmung.

Insgesamt konnte die Beziehung zwischen Struktur, Mikromorphologie und den optischen Eigenschaften von polymorphen **SQIB** Filmen auf Glas analysiert werden. Zwei unterschiedliche kristalline Phasen konnten durch den Vergleich mit Einkristallstrukturdaten identifiziert werden: eine monokline Struktur mit sonnenblumenartiger Morphologie im Film und spektralen *H*-Aggregat-Eigenschaften und eine orthorhombische Phase mit plättchenartiger Morphologie, mit *J*-Aggregat-Eigenschaften. Die Ausbildung beider Phasen konnte durch Tempern kontrolliert werden. Beide Phasen nahmen vorzugsweise eine Orientierung aus der Ebene heraus mit der Stapelrichtung der Moleküle parallel zur Oberfläche an. Die Identifizierung der Orientierung der Einheitszellen in den orientierten dünnen Filmen erfolgte durch die Analyse der optischen Polarisations-eigenschaften und den Vergleich mit den aus Kristallstrukturen vorhergesagten *Davydov*-Komponenten. Für die orthorhombische Phase ließ sich die Orientierung der Einheitszelle einfach zuweisen, im Fall der monoklinen Phase aufgrund mangelnder Auflösung des Mikroskops und die komplexe Morphologie des Films jedoch nur teilweise. Für die orthorhombischen plättchenförmigen *J*-Aggregate konnte die untere *Davydov*-Komponente (LDC) als entlang der *c*-Achse polarisiert identifiziert werden, wohingegen die LDC bei den monoklinen sonnenblumenartigen *H*-Aggregate entlang der *b*-Achse polarisiert war. Dies bedeutet, dass die LDC entlang der kurzen Achse entlang der Stapelrichtung der **SQIB** Moleküle für die *J*-Aggregate polarisiert ist, im Gegensatz zur Polarisierung entlang der langen Achse senkrecht zur Stapelrichtung der Moleküle für die *H*-Aggregate.

5.2.2. Festkörpereigenschaften von iPSQ

Die Festkörpereigenschaften von **iPSQ** wurden im Verlauf eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* untersucht.

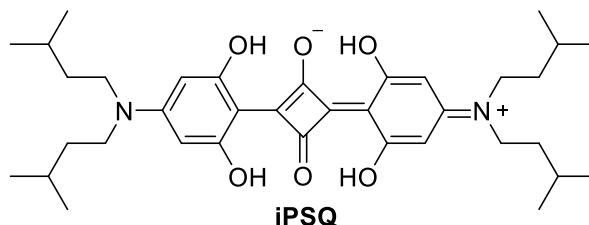


Abb. 5-19 Struktur von **iPSQ**.

iPSQ mit *iso*-Pentylresten (Abb. 5-19), bei dem im Vergleich zu **SQIB** die Substituenten um jeweils eine Methyleinheit verlängert sind, zeigte hingegen sowohl *H*- als auch *J*-Aggregation. Abb. 5-20 zeigt die normierten UV/Vis-Spektren von **iPSQ**-Filmen, die durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösung erzeugt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 20 Minuten getempert wurden. Alle Filme zeigten zwar ähnliche Spektren, jedoch lassen sich in Abhängigkeit der Tempertemperatur einige Unterschiede ausmachen.

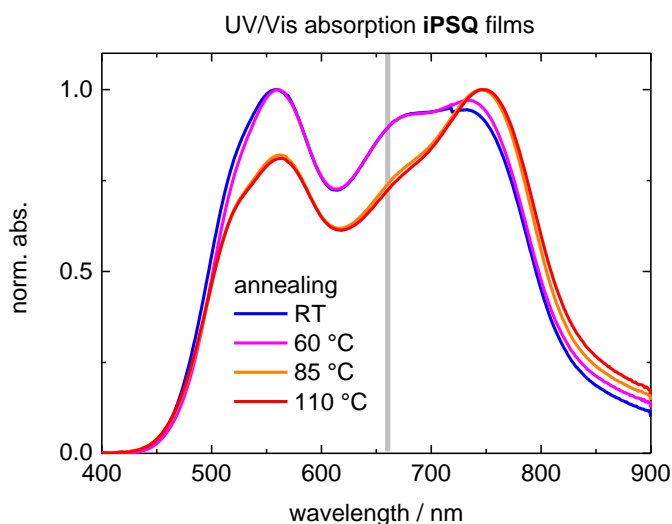


Abb. 5-20 Normierte UV/Vis-Spektren von dünnen **iPSQ**-Filmen auf Glas aus Rotationsbeschichtung mit Chloroformlösung mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen (graue Linie: Absorptionsmaximum des Monomers in Chloroformlösung, $\lambda = 660$ nm).

Die bei 85 °C und 110 °C getemperten **iPSQ**-Filme, bei denen die Moleküle durch die höheren Tempertemperaturen vollständig aggregiert gewesen sein sollten, verhielten sich nahezu identisch und zeigten zwei definierte Banden mit Absorptionsmaxima bei 560 nm und 746 nm, sowie eine zusätzliche Schulter bei ca. 677 nm. Das im Vergleich zur

Monomerabsorption von **iPSQ** ($\lambda = 660$ nm) hypsochrom verschobene Absorptionsband lässt sich *H*-Aggregaten zuordnen, das bathochrome und intensivste *J*-Aggregaten. Bei der Schulter könnte es sich um nicht aggregiertes Monomer handeln, eine zusätzlich Bande durch eine starke *Davydov*-Aufspaltung oder eine Bande, die durch intramolekularen Ladungstransfer verursacht wird.^[51,53,71] *Spencer et al.* führten diese Schulter auf amorphes Monomer im Film zurück.^[148] Die Autoren führten das Vorliegen von sowohl *H*- als auch *J*-Aggregatbanden auf die Anwesenheit von schräg zueinander orientierten Übergangsdipolmomenten zurück, die sich im Festkörper nah kommen und miteinander wechselwirken, woraus eine starke *Davydov*-Aufspaltung resultieren kann.^[51,53] Bei strukturell ähnlichen von den Autoren synthetisierten Molekülen, konnten sie durch Einkristallstrukturanalysen eine Fischgrätenstruktur als Molekülpackung nachweisen, die diese Spektrenform hervorruft.^[148] In Ermangelung einer Kristallstruktur für **iPSQ** ist die strukturelle Interpretation hier jedoch als spekulativ zu erachten. Leider kristallisiert die Verbindung in Form sehr feiner Nadeln, die sich einer Röntgenstrukturanalyse entzogen. Bei den beiden Filmen ohne oder mit nur 60 °C Tempern war das *H*-Band das mit der größten Intensität und ein Unterschied zwischen Schulter und *J*-Band kaum wahrnehmbar. Ohne Tempern waren die Intensitäten von Schulter und *J*-Band ungefähr gleich auf, erst nach Tempern war das zweite Maximum als solches erkennbar. Im Vergleich zu den höher getemperten Filmen war das *J*-Band nach 60 °C Tempern bei 734 nm mehr als 10 nm weniger bathochrom verschoben. Auffällig sind außerdem hypsochrome Schultern der *H*-Banden bei den hoch getemperten Filmen. Bei diesen könnte es sich um zusätzliche durch *Davydov*-Aufspaltung hervorgerufene Banden handeln.

Der Einfluss des Temperns auf die Kristallinität der **iPSQ**-Filme ist anhand von Röntgendiffraktogrammen in Abb. 5-21 gezeigt. Alle Filme zeigten nahezu identische Beugungsbilder mit einem intensiven scharfen Reflex bei $2\theta = 7.3^\circ$ und einem kleinen zweiten Reflex bei ca. 9.9° , der jedoch beinahe im Rauschen untergeht. Dies spricht bei allen Filmen für ein hohes Maß an Ordnung, beziehungsweise hohe Kristallinität innerhalb der Schichten. Die Tempertemperatur hatte hier keine merklichen Auswirkungen auf die Röntgenbeugungseigenschaften und demnach auf die Kristallinität der untersuchten Filme. Der betrachtete Temperaturbereich reichte demnach nicht aus, um eine thermodynamisch günstigere (kristalline) zu erzeugen.

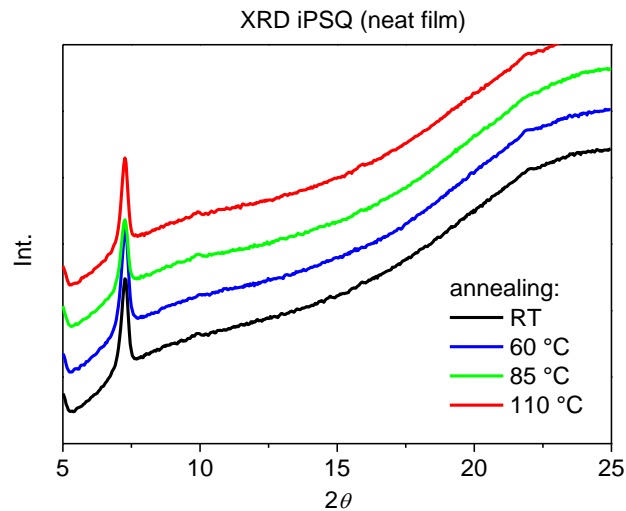


Abb. 5-21 Röntgendiffraktogramme von dünnen **iPSQ**-Filmen auf Glas aus Rotationsbeschichtung mit Chloroformlösung mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen. Die einzelnen Diffraktogramme sind mit Versatz zueinander dargestellt.

Auch mit Hilfe eines Lichtmikroskops mit gekreuzten Polarisatoren ließen sich diese Ähnlichkeit, sowie die hohe Kristallinität der unterschiedlich getemperten **iPSQ**-Filme beobachten. Abb. 5-22 zeigt Aufnahmen von vergrößerten **iPSQ**-Filmen mit unterschiedlichen Temperntemperaturen. Wie anhand der Bilder erkennbar ist, wiesen alle vier Filme ähnliche, eisblumenartige kristalline Muster auf. Selbst der ungetemperte Film wies bereits eine starke Kristallinität auf, die sich nicht maßgeblich von den höher getemperten Filmen unterschied.

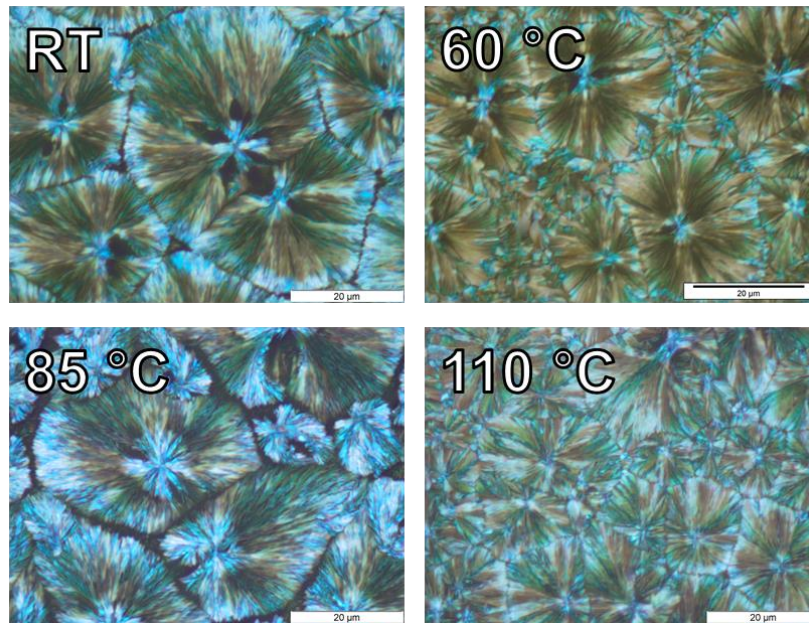


Abb. 5-22 Mikroskopiebilder mit gekreuzten Polarisatoren von dünnen **iPSQ**-Filmen auf Glas aus Rotationsbeschichtung mit Chloroformlösung mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen (Maßstab: Balken = 20 µm).

Die Ausbildung hochgeordneter Strukturen kann in Hinsicht auf die Anwendung in (opto-)elektronischen Bauteilen von Vorteil sein, da dadurch die Leitungseigenschaften und die Exzitonendiffusionslänge verbessert werden können. Auf der anderen Seite kann eine hohe Kristallinität auch die Phasentrennung beziehungsweise Entmischung mit der Akzeptorkomponente im gemischten Film zur Folge haben, was sich dann wiederum negativ auf die Größe der Grenzfläche und den Ladungstransfer auswirkt.

5.2.3. Festkörpereigenschaften von SQ4

Das Anilinosquarain mit den racemischen 2-Ethylhexylresten **SQ4** (Abb. 5-23) wurde trotz seiner seiner bei Raumtemperatur pastösen Form ebenfalls hinsichtlich der Eignung zur Ausbildung dünner Schichten im Verlauf eines mehrwöchigen Forschungsaufenthalts an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* untersucht.

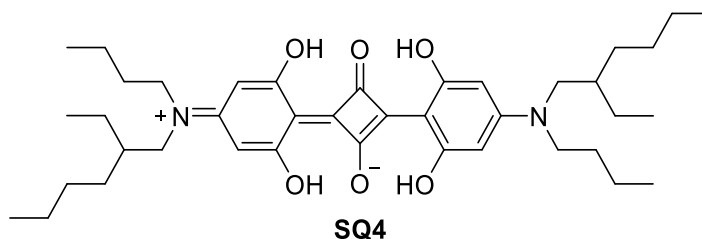


Abb. 5-23 Struktur von **SQ4**.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten jedoch, dass dieses Squarain nicht in der Lage war durchgehende Festphasenschichten auf Glassubstraten auszubilden. Abb. 5-24 zeigt Aufnahmen der Filme nach unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 Minuten. Bei allen Temperaturen zeigten sich eher tropfenartig Benetzungen des Substrats durch das zähflüssige **SQ4** und keine durchgängigen festen Schichten.

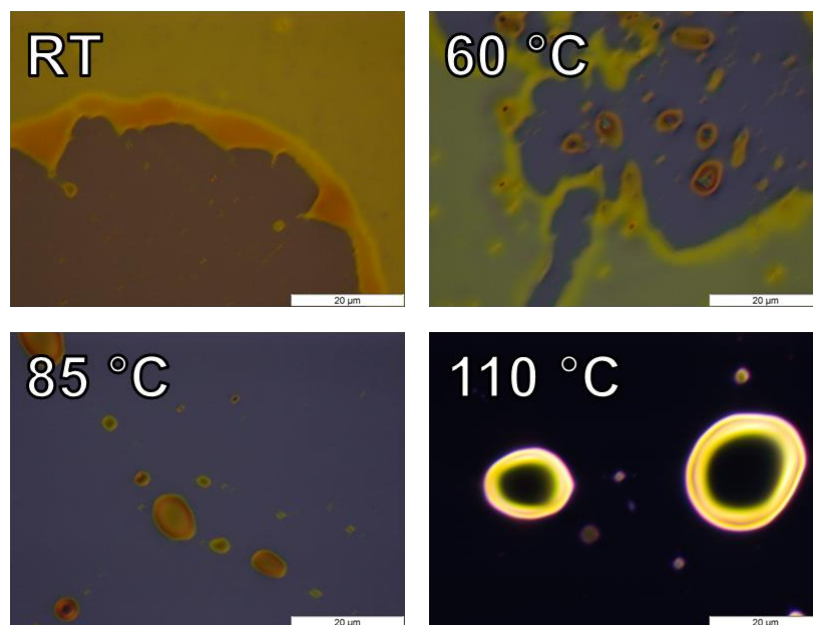


Abb. 5-24 Mikrofotos von **SQ4** auf Glas aus Rotationsbeschichtung mit Chloroformlösung mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen (Maßstab: Balken = 20 µm).

Bei Raumtemperatur und nach Tempern bei 60 °C war die Benetzung des Glases noch eher großflächig filmartig, was anhand der gelb-orangen Domänen in den Bildern zu erkennen ist,

wohingegen sich das fein verteilte Squarain nach höherem Tempern bei 85 beziehungsweise 110 °C zu vielen kleinen tröpfchenförmigen Inseln zusammenlagerte. Dies war schon mit bloßem Auge als Entfärbung der mit **SQ4** überzogenen Glassubstrate zu erkennen. In der Folge war auch in den UV/Vis-Absorptionsspektren bei höheren Temperaturen praktisch keine Absorption des Squarains mehr zu erkennen (siehe Abb. 5-25). Anhand der Spektren ist sofort erkennbar, dass mit nach höherem Tempern praktisch keine Squarainabsorption mehr beobachtet werden konnte. Ohne Tempern und nach 60 °C war hingegen eine breite Absorption zwischen ca. 550 und 750 nm mit dem Maximum bei 675 nm und einer deutlichen hypsochromen Schulter erkennbar. Diese starke hypsochrome Verbreiterung kann auf die Ausbildung von *H*-artigen Aggregaten hindeuten. Ob es sich bei dem klar definierten Maximum um *J*-artige Aggregate oder amorphe Monomerphase handelt, kann anhand der UV/Vis-Spektren allein nicht gesagt werden. Aufgrund der viskosen, flüssigen Materialeigenschaften lassen sich die Spektren jedoch tendenziell eher als amorphe Phase mit vibronischen Banden interpretieren.

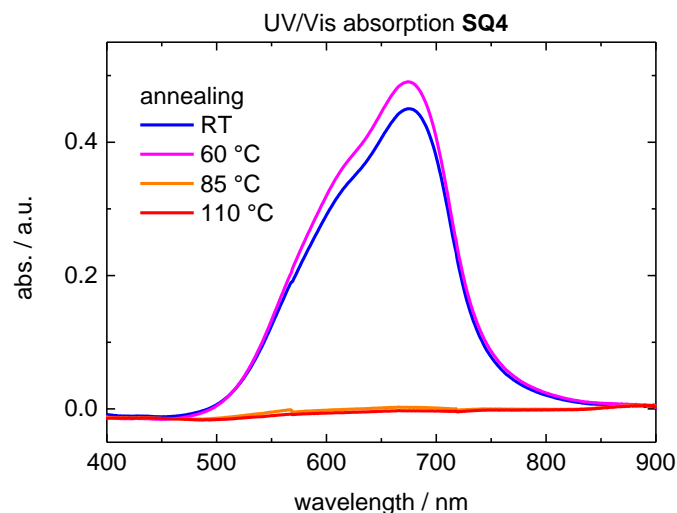


Abb. 5-25 UV/Vis-Spektren dünner Filme **SQ4** auf Glas mit unterschiedlichem Tempern für jeweils 20 min bei den jeweils angegebenen Temperaturen.

Aufgrund seiner mangelhaften Benetzungseigenschaften und der fehlenden Temperaturstabilität der Filme ist **SQ4** hinsichtlich einer Anwendung in herkömmlichen BHJ-Photodioden gänzlich ungeeignet. 2-Ethylhexyl-Substituenten verbessern die Mischbarkeit mit lipophilen polymeren Materialien deutlich und finden sich auch in zahlreichen Weichmachern wieder. Möglicherweise könnte sich dieses Squarain also als eine Art „Weichmacher-Chromophor“ für den Einsatz als Co-Absorber in polymerbasierten Photodioden eignen. Auch auf mögliche flüssigkristalline Eigenschaften ist das Material noch nicht untersucht worden.

5.3. Festkörpereigenschaften von Prolin-basierten homochiralen Anilinosquarainen^[156]

Die Festkörpereigenschaften der homochiralen Prolin-basierten Anilinosquaraine **ProSQ** wurden im Verlauf mehrwöchiger Forschungsaufenthalte und von Kooperationspartnern an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* untersucht.

Dünne Filme verschiedener **ProSQ**-Derivate in reiner Form oder in Mischung mit **PC61BM** wurden ebenfalls durch Aufschleudern von Chloroformlösungen auf Glassubstraten erzeugt und spektroskopisch analysiert. Dabei wurde der Einfluss des Temperns und der Konzentration, beziehungsweise des Mischungsverhältnisses der Komponenten der Lösungen, auf die Aggregatbildung untersucht. Wie auch bei den Untersuchungen zur Aggregation der Farbstoffe in Lösung, wiesen die Aggregate sehr starke *Cotton*-Effekte auf.

Dabei zeigte sich bei ersten, Untersuchungen mit **(S,S)-ProSQ-C16** und **(S,S)-ProSQ-C6**, dass die Messung der CD-Effekte bedingt durch den Aufbau des eingesetzten kommerziellen CD-Spektrometers *Jasco J-810* nur qualitativ möglich und schwierig normierbar war. Zudem schränkte die Empfindlichkeit des Geräts die Messung auf dünne Proben mit CD-Effekten < 1000 mdeg ein. Erst durch die Anwendung der experimentell aufwändigen und mathematisch anspruchsvollen Technik der spektroskopischen *Müller-Matrix*-Ellipsometrie^[78] ließ sich schließlich der wahre, intrinsische CD-Effekt, auch dickerer Proben, jeweils beider Enantiomere (R,R), (S,S) von **ProSQ-C16** und **ProSQ-C6** bestimmen.

Erste Untersuchungen der optischen Eigenschaften dünner ProSQ-Filme^[156]

Abb. 5-26 zeigt Fotos von dünnen **(S,S)-ProSQ-C16**- und **(S,S)-ProSQ-C6**-Filmen allein oder gemischt mit **PC61BM** auf Glassubstraten. Die Filme wurden durch Aufschleudern von Chloroformlösungen erzeugt und anschließend einem Tempern bei 60, 90 oder 120 °C für jeweils 20 Minuten unterzogen, um die Aggregation der Chromophore zu begünstigen. a) zeigt Filme von reinem **(S,S)-ProSQ-C16** und **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** im Massenverhältnis 1:2, b) Filme **(S,S)-ProSQ-C6** und **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** im Massenverhältnis 2:3.

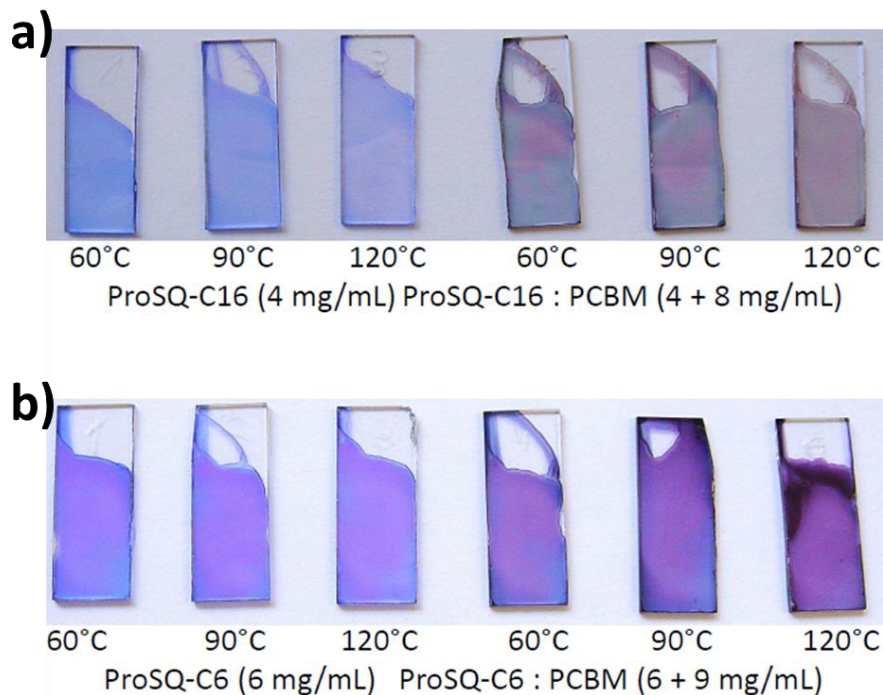


Abb. 5-26 Foto von reinen **ProSQ** und gemischten **ProSQ : PC61BM**-Filmen, die durch Aufschleudern von Chloroformlösungen der angegebenen Konzentrationen auf Glassubstraten erzeugt und anschließend bei den angegebenen Temperaturen für jeweils 20 min getempert wurden. a) **(S,S)-ProSQ-C16**, b) **(S,S)-ProSQ-C6**.^[156] Aus M. Schulz, M. Mack, O. Kollege, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008. Nachdruck mit Erlaubnis der PCCP Eigentümergesellschaften.

Experimentell ermittelte Schichtdicken von **ProSQ** Filmen auf Glas sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Die Schichtdicken wurden dabei entweder durch AFM oder durch spektroskopische Ellipsometrie (SE) bestimmt. Die SE-Messungen geschahen über einen großen makroskopischen Bereich der Proben, wohingegen mit AFM immer nur ein kleiner definierter Bereich vermessen wurde. Bei der Schichtdickenbestimmung mittels AFM wurde den Filmen ein Kratzer bis zum Glassubstrat zugefügt und anhand des Höhenprofils aus der Differenz die Schichtdicke ermittelt. Diese destruktive Methode überschätzt die Dicken um etwa 20%. Der Grund für die große Abweichung liegt hier wahrscheinlich in der Qualität der Kratzer in der organischen Schicht. Einerseits muss der Kratzer tief genug sein, um die komplette Schicht bis zum Substrat zu durchdringen, andererseits darf er nicht bis in die Substratoberfläche hineindringen. Die über AFM bestimmte Rauheit der Filme war insgesamt gering, womit alle Filme gut geeignet für eine SE Analyse, die relativ homogene Schichtdicken voraussetzt, waren. Dennoch war das Fitten der SE Daten schwierig im Fall der dünnsten Schicht, was zu der großen Standardabweichung von ± 10 nm führte. SE als indirekte Methode basiert auf einem Modell für die vermessenen Schichten und versagt deshalb in der Regel bei sehr dünnen, sehr rauen oder nicht durchgängig homogenen

Proben. Mit AFM können auch sehr raue Oberflächenstrukturen untersucht werden. Die Kombination mit AFM bestätigte letztendlich die über SE bestimmten Schichtdicken.

Tabelle 5-3 Schichtdicken von verschiedenen **ProSQ**-Filmen. SE: Schichtdicke bestimmt durch spektroskopische Ellipsometrie, AFM: Schichtdicke bestimmt durch Rasterkraftmikroskopie. Die Standardabweichungen berücksichtigen sowohl Fehler im Fit, als auch Inhomogenitäten in den Proben.

Schicht	Schichtdicke SE / nm	Schichtdicke AFM / nm	Rauheit / nm
(S,S)-ProSQ-C16 rein 4 mg mL ⁻¹	30 ± 10	-	-
(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM 1:2 12 mg mL ⁻¹	71 ± 2	-	-
(S,S)-ProSQ-C6 rein 6 mg mL ⁻¹	46 ± 2	-	-
(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 15 mg mL ⁻¹	106 ± 2	125 ± 8	4 ± 1
(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 10 mg mL ⁻¹	68 ± 2	80 ± 5	8 ± 2
(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 3:7 10 mg mL ⁻¹	57 ± 4	65 ± 5	12 ± 3

Keine der Schichten, selbst nach Tempern bei 120 °C, wies ein erkennbares Maß an Kristallinität auf, was sich auch im Fehlen jeglicher Signale in Röntgendiffraktogrammen äußerte.

Anhand der UV/Vis-Spektren war jedoch anhand hypsochromer und bathochromer Banden die ausgeprägte Aggregation von **ProSQ**-Chromophoren in den amorphen Schichten deutlich erkennbar. Dabei wurden von den homochiralen Squarainen sowohl *H*- als auch *J*-Aggregate gebildet, die jeweils starke *Cotton*-Effekte aufwiesen. Abb. 5-28 zeigt die CD- und UV/Vis-Spektren für reine **(S,S)-ProSQ-C16** und gemischte **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** 1:2 Filme in Abhängigkeit der Tempertemperatur, Abb. 5-27 die entsprechenden Spektren für reine **(S,S)-ProSQ-C6** und gemischte **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 Filme. Die Konzentrationen der jeweiligen für den Aufschleuderprozess verwendeten Lösungen sind in den Graphen angegeben. Für die Darstellung der CD-Spektren wurde der dimensionslose *g*-Faktor gewählt, da die so normierten Spektren eine bessere Vergleichbarkeit aufweisen. Problematisch ist hier jedoch, dass zwar die selben Proben und näherungsweise die gleichen Bereiche auf den Substraten gemessen wurden, jedoch in Ermangelung eines Geräts für die simultane Messung für die UV/Vis- und CD-Spektroskopie unterschiedliche Geräte verwendet wurden. Zudem korrigiert das verwendete CD-Spektrometer keine Effekte wie Reflexion oder Doppelbrechung, die den gemessenen CD verfälschen können. Durch Umdrehen der Substrate von Hand und Mitteln der Spektren wurden diese lediglich in einfacher Näherung berücksichtigt.^[184] Die quantitative Interpretation der Spektren ist

aufgrund dieser experimentellen Limitationen problematisch. Die hier bestimmten, eher qualitativen g -Werte stellen dennoch insgesamt für die hier untersuchten Filme die Darstellung der CD-Spektren mit der besten Vergleichbarkeit dar.

In den dünnen Filmen aus reinem **(S,S)-ProSQ-C16** waren bei allen Temperaturen sowohl H - als auch J -Aggregate anhand der prägnanten Absorptionsbanden erkennbar (Abb. 5-27 (b)). Interessant ist hier das Vorliegen der scharfen und intensiven J -Aggregatbanden, die bei keinem der Experimente in Lösung beobachtet werden konnten. Die J -Aggregation wurde dabei durch höheres Tempern stark begünstigt. Dabei wiesen die Intensitäten der jeweiligen Banden eine klare Abhängigkeit von der Temperatur, bei der getempert wurde, auf. Die anhand der Schulter bei ungefähr 660 nm erkennbare Monomerabsorption nahm mit höherem Tempern ab. Das H -Aggregatband spaltete in zwei Maxima bei 568 und 615 nm auf. Beim Film mit dem höchsten Tempern nahm die Intensität des Maximums bei höheren Wellenlängen ab und das Maximum bei niedrigeren Wellenlängen verschob sich zu 558 nm. Besonders auffällig war die Veränderung und die drastische Zunahme des J -Aggregatbandes mit höherem Tempern. Nach 60 °C Tempern war ein J -Aggregat anhand des scharfen Bandes bei 749 nm mit einer Schulter bei 769 nm identifizierbar. Nach 90 °C Tempern übertraf die vormalige Schulter das erste Maximum an Intensität, bis nach 120 °C Tempern schließlich ein intensives scharfes Maximum bei 777 nm das Spektrum dominierte. Die unterschiedlichen **(S,S)-ProSQ-C16** J -Banden in den Filmen können so interpretiert werden, dass mit höherem Tempern die Kopplungsstärke des Aggregats und deshalb ebenso das Verhältnis des 0-0-Bestandteils des $S_0 \rightarrow S_1$ J -Bandübergangs zunahm.^[167] Nach dieser Interpretation können die Maxima bei niedrigeren Wellenlängen jeweils höheren vibronischen Übergängen zugewiesen werden.

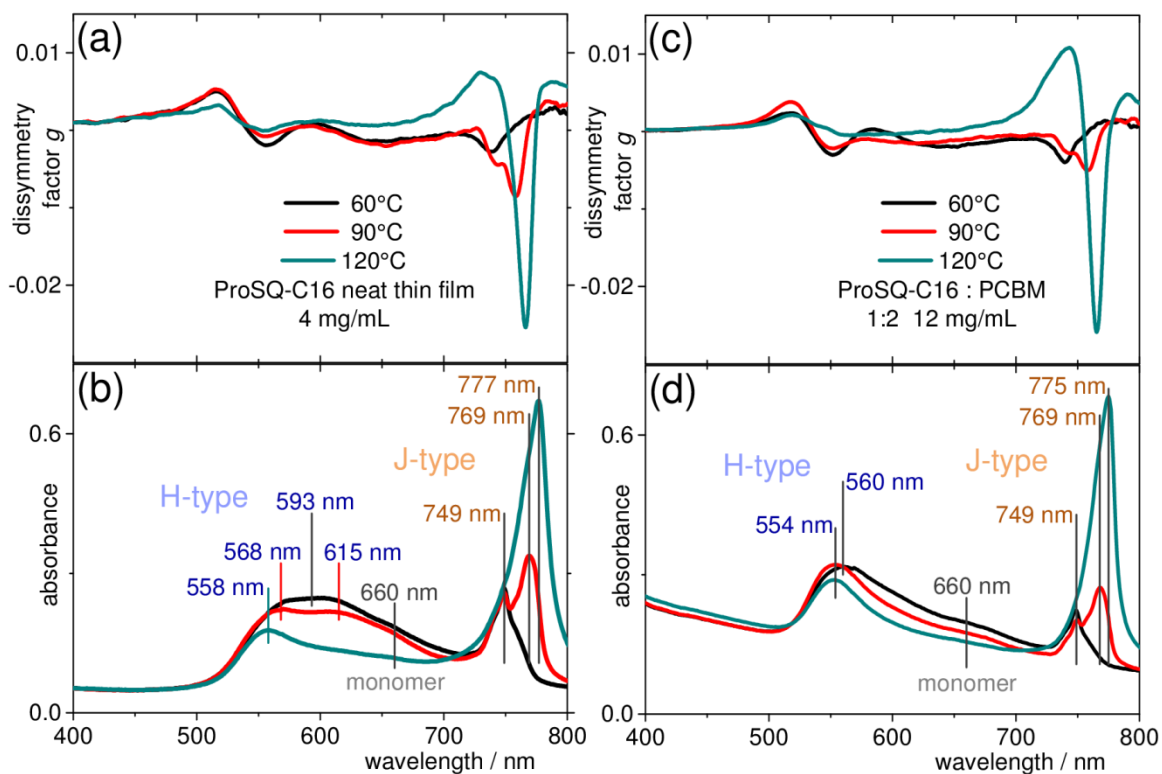


Abb. 5-27 Asymmetriefaktor g für (a) reine (*S,S*)-ProSQ-C16 Filme (4 mg mL^{-1}), (c) gemischte (*S,S*)-ProSQ-C16 : PC61BM 1:2 Filme (12 mg mL^{-1}) und entsprechende UV/Vis-Spektren der (b) reinen und (d) gemischten Filme mit unterschiedlichem Tempern wie angegeben.^[156] Aus M. Schulz, M. Mack, O. Kollage, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008. Nachdruck mit Erlaubnis der PCCP Eigentümergesellschaften.

Für die gemischten (*S,S*)-ProSQ-C16 : PC61BM Filme zeigte sich ein ähnliches Bild (Abb. 5-27 (d)). Die Ausbildung von *J*-Aggregaten wurde durch die Beimischung von PC61BM nur wenig beeinträchtigt, das *H*-Aggregat zeigte jedoch nur noch ein einziges Absorptionsmaximum bei 560 nm, das sich nach höherem Tempern zu 554 nm verschob. Die Änderungen der Gestalt der *H*- und *J*-Banden scheinen hier nicht direkt miteinander verbunden zu sein, demnach können die Banden auf zwei unterschiedliche Aggregatspezies innerhalb der Filme zurückgeführt werden. Jeder Aggregattyp besaß dabei jeweils mehrere polymorphe Formen, deren Vorliegen von der jeweiligen Tempertemperatur waren. Der Vergleich mit dem definierten *H*-Aggregat in Lösung fällt daher schwer.

Offensichtlich zeigt ProSQ-C16 in dünnen Filmen die ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von *J*-Aggregaten im Gegensatz zur kolloidalen Aggregation in Lösung, bei der lediglich *H*-Aggregate beobachtet werden konnten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für ein Pseudo-Cyanin nachgewiesen. Dieses stellt ein Lehrbuchbeispiel für *J*-Aggregate^[52,185] dar und bildet zu Beginn des Aggregationsprozesses zunächst *H*-Aggregate.^[186] Die Ursache für die spektrale Verlagerung zugunsten von *J*-Aggregaten liegt wahrscheinlich in der interhelikalen

Kopplung zwischen den einzelnen Stapeln im Festkörper, die mit zunehmendem Temperrn stärker an Einfluss gewinnt.^[172] Auf molekularer Ebene nehmen die wechselwirkenden Übergangsdipolmomente benachbarter Stapel dann eine lineare schiefwinklge Anordnung an.

Die entsprechenden nach Gleichung (2-5) berechneten dimensionslosen g -Faktor CD-Spektren (Abb. 5-27 (a) und (c)) zeigten eine sehr ähnliche spektrale Antwort im Vergleich der reinen **(S,S)-ProSQ-C16** und gemischten **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** Filme. Dabei wurden vergleichsweise hohe g -Werte bis über -0.02 beobachtet. Mit zunehmendem Temperrn nahm die Antwort entsprechend der Absorption im Bereich der H -Aggregate ab und im Bereich der J -Aggregate zu. Im Bereich des H -Aggregats war anhand der negativen *Cotton*-Effekte der bisignaten Couplets negative Exzitonenchiralität erkennbar. Auch die J -Aggregate wiesen aufgrund der negativen *Cotton*-Effekte auf negative Exzitonenchiralität hin. Für die weitere Diskussion der Exzitonenchiralität und die mögliche helikale Anordnung der Chromophore sei auf die Experimente zur Aggregation in Lösung (siehe Kapitel 4.2) verwiesen.

Das kürzerkettige Derivat **(S,S)-ProSQ-C6** zeigte ebenfalls sowohl H - als auch J -Aggregation innerhalb der dünnen Filme (Abb. 5-28 (b) und (d)). Die Proben der reinen **(S,S)-ProSQ-C6** und gemischten **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Filme wiesen ein ähnliches Verhalten auf, das mit dem des längerkettigen Derivats **(S,S)-ProSQ-C16** vergleichbar war. Bei den **(S,S)-ProSQ-C6** Filmen wurde die Gestalt aller Spektren jedoch von intensiven H -Aggregatbanden bestimmt, wobei das unterschiedliche Temperrn nur wenig Einfluss auf deren Form und Intensität hatte. Beim reinen **(S,S)-ProSQ-C6** Film befand sich das H -Aggregatband bei 542 nm, bei gemischten **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Film bei 544 nm. Das J -Aggregatband hingegen wies eine starke Abhängigkeit zum Temperrn auf. Nach Temperrn bei 60 °C befand sich das Maximum des J -Bandes bei 749 nm mit einer bathochromen Schulter. Nach Temperrn bei 90 °C übertraf die vormalige Schulter das erste Maximum in ihrer Intensität bei 767 nm. Nach 120 °C schließlich erreichte das J -Aggregat seinen Höchstwert in der Absorption mit dem Maximum bei 774 nm. Das Verhalten der doppelten J -Bande spiegelt das des längerkettigen Derivats **(S,S)-ProSQ-C16** wider, weshalb es analog zu diesem dem 0-0-Bestandteil des $S_0 \rightarrow S_1$ J -Bandübergangs zugeordnet werden kann. Beim gemischten **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Film war die Intensität des J -Aggregats des hochgetemperten Films höher als beim entsprechenden reinen Film und etwa gleich auf mit dem H -Band. Für **(S,S)-ProSQ-C6** war es noch deutlicher als bei **(S,S)-ProSQ-C16**,

dass die *H*- und *J*-Banden ihre Form und Intensitäten weitgehend unabhängig voneinander änderten. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass im Festkörper unterschiedliche Aggregatspezies vorlagen, wobei die *J*-Aggregate temperaturabhängige Polymorphie aufwiesen.

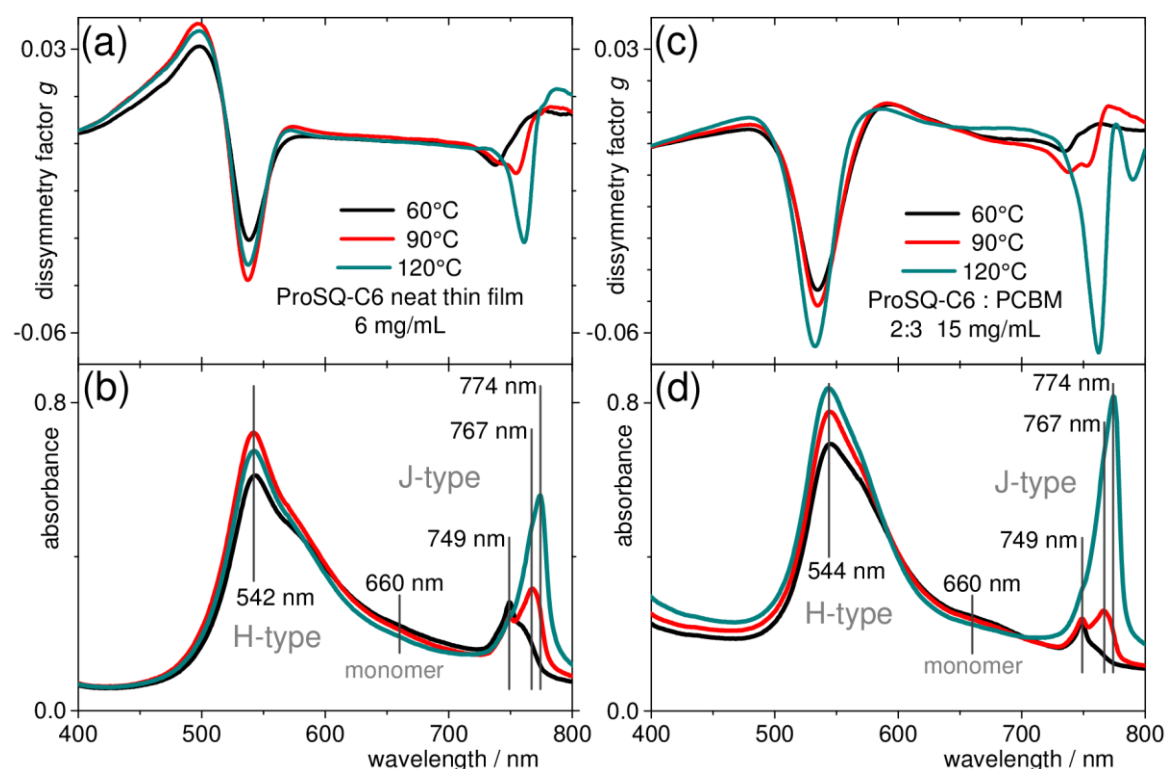


Abb. 5-28 Asymmetriefaktor g für (a) reine (*S,S*)-ProSQ-C6 Filme (6 mg mL^{-1}), (c) gemischte (*S,S*)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 Filme (15 mg mL^{-1}) und entsprechende UV/Vis-Spektren der (b) reinen und (d) gemischten Filme mit unterschiedlichem Tempern wie angegeben.^[156] Aus M. Schulz, M. Mack, O. Kollege, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008. Nachdruck mit Erlaubnis der PCCP Eigentümergesellschaften.

Die CD-Spektren zeigten auch beim kürzerkettigen (*S,S*)-ProSQ-C6 eine ähnliche spektrale Antwort für die reinen und mit PC61BM gemischten Filme mit starken CD-Effekten mit vergleichsweise hohen g -Werten bis zu -0.06 . Im Gegensatz zum längerkettigen Derivat blieb die chiroptische Antwort des *H*-Aggregates auch bei Tempern bei 120° vergleichsweise stark. Die Stärke der beobachteten CD-Effekte folgte der Absorption der Aggregate. Für den reinen (*S,S*)-ProSQ-C6 Film waren die beobachteten Cotton-Effekte der bisignaten Couplets im hypsochromen Bereich negativ, für den gemischten Film hingegen konnte kein klares bisignates Signal ausgemacht werden. Der Verlauf der CD-Effekte im bathochromen Bereich deutete auf positive Exzitonenchiralität hin.

Durch die Verwendung eines einfachen kommerziellen Jasco J-810 CD-Spektrometers, dessen eigentlich vorhergesehener Anwendungsbereich stark verdünnte Lösungen sind, konnten

sehr starke CD-Effekte in dünnen Filmen der homochiralen Anilinosquaraine **(S,S)-ProSQ-C16** und **(S,S)-ProSQ-C6** nachgewiesen werden. Der Messbereich des verwendeten Geräts beschränkt dabei auf die Messung von Proben mit <1000 mdeg. Selbst verhältnismäßig dünne Filme der reinen Squaraine verursachten jedoch Signale >>1000 mdeg und führten zur Übersättigung des Detektors. Aufgrund des experimentellen Aufbaus werden außerdem mögliche störende Effekte oder Artefakte durch Doppelbrechung und Reflexion oder Pseudo-CD-Effekten, die den experimentell gemessenen CD beeinflussen, nicht ausreichend berücksichtigt. Lediglich durch Wenden der Proben und Mitteln der beiden Spektren wurden sehr vereinfacht Doppelbrechungseffekte korrigiert.

Die Normierung der Spektren wurde über die Berechnung der dimensionslosen *g*-Faktoren über die UV/Vis-Absorbanz versucht. Problematisch war hier, dass UV/Vis- und CD-Spektren an unterschiedlichen Geräten und nicht exakt am selben Bereich der Proben bestimmt wurden.

Insgesamt stellt die Methode also zunächst nur einen qualitativen Nachweis für Zirkulardichroismus in Filmen dar, der einen guten Hinweis auf die optische Aktivität der gebildeten Aggregate liefert, an deren Gestalt die Anordnung der Chromophore interpretiert werden kann. Für die quantitative Bestimmung des *wahren*, intrinsischen CD der Filme war jedoch eine weitaus aufwändigere Herangehensweise nötig.

Bestimmung des wahren Zirkulardichroismus von ProSQ-C16-Filmen mit *Müller-Matrix*-Spektroskopie^[187]

Zur quantitativen Bestimmung der *wahren* CD-Spektren dünner homochiraler **ProSQ-C16**-Filme wurde spektroskopische *Müller-Matrix*-Ellipsometrie^[78] mit Hilfe eines Ellipsometers mit rotierendem Kompensator eingesetzt. Die zu untersuchenden Filme beider Enantiomere von **ProSQ-C16** wurden durch Rotationsbeschichtung aus Lösung auf Glassubstraten erzeugt und anschließend unterschiedlich getempert. Die Temperaturen betragen Raumtemperatur (kein Tempern) bis 240 °C in 30 °C-Schritten. Die dabei verwendeten Squaraine wurden durch Säulenchromatografie nochmals besonders gereinigt und waren somit hochrein. Die weitergehende Reinigung des Materials führt dabei zu noch weitaus größeren CD-Signalen als bei den vorhergehenden qualitativen Untersuchungen mit dem

(*S,S*)-Enantiomer. (*R,R*)-ProSQ-C16 lag enantiomerenrein vor, wohingegen (*S,S*)-ProSQ-C16 Verunreinigungen durch das (*R,R*)-Enantiomer sowie die *meso*-Verbindung aufwies (siehe HPLC Analyse, Kapitel 3.1.4).

Zunächst wurde der Einfluss des Temperns auf die Aggregation und die unpolarisierten optischen Eigenschaften der erzeugten dünnen Filme analysiert. Fotos typischer ProSQ-C16 Filme einer Dicke von circa 25 nm nach Tempern bei 60, 180 und 240 °C sind in Abb. 5-29 gezeigt.

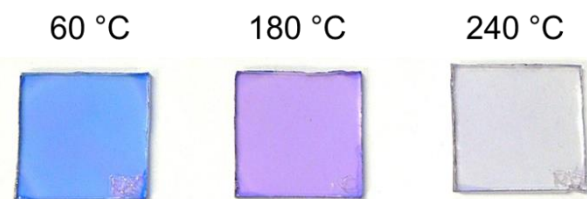


Abb. 5-29 Fotos ausgewählter Proben von ProSQ-C16 Filmen auf Glas mit Tempern wie angegeben. Schichtdicke je ca. 25 nm.^[187] Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Ab 240 °C Tempern wurde erhebliche Entnetzung des organischen Materials beobachtet und es bildeten sich wenige ProSQ-C16 Tröpfchen, was anhand der AFM- und Mikroskopiebilder in Abb. 5-30 gut erkennbar ist. Die Entnetzung hatte eine starke Beeinträchtigung der Absorptions- und CD-Eigenschaften der Proben zur Folge.

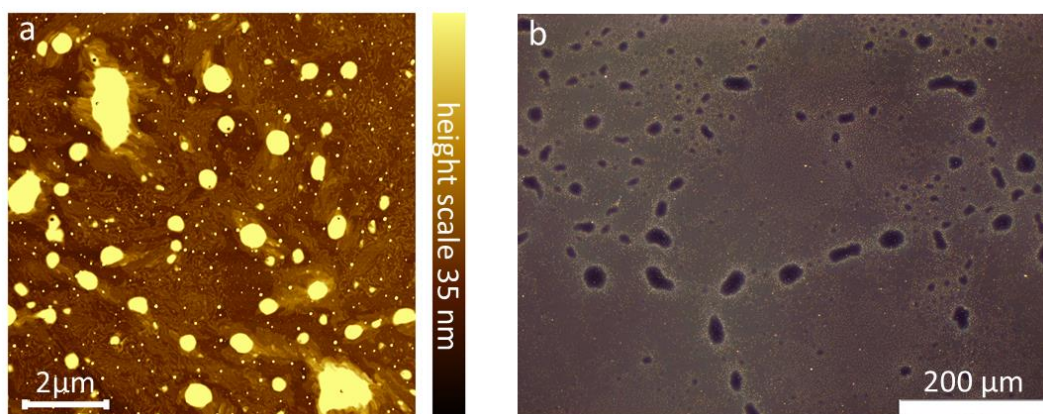


Abb. 5-30 (a) AFM-Aufnahme (intermittent contact mode) und (b) optisches Mikroskopiebild (Dunkelfeld) eines ProSQ-C16-Films nach 240 °C Tempern.^[187] Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Das Tempern bis 210 °C hatte dabei keinerlei Kristallisation oder die Ausbildung auffälliger morphologischer Merkmale mit mikro- bis mesoskopischen Domänengrößen zur Folge, was für Anilinosquaraine, oder allgemein niedermolekulare Verbindungen, relativ untypisch

ist.^[172] Röntgendiffraktogramme (Abb. 5-32) wiesen keine scharfen Reflexe auf, die auf kristalline Eigenschaften hinweisen.

Abb. 5-31 zeigt AFM- und optische Mikroskopiebilder eines typischen getemperten Films. Anhand der optischen Mikroskopie- und AFM-Aufnahmen war deutlich zu erkennen, dass Konglomerate von mehreren zehn bis wenigen hundert Nanometern Höhe willkürlich über die schwach doppelbrechenden Filme verteilt vorlagen. Bis auf kleine malteserkreuzförmige doppelbrechende Muster um die Konglomerate war in den optischen Mikroskopiebildern mit gekreuzten Polarisatoren keine Anisotropie innerhalb der Ebene erkennbar (Abb. 5-31 (d)). Die quadratische mittlere Rauheit (engl.: root-mean-squared roughness = rms) der breit verteilten Filme betrug circa 6 nm, womit die Filme glatt genug waren um in der optischen Dunkelfeldmikroskopie als dunkler Hintergrund zu erscheinen (Abb. 5-31 (c)).

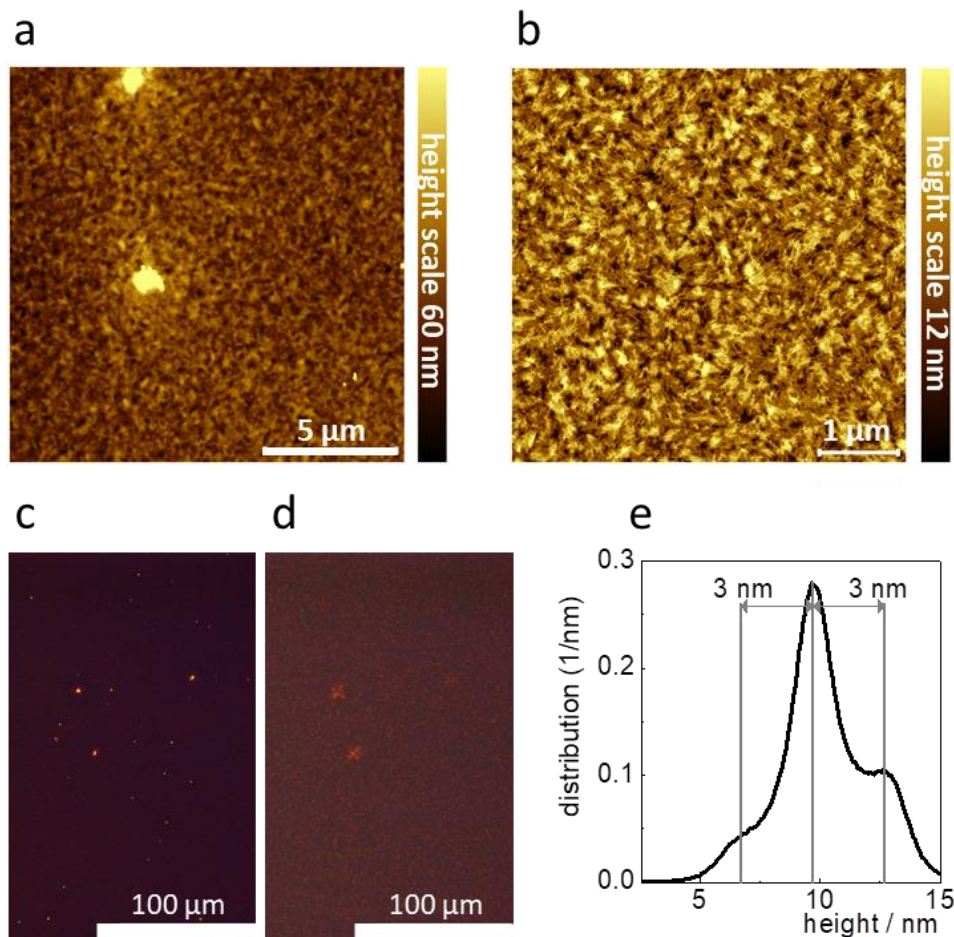


Abb. 5-31 (a), (b) AFM-Aufnahmen (intermittent contact mode) und optische Mikroskopiebilder (c) Dunkelfeld und (d) mit gekreuzten Polarisatoren eines typischen **ProSQ-C16**-Films nach 180 °C Tempern.^[187] Die optischen Mikroskopiebilder zeigen den gleichen Bereich der Probe und sind zur besseren Sichtbarkeit überbelichtet. (e) Höhenprofil des AFM-Bildes (b). Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Typischerweise konnten drei ausgeprägte Höhenstufen an einer Probe ausgemacht werden, die jeweils einen Abstand von etwa 3 nm aufwiesen (Abb. 5-31 (d)). Diese Stufenhöhe könnte aufrecht stehenden **ProSQ-C16** Molekülen, beziehungsweise dem Durchmesser eines liegenden helixförmigen Stapels der π -gestapelten Squarainmoleküle (siehe Experimente mit **ProSQ-C16** in Lösung, Kapitel 4.2.1) entsprechen, der mit seiner Schraubenachse parallel zur Oberfläche liegt.

Der starke Anstieg im Diffraktogramm für Beugungswinkel $2\theta < 5^\circ$ bei Verwendung eines Probenspinners und automatischem Divergenzspalt wurde durch das Überstrahlen der Probe verursacht. Um dieses Problem anzugehen, wurde ein weiteres XRD-Experiment ohne Spinner und zusätzlichem Anti-Streuungsspalt im Einstrahlbereich mit fester Breite von $1/8^\circ$ für kleinere Beugungswinkel durchgeführt (Abb. 5-32 Inset). Dadurch wurden ein schwacher und ein breiter Reflex bei $2\theta = 2.4^\circ$ sichtbar, was einem Netzebenenabstand d von 3.6 nm entspricht. Wahrscheinlich wurde dieser Reflex von den regelmäßigen Höhenstufen, die auch mit AFM mit circa 3 nm nachgewiesen wurden, hervorgerufen.

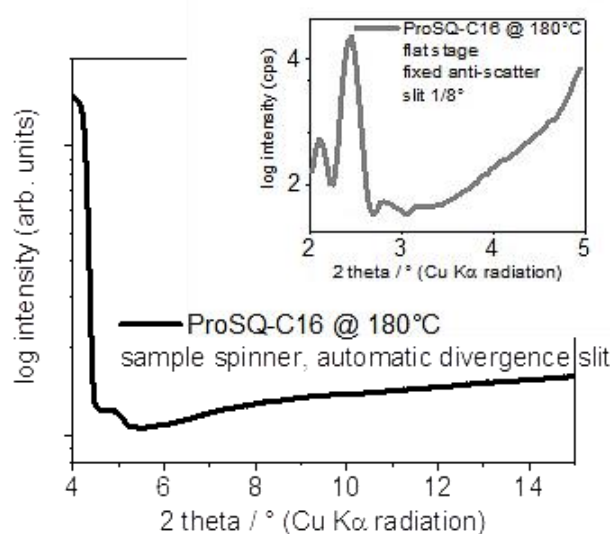


Abb. 5-32 Röntgenbeugungsbild eines **ProSQ-C16**-Films mit 180 °C Tempern aufgenommen mit Probenspinner und automatischem Divergenzspalt, um mögliche Effekte der Orientierung in der Ebene auszuschließen.^[187] Inset: Erneute Messung kleiner Beugungswinkel mit flat-stage Probenhalter und zusätzlichem festem Anti-Streuungsspalt von $1/8^\circ$. Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Abb. 5-33 (a) zeigt die absolute Absorbanz der **ProSQ-C16**-Filme ohne Tempern und nach Tempern zwischen 60 und 240 °C in 30 °C Schritten. Die Spektren für 120, 180 und 210 °C Tempern waren innerhalb der experimentellen Streuung annähernd gleich, weshalb hier nur

die Absorbanz für 180 °C gezeigt ist. Die jeweiligen Spektren für die beiden Enantiomere (***R,R***)- und (***S,S***)-ProSQ-C16 waren nicht voneinander zu unterscheiden.

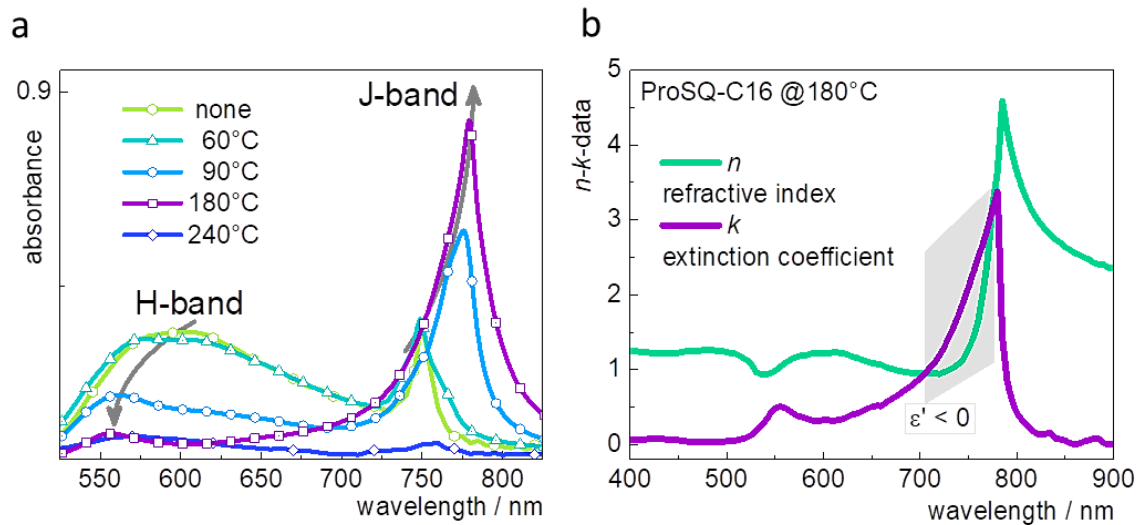


Abb. 5-33 (a) Absolute Absorbanz $-\log(T)$ von **ProSQ-C16** mit Schichtdicken von ca. 25 nm mit Tempere bei den angegebenen Temperaturen.^[187] Tempere bei 120, 180 und 210 °C führte zu annähernd gleichen Spektren, zur besseren Erkennbarkeit ist nur die Absorbanz nach 180 °C Tempere gezeigt. Die grauen Pfeile deuten die Veränderung der *H*- und *J*-Aggregatbanden mit Erhöhung der Tempertemperatur an. (b) Tatsächliche optische Konstanten von **ProSQ-C16** Filmen mit 180 °C Tempere, Schichtdicke ca. 23 nm. Das grau markierte Gebiet gibt die Spektralregion an, bei der der Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon' = n^2 - k^2$ negativ wird. Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Im Gegensatz zur Morphologie zeigte die Absorbanz wie schon bei den ersten Untersuchungen eine deutliche Abhängigkeit vom Tempere. Mit höherem Tempere verschob sich das langwellige Absorptionsband (*J*-Aggregat) weiter ins rote zu 780 nm und stieg in seiner Intensität stark an, während das kurzwellige Band (*H*-Aggregat) schmaler wurde und in der Intensität abnahm. Die *Davydov*-Aufspaltung zwischen den Banden war groß und lässt sich für 180 °C auf größer als 0.4 eV abschätzen.

In Abb. 5-33 (b) ist der spektrale Verlauf der effektiven optischen Konstanten für beide Enantiomere von **ProSQ-C16** Filmen mit 180 °C Tempere dargestellt. Diese wurden durch Fitten von spektroskopischen Ellipsometriedaten erhalten. Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex n beziehungsweise k erreichten Maximalwerte von 4.5 beziehungsweise 3.3 am *J*-Band. *J*-Aggregate von Cyaninen weisen teilweise optische Konstanten mit ähnlichen Werten auf.^[188] Im Spektralbereich zwischen ungefähr 700 und 780 nm wurde der Realteil der dielektrischen Funktion $\epsilon' = n^2 - k^2$ negativ, was als quasimetallische Reflexion bezeichnet wurde und für organische Materialien bislang nur

selten berichtet wurde.^[189] Sowohl Real- als auch Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind in Abb. 5-34 als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

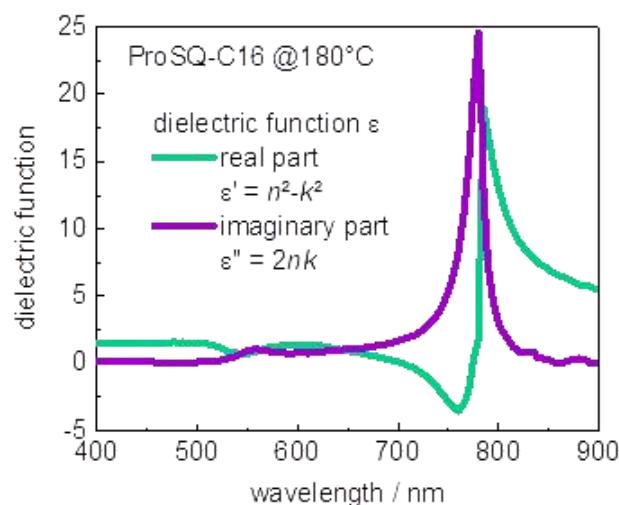


Abb. 5-34 Effektiver, isotroper Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon' = n^2 - k^2$ beziehungsweise $\epsilon'' = 2nk$ für dünne Filme von **ProSQ-C16** mit 180 °C Tempern (gültig für beide Enantiomere).^[187] Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Müller-Matrix-CD-Spektroskopie dünner ProSQ-C16-Filme^[187]

Mit Hilfe von spektroskopischer *Müller-Matrix*-Ellipsometrie konnten mit dem verwendeten Ellipsometer die ersten 11, das heißt die ersten drei Reihen der insgesamt 15 Elemente einer normalisierten *Müller-Matrix* der Proben bestimmt werden. Die fehlenden vierten Zeilen der Matrizen konnten anschließend anhand Symmetrieüberlegungen hergeleitet werden, um so die vollständigen (4x4) *Müller-Matrizen* **M** zu erhalten. Weitere experimentelle Details sind in Kapitel 8.1 zu finden. Für ausgewählte Proben wurde die Herleitung mit einem vollständigen *Müller-Matrix*-Ellipsometer bestätigt werden. Nach der Berechnung des Matrix-Logarithmus von **M** besitzt die differentielle *Müller-Matrix* **L** für nicht-depolarisierende Proben die folgende Symmetrie:^[190,191]

$$\mathbf{L} = \ln(\mathbf{M}) = \begin{pmatrix} 0 & -LD & -LD' & CD \\ -LD & 0 & CB & LB' \\ -LD' & -CB & 0 & -LB \\ CD & -LB' & LB & 0 \end{pmatrix} \quad (5-1)$$

Für die Transmission von Licht durch ein homogenes Medium haben die sechs unabhängigen Parameter die folgende physikalische Interpretation: CD : Zirkulardichroismus, CB : Zirkulare Doppelbrechung, LD : horizontaler linearer Dichroismus, LB : horizontale lineare Doppelbrechung, LD' : 45° linearer Dichroismus, LB' : 45° lineare Doppelbrechung.

Der Zirkulardichroismus in *Eulerschen* Dimensionen CD_{rad} lässt sich dann aus den zugehörigen Matrixelementen a von \mathbf{L} bestimmen:

$$CD_{rad} = (a_{14} + a_{41})/2 \quad (5-2)$$

Daraus kann die die Elliptizität θ wie folgt berechnet werden:

$$\theta = \arctan\left(\frac{e^{CD} - 1}{e^{CD} + 1}\right) \quad (5-3)$$

Für CD Werte kleiner als 0.5 rad lässt sich die Elliptizität üblicherweise gut abschätzen durch:

$$\theta = CD/2 \quad (5-4)$$

Während der CD linear mit der Weglänge (Schichtdicke) skaliert, verläuft die Elliptizität θ nur im Bereich dieser kleineren Werte linear. Kommerzielle (hier *JASCO*) Spektrometer, die die ausgegebene Elliptizität vereinfacht berechnen, neigen daher zur Überschätzung bei hohem CD . Abb. 5-35 zeigt dies graphisch. Aus diesem Grund wurden für die Darstellung des Zirkulardichroismus der Filme später CD oder CD/nm und nicht die Elliptizität gewählt.

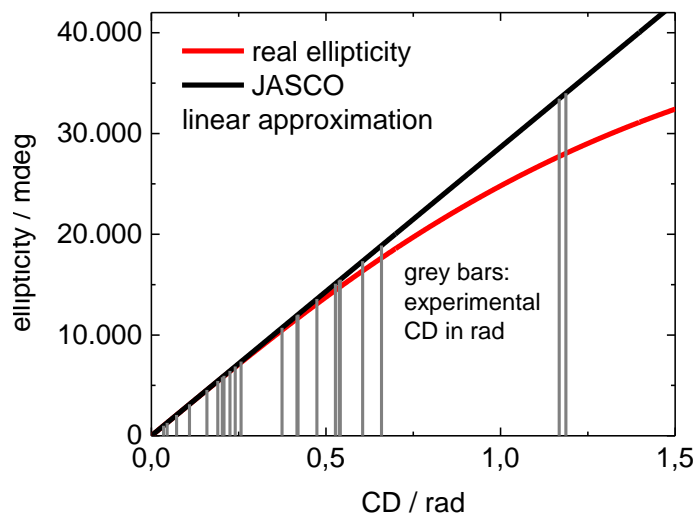


Abb. 5-35 Nach Gleichung (5-3) aus dem CD berechnete (rote Linie) und linear abgeschätzte (*JASCO* Abschätzung) Elliptizität nach Gleichung (5-4) (schwarze Linie).^[187] Die Säulen markieren tatsächlich gemessene CD Werte für **ProSQ-C16** Proben mit 180 und 210 °C Tempere. Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Berechnete differentielle *Müller-Matrizen* typischer Proben mit 180 °C Tempere sind in Abb. 5-36 für **(R,R)-ProSQ-C16** und in Abb. 5-37 für **(S,S)-ProSQ-C16** dargestellt. Die differentielle *Müller-Matrizen* stimmten gut mit der Matrixsymmetrie in Gleichung (5-1) überein.

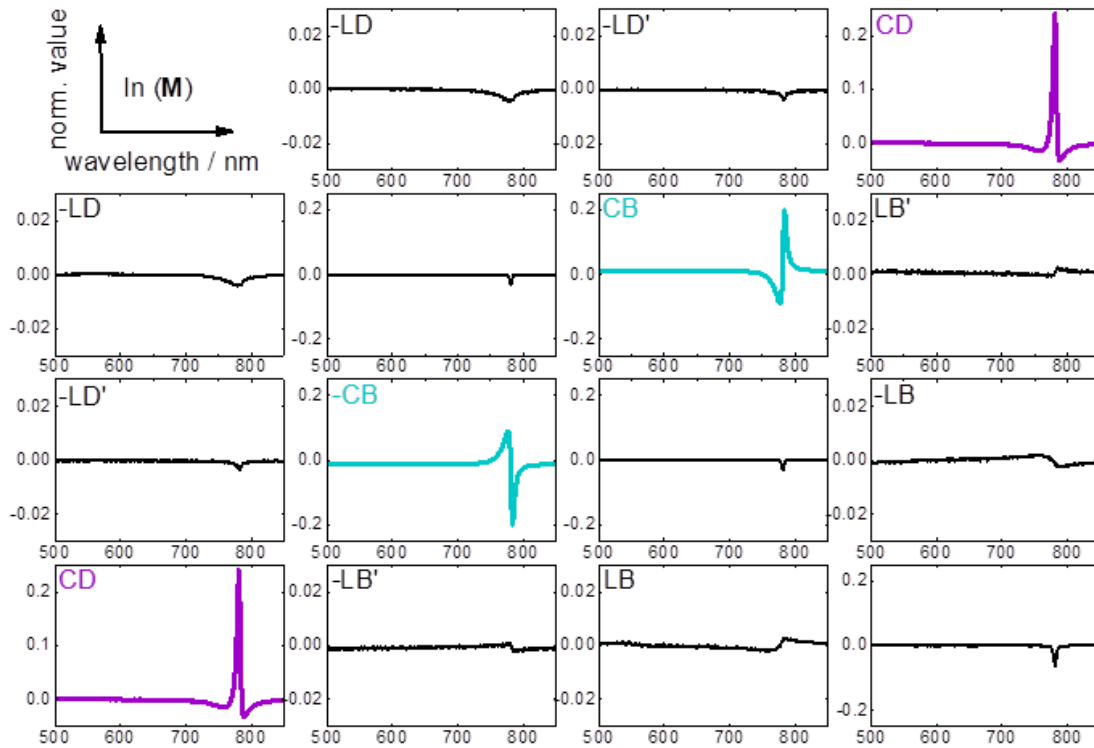


Abb. 5-36 Berechnete differentielle *Müller-Matrix* \mathbf{L} eines 16 nm dicken **(R,R)-ProSQ-C16** Films nach Tempern bei 180 °C.^[187] Die Zuweisung der Matrixelemente entspricht Gleichung (5-1) in rad gegen nm. $a_{11} = 0$ wurde weggelassen. Die Skalierung der Achsen der linearen Anisotropien ist um den Faktor 10 kleiner. Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

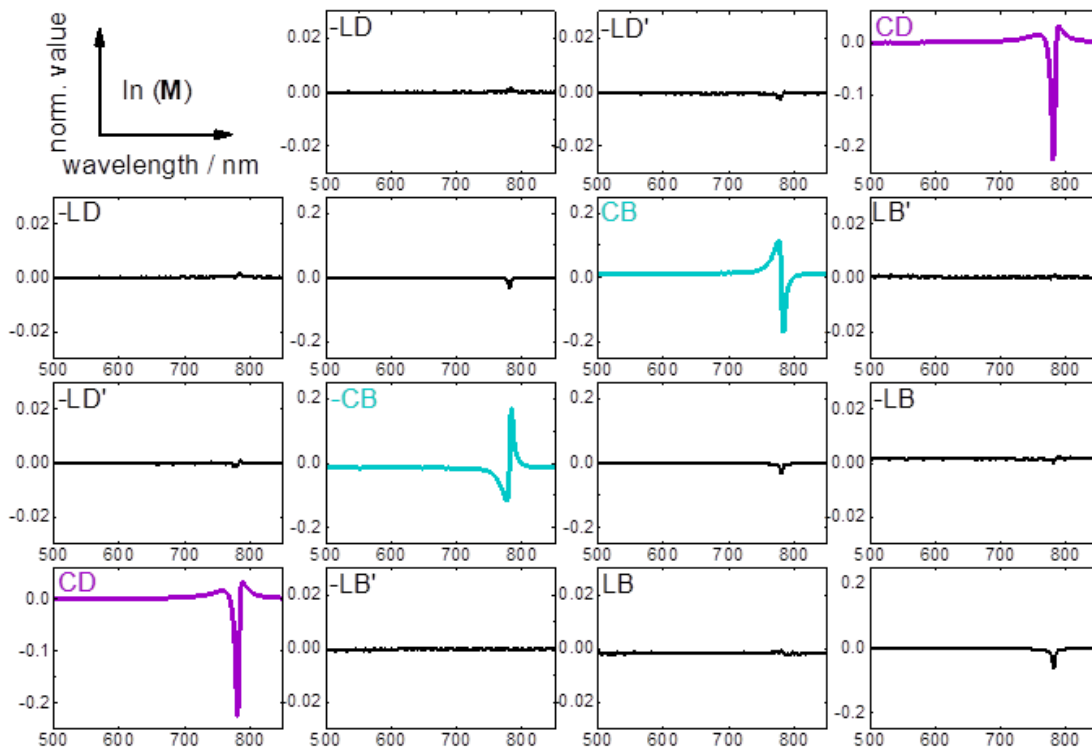


Abb. 5-37 Berechnete differentielle *Müller-Matrix* \mathbf{L} eines 16 nm dicken **(S,S)-ProSQ-C16** Films nach Tempern bei 180 °C. Die Zuweisung der Matrixelemente entspricht Gleichung (5-1) in rad gegen nm. $a_{11} = 0$ wurde weggelassen. Die Skalierung der Achsen der linearen Anisotropien ist um den Faktor 10 kleiner. Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Die linearen Anisotropien beider Proben waren Größenordnungen unter den zirkularen Anisotropien, daher spiegeln die anti-diagonalen Elemente die wahren, außergewöhnlich großen CB und CD der Proben. Diese Beobachtung ist in Einklang mit den mikroskopischen Untersuchungen, die weder bevorzugte Orientierung in der Ebene, noch Doppelbrechung der **ProSQ-C16**-Filme zeigten.

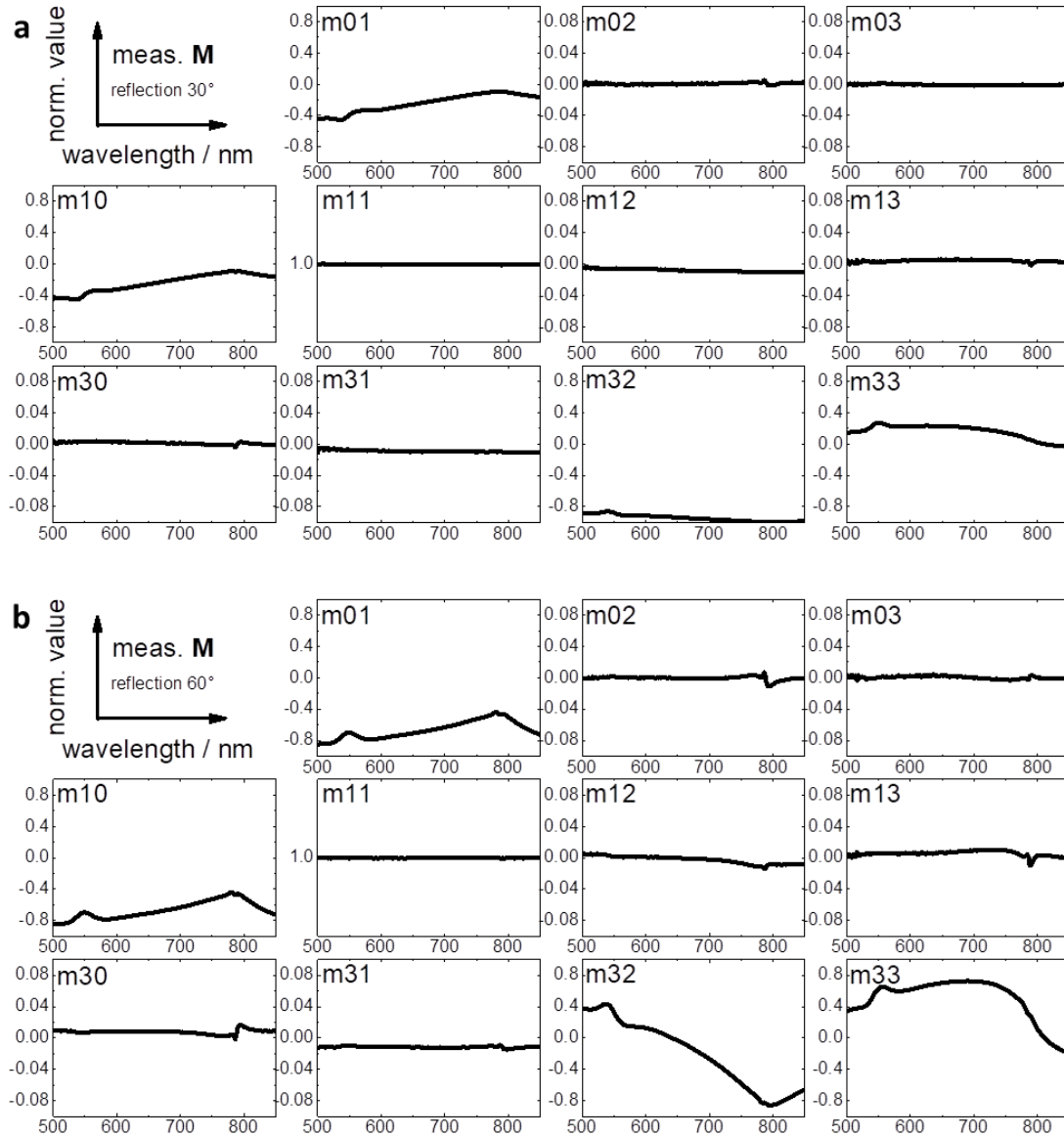


Abb. 5-38 Gemessene *Müller-Matrix*-Daten \mathbf{M} der Reflexion eines 57 nm dicken **(R,R)-ProSQ-C16** Films mit 180 °C Tempern unter (a) 30° und (b) 60° Einfallswinkel. Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Drehen der Proben und die Messung von der anderen Seite durch die Glassubstrate führte zu deckungsgleichen Spektren. Auch *Bragg*-Reflexion als pseudo-CD-Effekt, die ihre Ursache in der strukturellen Anordnung hat,^[77] konnte durch die Messung von *Müller-Matrix*-Messungen in Reflexion ausgeschlossen werden. Abb. 5-38 zeigt dies für ein Beispiel mit der Messung der Reflexion für die Einfallswinkel 30 und 60°: hier wurde keinerlei zirkulare Anisotropie beobachtet.

Im Gegensatz zu den vorhergegangenen Experimenten mit **(S,S)-ProSQ-C16** wiesen die schwachen *H*-Banden nach Tempern bei 180 °C keinen CD mehr auf und ausschließlich im

Bereich der *J*-Aggregate wurde ein starker, intrinsischer zirkularer Dichroismus beobachtet (siehe a_{14} und a_{41} in den den *Müller-Matrizen* Abb. 5-36 und Abb. 5-37).

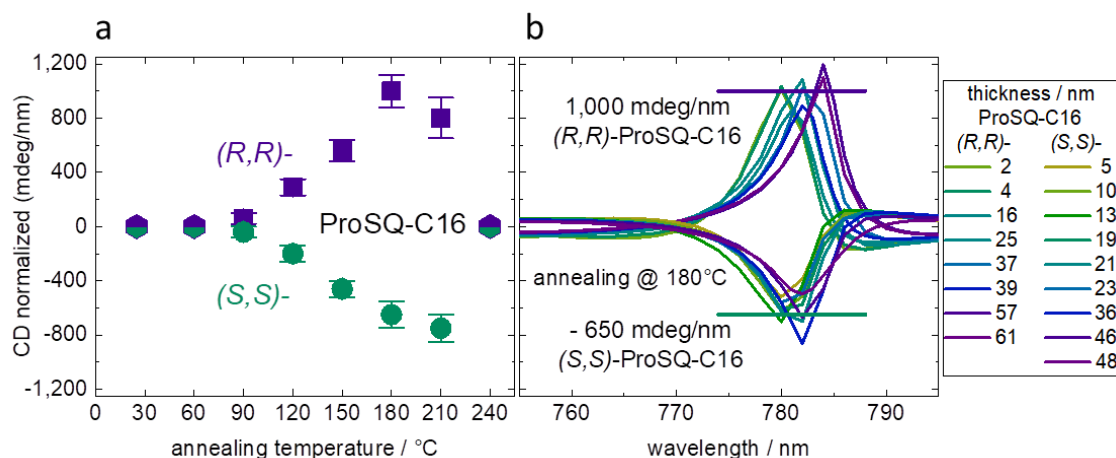


Abb. 5-39 (a) Gemittelte Maximalwerte der auf die Dicke normierten CD für verschiedene Temperaturren von **(R,R)**- und **(S,S)**-ProSQ-C16 Filmen. (b) Auf die Filmdicke normierte CD-Spektren für dünne Filme mit 180 °C Tempern mit Filmdicken wie angegeben. Nachdruck mit Genehmigung aus M. Schulz, J. Zablocki, O. S. Abdullaeva, S. Brück, F. Balzer, A. Lützen, O. Arteaga, M. Schiek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2413, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Von der Form her entsprechen die Signale exzitonischen Kopplungen, wenngleich sie hier keine klaren bisignaten Couplets darstellen.^[192,193] Diese Spektrenform könnte ihre Ursache in der Überlagerung zweier bisignater aufgespaltener Banden haben, die wiederum durch eine Verteilung der schiefwinkligen Anordnungen und die unterschiedliche Projektion der koppelnden Übergangsdipolmomente auf die Substratebene hervorgerufen wird. Auch die für *J*-Aggregate typische asymmetrische Exzitonenkopplung kann ein Grund hierfür sein.^[194] Abb. 5-40 zeigt die Entstehung dieser Signalform am Beispiel der Überlagerung (der Summe) zweier leicht unterschiedlicher bisignater *Lorentz*-Oszillatoren mit gegensätzlichem *Cotton*-Vorzeichen. Das Resultat dieser Überlagerung führt zu einer ähnlichen Spektrenform wie in den CD-Messungen der **ProSQ** Derivate.

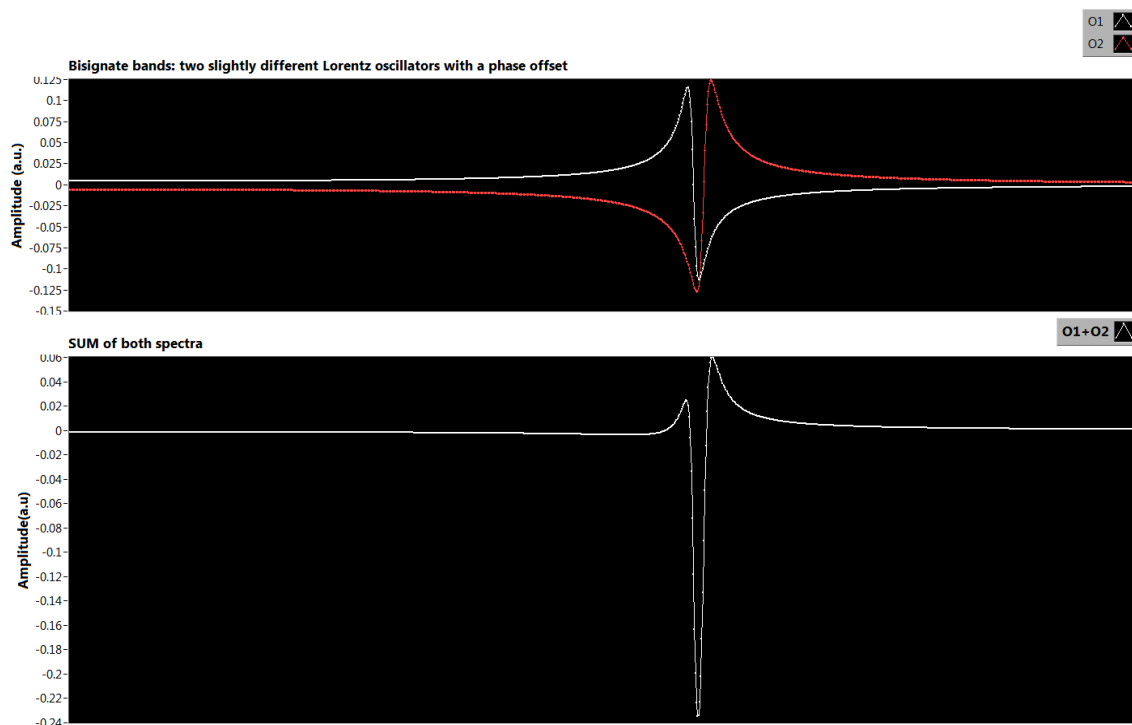


Abb. 5-40 Überlagerung zweier leicht unterschiedlicher bisignater *Lorentz*-Oszillatoren mit gegensätzlichem *Cotton*-Vorzeichen (oben: einzelne Oszillatoren, unten: Summe).

Insgesamt verhielten sich die **ProSQ-C16** Enantiomere erwartungsgemäß spiegelbildlichⁱ und der *Cotton*-Effekt war für das **(*R,R*)**-Enantiomer positiv und für das **(*S,S*)**-Enantiomer negativ. Die besonders gereinigten Squaraine führten im Vergleich zu den ersten qualitativen Experimenten zu einer Steigerung der optischen Aktivität der Filme und riesigen CD-Signalen, die weit über den Messbereich des anfangs verwendeten kommerziellen CD-Spektrometers hinausgingen. Das maximale CD-Signal nahm mit Tempern bei höheren Temperaturen zu, bis es zu einer Sättigung kam und verschwand nach Tempern bei 240 °C schließlich. Abb. 5-39 (a) zeigt diesen Trend an der graphischen Auftragung der maximalen CD-Werte gegen die Tempertemperatur. Während die Absorption des *J*-Bandes schon bei 120 °C sättigte, stieg das exzitonische CD-Signal bis 180 °C Tempern weiter an. Abb. 5-39 (b) zeigt die Auftragung der durch spektroskopische *Müller-Matrix*-Ellipsometrie bestimmten CD-Spektren, jeweils normiert auf die Filmdicke, mit 180 °C Tempern für beide Enantiomere. Neben der experimentellen Abweichung der Maxima war mit größer werdender Schichtdicke eine spektrale Verschiebung des scharfen Signals von 780 nm zu längerer Wellenlänge erkennbar.

ⁱ Das (*S,S*)-Enantiomer wies einen geringeren CD auf, was im Einklang mit der geringeren optischen Reinheit im Vergleich zum (*R,R*)-Enantiomer ist (siehe HPLC Analyse, Kapitel 3.1.4).

(R,R)-ProSQ-C16 führte zu höheren CD-Werten (1000 ± 120 mdeg/nm), wohingegen mit **(S,S)-ProSQ-C16** geringere Werte (-650 ± 100 mdeg/nm) mit optimaler Tempertemperatur erreicht wurden. Dies ist auf die geringere Enantiomerenreinheit des Materials zurückzuführen (siehe Kapitel 3.1.4). Die Verunreinigungen durch circa 2% **(R,R)**-Enantiomer und **(R,S)**-Diastereomer in **(S,S)-ProSQ-C16** wirkten sich im Festkörper negativ auf die chiroptischen Eigenschaften aus, alle anderen (optischen) Eigenschaften, die nicht mit Chiralität verbunden sind, wurden hingegen nicht davon beeinflusst.

Die ultimative quantitative Bewertung der optischen Aktivität geschah schließlich anhand des Asymmetriefaktors g . Dazu wurde der CD als Differenz der zirkular polarisierten Absorbanz für dünne Filme mit 180 °C Tempern auf die upolarisierte Absorbanz normiert (siehe Gleichung (2-5)). Die Absorbanz Abs der Filme wurde aus der Transmission der Filme erhalten nach $Abs = -\log(T)$. Die Differenz der Absorbanzen für links- und rechtsdrehend zirkular polarisiertes Licht ΔAbs^{CP} wurde aus den gemessenen CD berechnet nach:

$$\Delta Abs^{CP} = \frac{2}{\ln(10)} CD \quad (5-5)$$

Daraus ergab sich mit der gemessenen, unkorrigierten Absorbanz Abs^{meas} zunächst der *scheinbare* Asymmetriefaktor g_{ap} :

$$g_{ap} = \frac{\Delta Abs^{CP}}{Abs^{meas}} \quad (5-6)$$

Für stark reflektierende dünne Filme, wie die **ProSQ-C16**-Proben, muss die Absorbanz noch für Reflexionsverluste an den Grenzflächen korrigiert werden. Dies kann durch einen einfachen Ansatz geschehen: die gemessene Absorbanz beim Maximum bei 780 nm wird gegen die Schichtdicke d aufgetragen und ein linearer Fit angelegt. Die erhaltene Steigung ist dann proportional zum Absorptionskoeffizienten α_{abs} :

$$-Abs^{meas} = -\log(1 - R)^2 + \frac{\alpha_{abs}}{\ln(10)} \cdot d \quad (5-7)$$

Dabei fasst $(1 - R)^2$ Verluste durch Reflexion an allen Grenzflächen des freistehenden Films ohne Berücksichtigung durch Interferenz zusammen. Die reflexionskorrigierte Absorbanz Abs^{cor} wurde dann durch Multiplikation der Steigung des linearen Fits mit der jeweiligen Schichtdicke d erhalten:

$$Abs^{cor} = \frac{\alpha_{abs}}{\ln(10)} \cdot d \quad (5-8)$$

Mit Hilfe dieses korrigierten Werts für die Absorbanz am Punkt der maximalen Absorbanz (780 nm) wurde schließlich der *wahre* Asymmetriefaktor g_{true} erhalten:

$$g_{true} = \frac{\Delta Abs^{CP}}{Abs^{cor}} \quad (5-9)$$

Dieser Wert stellt eine intensive, von der Schichtdicke unabhängige Größe dar.^[195] Da die Differenz der Reflexion von zirkular polarisiertem Licht unter normalem Einfall für *wahre* = intrinsische Chiralität bei Abwesenheit von *Bragg*-Reflexion gleich null ist, bedarf ΔAbs^{CP} keiner weiteren Reflexionskorrektur.^[77]

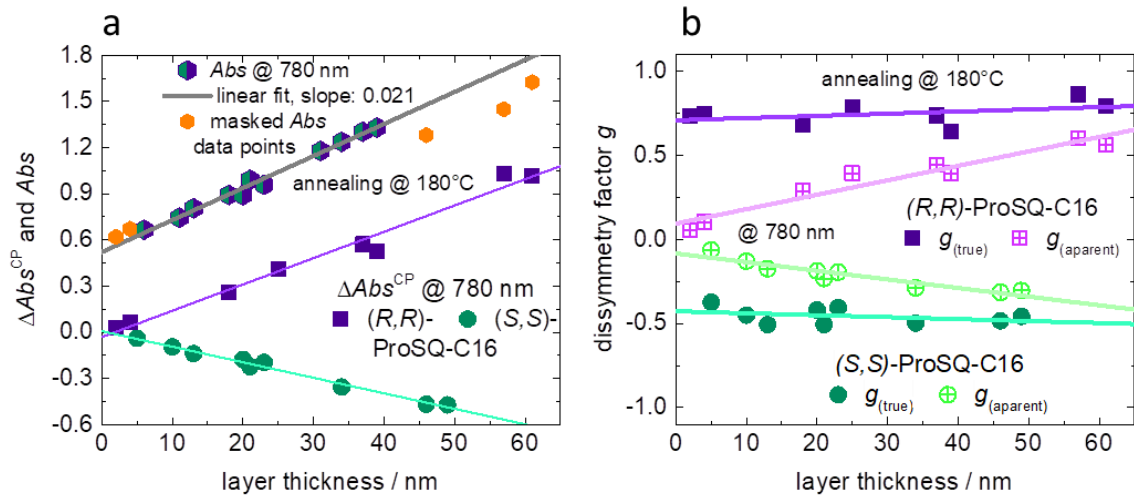


Abb. 5-41 (a) Gemessene CD als ΔAbs^{CP} und unpolarisierte Absorbanz Abs gegen die Schichtdicke.^[187] Die Daten entsprechen der maximalen Absorption bei 780 nm von Proben mit 180 °C Temp. Die unpolarisierte Absorbanz war für beide Enantiomere gleich. (b) Maximale *scheinbare* (*apparent*) und *wahre* (*true*) Asymmetriefaktoren g_{ap} und g_{true} bei 780 nm gegen die Schichtdicke für Proben mit 180 °C Temp. Die Geraden sind lineare Fits der Daten. Nachdruck 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, lizenziert durch CC BY 4.0 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Abb. 5-41 (a) zeigt ΔAbs^{CP} für Filme mit 180 °C Temp. für beide Enantiomere zusammen mit der unpolarisierten Absorbanz um 780 nm für verschiedene Schichtdicken. Wie zu erwarten hingen ΔAbs^{CP} und Abs linear von der Schichtdicke ab. Zur Bestimmung der reflexionskorrigierten Absorbanz wurde der mittlere Bereich der Schichtdicken herangezogen, da sich eine merkbare Abweichung vom verwendeten einfachen Modell für sehr dünne (dünner als 5 nm) und dicke Schichten (dicker als 50 nm) äußerte. Filme über

60 nm Dicke wurden undurchsichtig und wurden daher nicht bei den Experimenten berücksichtigt.

Abb. 5-41 (b) zeigt die bestimmten *scheinbaren* und *wahren* Asymmetriefaktoren beider Enantiomere für verschiedene Schichtdicken. Wie deutlich zu erkennen ist, wiesen die *scheinbaren* Asymmetriefaktoren g_{sp} (pinke Quadrate, beziehungsweise hellgrüne Kreise) eine Schichtdickenabhängigkeit auf. Die Mittelwerte der *wahren* Asymmetriefaktoren g_{true} ergaben 0.75 ± 0.07 für **(R,R)-ProSQ-C16** (violette Quadrate) und -0.45 ± 0.05 für **(S,S)-ProSQ-C16** (dunkelgrüne Kreise). Die kleineren Werte für das **(S,S)**-Enantiomer sind in Einklang mit den vorhergehenden normierten Elliptizitätswerten und auf die geringere optische Reinheit durch Verunreinigungen durch das **(R,R)**-Enantiomer und die *meso*-Verbindung zurückzuführen (siehe HPLC-Analyse Kapitel 3.1.4). Bei intrinsischem Zirkulardichroismus sollte der Asymmetriefaktor keine Schichtdickenabhängigkeit aufweisen, was innerhalb des experimentellen Fehlers der Fall war. Die dennoch beobachtete leichte Steigung im linearen Fit der g_{true} -Werte könnte auf die Einfachheit des hier angewendeten Korrekturmodells zurückzuführen sein.

Typischerweise bewegen sich Asymmetriefaktoren für organische Materialien im Bereich zwischen 10^{-4} bis 10^{-2} und auf die Schichtdicke normierte Elliptizitäten unter 10 mdeg/nm .^[196–205] Die hier gemessenen Werte für **ProSQ-C16**-Filme liegen zwei Größenordnungen darüber. In wenigen Fällen wurden für durch Rotationsbeschichtung erhaltene und getemperte dünne Filme höhere Werte beschrieben: -0.38 und um 200 mdeg/nm für Polyparaphenylenethynylen^[206] und -1 ^[195] oder -0.8 ^[207] für ein Polyfluoren. Diese Werte wurden von den Autoren jedoch klar als *scheinbare* Asymmetriefaktoren gedeutet, die durch mesoskopische Struktureffekte hervorgerufen wurden, die hier in den **ProSQ-C16**-Proben keine Rolle spielten. Der *wahre* Asymmetriefaktor reduzierte sich nach Korrektur für die Polyfluoren-Proben auf nur noch 10^{-3} (unter Vorzeichenwechsel) und die normierte Elliptizität auf 2 mdeg/nm .^[207] Die außergewöhnlich großen Werte für den *wahren*, intrinsischen zirkularen Dichroismus der untersuchten **ProSQ-C16**-Filme stellen damit aktuell einen Maßstab für dünne organische Filme dar.

Basierend auf den Ergebnissen mit den **ProSQ**-Derivaten mit langen C16-Alkylketten wurden vor kurzem auch erste Untersuchungen des CD von **ProSQ-C6** Filmen mit Hilfe von *Müller*-Matrix-Spektroskopie durchgeführt. Erste Ergebnisse von Filmen, die bei mehr als $200 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, deuten hier auf noch höhere CD-Werte im langwelligen

Spektralbereich von *J*-Aggregaten für das Prolin-basierte Anilinosquarain mit kürzeren Alkylresten **ProSQ-C6** im Vergleich zu **ProSQ-C16** hin.

Die beobachtete starke optische Aktivität der Squarainaggregate der homochiralen Anilinosquaraine vom Typ **ProSQ** macht sie zu aussichtsreichen Kandidaten für die Anwendung in organischen Photodioden mit chiraler aktiver Schicht. Die Kombination aus starker Absorption, potentiell verbessertem Ladungs- oder Exzitonentransport und riesiger optischer Aktivität im Bereich der Aggregate kann hier zu effektiven chiralen Photodetektoren führen.^[20]

6. Anwendung der Squaraine in Photodioden

Ausgewählte synthetisierte Squaraine wurden während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte und von Kooperationspartnern an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* als Komponente in organischen BHJ-Photodioden in Kombination mit **PC61BM** eingesetzt.

Die Herstellung der Photodioden fand dabei über mehrere Schritte unter trockener Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox statt. Dazu wurden gemischte Lösungen aus Squarain und Fullerenakzeptor im gewünschten Massenverhältnis in Chloroform hergestellt. Auf mit ITO bedeckten Glassubstraten wurde zunächst die gewünschte HTL aufgebracht (PEDOT:PSS durch Rotationsbeschichtung, MoO_x durch thermisches Aufdampfen). Durch Rotationsbeschichtung wurden anschließend aus den Lösungen dünne Filme der **Squarain : PC61BM** Mischungen auf Pufferschichten erzeugt und eventuell anschließend einem Tempern unterzogen. Schließlich wurde die Aluminium-Kathode aufgedampft. In einigen Fällen wurde vor dem Aufdampfen der Kathode noch eine zusätzliche LiF-Pufferschicht aufgedampft.

Die allgemeine Schichtfolge der hergestellten Photodioden lautete:

- Glassubstrat
- ITO-Anode
- lochleitende Pufferschicht
- photoaktive Schicht (**Squarain : PCBM**-Mischung)
- (Lithiumfluoridpufferschicht, optional)
- Aluminium-Kathode

Abb. 6-1 zeigt den schematischen Aufbau der hergestellten Photodioden und ein exemplarisches Foto eines typischen Glassubstrats. Jeder der drei „Finger“ unter der Aluminium-Kathode entspricht jeweils einer einzelnen Photodiode. Die Fläche der Photodioden wird definiert durch den Überlapp zwischen ITO-Anode und Al-Kathode und betrug typischerweise zwischen 10 und 14 mm².

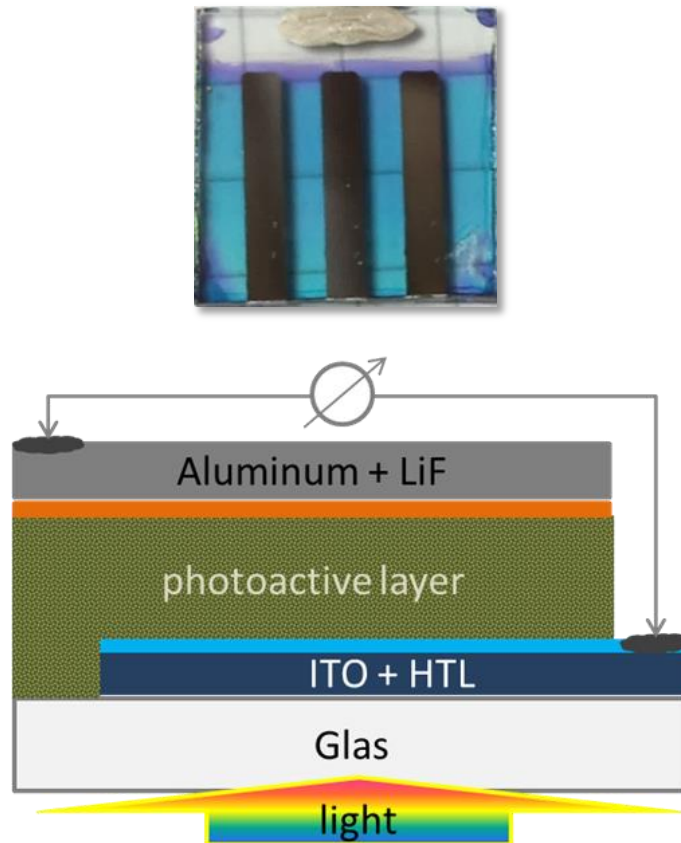


Abb. 6-1 unten: Schematischer Aufbau (nicht maßstabsgetreu) der hergestellten Squarain-basierten BHJ-Photodioden. Schichtfolge: Glassubstrat – ITO-Anode – lochleitende Pufferschicht – photoaktive Schicht (**Squarain : PCBM**-Mischung) – (Lithiumfluoridpufferschicht) – Aluminium-Kathode. oben: Photo von Squarain-basierten BHJ-Photodioden. $A = 1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ mit drei Zellen pro Substrat. Die Fläche der Photodioden ist definiert aus dem Überlapp zwischen ITO-Anode und Aluminium-Kathode und beträgt typischerweise jeweils ca. $10\text{-}14 \text{ mm}^2$.

Von den hergestellten Photodioden wurden anschließend mit Hilfe eines Sonnensimulators unter AM 1.5G Licht Hell- und Dunkel- J - V -Kennlinien aufgenommen, anhand derer die Kenngrößen bestimmt wurden. Durch J - V -Messungen unter Verringerung der Beleuchtungsintensität wurde das intensitätsabhängige Verhalten der Photodioden untersucht. Weiterhin wurden EQE Spektren zur Analyse der spektralen Antwort der Dioden aufgenommen. Teilweise geschah dies unter zusätzlicher Beleuchtung mit Biaslicht oder unter Anlegen verschiedener Bias-Spannungen.

6.1. nPSQ-Photodioden

Bereits bewährte **nPSQ-BHJ**-Photodioden^[151] konnten durch das Einbringen einer zusätzlichen Lithiumfluorid-Pufferschicht vor der Kathode weiter verbessert werden. Die anhand der J - V -Kennlinien bestimmten Kenngrößen von **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodioden mit der Schichtfolge

ITO – lochleitende Schicht – **nPSQ : PC61BM** – (LiF Pufferschicht) – Al (150 nm)

mit und ohne LiF-Pufferschicht, mit MoO_x ^[137–140] (8 nm), einer substöchiometrischen Schicht aus aufgedampften Molybdäntrioxid, oder PEDOT:PSS (35 nm)^[151] als lochleitende Schicht und mit sonst gleichen Herstellungsparametern sind in Tabelle 6-1 gegenübergestellt (N : Anzahl der jeweils gemittelten Photodioden). Die aktiven Schichten wurden dabei durch Aufschleudern von Chloroformlösungen mit einer Gesamtkonzentration von 12 mg/mL bei 3000 U/min für 80 s mit einem Ramping Parameter von 2 erzeugt und nicht zusätzlich getempert. Die per konfokaler Laserscanning Mikroskopie bestimmte Schichtdicke von zuvor unter diesen Bedingungen hergestellten **nPSQ : PC61BM** 1:2 Schichten betrug typischerweise etwa 110 nm.^[151]

Tabelle 6-1 Vergleich der photovoltaischen Kenngrößen von **nPSQ : PC61BM** 1:2 Photodioden ohne Tempern mit und ohne LiF-Pufferschicht vor der Aluminiumkathode und mit MoO_x (8 nm) oder PEDOT:PSS (35 nm) als lochleitende Schicht (HTL). Schichtfolge: ITO – HTL – aktive Schicht (110 nm) – (Pufferschicht) – Al (150 nm). MoO_x kein LiF: $N = 6$; MoO_x / PEDOT:PSS 1 nm LiF: $N = 3$.

HTL	Kathoden-pufferschicht	PCE / %	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	FF / %
MoO_x	keine ^[151]	1.57 ± 0.22	6.20 ± 0.15	0.82 ± 0.05	31 ± 2
MoO_x	1 nm LiF	1.84 ± 0.10	6.53 ± 0.10	0.80 ± 0.00	35 ± 1
PEDOT:PSS	1 nm LiF	0.98 ± 0.03	4.33 ± 0.14	0.70 ± 0.00	32 ± 0

Durch den Einsatz der zusätzlichen Lithiumfluoridpufferschicht von 1 nm Dicke vor der Aluminiumkathode konnte der Wirkungsgrad dieser ansonsten nicht weiter optimierten Photodioden von zuvor^[151] 1.57 ± 0.22 auf $1.84 \pm 0.10\%$ verbessert werden, was einem Anstieg von 17% entspricht. Der Füllfaktor und die Kurzschlussstromdichte der Zellen verbesserten sich durch LiF ebenfalls von 31 ± 2 auf immer noch niedrige $35 \pm 1\%$, beziehungsweise von 6.20 ± 0.15 auf $6.53 \pm 0.10 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Leerlaufspannung verschlechterte sich ein wenig von 0.82 ± 0.05 auf $0.80 \pm 0.00 \text{ V}$. Wurde PEDOT:PSS statt MoO_x als lochleitende Schicht in

Kombination mit der LiF-Kathodenpufferschicht eingesetzt, nahmen alle Kenngrößen der Zellen ab. Der Wirkungsgrad betrug nur noch $0.98 \pm 0.03\%$, verringerte sich also im Vergleich zur Diode mit MoO_x-HTL um ca. die Hälfte. Die Kurzschlussstromdichte nahm um ca. 2 mA cm^{-2} ab und betrug noch $4.33 \pm 0.14 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Leerlaufspannung verringerte sich um 0.1 V auf $0.70 \pm 0.00 \text{ V}$. Der Füllfaktor verringerte sich auf $32 \pm 0\%$. Die schlechtere Funktion der Dioden mit PEDOT:PSS Pufferschicht überrascht nicht und ist im Einklang mit Ergebnissen mit **SQIB:PC61BM** BHJ-Photodioden.^[151] Dabei wurde die schlechtere Funktion auf eine schlechtere Ladungsträgertrennung aufgrund der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS zurückgeführt. Zudem wurde beschrieben, dass PEDOT:PSS in der Lage ist das Squarain zu protonieren, was ein weiterer Grund für die schlechteren Wirkungsgrade sein kann.^[138]

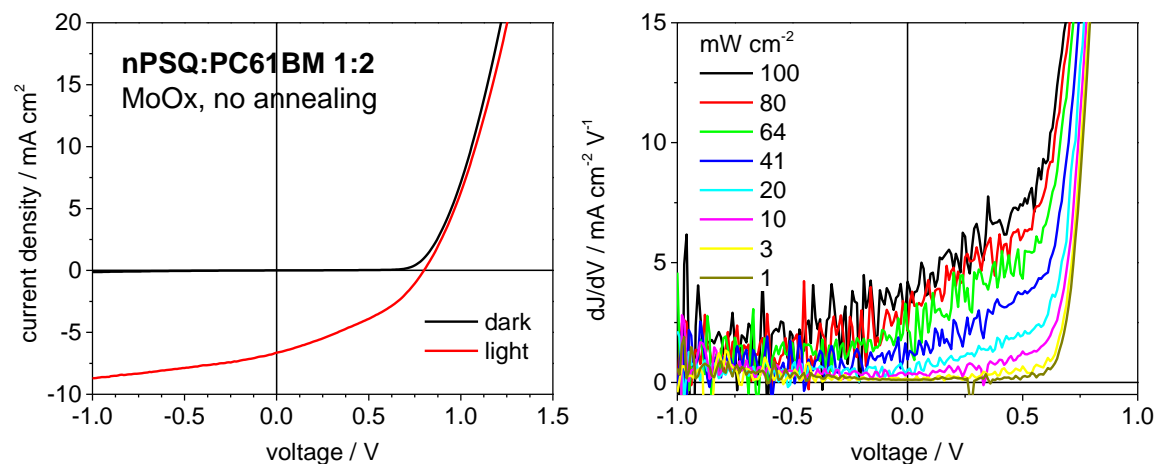


Abb. 6-2 Links: J - V -Hell- und Dunkelkennlinien einer **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodiode mit MoO_x-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern. Rot: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht, schwarz: Messung unter Lichtausschluss. Rechts: Differentielle J - V -Auftragung dJ/dV gegen die Spannung unter Variation der Beleuchtungsintensität. Abgebildet wird die Leitfähigkeit pro Fläche der Zelle.

Die Leitfähigkeit war abhängig von der angelegten Bias-Spannung und näherte sich für größere umgekehrte Bias-Spannungen unter starkem Rauschen konstanten Werten an. Die Leitfähigkeit bei 0 V und bei umgekehrtem Bias war proportional zum reziproken Shuntwiderstand R_{SH} , dem Leistungsverlust der Photodiode über Fehler im Material, was anhand der Steigung um diesen Punkt erkennbar ist. R_{SH} nahm mit abnehmender Beleuchtungsintensität zu. Die Leitfähigkeit um V_{OC} und für höhere positive Bias-Spannungen war proportional zum reziproken Serienwiderstand R_S , der Summe der Material- und Oberflächenwiderstände, was an der Steigung um die Leerlaufspannung zu sehen ist. Der Serienwiderstand nahm stark mit höherer Spannung und geringerer Beleuchtungsintensität zu. Die **nPSQ** Dioden mit PEDOT:PSS HTL verhielten sich ähnlich,

beispielhafte Kennlinien und Leitfähigkeitsplots sind in Abb. 6-3 gezeigt. Hier fiel das Rauschen bei höheren negativen Biasspannungen deutlich geringer aus.

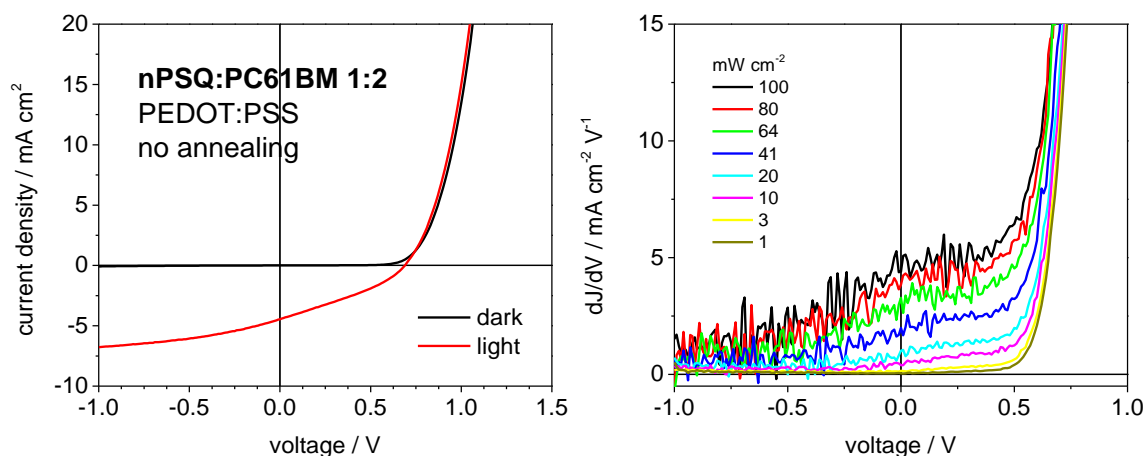


Abb. 6-3 Links: J - V -Hell- und Dunkelkennlinien einer **nPSQ : PC61BM 1:2** BJJ-Photodiode mit PEDOT:PSS-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern. Rot: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht, schwarz: Messung unter Lichtausschluss. Rechts: Differentielle J - V -Auftragung dJ/dV gegen die Spannung unter Variation der Beleuchtungsintensität. Abgebildet wird die Leitfähigkeit pro Fläche der Zelle.

Abb. 6-4 zeigt die Abhängigkeit FF und PCE von der Beleuchtungsintensität von **nPSQ : PC61BM 1:2** BJJ-Photodioden mit unterschiedlichen lochleitenden Pufferschichten anhand der Auftragung der Mittelwerte aus jeweils drei Photodioden gegen die Beleuchtungsintensität. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Mit Verringerung der eingestrahlenen Lichtleistung nahm in beiden Fällen die Leistung der Dioden zunächst stetig leicht zu, besonders deutlich war der Anstieg im Fall der PCE der Dioden mit MoO_x HTL. Dioden mit MoO_x erreichten bei 10 mA cm^{-2} die besten Werte, mit PEDOT:PSS bei 10 und 3 mA cm^{-2} . Bei sehr geringen Intensitäten brach die PCE ein. So fielen bei den Dioden mit MoO_x HTL FF und PCE von ursprünglich $36 \pm 1\%$ beziehungsweise $1.85 \pm 0.07\%$ bei der höchsten Beleuchtungsintensität auf $33 \pm 5\%$ und $1.05 \pm 0.50\%$ bei der niedrigsten. Bei den Dioden mit PEDOT:PSS HTL blieb der FF über den kompletten Intensitätsbereich annähernd gleich und verbesserte sich sogar von $33 \pm 0\%$ bei 100 mA cm^{-2} auf $35 \pm 1\%$ bei 1 mA cm^{-2} Beleuchtung. Die PCE stieg zunächst von ursprünglich $0.97 \pm 0.03\%$ bei voller Beleuchtung bis zu einer Beleuchtung von 3 mA cm^{-2} auf den Maximalwert von $1.32 \pm 0.03\%$ an und fiel schließlich bei 1 mA cm^{-2} auf $0.82 \pm 0.04\%$.

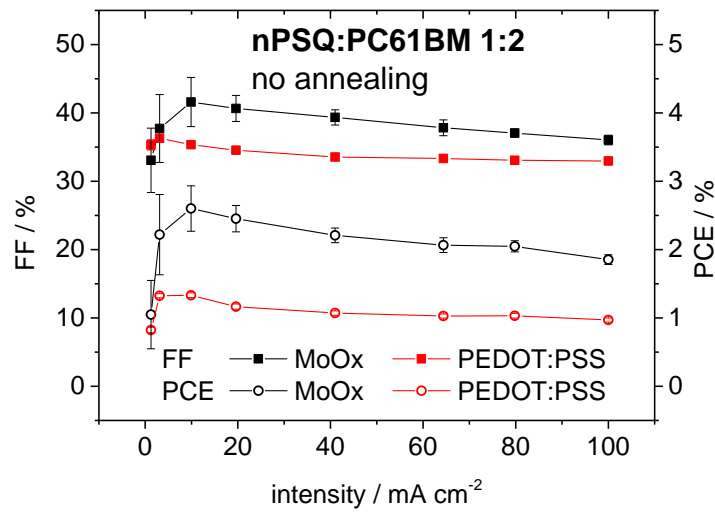


Abb. 6-4 Abhängigkeit von FF (Quadrate) und PCE (offene Kreise) von der Beleuchtungsintensität von **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodioden mit MoO_x- (schwarz) oder PEDOT:PSS Lochtransportschicht (rot) und LiF-Pufferschicht ohne Tempern. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. $N = 3$.

Tabelle 6-2 Mittlere FF und PCE von **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodioden mit MoO_x- oder PEDOT:PSS Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. $N = 3$.

Intensität / mA cm^{-2}	MoO _x		PEDOT:PSS	
	FF / %	PCE / %	FF / %	PCE / %
100	36±1	1.85±0.07	33±0	0.97±0.03
80	37±1	2.05±0.08	33±0	1.03±0.03
64	38±1	2.07±0.11	33±0	1.03±0.03
41	39±1	2.21±0.11	34±0	1.07±0.03
20	41±2	2.45±0.19	35±0	1.17±0.04
10	42±4	2.60±0.33	35±0	1.33±0.03
3	38±5	2.22±0.59	36±0	1.32±0.03
1	33±5	1.05±0.50	35±1	0.82±0.04

Abb. 6-5 zeigt den Verlauf der Kennlinien der Diode unter Variation der Beleuchtungsintensität. Anhand der Steigung im negativen Spannungsbereich war eine Spannungsabhängigkeit des Photostroms erkennbar. Durch die doppellogarithmische Auftragung von Kurzschlussstromdichte J_{SC} gegen die Intensität des eingestrahlt Licht konnte durch Fitten der Daten der Rekombinationsparameter α der **nPSQ**-Photodiode mit

MoO_x-HTL anhand der Steigung der Fitgeraden mit durchschnittlich $\alpha = 0.96 \pm 0.03$ bestimmt werden.^[117] Der Wert entspricht annähernd 1, $\log(J_{sc})$ skaliert also fast linear mit dem Logarithmus der Beleuchtungsintensität, was auf wenig bimolekulare Rekombination der Ladungsträger hindeutet. Dabei gilt: ist $\alpha < 1$, deutet dies auf Beschränkungen durch Raumladungszonen oder bimolekulare Rekombination hin.^[105,117] Annähernd lineares Verhalten wird häufig beobachtet und kann zur Fehlinterpretation von vernachlässigbarer bimolekularer Rekombination verleiten. Eine weitere Methode zur Untersuchung des Rekombinationsverhaltens beruht auf Licht-bias-abhängigen EQE-Messungen.^[208] Auch im hier vorliegenden Fall war eine deutliche Abhängigkeit der Verlustmechanismen bei der EQE-Messung unter gleichzeitiger Beleuchtung mit einer Sonne Bias-Licht zu beobachten (siehe weiter unten).

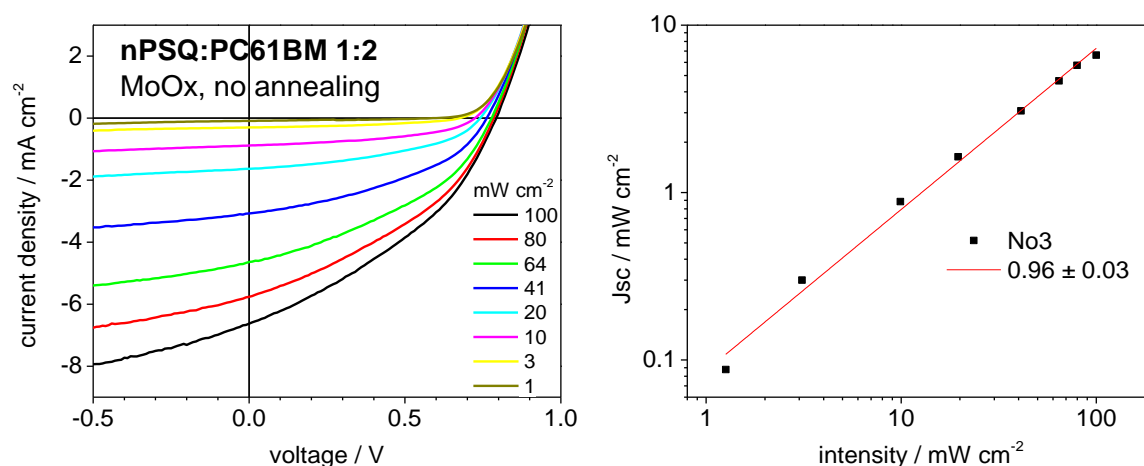


Abb. 6-5 Links: J - V -Kennlinien einer exemplarischen **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodiode mit MoO_x-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern unter Variation der Beleuchtungsintensität. Rechts: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität mit Fit, die Steigung gibt den Rekombinationsparameter α an.

Abb. 6-6 zeigt das entsprechende Verhalten einer Diode mit PEDOT:PSS als lochleitende Schicht. Der Verlauf der J - V -Kurven mit PEDOT:PSS Pufferschicht war ähnlich mit deutlich flacheren Kurven. Der Rekombinationsparameter α der **nPSQ**-Photodiode mit PEDOT:PSS Pufferschicht wurde hier mit durchschnittlich $\alpha = 0.91 \pm 0.01$ bestimmt.

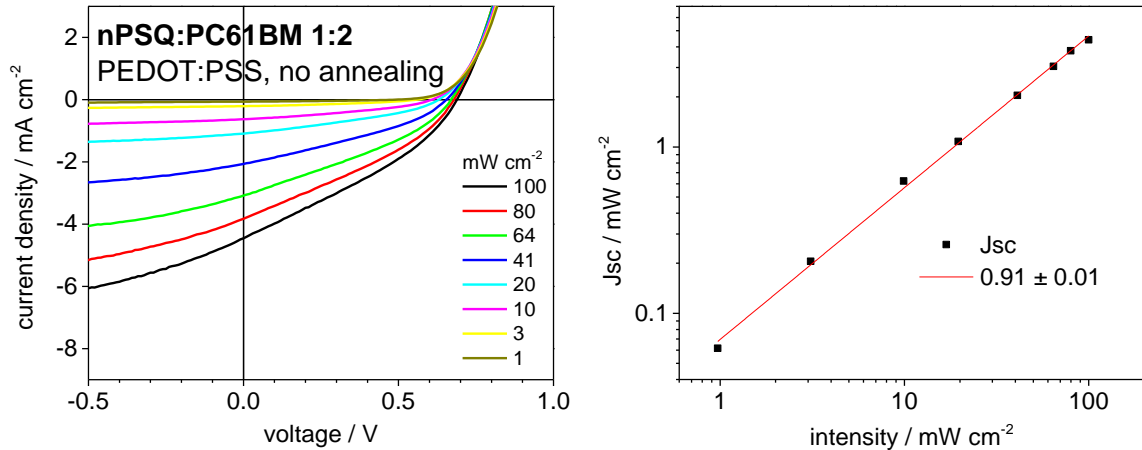


Abb. 6-6 Links: J - V -Kennlinien einer exemplarischen **nPSQ : PC61BM 1:2** BHJ-Photodiode mit PEDOT:PSS-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern unter Variation der Beleuchtungsintensität. Rechts: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität mit Fit, die Steigung gibt den Rekombinationsparameter α an.

Der Idealitätsfaktor n_{id} von exemplarischen **nPSQ : PC61BM** Photodioden wurde anhand der Auftragung von V_{oc} gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensität nach Gleichung (2-13) bestimmt (siehe Abb. 6-7).^[115] Die Auftragung lässt sich in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilen. Der Bereich mit geringerer Steigung bei höherer Beleuchtungsintensität wurde für die Bestimmung der Idealitätsfaktoren herangezogen.

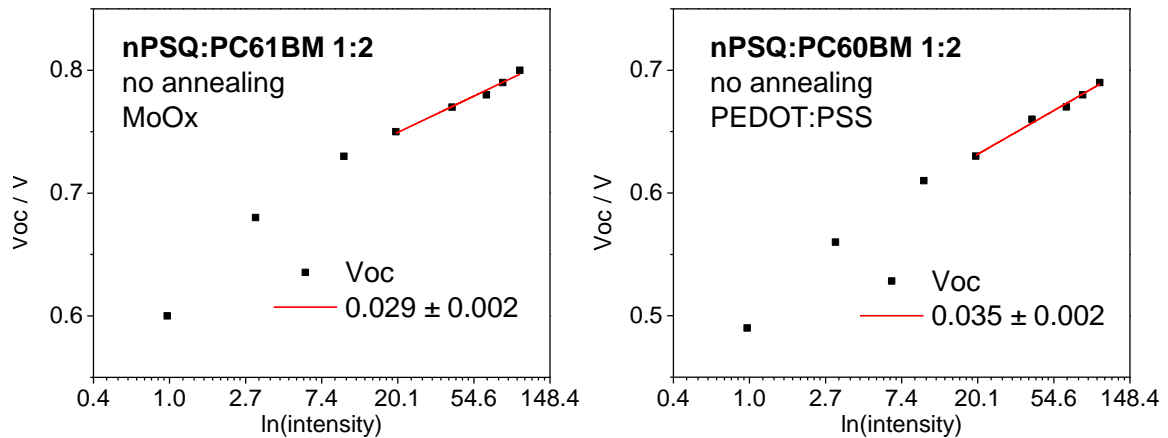


Abb. 6-7 Auftragung von V_{oc} gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensität und Fitgeraden zur Bestimmung des Idealitätsfaktors n_{id} einer exemplarischen **nPSQ : PC61BM 1:2** BHJ-Photodiode mit LiF-Pufferschicht ohne Tempern. Links: Diode mit MoO_x-Lochtransportschicht, rechts: Diode mit PEDOT:PSS-Lochtransportschicht.

Anhand Gleichung (2-13) kann dieser durch Multiplikation der Steigung mit q/kT (mit $T = 298 \text{ K}$) berechnet werden. n_{id} betrug für die **nPSQ : PC61BM 1:2** BHJ-Photodioden mit MoO_x-Lochtransportschicht durchschnittlich 1.2 ± 0.1 und für die mit PEDOT:PSS-HTL

1.3 ± 0.0 . Beide Werte sind größer als 1, was auf einen Rekombinationsmechanismus über Defektzustände hindeutet. In Tabelle 6-3 sind die Idealitätsfaktoren und Rekombinationsparameter der **nPSQ**-Photodioden mit unterschiedlichen lochleitenden Schichten gegenübergestellt. Auf den Rekombinationsprozess hat die Anodenpufferschicht keinen großen Einfluss. Hier müssten außerdem für eine gute Vergleichbarkeit mehr Datensätze hinzugezogen werden.

Tabelle 6-3 Vergleich der durchschnittlichen Idealitätsfaktoren und Rekombinationsparameter von exemplarischen **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodioden mit MoO_x- oder PEDOT:PSS Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempn. $N = 3$.

HTL	n_{id}	α
MoO _x	1.2 ± 0.1	0.96 ± 0.03
PEDOT:PSS	1.3 ± 0.0	0.91 ± 0.01

Die externe Quanteneffizienz zeigt als spektrale Antwort der Photodioden bei welchen Wellenlängen die meisten Ladungsträger extrahiert werden. Abb. 6-8 zeigt die EQE-Spektren einer **nPSQ : PC61BM** 1:2 BHJ-Photodiode mit MoO_x-HTL und LiF-Kathodenpufferschicht ohne Tempn der aktiven Schicht. Im Spektrum sind zwei große Bereiche zu unterscheiden: im Bereich zwischen 300 und ca. 500 nm ist die spektrale Antwort des Fullerenes **PC61BM** am intensiven Maximum bei 350 nm erkennbar, im höherwelligen Bereich die des Squarains **nPSQ**. Das intensive Maximum bei ca. 680 nm entspricht der Absorption des amorphen **nPSQ**-Monomers und weist eine hypsochrome Schulter auf, die durch beginnende Aggregation zu *H*-Aggregaten im Film hervorgerufen werden könnte. Ohne Beleuchtung erreichte die EQE im Squarainbereich bei 680 nm nahezu 50%, hier führte also jedes zweite absorbierte Photon zu einem extrahierten Ladungsträger. Unter Beleuchtung mit Bias-Licht der Intensität einer Sonne, verringerte sich die EQE um ca. 10% und erreichte maximal noch 40%. Der Verlauf und die Werte im Squarainbereich sind im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen von **nPSQ**-Photodioden mit ungetemperter aktiver Schicht ohne LiF-Pufferschicht.^[151] Auffällig ist hier jedoch das zweite definierte Maximum im **PC61BM**-Bereich bei ca. 430 nm, das in derartigen Filmen vorher noch nicht von uns beobachtet worden war. Auch bei **iPSQ**-basierten Photodioden trat dieses Maximum auf. Der Grund hierfür ist unklar, möglicherweise handelte es sich um ein **PC61BM**-Aggregat in (teil-)kristallinen Bereichen des Filmes, eine Verunreinigung in der hier verwendeten **PC61BM**-Charge oder einen strukturellen Effekt des verwendeten anderen ITO-Materials auf die aktive Schicht.

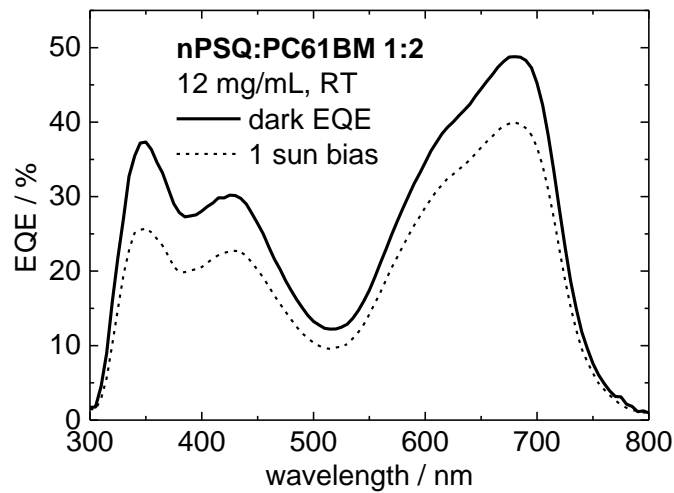


Abb. 6-8 EQE mit und ohne Bias-Beleuchtung einer **nPSQ : PC61BM 1:2** BHJ-Photodiode mit MoO_x-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern. Durchgezogene Linie: EQE-Messung ohne Bias-Licht, gestrichelte Linie: EQE-Messung mit 1 Sonne Bias-Licht.

Anhand der EQE Spektren, die die spektrale Antwort SR der **nPSQ** Photodioden mit beinhalten, kann nach Gleichung (2-16) der Photostrom J_{ph} durch Integration des Produktes der spektralen Antwort SR mit dem AM 1.5G Sonnenspektrum berechnet werden. Tabelle 6-4 vergleicht die aus den Spektren berechneten Photoströme ohne und mit gleichzeitiger Beleuchtung mit Bias-Licht und den aus den J - V -Kurven bestimmten Kurzschlussstrom. Der aus der EQE ermittelte Photostrom ohne Bias-Licht betrug 7.11 mA cm^{-2} , mit Bias-Licht fiel der EQE-Photostrom auf 5.70 mA cm^{-2} , dies war auch anhand der unterschiedlichen EQE-Spektren zu erwarten. Der aus den J - V -Kurven bestimmte Photostrom von 6.53 mA cm^{-2} liegt in etwa zwischen den Werten aus der EQE-Messung. Im Idealfall sollte der Photostrom unter Bias-Licht dem Kurzschlussstrom aus der J - V -Messung entsprechen. Der Vergleich ist hier jedoch schwierig, da zwischen beiden Messungen mehr als drei Wochen lagen und die Dioden trotz Lagerung in der Glovebox erfahrungsgemäß Alterungserscheinungen zeigen.

Tabelle 6-4 Vergleich von Kurzschlussstrom aus den J - V -Kennlinien und aus den EQE-Spektren bestimmten Photoströmen einer **nPSQ : PC61BM 1:2** BHJ-Photodiode mit MoO_x-Lochtransportschicht und LiF-Pufferschicht ohne Tempern.

J_{sc} / mA cm^{-2}	J_{ph} (EQE dark) / mA cm^{-2}	J_{ph} (EQE bias) / mA cm^{-2}
6.53	7.11	5.70

6.2. iPSQ-Photodioden

Bei der Anwendung des vielversprechenden Anilinosquarains mit den verzweigten *iso*-Pentylresten **iPSQ** als aktive Schicht von Photodioden stellte die starke Aggregation ein Problem dar. Hier kam es häufig zur Phasentrennung der Mischungskomponenten **iPSQ** und **PC61BM**, was in inhomogenen Schichten und letztendlich schlecht oder gar nicht funktionierenden Photodioden resultierte. Selbst ohne zusätzliches Tempern war dieser Effekt zu beobachten, wie auch bei den reinen **iPSQ**-Filmen auf Glassubstraten, die bei allen Temperaturen eine vergleichsweise hohe Kristallinität aufwiesen (siehe Kap. 5.2).

Durch Aufschleudern von **iPSQ : PC61BM**-Chloroformlösungen konnten aktive Schichten für funktionierende Photodioden erzeugt werden. Beim Austausch des Lösungsmittels gegen das langsamer verdampfende Chlorbenzol hingegen konnten keine durchgängigen homogenen BHJ-Schichten erhalten werden, was sich in ausschließlich kurzgeschlossenen Dioden widerspiegelte. Abb. 6-9 zeigt Mikroskopieaufnahmen von ungetemperten Filmen von **iPSQ : PC61BM**-Mischungen als aktive Schicht auf ITO/MoO_x-Oberflächen. Daran ist klar ersichtlich, dass die Filmmorphologie hier kaum einer idealen homogenen Mischung entspricht. Die Mischung aus Chloroform erzeugte einen durchgängigen Film mit pockenartigen Inseln, die wahrscheinlich aus **PC61BM** bestanden. Die Mischung aus Chlorbenzol hingegen führte zu Konglomeraten aus großen stäbchenartigen Kristalliten, die ebenfalls wahrscheinlich aus **PC61BM** bestehen.

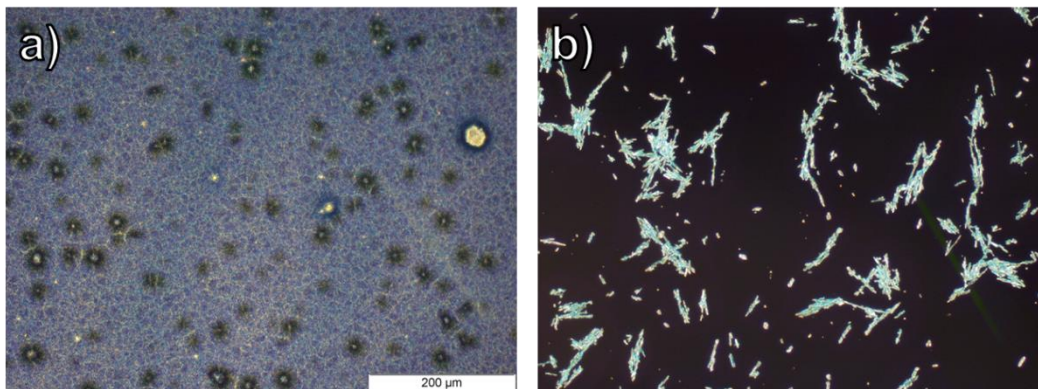


Abb. 6-9 Mikrofotos (Dunkelfeld) von dünnen **iPSQ:PC61BM**-Filmen auf ITO/MoO_x (aktiven Schichten) aus Rotationsbeschichtung ohne Tempern mit links a) Chloroformlösung und rechts b) Chlorbenzollösung (Massenverhältnis jeweils **iPSQ:PC61BM** 1:2, 12 mg/mL; Maßstab: Balken = 200 µm).

Aus Chloroformlösung konnten somit aktive Schichten für funktionierende **iPSQ** BHJ-Photodioden erzeugt werden. Die Schichtfolgen der untersuchten **iPSQ**-Photodioden lauteten:

ITO – HTL – **iPSQ : PC61BM** – LiF (1 nm) – Al (150 nm).

Dabei wurde als lochleitende Schicht eine substöchiometrische Schicht aus MoO₃ von 8 nm Dicke auf die transparente ITO-Anode aufgedampft.^[137–140] Zum Vergleich wurde außerdem eine weitere Serie mit PEDOT:PSS als lochleitende Schicht hergestellt. Die Dicke der durch Aufschleudern erhaltenen PEDOT:PSS-Schichten betrug hier typischerweise 35 nm.^[151] Es wurden Photodioden mit Lösungen der **iPSQ : PC61BM** Mischungsverhältnisse und Gesamtkonzentrationen wie folgt hergestellt: 1:2, 12 mg/mL; 3:7, 10 mg/mL und 3:7, 6.7 mg/mL. Die Filme wurden jeweils bei einer Geschwindigkeit von 2500 U/min für 80 s mit einem Ramping-Parameter von 2 aufgeschleudert. Die Filmdicken der aktiven Schichten wurden nicht bestimmt und konnten lediglich anhand von Erfahrungswerten aus Konzentration der Lösungen und Prozessparameter der Rotationsbeschichtung grob abgeschätzt werden (Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5 Geschätzte Filmdicken der aktiven Schichten der **iPSQ : PC61BM** Photodioden.

iPSQ : PC61BM Mischung	Geschätzte Filmdicke
1:2, 12 mg/mL	~100 nm
3:7, 10 mg/mL	~80 nm
3:7, 6.7 mg/mL	~45-50 nm

Die aus den J - V -Messungen bestimmten und aus jeweils drei Dioden gemittelten Kenngrößen von Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C sind in Tabelle 6-6 gegenübergestellt. Alle charakterisierten Photodioden wiesen jeweils nur einen geringen Füllfaktor auf, was typisch für squarainbasierte Photodioden ist.^[16,18,141] Der durchschnittliche Wirkungsgrad betrug $1.16 \pm 0.08\%$. Die J_{sc} war mit $2.66 \pm 0.02 \text{ mA cm}^{-2}$ nur vergleichsweise gering. Die V_{oc} von $0.89 \pm 0.01 \text{ V}$ und der Füllfaktor von $49 \pm 2\%$ stellen für Anilinosquaraine vergleichsweise gute Werte dar. Mit geringerer Gesamtkonzentration der Lösung für die Herstellung der aktiven Schicht von 6.7 mg/mL funktionierten die Photodioden deutlich schlechter. Anhand der Kennlinien ist erkennbar, dass die Dioden geshuntet waren, was auf die zu dünne Schicht zurückgeführt werden kann. Der Wirkungsgrad betrug hier mit $0.30 \pm 0.17\%$ nur noch annähernd ein Viertel wie mit der höher konzentrierten Lösung und der Kurzschlussstrom fiel auf $1.85 \pm 0.15 \text{ mA cm}^{-2}$. Die Leerlaufspannung ging auf $0.49 \pm 0.22 \text{ V}$ und der Füllfaktor auf nur noch $33 \pm 3\%$ zurück.

Tabelle 6-6 Vergleich der photovoltaischen Kenngrößen von **iPSQ : PC61BM** Photodioden mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der aktiven Schicht mit 60 °C Temperrn. Schichtfolge: ITO – HTL – aktive Schicht – LiF (1 nm) – Al (150 nm). HTL = MoO_x (8 nm) oder PEDOT:PSS (35 nm). *N* = 3.

Aktive Schicht	HTL	PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	<i>FF</i> / %
iPSQ : PC61BM 3:7 10 mg/mL	MoO _x	1.16±0.08	2.66±0.02	0.89±0.01	49±2
iPSQ : PC61BM 3:7 6.7 mg/mL	MoO _x	0.30±0.17	1.85±0.15	0.49±0.22	33±3
iPSQ : PC61BM 1:2 12 mg/mL	MoO _x	0.62±0.07	1.77±0.18	0.87±0.00	40±1
iPSQ : PC61BM 1:2 12 mg/mL	PEDOT:PSS	0.26±0.01	1.29±0.07	0.55±0.03	35±1

Der Hauptgrund für das Abfallen der Kenngrößen liegt hier wahrscheinlich in der geringeren Schichtdicke bei der Verwendung einer weniger konzentrierten Lösung zur Herstellung der aktiven Schicht. Die dünneren Schichten absorbieren weniger einfallendes Licht, was in deutlich schlechteren Photoströmen resultiert. Die Erhöhung der Gesamtkonzentration unter gleichzeitiger Änderung des **iPSQ : PC61BM** Mischungsverhältnisses auf 1:2 führte ebenfalls zu schlechter funktionierenden Photodioden. Mit dieser im Verhältnis **PC61BM**-reicheren aktiven Schicht wurde lediglich eine durchschnittliche PCE von 0.62±0.07% erreicht. Die J_{sc} betrug nur noch 1.77±0.18 mA cm⁻² und der *FF* 40±1%. Die V_{oc} hingegen veränderte sich praktisch nicht. Der Vergleich der Photodioden mit unterschiedlichen lochleitenden Schichten für die aktive Schicht aus der **iPSQ : PC61BM** 1:2 12 mg/mL Mischung und sonst gleichen Herstellungsparametern zeigt, dass Dioden mit PEDOT:PSS in allen Belangen schlechtere Kenngrößen aufwiesen, als mit MoO_x, der Füllfaktor betrug hier nur noch 35±1%. Die PCE war mit 0.26±0.01% mehr als die Hälfte niedriger und der Photostrom brach auf nur noch 1.29±0.07 mA cm⁻² ein. Die V_{oc} betrug nur 0.55±0.03 V, was auf den geringeren energetischen Abstand zum PEDOT:PSS HOMO im Vergleich zur tief liegenden Austrittsarbeit von MoO_x zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse bestätigen somit wie im Fall von **SQIB**^[151] und **nPSQ** (siehe vorher) erneut die bessere Eignung von MoO_x als HTL bei Squarain-basierten Photodioden.

Exemplarische *J-V*-Kennlinien entsprechender Photodioden unter Lichtausschluss und unter Beleuchtung mit simuliertem Sonnenlicht sind im Anhang in Abb. 9-1 zusammengestellt.

Anhand der Kennlinien ist erkennbar, dass sich die **iPSQ**-basierten Photodioden nicht besonders ideal verhielten. Die Hellkurven schneiden im Fall der 1:2 Mischungen die Dunkelkurven und weisen wenig „Rechteckigkeit“ auf. Zu höheren negativen Bias-Spannungen nimmt der Leckstrom auffällig zu, was ein Anzeichen für Shunt-Beiträge ist. Die Steigung der Kurven in Vorwärtsrichtung weist zudem auf geringe Serienwiderstände hin. Die besten Dioden wurden mit der **iPSQ : PC61BM 3:7 10 mg/mL** Mischung mit MoO_x als HTL hergestellt, hier entsprachen auch die Kennlinien noch am ehesten dem idealen Verlauf.

Für die am besten funktionierenden **iPSQ : PC61BM 3:7 10 mg/mL** Photodioden mit MoO_x-HTL wurde der Einfluss des Temperns der aktiven Schicht auf die Diodenleistung untersucht. Die gemittelten Ergebnisse aus den *J-V*-Messungen mit Standardabweichung sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. Abb. 6-10 zeigt die zugehörigen *J-V*-Kennlinien exemplarischer **iPSQ** Photodioden unter Lichtausschluss und unter Beleuchtung mit simuliertem Sonnenlicht. Hier zeigte sich, wie auch schon bei vergleichbaren Photodioden auf Basis von **SQIB** und **nPSQ**^[151], der Trend, dass Tempern bei hohen Temperaturen die Leistung der Diode verschlechtert. Tempern der aktiven Schicht bei vergleichsweise niedrigerer Temperatur hingegen hatte zunächst eine Verbesserung der Kenngrößen zur Folge. Nach Tempern der aktiven Schicht bei 110 °C wiesen die Photodioden aufgrund der Entmischung von Donor und Akzeptor nur noch eine sehr schlechte Funktion auf, was sich am Einbrechen aller Kenngrößen äußerte. Am Verlauf der Füllfaktoren ist die Auswirkung der Tempertemperatur auf die Leistung der Photodioden gut erkennbar. Hier wurden allgemein niedrige Werte von maximal ca. 50% erreicht, was typisch für solche Squarain-basierten BHJ-Photodioden ist. Ohne Tempern betrug der *FF* $46 \pm 5\%$ und verbesserte sich nach Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C auf $50 \pm 2\%$. Höheres Tempern bei 80 °C hatte hingegen eine Herabsenkung des *FF* auf $40 \pm 1\%$ zur Folge und die höchste Temperatur resultierte in den schlechtesten Dioden mit einem durchschnittlichen *FF* von nur noch $28 \pm 2\%$. Die PCE bei den Dioden mit ungetemperter aktiver Schicht betrug durchschnittlich $1.04 \pm 0.15\%$ und verbesserte sich mit 60 °C Tempern auf $1.16 \pm 0.07\%$. Höheres Tempern bei 80 °C bewirkte ein deutliches Abfallen auf $0.81 \pm 0.03\%$ und nach 110 °C Tempern brach die PCE ein auf nur noch $0.13 \pm 0.04\%$. Der gleiche Verlauf war beim allgemein niedrigen Kurzschlussstrom zu beobachten. Die *J_{sc}* verbesserte sich von 2.57 ± 0.02 ohne Tempern auf $2.65 \pm 0.02 \text{ mA cm}^{-2}$ nach 60 °C Tempern. Nach Tempern bei 80 °C betrug sie mit $2.36 \pm 0.08 \text{ mA cm}^{-2}$ etwas und nach 110 °C mit $1.83 \pm 0.02 \text{ mA cm}^{-2}$ schließlich deutlich weniger. Die Auswirkung auf die Leerlaufspannung war ebenfalls ähnlich. Hier wurden bei niedrigerem Tempern hohe Werte von fast 0.9 V erreicht, die auf das tiefe LUMO von **iPSQ**

zurückzuführen sind. Die V_{oc} ohne Tempern betrug mit 0.87 ± 0.03 V annähernd genau so viel wie die 0.88 ± 0.02 V nach 60 °C Tempern. Nach Tempern bei 80 °C wurden 0.84 ± 0.01 V erreicht, wohingegen nach 110 °C nur noch 0.25 ± 0.08 V gemessen werden konnten.

Tabelle 6-7 Vergleich der photovoltaischen durchschnittlichen Kenngrößen von **iPSQ : PC61BM** 3:7 10 mg/mL Photodioden mit MoO_x-HTL mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht mit Standardabweichung. Schichtfolge: ITO - MoO_x (8 nm) – **iPSQ : PC61BM** 3:7 – LiF (1 nm) – Al (150 nm). $N = 3$.

Temper- temperatur	PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %
RT	1.04 ± 0.15	2.57 ± 0.02	0.87 ± 0.03	46 ± 5
60 °C	1.16 ± 0.07	2.65 ± 0.02	0.88 ± 0.02	50 ± 2
80 °C	0.81 ± 0.03	2.36 ± 0.08	0.84 ± 0.01	40 ± 1
110 °C	0.13 ± 0.04	1.83 ± 0.02	0.25 ± 0.08	28 ± 2

Auch am Verlauf der Hell-Dunkel-Kennlinien ist der Einfluss der Tempertemperatur auf die Funktion der **iPSQ : PC61BM** 3:7 10 mg/mL Photodioden direkt erkennbar. Während sich die Kennlinien der Dioden ohne Tempern der aktiven Schicht und nach Tempern bei 60 und 80 °C relativ ähnlich verhalten, zeigten die Dioden nach Tempern bei 110 °C ein deutlich anderes Bild. Die vergleichsweise gut funktionierenden wiesen eine den geringen Füllfaktoren entsprechend geringe „Rechteckigkeit“ auf und schnitten die jeweilige Dunkelkennlinie oberhalb der Leerlaufspannung. Der flache Verlauf der Kurven deutet hier auf starke Serienwiderstände R_s hin, die den Kurzschlussstrom verringern. Zu höheren negativen Bias-Spannungen ist eine stärkere Spannungsabhängigkeit des Stroms erkennbar, was zudem auf merkliche Leckströme durch einen kleinen Shuntwiderstand R_{SH} hinweist.

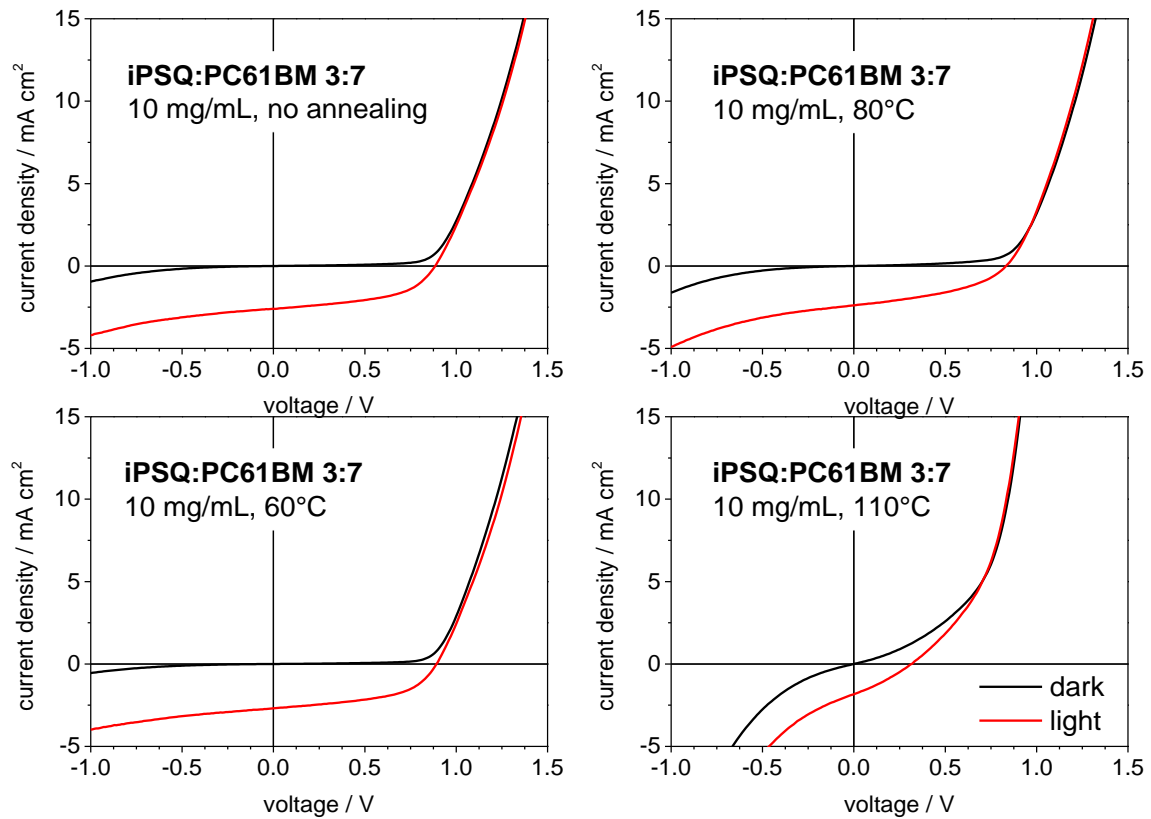


Abb. 6-10 Exemplarische J - V -Hell- und Dunkelkennlinien von **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit MoO_x -HTL mit Tempern der aktiven Schicht bei den angegebenen Temperaturen: oben links: kein Tempern, unten links: 60 °C, oben rechts 80 °C, unten rechts: 110 °C. Schwarze Linien: Messung unter Lichtausschluss, rote Linien: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht.

Die Kurven der **iPSQ**-Photodioden bei 110 °C getemperten Schichten funktionierten nur noch sehr schlecht und zeigten kaum einen einer Photodiode entsprechenden Verlauf. Zwar konnte hier unter Beleuchtung noch ein geringer Photostromfluss anhand der Verschiebung der Hell- zur Dunkelkurve beobachtet werden, jedoch wurde die Gestalt der Kurven durch Leckströme unter negativem Spannungsbias und einen starken Anstieg des Stroms durch sehr große Serienwiderstände im positiven Spannungsbereich dominiert. Sowohl die geringen Shuntwiderstände, wie auch die großen Serienwiderstände verringerten den effektiven Kurzschlussstrom.

Das Verhalten der leistungsbestimmenden Parameter FF und PCE der **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schichten in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität ist in Abb. 6-11 aufgetragen. Tabelle 6-8 fasst die zugehörigen Mittelwerte mit Standardabweichungen aus jeweils drei Dioden zusammen.

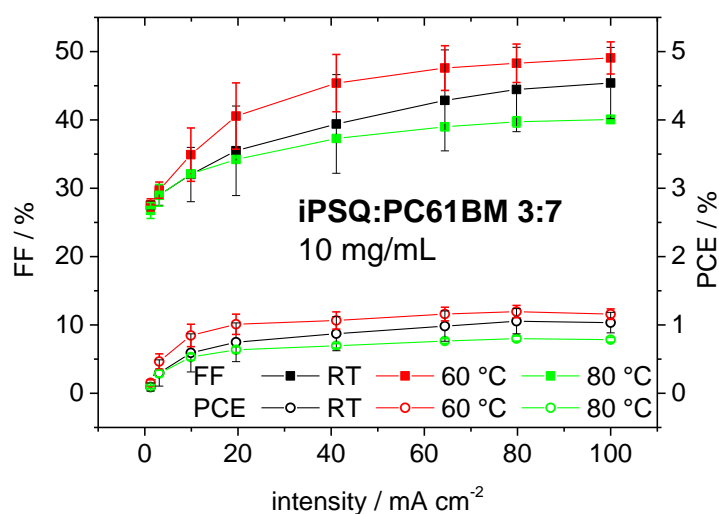


Abb. 6-11 Abhängigkeit von FF (Quadrate) und PCE (offene Kreise) von der Beleuchtungsintensität von **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht wie angegeben. Schwarz: kein Tempern, rot: 60 °C Tempern, grün: 80 °C Tempern. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. $N = 3$.

Tabelle 6-8 Mittlere FF und PCE von **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. $N = 3$.

Intensität / mA cm^{-2}	Kein Tempern		60 °C Tempern		80 °C Tempern	
	FF / %	PCE / %	FF / %	PCE / %	FF / %	PCE / %
100	45 ± 5	1.03 ± 0.15	49 ± 2	1.16 ± 0.08	40 ± 1	0.78 ± 0.03
80	44 ± 6	1.05 ± 0.18	48 ± 3	1.20 ± 0.09	40 ± 1	0.80 ± 0.04
64	43 ± 7	0.98 ± 0.22	48 ± 3	1.16 ± 0.10	39 ± 1	0.76 ± 0.03
41	39 ± 7	0.87 ± 0.25	45 ± 4	1.06 ± 0.13	37 ± 0	0.69 ± 0.03
20	35 ± 7	0.75 ± 0.28	41 ± 5	1.01 ± 0.15	34 ± 0	0.64 ± 0.04
10	32 ± 4	0.59 ± 0.28	35 ± 4	0.85 ± 0.16	32 ± 0	0.53 ± 0.04
3	29 ± 2	0.30 ± 0.19	30 ± 1	0.47 ± 0.11	29 ± 2	0.29 ± 0.05
1	27 ± 1	0.09 ± 0.06	28 ± 1	0.15 ± 0.04	27 ± 1	0.09 ± 0.02

Bei jeder Tempertemperatur bewirkte eine Verringerung der Beleuchtungsintensität unterhalb 80 mA cm^{-2} eine Verschlechterung der Leistung. Sowohl der FF als auch die PCE fielen stetig ab. Die Dioden mit bei Raumtemperatur und 60 °C getemperten aktiven Schichten zeigten bei 80 mA cm^{-2} noch leicht höhere PCE , ab 41 mA cm^{-2} fiel diese deutlich ab. Die Verschlechterung fiel besonders steil und stark für die Dioden ohne Tempern aus. Hier fiel der Füllfaktor von ursprünglich $45 \pm 5\%$ bei 100 mA cm^{-2} auf nur noch $27 \pm 1\%$

bei 1 mA cm^{-2} und der Wirkungsgrad von $1.03 \pm 0.15\%$ auf $0.09 \pm 0.06\%$. Bei den bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Zellen verschlechterte sich der FF von $49 \pm 2\%$ und die PCE von $1.16 \pm 0.08\%$ bei der höchsten Intensität auf $28 \pm 1\%$ beziehungsweise $0.15 \pm 0.04\%$ bei der niedrigsten. Bei den Dioden, die bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden, war die Verringerung vergleichsweise am geringsten und der FF und die PCE fielen von $40 \pm 1\%$ beziehungsweise $0.78 \pm 0.03\%$ bei voller Beleuchtung auf $27 \pm 1\%$ beziehungsweise $0.09 \pm 0.02\%$ bei der geringsten Beleuchtung.

Durch J - V -Messungen unter Variation der Beleuchtungsintensität zwischen 1 und 100 mW/cm^2 konnten die Rekombinationsparameter und Idealitätsfaktoren der **iPSQ : PC61BM** 3:7 10 mg/mL Photodioden ohne Tempern und mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Abb. 9-2 im Anhang zeigt die zugehörigen Kennlinien.

Der Idealitätsfaktor n_{id} der Dioden wurde gemäß Gleichung (2-13) bestimmt. Abb. 9-3 im Anhang zeigt die Auftragung der Leerlaufspannungen gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensitäten und die jeweiligen gefitteten linearen Bereiche von exemplarischen Dioden für jede Tempertemperatur. Durch die Multiplikation der Steigung mit q/kT (mit $T = 298 \text{ K}$) wurde n_{id} berechnet. Dabei wurde jeweils nur der Bereich höherer Intensitäten für die Bestimmung der Idealitätsfaktoren herangezogen. Die bestimmten Rekombinationsparameter und Idealitätsfaktoren sind als Mittelwerte für jeweils drei Photodioden mit gleichem Tempern in Tabelle 6-9 zusammengefasst.

α betrug bei allen Temperaturen annähernd 1, was bedeutet, dass Rekombination der Ladungsträger in den Dioden über einen paarweisen Rekombinationsprozess verläuft. Die hohen Idealitätsfaktoren auf der anderen Seite weisen auf starken Einfluss von Defekten beim Rekombinationsprozess hin. Die Idealitätsfaktoren bei den Dioden mit ungetemperter aktiver Schicht und bei denen mit Tempern bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ unterschieden sich nur wenig und betragen mit durchschnittlich 2.2 ± 0.1 beziehungsweise 2.1 ± 0.1 noch annähernd den eigentlichen Höchstwert von 2. Bei den Dioden, die bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden nahmen die Idealitätsfaktoren hingegen deutlich höhere Werte von durchschnittlich 3.7 ± 0.2 an. Die großen Idealitätsfaktoren $n_{id} > 2$ deuten auf viele Defekte und defektassistierte Rekombination über lokalisierte Zustände an den Bandkanten von Donor und Akzeptor hin.^[120–122]

Tabelle 6-9 Vergleich der Idealitätsfaktoren und Rekombinationsparameter von **iPSQ : PC61BM** 3:7 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht. $N = 3$.

Temperatur	n_{id}	α
RT	2.2 ± 0.1	0.99 ± 0.02
60 °C	2.1 ± 0.1	0.99 ± 0.02
80 °C	3.7 ± 0.2	0.99 ± 0.02

Spencer et al. konnten bereits BHJ-Photodioden auf Basis des Donor-Akzeptor-Paares **iPSQ : PC61BM** im Massenverhältnis 3:7 mit einer durchschnittlichen PCE von 1.54% und FF von 52% realisieren, wobei die erreichte J_{SC} mehr als 5 mA cm^{-2} und die V_{OC} ungefähr 0.57 V betrug.^[148] Dabei setzten sie das schlechter geeignete PEDOT:PSS als HTL und eine Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq3) als Pufferschicht vor der Anode ein. Für J_{SC} und V_{OC} wurden keine expliziten Werte angegeben, anhand einer abgedruckten Kennlinie lassen sich diese daher nur grob abschätzen. Besonders die höhere J_{SC} fällt hier auf, die letzten Endes den höheren Wirkungsgrad zur Folge hat. Die V_{OC} fällt wie erwartet mit PEDOT:PSS niedriger aus. Über die Einwaage der Mischungskomponenten, beziehungsweise die Konzentration der verwendeten Lösung, die Filmmorphologie und die Dicke der aktiven Schicht wurden jedoch keine Angaben gemacht, lediglich die Prozessparameter während des Aufschleuderns wurden mit 18 s bei 700 U/min angegeben. Aufgrund der im Vergleich zu den hier für 80 s bei 2500 U/min hergestellten Filme viel niedrigeren Rotationsgeschwindigkeit könnten die aktiven Schichten deutlich dicker gewesen sein. Eine höhere Filmdicke kann durch die bessere Lichtabsorption für einen höheren Photostrom sorgen. Dafür sprechen auch die deutlich schlechteren Ergebnisse bei den **iPSQ : PC61BM** 3:7 Photodioden, bei denen die aktive Schicht mit einer Lösung der Gesamtkonzentration 6.7 mg/mL hergestellt wurde im Vergleich zur mit 10 mg/mL höher konzentrierten Lösung. Der erste Ansatzpunkt zur Optimierung der **iPSQ**-Photodioden wäre hier somit die Filmdicke durch Variation der Prozessparameter beim Aufschleudern oder die Erhöhung der Konzentration der verwendeten Lösung. Außerdem stellt die Kontrolle über die Filmmorphologie bei **iPSQ** aufgrund der starken Tendenz zur Kristallisation eine große Herausforderung dar. In der Folge kann es zur Phasentrennung zwischen Squarain und **PC61BM** kommen, wodurch die Größe der Grenzflächen rapide abnimmt und was wiederum weniger getrennte und extrahierte Ladungsträger zur Folge hat.^[147] Eine weitere Möglichkeit hier einzugreifen ist neben dem Tempern über das Mischungsverhältnis, denn der **PC61BM**-Anteil stört die Kristallisation der

Squarainkomponente.^[148] Wenn dadurch der große Serienwiderstand verringert werden kann, sollten deutlich höhere J_{SC} möglich werden.

Von den vergleichsweise gut funktionierenden **iPSQ**-Photodioden konnten EQE-Spektren aufgenommen werden. Abb. 6-12 zeigt die EQE-Spektren von **iPSQ : PC61BM** 3:7 Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht ohne und mit zusätzlicher Beleuchtung mit 1 Sonne Bias-Licht. Auffällig war hier zunächst das zweite definierte Maximum im **PC61BM** Bereich bei ca. 430 nm. Auch in anderen gemischten **iPSQ : PC61BM** Filmen wurde dieses beobachtet.^[147] Möglicherweise stammt wird diese scharfe Bande von kristallinen **PC61BM**-Domänen innerhalb der Filme verursacht, worauf auch die Mikroskopieaufnahmen hindeuten. In den Filmen der 3:7 Mischung war anhand er spektralen Antwort kein klares J -Aggregat erkennbar, lediglich eine kleine Schulter bei ca. 735 nm deutete darauf hin. Die Spektren zeigten alle eine Antwort der H -Aggregate bei ca. 565 nm und des amorphen **iPSQ** Monomers bei ca. 670 nm.

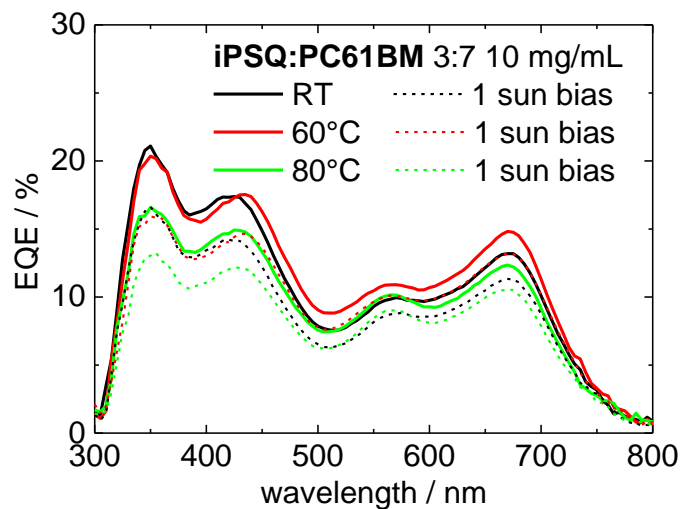


Abb. 6-12 EQE ohne (durchgezogene Linien) und mit (gestrichelte Linien) 1 Sonne Bias-Beleuchtung von **iPSQ : PC61BM** 3:7 10 mg/mL BJJ-Photodioden mit MoO_x-HTL mit Tempern der aktiven Schicht bei den angegebenen Temperaturen. Schichtfolge: ITO - MoO_x (1 nm) - **iPSQ : PC61BM** - LiF (1 nm) - Al (150 nm). Schwarz: kein Tempern, rot: 60 °C Tempern, grün: 80 °C Tempern.

Bei der Diode ohne Tempern der aktiven Schicht erreichte die EQE ihr Maximum von 21% im **PC61BM**-Bereich bei 350 nm. Im **iPSQ**-Bereich wurden bei ca. 670 nm, im Bereich des Monomers, nur 13% und im Bereich des vermeintlichen H -Aggregates bei 565 nm 10% erreicht. Die EQE der Diode nach Tempern bei 60 °C war leicht höher, was auch im Einklang mit den besseren Ergebnissen der J - V -Charakterisierung ist. Dabei veränderte sich der **PC61BM**-Bereich praktisch nicht und im Squarainbereich auf ca. 15% bei 670 nm und 11% bei 565 nm. Mit höherem Tempern bei 80 °C nahm die EQE sowohl im **PC61BM**-

Bereich (300-450 nm), als auch im Squarainbereich (510-800 nm) ab. Die Abnahme war dabei besonders stark im **PC61BM**-Bereich. Im Squarainbereich entsprach die EQE fast der der Diode ohne Tempern, lediglich das Maximum bei 670 nm war mit ca. 12% etwas niedriger. Unter Beleuchtung mit einer Sonne Bias-Licht sank die EQE aller Dioden. Der Effekt fiel dabei im **PC61BM**-Bereich mit einer Verringerung von ca. 3% deutlicher aus als im Squarainbereich mit ca. 1-2%.

Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von *Spencer et al.*, die bei deutlich höherem Tempern (165 °C und 180 °C) nur eine starke Abnahme der EQE im Squarainbereich im Vergleich zu Dioden mit ungetemperten Schichten beobachteten, die Intensitäten im **PC61BM**-Bereich veränderten sich mit höherem Tempren hingegen kaum.^[147] Die Autoren nannten als mögliche Ursache dafür zunächst die Reduzierung der Grenzflächenoberfläche durch die temperaturinduzierte Phasentrennung innerhalb der hochkristallinen Filme. Da sich damit aber auch die EQE im **PC61BM**-Bereich durch schlechtere Ladungsträgergenerierung deutlich verschlechtern müsste, musste der Grund woanders liegen. Durch weitere Untersuchungen konnten sie zeigen, dass das Tempren bei ihnen keine Phasentrennung, sondern lediglich eine kleine Veränderung der interplanären Abstände innerhalb der **iPSQ**-Kristallite zur Folge hatte. Dadurch veränderten sich auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die energetische Lage des Energietransferzustandes, wodurch letztendlich die Exzitonendissoziation durch eine größere Delokalisierung verschlechtert wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass **iPSQ** nach wie vor ein hochinteressantes und potentiell leistungsfähiges Material zum Einsatz in BHJ-Photodioden darstellt. Die Fähigkeit zur Ausbildung von *H*- und *J*-Aggregaten verleiht dem Material prinzipiell Panchromatizität, wodurch eine breite Absorption der aktiven Schicht möglich wird. In Kombination mit **PCBM**-Derivaten wird so annähernd der komplette sichtbare Spektralbereich abgedeckt. **iPSQ** eignet sich potentiell also besonders für den Einsatz in Photodioden zur Stromerzeugung, organischen Solarzellen. Von dem Material konnten in Kombination mit dem Fullerenakzeptor **PC61BM** funktionierende BHJ-Photodioden hergestellt und charakterisiert werden. Dabei wurden das Mischungsverhältnis, die Gesamtkonzentration der zur Rotationsbeschichtung verwendeten Lösung, sowie die Tempertemperatur der aktiven Schicht variiert. Außerdem wurde zusätzlich der Einfluss der lochleitenden Schicht durch die Verwendung von entweder PEDOT:PSS oder MoO_x untersucht. Die bisher erreichte Leistung enttäuscht jedoch und ist hauptsächlich auf niedrige J_{SC} durch große

Serienwiderstände zurückzuführen. Diese sind unter anderem auf die schlechte Exzitonentrennung in den kristallinen Squarainbereichen der aktiven Schicht zurückzuführen. Die Optimierung der Filmmorphologie und -dicke, sowie des Mischungsverhältnisses sollten den Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen von **iPSQ** in Photodioden darstellen. Weiterhin kann durch den Einsatz von **PC71BM** an Stelle von **PC61BM** die Leistung der Dioden weiter verbessert werden.

6.3. ProSQ-Photodioden

Die homochiralen Prolin-basierten Squaraine (**ProSQ-C6** und **ProSQ-C16**) wurden als Donorkomponente in Kombination mit **PC61BM** als Akzeptor in herkömmlichen BHJ-Photodioden der Schichtfolge

ITO - MoO_x (8 nm) - **aktive Schicht** – (LiF Pufferschicht) - Al (150 - 250 nm) - (LiF)

eingesetzt (LiF optional). Dabei wurde entsprechend den bisherigen Ergebnissen ausschließlich MoO_x als lochleitende Pufferschicht vor der ITO-Anode eingesetzt.^[137,139,140]

Bei den hergestellten Photodioden der unterschiedlichen Squaraine wurden das Verhältnis von Squarain zu Fulleren, sowie die Schichtdicke der photoaktiven Schicht systematisch variiert und die aktiven Schichten einem Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen unterzogen. Außerdem wurde der Einfluss der Reinheit des eingesetzten **ProSQs** (nur umkristallisiert oder zusätzlich durch Säulenchromatografie gereinigt) und LiF als Pufferschicht^[107,142,209] vor der Kathode und als 250 nm dicke Schutzschicht auf den fertigen Photodioden untersucht.

ProSQ-C6:PC61BM Photodioden

J-V-Eigenschaften von ersten ProSQ-C6:PC61BM Photodioden

(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM basierte Photodioden wurden zur Optimierung der Zelleistung zunächst mit vier verschiedenen charakteristischen Zusammensetzungen der aktiven Schicht hergestellt: zwei donorreiche Schichten (2:3 Mischungsverhältnis), eine durch die Konzentration der eingesetzten Lösung dicker (15 mg mL⁻¹ Lösung) und die andere dünner (10 mg mL⁻¹) und zwei dünnere, fullerenreichere Schichten (12 mg mL⁻¹, 1:2 Mischungsverhältnis und 10 mg mL⁻¹ Lösung, 3:7 Mischungsverhältnis). Die Schichtfolge der hergestellten **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Photodioden lautete:

ITO - MoO_x (8 nm) – **aktive Schicht** – LiF (1 nm) – Al (150 nm) – LiF (250 nm)

Die Schichtdicken der aktiven Schichten entsprachen denen der untersuchten Filme in Tabelle 5-3, die unter den gleichen Prozessparametern hergestellt wurden. Das als Donor verwendete Squarain **(S,S)-ProSQ-C6** wurde nach der Synthese einmalig umkristallisiert und ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt. Die daraus hergestellten Photodioden zeigten keine

idealen Kennlinien und funktionierten insgesamt nur verhältnismäßig schlecht. Die aus den J - V -Kurven erhaltenen gemittelten photovoltaischen Kenngrößen sind mit den jeweiligen Standardabweichungen in Tabelle 6-10 zusammengefasst.

Tabelle 6-10 Photovoltaische Kenngrößen mit Standardabweichung von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Photodioden mit variierenden Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Temp. Schichtfolge: ITO - MoO_x (8 nm) – **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** – LiF (1 nm) – Al (150 nm) – LiF (250 nm).

Aktive Schicht	Temperatur	PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %	N
2:3 15 mg mL ⁻¹	60 °C	0.8 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.53 ± 0.03	37 ± 1	8
	90 °C	0.6 ± 0.1	3.6 ± 0.1	0.46 ± 0.06	35 ± 4	5
2:3 10 mg mL ⁻¹	60 °C	0.3 ± 0.1	2.4 ± 0.4	0.51 ± 0.11	25 ± 3	8
	90 °C	0.2 ± 0.1	2.0 ± 0.4	0.44 ± 0.06	23 ± 3	5
1:2 12 mg mL ⁻¹	60 °C	0.3 ± 0.1	2.4 ± 0.3	0.57 ± 0.02	24 ± 3	12
	90 °C	0.3 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.53 ± 0.02	25 ± 3	11
3:7 10 mg mL ⁻¹	60 °C	0.2 ± 0.1	2.0 ± 0.5	0.62 ± 0.10	19 ± 2	5
	90 °C	0.3 ± 0.0	2.4 ± 0.0	0.42 ± 0.04	30 ± 1	6

Die vollständige Auswertung mit exemplarischen Kennlinien und die stichwortartige Diskussion zur Optimierung dieser ersten **(S,S)-ProSQ-C6** Photodioden sind im Anhang zu finden.

Die Auswertung von mindestens fünf Photodioden pro Mischung zeigt durch Abweichungen Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung auf. Besonders die Kenngrößen der dünneren aktiven Schichten aus den niedriger konzentrierten Mischungen wiesen größere Standardabweichungen auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sowohl innerhalb der einzelnen Dioden auf dem gleichen Subtrat, als auch unter verschiedenen Substraten deutliche Inhomogenitäten auftraten. Generell hatte bei fast allen untersuchten Zellen höheres Temp. allgemein eher eine Verschlechterung der Kenngrößen zur Folge, mit Ausnahme der 3:7 10 mg/mL Mischung, bei der die mit 90 °C höher getemperten Dioden insgesamt deutlich bessere Leistung aufwiesen. Die 1:2 12 mg/mL Mischung verhielt sich diesbezüglich am stabilsten und zeigte nur eine leichte Verschlechterung der V_{oc} mit höherem Temp., die anderen Kenngrößen blieben praktisch unverändert.

Die besten Wirkungsgrade wurden mit der **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 15 mg/mL Mischung erreicht. Nach 60 °C Tempern betrug die PCE hier durchschnittlich $0.8 \pm 0.1\%$, höheres Tempern bei 90 °C bewirkte eine Verschlechterung auf $0.6 \pm 0.1\%$. Mit allen anderen Mischungen wurden nur maximal 0.3% Effizienz erreicht.

Der Kurzschlussstrom erreichte bei den dicksten Schichten der 2:3 15 mg/mL Mischung die höchsten Werte. Nach 60 °C Tempern betrug er hier durchschnittlich $4.3 \pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$, nach Tempern bei 90 °C fiel er auf $3.6 \pm 0.1 \text{ mA/cm}^2$. Mit den dünneren Filmen der anderen Mischungen wurden lediglich Werte zwischen durchschnittlich 2 und 2.5 mA/cm^2 erreicht, wobei die Werte teilweise stark streuten, was an den großen Standardabweichungen erkennbar ist.

Die Leerlaufspannung nahm allgemein niedrige Werte zwischen ca. 0.4 und 0.6 V an. Die höchste V_{oc} von $0.62 \pm 0.10 \text{ V}$ wurde ausgerechnet bei den ansonsten schlecht funktionierenden Dioden der 3:7 10 mg/mL Mischung mit 60 °C Tempern erreicht. Auf die V_{oc} wirkte sich Tempern allgemein negativ aus – alle untersuchten Dioden zeigten eine Abnahme der durchschnittlichen Leerlaufspannung nach höherem Tempern der aktiven Schichten bei 90 °C im Vergleich zu 60 °C.

Alle charakterisierten Photodioden wiesen jeweils nur einen geringen Füllfaktor auf, was typisch für squarainbasierte Solarzellen ist.^[16,18,141] Die besten FF erzielten Dioden mit der 2:3 15 mg/mL Mischung mit $37 \pm 1\%$ für 60 °C Tempern beziehungsweise $35 \pm 4\%$ für 90 °C Tempern. Mit den anderen Mischungen wurden deutlich geringere FF erreicht. Bei den 2:3 10 mg/mL und den 1:2 12 mg/mL Mischungen wurden mit beiden Tempertemperaturen circa 25% FF erreicht. Auffällig war hier wieder das Verhalten bei der 3:7 10 mg/mL Mischung, bei der sich der durchschnittliche FF von $19 \pm 2\%$ nach 60 °C Tempern auf $30 \pm 1\%$ nach 90 °C Tempern um mehr als 10% verbesserte.

Exemplarische $J-V$ -Kurven mit Kennlinien im Dunkeln und unter Beleuchtung mit simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht mit 100 mW/cm^2 Intensität für die 2:3 15 mg/mL und 10 mg/mL Mischungen sind in Abb. 9-4 und für die 1:2 12 mg/mL und 3:7 10 mg/mL Mischungen in Abb. 9-5 im Anhang dargestellt. Der generierte Photostrom war bei allen untersuchten Zellen stark spannungsabhängig, was sich anhand der Steigung in den $J-V$ -Kurven im Bereich umgekehrter Biasspannung erkennen lässt.

EQE von ersten (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM BHJ-Photodioden

Zur weiteren Untersuchung des chiralen Materials **(S,S)-ProSQ-C6** in Photodioden wurde die spektrale Antwort anhand der externen Quanteneffizienz analysiert. Abb. 6-13 zeigt die EQE-Spektren exemplarischer **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** BHJ-Photodioden der 2:3 2:3 15 mg/mL Mischungen mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °. Entsprechende EQE-Spektren für die Photodioden mit anderen Schichten sind im Anhang zu finden.

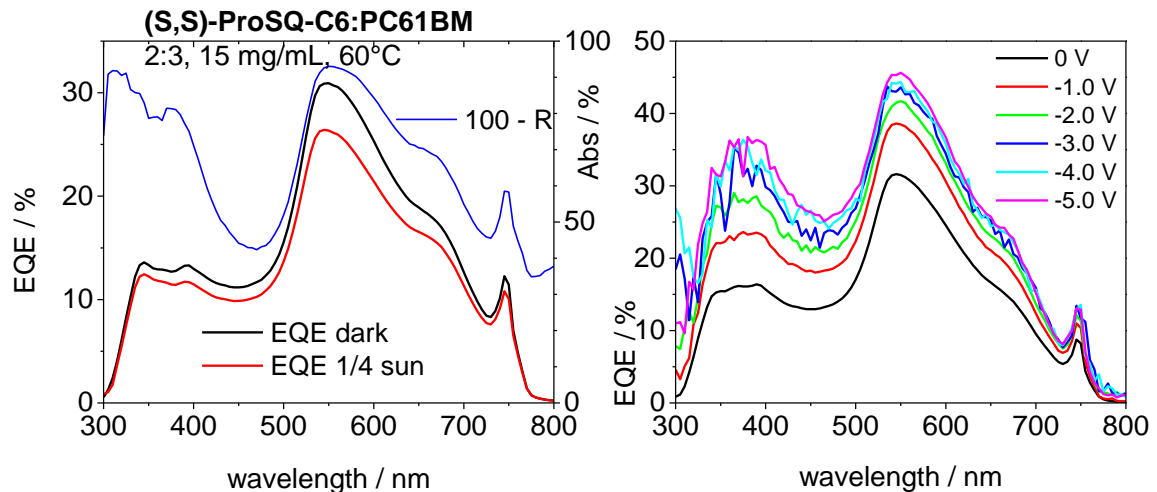


Abb. 6-13 EQE-Spektren von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 15 mg/mL BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit ¼ Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V).

Es wurden jeweils EQE-Spektren unter Leerlaufbedingungen (0 V) unter Dunkelbedingungen und unter Biasbeleuchtung mit Licht mit ¼ Sonne Intensität und Spektren unter Dunkelbedingungen mit zusätzlich angelegter negativer Biasspannung aufgenommen. Zum Vergleich ist bei den Dunkel- und Lichtbias-Messungen jeweils noch die aus der Reflexion bestimmte Absorption (Absorption = 100 – Reflexion) mit aufgetragen. Die Messungen unter negativer Biasspannung dienten der weiteren spektralen Untersuchung der Spannungsabhängigkeit des Photostroms der Photodioden im Bereich negativer Spannung, was zuvor bereits bei den J - V -Kennlinien beobachtet wurde. Diese Spannungsabhängigkeit des Photostroms stellt ein verbreitetes Phänomen im Bereich organischer Photodioden dar. Aufgrund der starken Exzitonenbindungsenergie erleichtert das zusätzliche elektrische Feld bei angelegter negativer Biasspannung die Exzitonentrennung, woraus letztendlich abhängig von der angelegten Spannung größere Photoströme resultieren. Einen großen Unterschied zwischen beiden Messungen – J - V und EQE – stellt hier die Anregung mit Licht dar: bei der EQE-Messung wird in der Regel mit

monochromatischem Licht geringer Intensität ohne zusätzlichem Hintergrund(weiß)licht gemischter Wellenlängen angeregt. Unter diesen schwachen Lichtbedingungen liefern die Messungen als Ergebnis die spektrale Antwort der Photodiode ohne Raumladungszonenbegrenzung. Um das Verhalten unter Beleuchtung näherungsweise zu simulieren, wurden die zusätzlichen EQE-Messungen mit Weißlicht-Hintergrundbeleuchtung durchgeführt.

Die Absorptionsspektren wurden dominiert durch die Absorption des Squarains zwischen 450 und 800 nm. Dabei waren jeweils drei charakteristische Bereiche auszumachen: das *H*-Aggregat bei ca. 550 nm, das amorphe Monomer bei ca. 670 nm und das *J*-Aggregat um 750 nm. Unterhalb 450 nm war die Absorption der Fullerenkomponente **PC61BM** erkennbar. Bei den dicksten Filmen der 2:3 15 mg/mL Mischung war der Bereich des *H*-Aggregates des Squarains der mit der prozentual größten Absorption von über 90%. Bei den dünneren Filmen absorbierte hingegen jeweils das Fulleren am stärksten. Mit höherem Tempern nahmen unter Abnahme des Monomers die Absorptionen von *H*- und *J*-Aggregaten zu, wobei sich im Bereich des *J*-Aggregates ein zweiter scharfer, hypsochrom verschobener Peak definierte.

Die Gestalt aller EQE-Spektren spiegelte die der jeweiligen Absorptionsspektren weitestgehend wider. Der beobachtete Photostrom im Spektralbereich zwischen ca. 450 und 800 nm stammte von der Exzitonendissoziation des **(S,S)-ProSQ-C6**-Donors an der D-A-Grenzfläche, wohingegen der Photostrom unter 450 nm auf erzeugte freie Ladungsträger im **PC61BM**-Material zurückzuführen ist.^[215,216] Bei allen aufgenommenen Spektren lag die EQE jedoch weit unterhalb der Absorption der Photodioden, was ein klares Anzeichen für starke Verlustmechanismen ist.

(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM Photodioden mit EQE > 100%

In Einzelfällen war bei Fulleren-reichen Schichten ein drastisches Ansteigen der EQE im Fullerenbereich mit zunehmendem negativen Spannungsbias ohne Sättigung zu beobachten. Abb. 6-14 zeigt dies für eine **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 1:2 12 mg/mL** Photodiode.

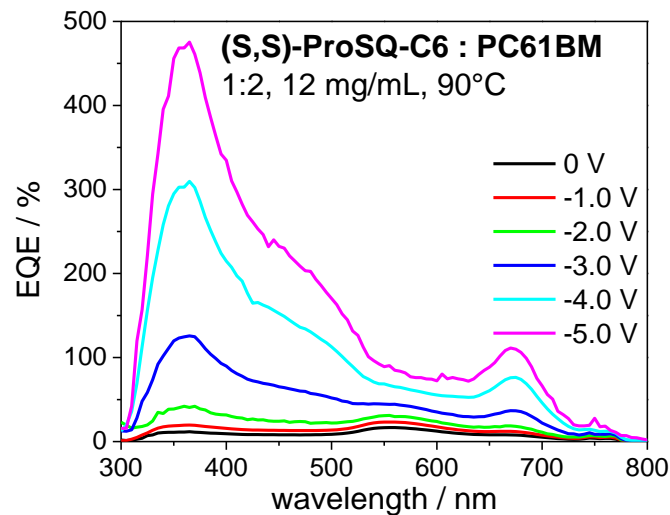


Abb. 6-14 EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V) einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 1:2 12 mg/mL** BHJ-Photodiode mit Tempem der aktiven Schicht bei 90 °C.

Im Fullerenbereich stieg die EQE bei ca. 360 nm ab -3.0 V über 100% an und erreichte bei -5.0 V fast 500%. Im Bereich des Squarain-Monomers bei ca. 675 nm war ebenfalls ein starker Anstieg mit hohen Bias-Spannungen zu beobachten. Hier übertraf die EQE bei -5.0 V 100%.

Die spektral selektive Sensibilität auf die angelegte Bias-Spannung wurde für PHJ-Bauteile auf Basis niedermolekularer organischer Halbleiter bereits zuvor beobachtet und unterschiedlich interpretiert: Eine Erklärung für den Anstieg im Fullerenbereich war, dass sich der Photostrom immer aus einer Summe aus den Beiträgen des Donor-Akzeptor-Übergangs und den intrinsischen Photoströmen der eingesetzten Materialien zusammensetzt, wobei die Ströme unterschiedliche Abhängigkeiten vom elektrischen Feld aufweisen.^[216,217] Alternativ wurde die stetige Zunahme des Photostroms unter selektiver Beleuchtung mit blauen Licht unter steigender umgekehrter Bias-Spannung der erhöhten Injektion von Löchern von der Kathode zugeschrieben.^[218] Außerdem wurde diskutiert, dass photochemisch angeregtes C60 mit dem sogenannten Photo-Shunt einen zusätzlichen Verlustmechanismus einführen kann. Dieser wird durch aufgrund einer Verschlechterung der Selektivität der Kontakte zusätzlich injizierte Löcher und den damit hervorgerufen Strom

verursacht.^[219] Nur im letzten Fall übertraf jedoch die EQE die Absorption und erreichte beinahe 100%. Hier wurde die spektral selektive Abhängigkeit der EQE unter Bias-Spannung nur bei Photodioden mit S-Knick in den Kennlinien beobachtet werden. Da der S-Knick von der aktiven Schicht hervorgerufen werden muss, kann er auf die vertikale Phasentrennung zurückgeführt werden. Dadurch wird der Kathodenbereich **PC61BM**-ärmer, wohingegen sich der Bereich um die Anode mit **PC61BM** anreichert. Die ist im Einklang mit dem Argument, dass ein überproportional starker Anstieg der EQE im **PC61BM**-Bereich durch einen zusätzlichen Shuntstrom durch verstärkte Injektion von Löchern an der Kathode hervorgerufen wird. Die verstärkte Lochinjektion kann auch bei Fullerenen, die die Anode kontaktieren geschehen,^[220] was plausibel für den hier vorliegenden Fall von BHJ-Photodioden ist.

Über die faszinierende Beobachtung von EQE größer als 100% wurde ebenfalls für ein Zweischichtmodul auf Basis kleiner Moleküle,^[221] sowie für einen Polymer-**PC71BM** BHJ Photodetektor^[222] und sogar für gänzlich Fulleren-freie BHJ-Photodioden^[223] berichtet. Da dies einfach ausgedrückt letztendlich bedeutet, dass mehr Elektronen generiert werden, als Photonen auf der aktiven Schicht auftreffen, wurde dieses Phänomen recht plakativ als Photo-Multiplikation bezeichnet, obwohl der zugrundeliegende Mechanismus sich klar von bekannten Photomultiplerröhren oder Avalanche-Photodioden unterscheiden muss. Dementsprechend bieten die hier beobachteten Effekte noch viel Raum für weitere Untersuchungen der eigentlichen Ursache und des Mechanismus für die EQE von mehr als 100% unter umgekehrter Bias-Spannung.

J-V-Eigenschaften von verbesserten ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 Photodioden

Aufbauend auf den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen wurden weitere Photodioden mit anderen Herstellungsparametern untersucht. Dabei lag der Augenmerk zunächst auf der Rolle der LiF-Pufferschicht, da die vorherigen Photodioden eine sehr geringe Lagerstabilität aufwiesen und dies als möglicher Grund dafür ausgemacht wurde. Des Weiteren wurde die Rolle von Verunreinigungen im Donormaterial untersucht, indem durch Säulenchromatografie besonders gereinigtes Material verwendet wurde. Außerdem wurde die Schichtdicke variiert, was durch Veränderung der Prozessparameter bei der Rotationsbeschichtung mit einer **ProSQ-C6 : PC61BM 2:3** 15 mg/mL Lösung beeinflusst wurde. Auf diese Weise konnten drei charakteristische Schichtdicken erzeugt werden: eine dünne (3000 U/min, Ramping = 3), eine mittlere (2000 U/min, Ramping = 4) und eine dicke (1500 U/min, Ramping = 5).

Eine Übersicht über die hergestellten Photodioden und bestimmten Kenngrößen gibt Tabelle 6-11. Abb. 6-15 zeigt exemplarische Kennlinien von **(S,S)-ProSQ-C6** basierten BHJ-Photodioden ohne LiF-Zwischenschicht vor der Kathode unter Dunkelbedingungen, unter Belichtung mit einer Sonne AM 1.5G Licht und unter Variation der Beleuchtungsintensität. Abb. 6-17 und Abb. 6-16 zeigen exemplarische Kennlinien der **(R,R)-ProSQ-C6** beziehungsweise **(S,S)-ProSQ-C6** basierten BHJ-Photodioden mit durch Säulenchromatografie gereinigtem Material unter Dunkelbedingungen, unter Belichtung mit einer Sonne AM 1.5G Licht und unter Variation der Beleuchtungsintensität.

Tabelle 6-11 Photovoltaische Kenngrößen mit Standardabweichung von **ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 15 mg/mL Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C mit variierender Schichtdicke ohne LiF-Pufferschicht. Schichtfolge: ITO - MoO_x (8 nm) – **ProSQ-C6 : PC61BM** – Al (250 nm).

Squarain	Dicke / nm	PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %	<i>N</i>
(S,S)-ProSQ-C6	80	0.9 ± 0.0	4.3 ± 0.4	0.56 ± 0.01	39 ± 0	2
	125	0.9 ± 0.1	4.4 ± 0.2	0.58 ± 0.00	38 ± 1	2
	148	0.6 ± 0.1	3.3 ± 0.3	0.55 ± 0.01	35 ± 1	3
(S,S)-ProSQ-C6 chromatografiert	85	2.4 ± 0.0	6.7 ± 0.1	0.70 ± 0.00	50 ± 2	3
	106	2.5 ± 0.1	7.1 ± 0.2	0.67 ± 0.01	53 ± 2	3
	134	2.5 ± 0.1	6.6 ± 0.4	0.67 ± 0.01	54 ± 1	2
(R,R)-ProSQ-C6 chromatografiert	85	2.3 ± 0.1	5.3 ± 0.1	0.74 ± 0.01	58 ± 2	3
	110	2.5 ± 0.0	6.2 ± 0.1	0.73 ± 0.00	56 ± 0	3
	134	2.9 ± 0.0	6.4 ± 0.2	0.81 ± 0.04	54 ± 1	2

Das Weglassen von LiF als Pufferschicht vor der Kathode und Schutzschicht auf den kompletten Photodioden wirkte sich scheinbar insgesamt positiv auf die Leistung aus. Der Vergleich der gemittelten Daten der Photodioden mit mittlerer Schichtdicke (ca. 125 nm) ohne LiF-Zwischenschicht mit ähnlichen Photodioden mit LiF (ca. 106 nm, siehe Tabelle 6-10 weiter oben) weist auf eine leichte Verbesserung aller Kenngrößen hin: die durchschnittliche PCE stieg von 0.8 auf 0.9%, die J_{sc} von 4.3 auf 4.4 mA/cm², die V_{oc} von 0.53 auf 0.58 V und der FF von 37 auf 38%. Aufgrund der geringen Datenmenge ist der direkte Vergleich hier schwierig. Im Gegensatz zu den **nPSQ**-basierten BHJ-Photodioden bewirkte der Einsatz von LiF jedoch definitiv keine Verbesserung, sondern eher eine insgesamt Verschlechterung der Kenngrößen.

Viel auffälliger war jedoch ein weiterer Effekt: die Dioden mit LiF wiesen außerdem bereits auch nach nur kurzer Lagerung unter Schutzatmosphäre eine drastische Verschlechterung ihrer Leistung auf. Ohne LiF erhöhte sich auch die Langzeitstabilität etwas. Die Gründe hierfür sind unklar. Möglicherweise begünstigt die zusätzliche Etherfunktion am Squaraindonor bei den **ProSQ** Derivaten ein Eindiffundieren von Li-Kationen in die aktive Schicht, wodurch sich die Morphologie ändert und eine große Anzahl an Defekten entsteht.

Der Vergleich zwischen zusätzlich durch Säulenchromatografie gereinigtem und dem nur einfach umkristallisierten Material auf der anderen Seite zeigt einen drastischen Unterschied in allen Bereichen. Die erreichten Wirkungsgrade waren mehr als doppelt so hoch mit dem

reineren Material. Die deutlich höheren FF von mehr als 50% deuten auf geringere Verluste durch Rekombinationsprozesse und parasitäre Widerstände hin. In gleichem Maße erreichten auch V_{oc} und J_{sc} deutlich höhere Werte. Die Kenngrößen für die beiden Enantiomere **(R,R)-ProSQ-C6** und **(S,S)-ProSQ-C6** bewegten sich für die unterschiedlichen Schichtdicken in einem vergleichbaren Bereich.

Besonders die Kennlinien des **(R,R)**-Enantiomers zeigten einen vergleichsweise „rechteckigen“ Verlauf, was sich auch in den verhältnismäßig hohen FF von um die 60% widerspiegelt. Alle Kennlinien unter Beleuchtung wiesen unter negativen Bias-Spannungen merkliche Shuntbeiträge auf. Für Spannungen über V_{oc} im positiven Bereich waren Serienwiderstände anhand der Steigungen erkennbar. Diese war beim **(S,S)**-Enantiomer ausgeprägter. Mit **(R,R)-ProSQ-C6** wurde mit der dicksten aktiven Schicht von 134 nm der beste Wirkungsgrad von $2.9 \pm 0.0\%$ erreicht. Der Grund für die bessere Leistung der **(R,R)-ProSQ-C6** Photodioden kann hier in der noch höheren (Enantiomeren-)Reinheit des Materials liegen. Wie bereits in Kapitel 3 besprochen, wies das längerkettige **(S,S)-ProSQ-C16** durch chirale HPLC nachgewiesen geringe Verunreinigungen durch das andere Enantiomer und die *meso*-Verbindung auf. Der Grund dafür lag in der geringeren Enantiomerenreinheit des in der Synthese eingesetzten Edukts *N*-Boc-Prolinol, das auch für die Herstellung der kürzerkettigen Derivats **(S,S)-ProSQ-C6** verwendet wurde. Dementsprechend ist es wahrscheinlich, dass auch **(S,S)-ProSQ-C6** eine geringere optische Reinheit als **(R,R)-ProSQ-C6** besitzt und Verunreinigungen durch die anderen möglichen Stereoisomere aufweist. Durch diese wird die supramolekulare Anordnung der einzelnen Chromophore zu Aggregaten gestört, was letztendlich auch in einer veränderten Filmmorphologie resultieren kann. Die besten Ergebnisse wurden hier mit Schichtdicken von mehr als 100 nm erreicht.

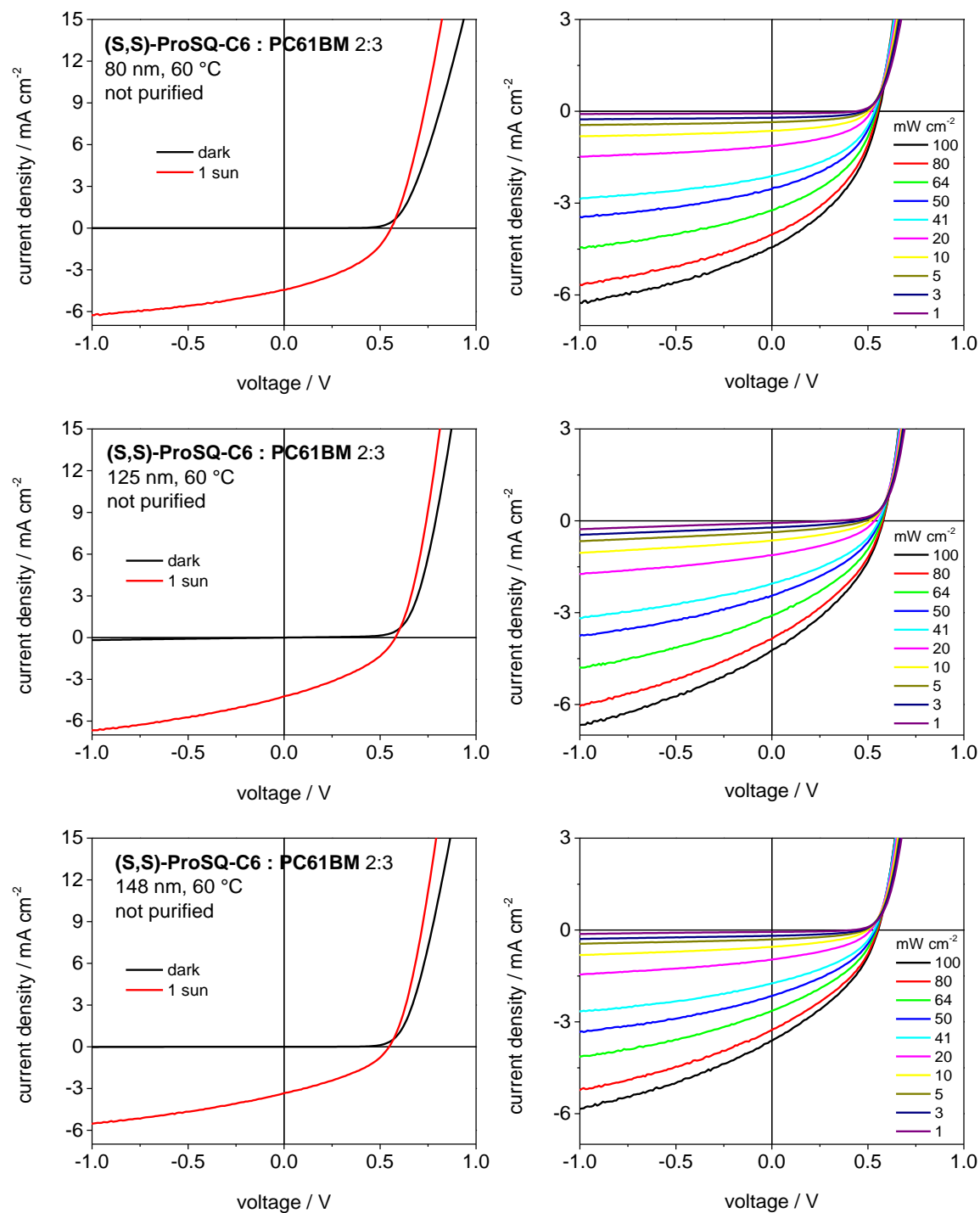


Abb. 6-15 J - V -Kennlinien von exemplarischen (S,S)-ProSQ-C6:PC61BM 2:3 BHJ-Photodioden ohne LiF-Zwischenschicht vor der Kathode mit 60 °C Tempern der aktiven Schicht mit verschiedenen Schichtdicken wie angegeben. Links: Dunkelkennlinien unter Lichtausschluss (schwarze Linien) und unter Belichtung mit 100 mW/cm² simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht (rote Linien), Rechts: Kennlinien unter Variation der Beleuchtungsintensität. Schichtdicken: 80 nm (oben), 125 nm (Mitte) und 148 nm (unten).

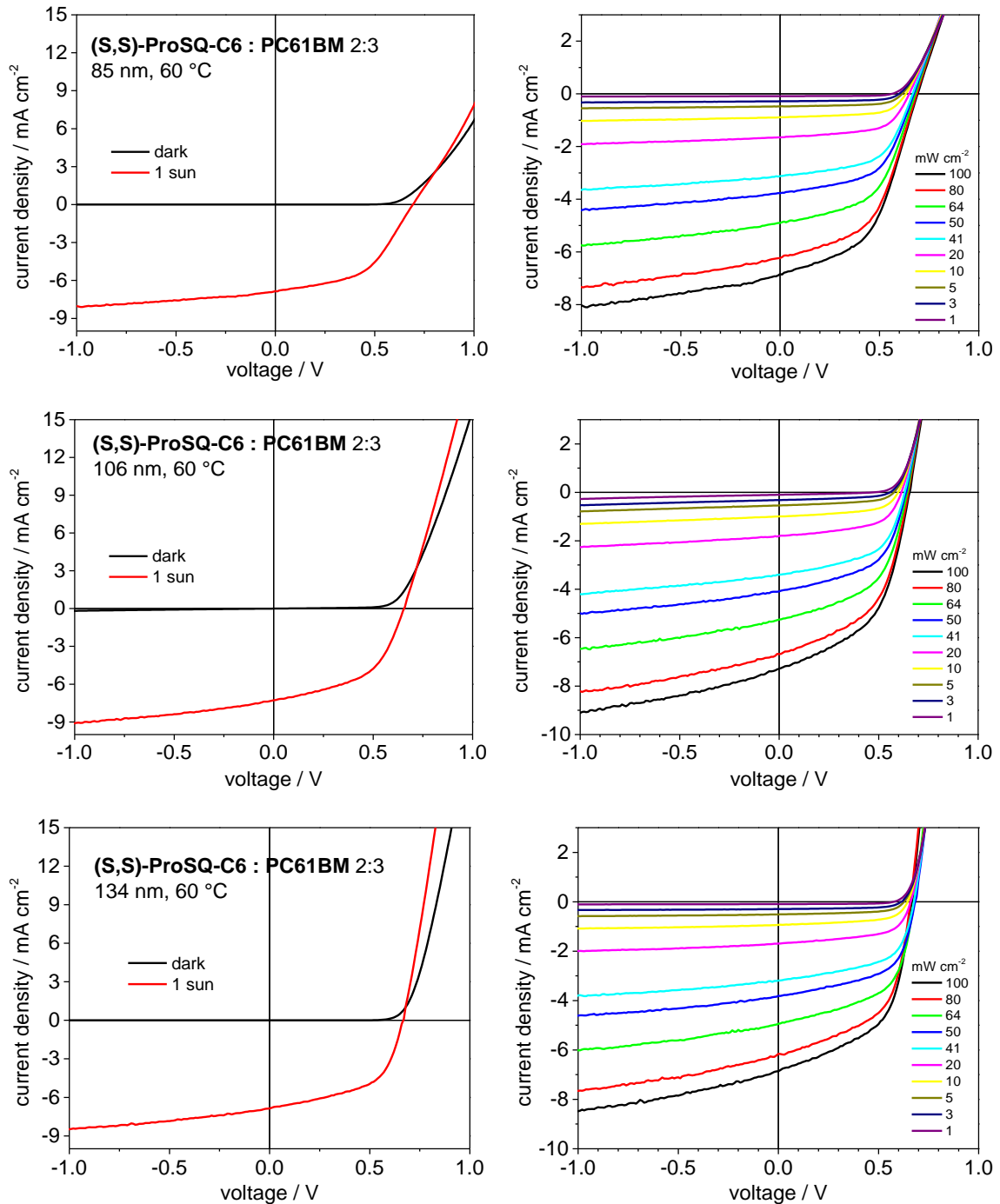


Abb. 6-16 J - V -Kennlinien von exemplarischen (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 BHJ-Photodioden ohne LiF-Zwischenschicht vor der Kathode aus gereinigtem Squarain mit 60 °C Tempern der aktiven Schicht mit verschiedenen Schichtdicken wie angegeben. Links: Dunkelkennlinien unter Lichtausschluss (schwarze Linien) und unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht (rote Linien), Rechts: Kennlinien unter Variation der Beleuchtungsintensität. Schichtdicken: 85 nm (oben), 110 nm (Mitte) und 134 nm (unten).

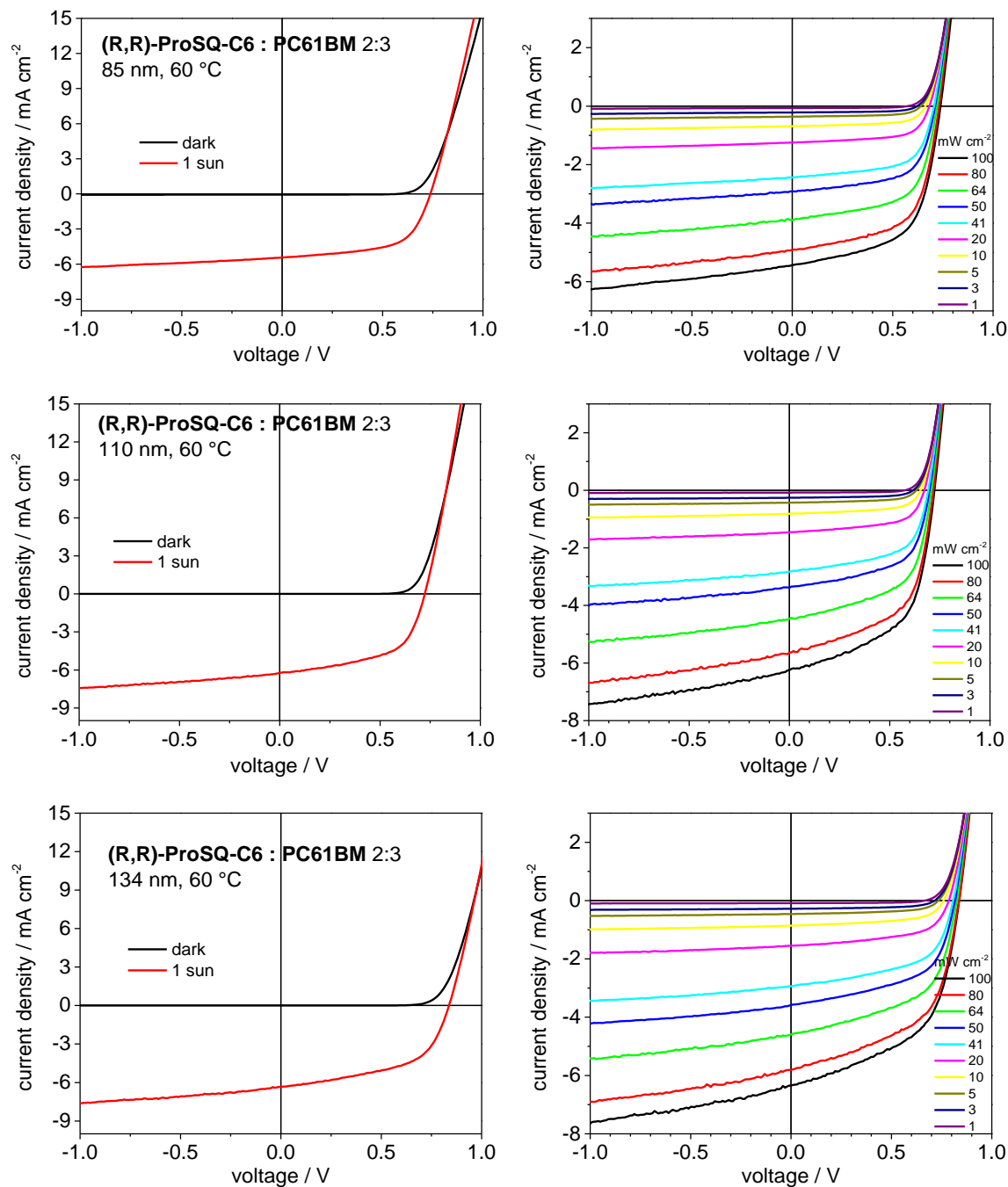


Abb. 6-17 J - V -Kennlinien von exemplarischen **(R,R)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3** BHJ-Photodioden ohne LiF-Zwischenschicht vor der Kathode aus gereinigtem Squarain mit 60 °C Tempern der aktiven Schicht mit verschiedenen Schichtdicken wie angegeben. Links: Dunkelkennlinien unter Lichtausschluss (schwarze Linien) und unter Belichtung mit 100 mW/cm² simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht (rote Linien), Rechts: Kennlinien unter Variation der Beleuchtungsintensität. Schichtdicken: 85 nm (oben), 110 nm (Mitte) und 134 nm (unten).

Abb. 6-18 zeigt die Auftragungen zur Bestimmung der Rekombinationsparameter und Idealitätsfaktoren nach den Gleichungen (2-11) und (2-13). Die bestimmten Größen sind in Tabelle 6-12 zusammengefasst.

Tabelle 6-12 Idealitätsfaktoren n_{id} und Rekombinationsparameter α exemplarischer **ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 Photodioden mit verschiedener Dicke der aktiven Schicht mit 60 °C Temperrn. Die Abweichung gibt jeweils den Fehler des Fits an.

Squarain	Schichtdicke / nm	n_{id}	α
(R,R)-ProSQ-C6 gereinigt	85	1.3 ± 0.0	0.95 ± 0.01
	110	1.2 ± 0.0	0.94 ± 0.01
	134	1.4 ± 0.0	0.92 ± 0.01
(S,S)-ProSQ-C6 gereinigt	85	1.1 ± 0.0	0.94 ± 0.01
	106	1.1 ± 0.0	0.92 ± 0.01
	134	1.0 ± 0.0	0.93 ± 0.01

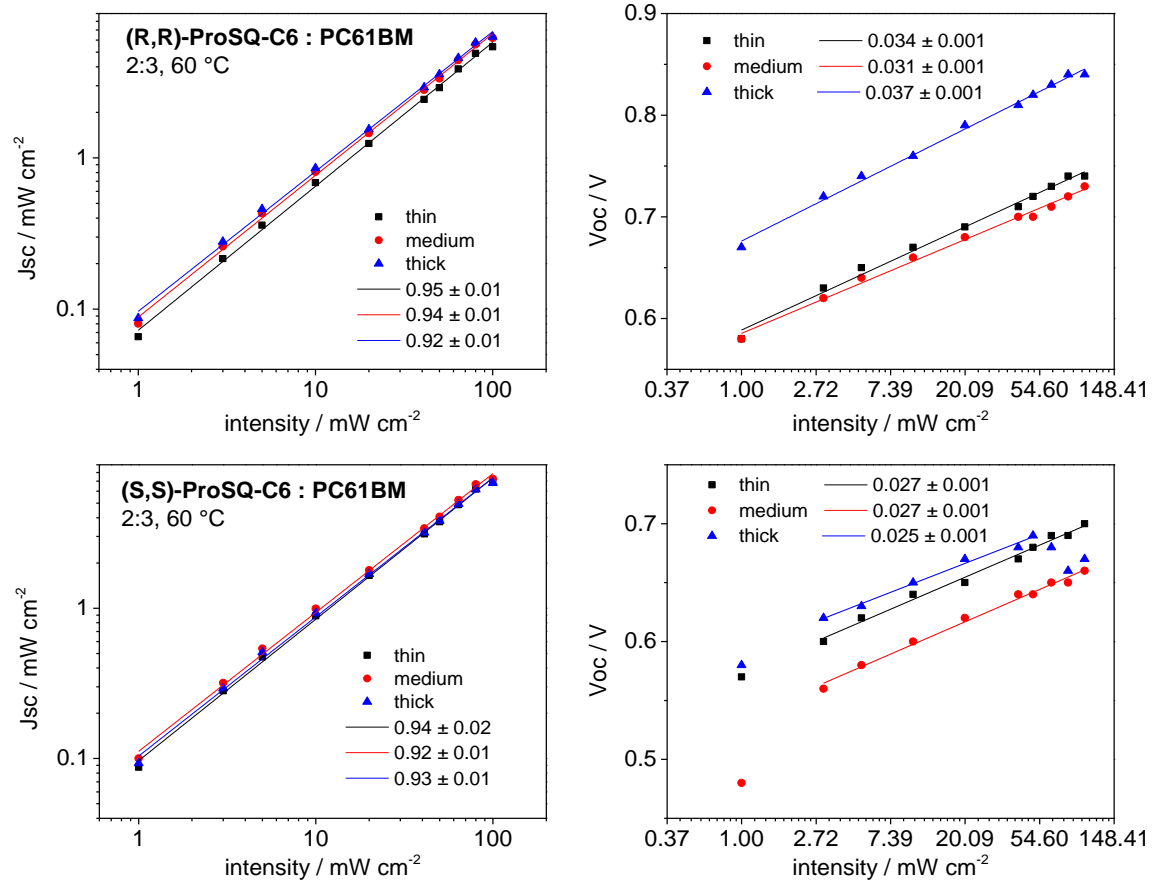


Abb. 6-18 Links: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten von exemplarischen **ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 BHJ-Photodioden ohne LiF-Zwischenschicht vor der Kathode aus gereinigtem Squarain mit 60 °C Temperrn der aktiven Schicht gegen die Beleuchtungsintensität mit Fit, die Steigung gibt den Rekombinationsparameter α an. Rechts: Auftragung von V_{oc} gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensität und Fitgeraden zur Bestimmung des Idealitätsfaktors n_{id} . Die Steigungen geben multipliziert mit q/kT jeweils den Idealitätsfaktor an. Oben: **(R,R)-ProSQ-C6**, unten: **(R,R)-ProSQ-C6**. Schichtdicken: schwarz: dünne, rot: mittlere, blau: dicke Schicht.

Die doppellogarithmische Auftragung von J_{SC} gegen die Intensität zeigte in jedem Fall annähernd lineares Verhalten, die Rekombinationsparameter ließen sich so bei allen Dioden über den kompletten Messbereich bestimmen. Für die Bestimmung der Idealitätsfaktoren wurden jeweils die linearen Bereiche der halblogarithmischen Auftragung von V_{OC} gegen die Intensität verwendet. Die Rekombinationsparameter nahmen in allen Fällen ähnliche Werte zwischen 0.92 – 0.95 an. Das annähernd lineare Verhalten deutet auf vorrangig paarweise und nur wenig bimolekulare Rekombination hin. Die Idealitätsfaktoren > 1 weisen auf Verlustmechanismen über Defekte beziehungsweise Fallenzustände hin. Bei **(R,R)-ProSQ-C6** nahmen die Idealitätsfaktoren etwas größere Werte an als beim **(S,S)-Enantiomer**. Bei **(R,R)-ProSQ-C6** zeigte der komplette Bereich lineares Verhalten, für **(S,S)-ProSQ-C6** musste jedoch der Fitbereich verkleinert werden, weshalb ein Vergleich hier schwierig ausfällt.

EQE von ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 Photodioden mit gereinigtem Material

Abb. 6-19 und Abb. 6-20 zeigen EQE-Spektren mit Licht- und Spannungsbias von exemplarischen **(R,R)-ProSQ-C6** beziehungsweise **(S,S)-ProSQ-C6** basierten BHJ-Photodioden mit nochmals säulenchromatografisch gereinigtem Squarain und zugehörige Absorptionsspektren von entsprechenden Filmen. In Tabelle 6-13 sind die jeweils anhand der spektralen Antwort S_R berechneten Photoströme zusammengefasst.

Tabelle 6-13 Aus der EQE bestimmte Photoströme J_{ph} exemplarischer **ProSQ-C6 : PC61BM 2:3** Photodioden mit verschiedener Dicke der aktiven Schicht mit 60 °C Tempern bei unterschiedlichen Bias-Spannungen.

Squarain	Schichtdicke / nm	$J_{ph} / \text{mA cm}^{-2}$			
		0 V	-1.0 V	-2.0 V	-3.0 V
(R,R)-ProSQ-C6 chromatografiert	85	4.95	5.53	5.97	6.43
	110	5.66	6.41	6.86	7.21
	134	5.63	6.43	6.86	7.16
(S,S)-ProSQ-C6 chromatografiert	85	6.09	-	7.57	-
	106	6.73	-	8.39	-
	134	6.56	-	8.40	-

Auch anhand der EQE-Spektren war deutlich erkennbar, dass sich die Photodioden mit dem gereinigtem Material drastisch besser verhielten. Mit **(R,R)-ProSQ-C6** erreichte die EQE unter Leerlaufbedingungen im dunkeln im Bereich des Squarain *H*-Aggregates des dicksten

Films mit 134 nm Dicke bei 525 nm den höchsten Wert von 39%. Für den mittleren und dünnsten Film befand sich das Maximum jeweils bei etwas niedrigerer Energie bei 535 nm mit 38%, beziehungsweise 560 nm mit 33% EQE. **(S,S)-ProSQ-C6** zeigte vergleichbares Verhalten mit den Maxima bei den gleichen Wellenlängen. Die maximale EQE von 49% wurde mit dem dicksten Film erreicht, gefolgt von 48% mit dem mittleren und 42% mit dem dünnsten. Die besten Photoströme wurden mit den Schichten mittlerer Dicke erreicht. Der Photostrom zeigte zudem eine Feldabhängigkeit und stieg mit negativem Spannungsbias. Unter negativer Bias-Spannung stieg die EQE für alle Dioden in allen Bereichen etwa gleich stark an. Auffällig war bei den dicksten Filmen mit 134 nm Dicke der zusätzliche Hügel im blauen Bereich zwischen 400 und 450 nm, der in den dünneren Schichten nicht beobachtet wurde.

Der Verlust unter einer Sonne Bias-Licht fiel in allen Fällen vergleichsweise gering aus, was zeigt, dass verhältnismäßig wenig Rekombinationswege zur Verfügung standen.

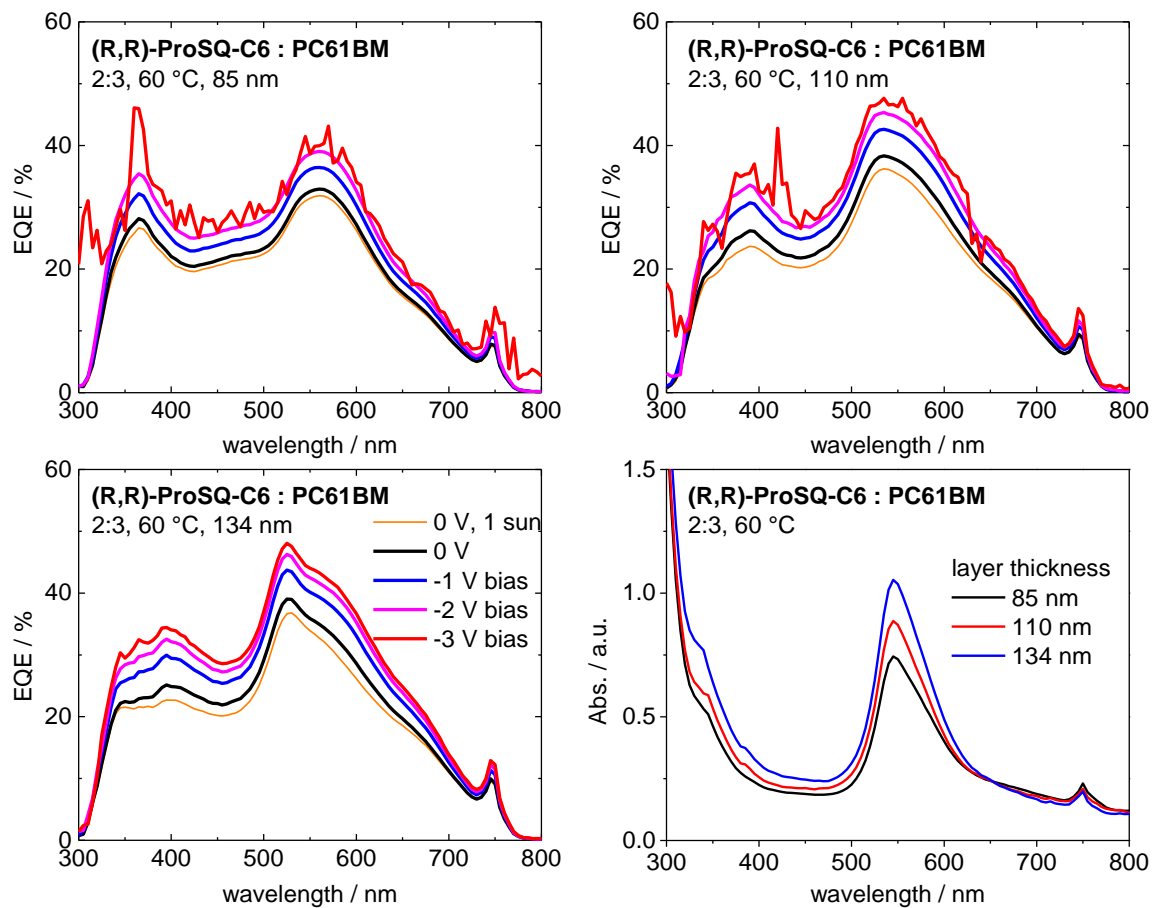


Abb. 6-19 EQE-Spektren von exemplarischen **(R,R)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3** BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit unterschiedlichen Schichtdicken mit Licht- und Spannungsbias. Schichtdicken: Links oben: 85 nm, rechts oben: 110 nm, links unten: 134 nm. Rechts unten: Absorptionsspektren von entsprechenden Filmen.

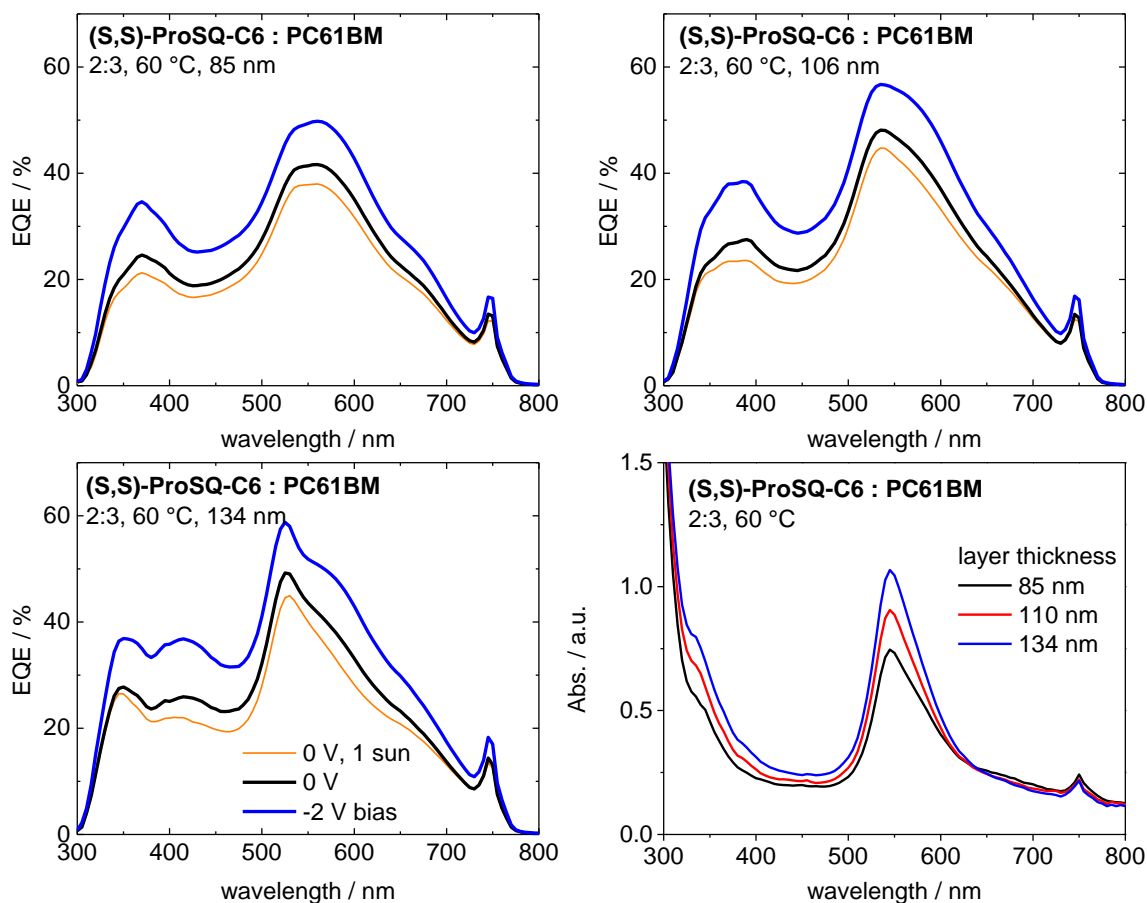


Abb. 6-20 EQE-Spektren von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C mit unterschiedlichen Schichtdicken mit Licht- und Spannungsbias. Schichtdicken: Links oben: 85 nm, rechts oben: 106 nm, links unten: 134 nm. Rechts unten: Absorptionsspektren von entsprechenden Filmen.

Durch die Optimierung des Donor-Akzeptor-Mischungsverhältnisses, der Reinigung der Donormaterialien und den Verzicht auf eine LiF-Zwischenschicht konnten letzten Endes gut funktionierende BHJ-Photodioden auf Basis der homochiralen Anilinosquaraine **(R,R)-ProSQ-C6** und **(S,S)-ProSQ-C6** hergestellt werden. Alle untersuchten **ProSQ-C6** basierten Photodioden zeigten ihre größte spektrale Antwort im Bereich der höchsten Absorption des jeweiligen Filmes beim Squarain *H*-Aggregat. Im gleichen Bereich zeigten die Filme der Enantiomere zudem einen jeweils spiegelbildlichen, starken CD-Effekt. Der Überlapp aus starker Absorption, gutem Photostrom und starker optischer Aktivität in einem schmalen Spektralbereich öffnet die Tür für eine weitere Anwendung als Photodioden mit spezieller Funktion – mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht.

(S,S)-ProSQ-C16:PC61BM Photodioden^[156]

J-V-Eigenschaften von (S,S)-ProSQ-C16:PC61BM Photodioden

BHJ-Photodioden auf Basis des längerkettigen **ProSQ-C16** funktionierten deutlich schlechter im Vergleich zu den kürzerkettigen **ProSQ-C6**-Derivaten. Die Verschlechterung der Leistung von Squarain-Photodioden mit zunehmender Länge von Alkylsubstituenten wurde schon bei anderen Derivaten beobachtet und auf weniger vorteilhafte (Nano-)Morphologie zurückgeführt.^[69] Zudem war die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung problematisch: nur einer von vier Versuchen führte zu funktionierenden Photodioden. Eine Testreihe von funktionierenden Photodioden auf Basis von **(S,S)-ProSQ-C16** wurden mit folgender Schichtfolge hergestellt:

ITO - MoO_x (8 nm) – **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** – LiF (1 nm) – Al (150 nm) – LiF (250 nm)

Das Mischungsverhältnis **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** betrug 1:2 und die Gesamtkonzentration der zur Herstellung der aktiven Schicht verwendeten Lösung 12 mg/mL. Die Prozessparameter bei der Rotationsbeschichtung waren 3000 U/min, ramping 3. Die aktive Schicht wurde einem Tempern bei 90 °C für 20 Minuten unterzogen.

Die bestimmten gemittelten photovoltaischen Kenngrößen und Rekombinationsparameter für zwei Intensitätsbereiche sind in Tabelle 6-14 zusammengefasst. Entsprechende Kennlinien unter Variation der Beleuchtungsintensität und die doppellogarithmische Auftragung der intensitätsabhängigen Kurzschlussstromdichte gegen die Beleuchtungsintensität zur Bestimmung des Rekombinationsparameters α ist Abb. 6-21 abgebildet.

Tabelle 6-14 Photovoltaische Kenngrößen mit Standardabweichung von **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL Photodioden mit Tempern der aktiven Schichten bei 90 °C und Rekombinationsparameter α mit Fehler des Fits für zwei Intensitätsbereiche. Schichtfolge: ITO - MoO_x (8 nm) – **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** – LiF (1 nm) – Al (150 nm) – LiF (250 nm). $N = 3$.^[156]

PCE / %	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF / %	α (20–100 mW/cm ²)	α (<20 mW/cm ²)
0.3 ± 0.0	1.9 ± 0.2	0.67 ± 0.01	20 ± 2	0.78 ± 0.04	0.98 ± 0.01

Die hergestellten Photodioden wiesen insgesamt schlechte Kenngrößen auf. Der erreichte Wirkungsgrad betrug nur 0.3 ± 0.0% und der *FF* 20 ± 2, was sich mit den schlechtesten

(S,S)-ProSQ-C6 Photodioden vergleichen lässt. Die V_{oc} war mit 0.67 ± 0.01 V hingegen vergleichsweise hoch für **ProSQ**-Photodioden. Besonders die sehr niedrige J_{sc} von 1.9 ± 0.2 mA/cm fiel also hier ins Gewicht.

Die J - V -Kurven wiesen starke S-Formen auf, die mit niedrigerer Beleuchtungsintensität weniger ausgeprägt waren und schließlich verschwanden. Die Kurven wiesen praktisch keine „Rechteckigkeit“ auf, was in den niedrigen FF resultierte. Unter höherer Intensität waren im Bereich negativer Spannung starke Shuntströme erkennbar.

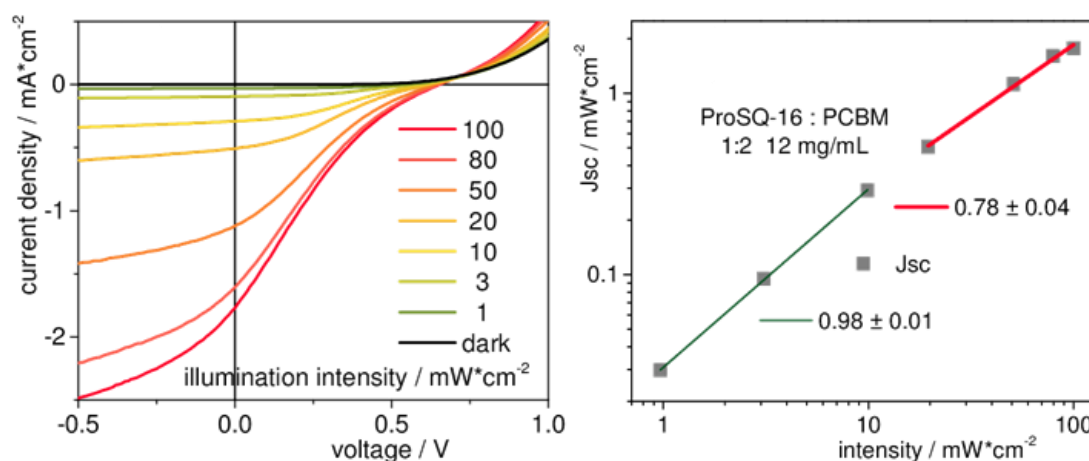


Abb. 6-21 Links: Kennlinien unter Variation der Beleuchtungsintensität von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C16:PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodioden mit Intensitäten wie angegeben. Rechts: doppellogarithmische Auftragungen von intensitätsabhängigen Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität mit Fits.^[156] Aus M. Schulz, M. Mack, O. Kollege, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008. Nachdruck mit Erlaubnis der PCCP Eigentümergesellschaften.

Die doppellogarithmischen Auftragungen der intensitätsabhängigen Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität zur Bestimmung des Rekombinationsfaktors α konnten nicht mit einer einzigen Gerade gefittet werden. Im Bereich niedriger Beleuchtungsintensität < 20 mW/cm² skalierte die J_{sc} annähernd linear mit der Intensität und α betrug annähernd 1, was auf ausschließlich paarweise Rekombination in diesem Intensitätsbereich hindeutet. Für höhere Intensitäten zwischen 20 und 100 mW/cm² betrug der Rekombinationsfaktor circa 0.75, was einen starken Hinweis auf Raumladungsbegrenzung bei höherer Beleuchtungsintensität darstellt.^[105]

EQE von **(S,S)-ProSQ-C16:PC61BM** Photodioden

Abb. 6-22 zeigt die EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 90 °C mit Spannungsbias.

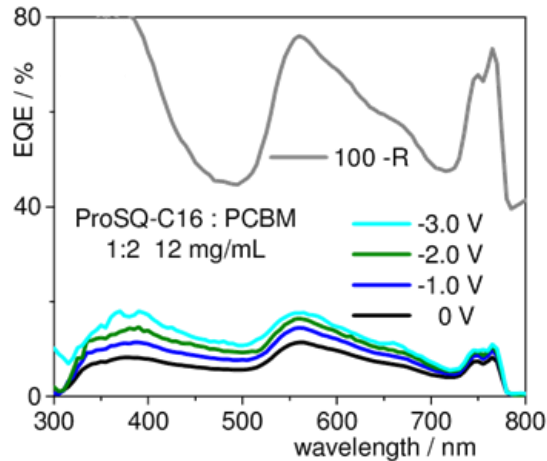


Abb. 6-22 EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 90 °C mit Spannungsbias. Graue Linie: Absorbanz (= 100 – Reflexion).^[156] Aus M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008. Nachdruck mit Erlaubnis der PCCP Eigentümergeinschaften.

Die EQE-Spektren der untersuchten **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** BHJ-Photodioden folgten von ihrer Gestalt den Absorptionsspektren der aktiven Schicht. Mit maximal 12% war die EQE sehr gering und stieg mit höherem Spannungsbias leicht an. Der Anstieg war dabei im Bereich von **PC61BM** etwas höher und zeigte keine Sättigung bis zu einer Biasspannung von –3.0 V. Für höhere Spannungen konnten keine EQE-Spektren mehr aufgenommen werden. Der Vergleich mit der Absorption deutet auf starke Verlustmechanismen hin.

Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und der deutlich schlechteren Funktion der **(S,S)-ProSQ-C16 : PC61BM** BHJ-Photodioden im Vergleich zu den auf dem kürzerkettigen **ProSQ-C6** basierten Bauteilen wurden diese vorerst nicht weiter hinsichtlich der Optimierung ihrer Leistung untersucht. Aufgrund ihrer äußerst interessanten schmalen spektralen Antwort im roten bis NIR-Bereich, die außerdem noch einen extrem hohen Zirkulardichroismus aufweist (siehe Kapitel 5.3), bleiben die langkettigen homochiralen Squaraine **ProSQ-C16** dennoch attraktiv hinsichtlich der weiteren Anwendung in Richtung von Photodioden mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht.

7. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Squaraine als potentielle Kandidaten für die Anwendung als Komponente in optoelektronischen Bauteilen synthetisiert. Besonderer Fokus lag auf der Darstellung von homochiralen Verbindungen mit potentiell interessanten chiroptischen Eigenschaften. Die Aggregation der Chromophore zu supramolekularen Aggregaten wurde in Lösung sowie in dünnen Filmen UV/Vis-spektroskopisch analysiert. Chirale Aggregate wurden CD-spektroskopisch auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht. Ausgewählte Derivate wurden als Donorkomponente in Kombination mit dem Fullerenakzeptor **PC61BM** in lösungsprozessierten organischen BHJ-Photodioden erprobt. Erstmals wurden hier homochirale Squaraine eingesetzt, aktive Schichten mit starker optischer Aktivität erhalten und so Squarain-Photodioden mit hoher Effizienz von knapp 3% mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht realisiert.

Synthese

Die Syntheserouten orientierten sich an bewährten, literaturbekannten Squarainsynthesen durch mehrstufige Kondensationsreaktionen ausgehend von Quadratsäure. Neben der Darstellung neuer Squarainstrukturen konnten auch die Ausbeuten von literaturbekannten Squarainen durch Anpassung der Reaktionsbedingungen verbessert werden. Neben Anilinosquarainen wurden auch Indolenin-Squaraine dargestellt. Für die Synthese von homochiralen Squarainen wurden zwei mögliche Routen gewählt: 1.) racemisch, ausgehend von racemischen Edukten, bei der die Trennung des Stereoisomeren-Produktgemischs mittels chiraler HPLC versucht wurde und 2.) homochiral, ausgehend von enantiomerenreinen Edukten. Bei der racemischen Route konnte durch Variation der Substituenten am Stickstoff von symmetrischen Anilinosquarainen die Retentionszeit am chiralen Säulenmaterial verbessert und so eine analytische Trennung der Stereoisomere per chiraler HPLC erreicht werden. Eine Übertragung der Trennung auf den (semi-)präparativen Maßstab konnte allerdings bisher noch nicht realisiert werden. Die homochirale Route ging jeweils von homochiralen Bausteinen aus dem chiralen Pool aus. Sterisch anspruchsvolle homochirale Substituenten auf Basis von Menthol konnten bisher noch nicht erfolgreich in Squarainstrukturen eingebracht werden. Hier gelang die Darstellung von homochiralen Squarainen mit chiralen Gruppen über wenige Stufen, die sich von (*R*)- oder (*S*)-Prolin und (*S*)-Citronellol ableiten lassen.

Aggregationseigenschaften in Lösung

Anhand Lösungsmitteltitrationen konnte das Aggregationsverhalten von Anilinosquarainen mit unverzweigten Alkylsubstituenten **nPSQ**, **nOSQ** und **nDSQ** in Lösung spektroskopisch verfolgt werden. Durch die Erhöhung des Anteils eines schlechten Lösungsmittels wurde die Aggregation der Chromophore induziert und die Ausbildung von Aggregaten an der veränderten UV/Vis-Absorption interpretiert. Besonders stark war der Effekt mit zunehmender Länge des unpolaren Alkylrestes. Hier konnten Aggregationsprozesse zu *H*-Typ Aggregaten anhand sich aufbauender starker hypsochrom verschobener Banden unter gleichzeitiger Verringerung der Monomerabsorption beobachtet werden. *J*-Aggregate hingegen wurden in Lösung nicht beobachtet.

Aggregate der beiden homochiralen Indoleninsquaraine **(S)-mCi-SQ** und **(S,S)-bCi-SQ** konnten in Lösung unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet werden.

Chirale *H*-Aggregate der Prolin basierten Squaraine **(R,R)-ProSQ-C16** und **(S,S)-ProSQ-C16** zeigten starke, entgegengesetzte exzitonische CD-Effekte, anhand derer dem Aggregat des **(R,R)**-Enantiomers rechtsdrehende und dem des **(S,S)**-Enantiomers linksdrehende Helizität zugeordnet werden konnte. Vom kürzerkettigen **ProSQ-C6** konnte in Lösung keine Aggregation beobachtet werden.

Festkörpereigenschaften

Die Organisation von ausgewählten Squarainen im Festkörper konnte an durch Rotationsbeschichtung hergestellten Filmen durch Röntgendiffraktometrie, optische Mikroskopie und UV/Vis- sowie im Falle von chiralen Derivaten CD-Spektroskopie untersucht werden.

Anilinosquaraine mit unverzweigten Alkylresten **nPSQ**, **nOSQ** und **nDSQ** wiesen mit zunehmender Kettenlänge und nach Tempern bei höheren Temperaturen einen höheren Grad an Ordnung, beziehungsweise Kristallinität auf. Die gebildeten *H*-Aggregate der Filme wiesen eine zu den in Lösung gebildeten vergleichbare Form auf. Der Pleochroismus der Spektren wurde durch intermolekularen Ladungstransfer innerhalb von *H*-Aggregaten interpretiert. Auch im Festkörper wurden keine *J*-Aggregate beobachtet.

Die Untersuchung der Struktur von **SQIB** zeigte, dass sich in dünnen Filmen zwei polymorphe Strukturen ausbilden, was auch für Einkristallstrukturen bekannt ist. Die Anordnung der Moleküle in den Polymorphen wurde als *H*-Aggregate für die monokline

Phase und als *J*-Aggregate für die orthorhombische Phase, die beide *Davydov*-Aufspaltung zulassen, abgeleitet. Durch polarisationsaufgelöste Mikroskopie wurde die Ausrichtung der vorhergesagten *Davydov*-Komponenten in der Substratebene interpretiert.

Beim Anilinosquarain mit verzweigten Alkylresten **iPSQ** wiesen die mikroskopischen Aufnahmen stark kristalline Domänen auf. Hier wurden sowohl *H*- als auch *J*-Aggregate beobachtet.

SQ4 mit verzweigten 2-Ethylhexyl-Resten zeigte keine große Ordnung. Höheres Tempern führte durch die Kontraktion der Schichten zu Tröpfchen zur unvollständigen Bedeckung der Substrate.

Die homochiralen Prolin-basierten Squaraine **ProSQ** zeigten eine sehr starke Aggregationstendenz in reinen, sowie mit **PC61BM** gemischten Filmen mit sowohl *H*- als auch *J*-Aggregaten. Das kürzerkettige **ProSQ-C6** zeigte eine größere Tendenz zur *H*-Aggregation, das längerkettige **ProSQ-C16** mehr *J*-Aggregat. Mit höherem Tempern nahm der Anteil an *J*-Aggregaten bei beiden Derivaten zu. Die Aggregate der homochiralen Verbindungen wiesen sehr starke exzitonische CD-Effekte auf, die mit höherer Schichtdicke über den Messbereich des für erste Untersuchungen verwendeten CD-Spektrometers hinausgingen. Durch den Einsatz von *Müller-Matrix*-Spektroskopie konnte quantitativ der wahre CD von **ProSQ-C16**-Filmen beider Enantiomere als schichtdickenunabhängige, intrinsische Größe ohne Artefakte oder mesoskopische Struktureffekte bestimmt werden. Die zusätzliche Reinigung des Materials hatte dabei eine weitere Steigerung des maximalen CD zu riesigen Werten zur Folge. **(R,R)-ProSQ-C16** erreichte höhere Werte (bis 1000 mdeg/nm beziehungsweise $g = 0.75$) als **(S,S)-ProSQ-C16** (bis -650 mdeg/nm beziehungsweise $g = -0.45$), was auf die höhere Enantiomerenreinheit des Materials zurückgeführt wurde, die durch chirale HPLC gezeigt wurde. Der gemessene riesige CD stellt nach unserem Wissen momentan den Maßstab für den CD von niedermolekularen Materialien dar.

Anwendung der Squaraine als Donorkomponente in BHJ-Photodioden

Ausgewählte Squaraine wurden als Donorkomponenten in lösungsprozessierten organischen BHJ-Photodioden mit **PC61BM** als Akzeptor eingesetzt. Dabei wurden die Mischungsverhältnisse Donor : Akzeptor, die Schichtdicken, Zwischenschichten vor den Elektroden und das Tempern der aktiven Schichten variiert. Die gefertigten Photodioden wurden hinsichtlich ihrer *J-V*-Eigenschaften mit einem Sonnensimulator charakterisiert und

die charakteristischen Kenngrößen bestimmt. Dabei wurde auch die Beleuchtungsintensität variiert und Rekombinationseffekte untersucht. Durch den Einsatz einer zusätzlichen LiF-Kathodenpufferschicht konnte die Leistung bereits bewährter Photodioden auf Basis des Anilinosquarains mit unverzweigten Pentylketten **nPSQ** verbessert werden. Der Vergleich von zwei lochleitenden Schichten vor der Anode zeigte, dass PEDOT:PSS gegenüber MoO_x in allen Kenngrößen unterlegen war. Die EQE zeigte eine deutliche Abnahme unter Biaslicht, was die Rekombinationsverluste unterstrich.

Das verwandte **iPSQ** mit verzweigten Pentylketten enttäuschte und führte häufig zu kurzgeschlossenen Photodioden und allgemein schlechten Kennlinien, was auf die starke Tendenz zur Kristallisation zurückgeführt wurde, die sich auch in der Filmmorphologie widerspiegelte. Durch Optimierung von Mischungsverhältnis und Schichtdicke wurden trotzdem funktionierende Photodioden erhalten. Auffällig war der in allen Fällen geringe Photostrom, der auf starke Rekombinationsverluste zurückgeführt wurde. Die besten Ergebnisse wurden hier mit einem Mischungsverhältnis **iPSQ : PC61BM** von 3:7 erreicht. Tempern bei maximal 60 °C führte zur Verbesserung der Diodenleistung, wohingegen Tempern bei höheren Temperaturen in einer deutlichen Verschlechterung resultierte. Die EQE zeigte auch hier in allen untersuchten Fällen eine deutliche Abnahme unter Biaslicht.

Mit dem Einsatz des homochiralen von Prolin abgeleiteten **(S,S)-ProSQ-C6** wurde erstmalig eine Squarain-basierte Photodiode mit optisch aktiver Schicht realisiert. Durch systematische Variation des Mischungsverhältnisses und der Schichtdicke konnte die Leistung der anfangs insgesamt schlecht funktionierenden Photodioden verbessert werden. In allen Fällen wiesen die untersuchten Dioden schlechte Kennlinien und starke Rekombinationsverluste auf, was sich auch in den EQE-Spektren äußerte. Die Messung der EQE mit zusätzlich angelegtem negativem Spannungsbias zeigte in einigen Fällen im Fullerenbereich einen überdurchschnittlichen Anstieg bis weit über 100%. Interessant war hier auch, dass der Einsatz der LiF-Pufferschicht vor der Kathode nicht zur Verbesserung der Leistung aber zur Verschlechterung der Lagerstabilität führte. Die zusätzliche Reinigung der verwendeten Squaraine zeigte letztendlich, dass unbekannte Verunreinigungen den Grund für das schlechte Funktionieren der ersten **ProSQ-C6** Photodioden, bei denen das Material schon NMR-rein war, darstellte. Durch die Optimierung des Donor-Akzeptor-Mischungsverhältnisses, der Reinigung der Donormaterialien und den Verzicht auf eine LiF-Zwischenschicht konnten so letzten Endes sehr gut funktionierende BHJ-Photodioden auf Basis der beiden homochiralen Anilinosquaraine **(R,R)-ProSQ-C6** und **(S,S)-ProSQ-C6** mit

Wirkungsgraden von fast 3% und für Squaraine guten Füllfaktoren über 50% hergestellt werden. Die Rekombinationsparameter und die EQE unter Biaslicht zeigten dabei, dass die besonders gereinigten Squaraine deutlich weniger Rekombinationsverluste in den Photodioden hervorriefen. Alle untersuchten **ProSQ-C6** basierten Photodioden zeigten ihre größte spektrale Antwort im Bereich der höchsten Absorption des jeweiligen Filmes beim Squarain *H*-Aggregat. Im gleichen Bereich zeigten die Filme der Enantiomere zudem einen jeweils spiegelbildlichen, starken CD-Effekt. Hier öffnet der Überlapp aus starker Absorption, gutem Photostrom, sehr gutem Wirkungsgrad und starker optischer Aktivität in einem schmalen Spektralbereich die Tür für eine weitere Anwendung als Photodioden mit Sensibilität gegenüber zirkular polarisiertem Licht. Das längerkettige Derivat **(S,S)-ProSQ-C16** führte hingegen bislang nur zu schlecht oder nicht funktionierenden BHJ-Photodioden. Aufgrund der äußerst interessanten chiroptischen Eigenschaften im roten bis NIR-Bereich bleibt es dennoch interessant hinsichtlich einer weiteren Anwendung, wenn es gelingt die Leistung von Bauteilen zu verbessern.

Ausblick

Die Synthese neuer, homochiraler Chromophore ist aufgrund der möglichen chiroptischen Eigenschaften besonders reizvoll in Hinsicht auf eine technologische Anwendung aber auch die Synthese achiraler Derivate bleibt eines unserer Ziele. Die Stoffklasse der Squaraine bietet hier ein schier unerschöpfliches Potential, das es weiter auszuloten gilt. Die für die Anwendung nötige sehr hohe Reinheit der Produkte stellt dabei eine besondere Herausforderung bei der Synthese von Squarainen für den Einsatz in (opto-)elektronischen Bauteilen dar. Im Vordergrund unserer zukünftigen Arbeiten wird neben der Synthese auch die Fortführung und weitere Ausweitung der produktiven Kooperationen mit anderen Arbeitskreisen bei der Anwendung der Squaraine stehen.

Aufbauend auf den aus unseren (spektro-)polarisationsmikroskopischen Untersuchungen von **SQIB**-Filmen gewonnenen fundamentalen Erkenntnissen über steuerbare exzitonische molekulare Wechselwirkungen könnten in Zukunft auch komplexere Phänomene untersucht werden. Weiterhin kann das bessere Verständnis der Exzitonenkopplung bei der Entwicklung funktioneller organischer Filme vom Nano- bis zum Makromaßstab für die (opto-)elektronische Anwendung helfen.

Die Verwendung von *Müller-Matrix*-Spektroskopie für die Bestimmung der *wahren*, intrinsischen CD-Spektren von dünnen Filmen chiraler Moleküle wird in absehbarer Zeit aufgrund des aufwändigen Verfahrens wohl nicht zum Standard werden. Dennoch sollte die Diskussion der Vergleichbarkeit und quantitativen Interpretation der verschiedensten publizierten Größen für den CD von dünnen Filmen anstoßen.

Für das bessere Verständnis des Ursprungs des starken exzitonischen CD-Effektes von chiralen Squarainaggregaten wäre ein exaktes Strukturmodell von Vorteil. In Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. S. Grimme* aus dem Bereich der theoretischen Chemie werden Modellrechnungen angestrebt, um die experimentellen Befunde auch quantenmechanisch zu erklären.

In Hinblick auf eine Verbesserung der Leistung der hergestellten Photodioden gibt es aufgrund der zahlreichen Freiheitsgrade noch reichlich Raum für Optimierungen. Neben der Erprobung anderer Pufferschichten bietet hier vor allem die Verwendung des Fullerenakzeptors **PC71BM** anstelle von **PC61BM** die Möglichkeit die Leistung einer „guten“ Photodiode weiter zu verbessern. Außerdem warten einige Squaraine noch auf ihren ersten Einsatz.

Polarisationsaufgelöste Messungen des Photostroms von Photodioden mit optisch aktiver Schicht auf Basis homochiraler Squaraine (siehe Abb. 7-1) in Kooperation mit *Prof. Dr. S. C. J. Meskers* von der *Technischen Universität Eindhoven* sind unsere nächsten Schritte auf dem Weg zu Squarain-basierten Sensorsystemen für zirkular polarisiertes Licht.

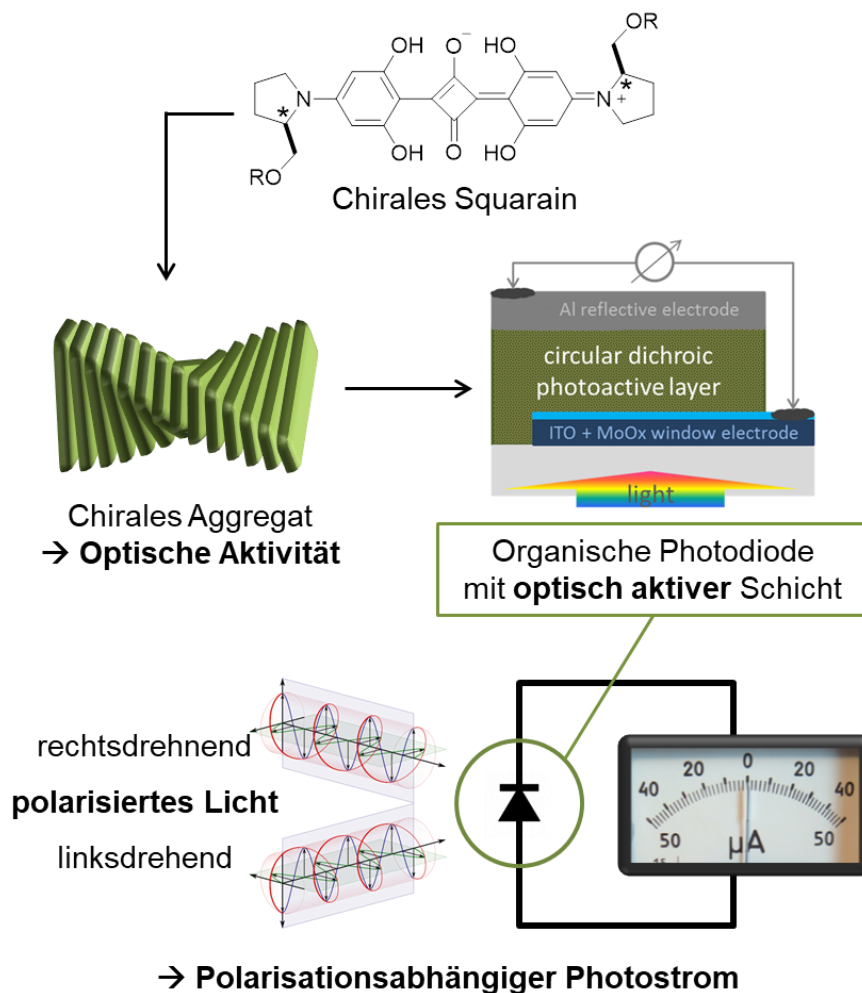


Abb. 7-1 Schematischer Aufbau eines möglichen Squarain-basierten chiralen Photodetektors.

8. Experimenteller Teil

8.1. Material und Methoden

Chemikalien

Alle Reagenzien wurden kommerziell von *Sigma-Aldrich*, *Merck*, *TCI*, *ABCR*, *Fluorochem*, *Alfa Aesar*, *Acros*, *Carbolution*, *Fisher*, *Honeywell Fluka*, *Deutero*, *Roth* oder *VWR* bezogen und wie erhalten ohne weitere Reinigung eingesetzt.

(+)-Menthylamin^[154] wurde freundlicherweise von Prof. *Waldvogel* (Mainz) als Hydrochlorid zur Verfügung gestellt und vor der Verwendung durch basische Aufarbeitung zum freien Amin umgesetzt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

(*S*)-*N*-Boc-Prolinol (*S*)-**36**^[157],

1-Ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid **42**^[159],

Quadratsäurediethylester **43**^[159],

3-Ethoxy-4-((1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-yliden)methyl)cyclobut-3-en-1,2-dion **44**^[159,164],

3-((1-Ethyl-3,3-dimethylindolin-2-yliden)methyl)-4-hydroxycyclobut-3-en-1,2-dion **45**^[159,164],

5-Brom-1-ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indol **48**^[162],

5-Brom-1-ethyl-1,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumiodid **49**^[162],

Bis-Brom-funktionalisiertes Bis-Indolin-Squarain **50**^[163],

Mono-Brom-funktionalisiertes Bis-Indolin-Squarain **51**^[164].

Lösungsmittel

Die eingesetzten trockenen Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, gegebenenfalls getrocknet und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter trockener Argonatmosphäre gelagert.

Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Synthesen unter Schutzgasatmosphäre erfolgten in zuvor unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter getrocknetem Argon nach Schlenktechniken. Die Herstellung von dünnen Filmen und Photodioden unter Schutzgasatmosphäre wurde in Gloveboxen unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Dünnschichtchromatografie (DC)

Reaktionsverläufe und säulenchromatografische Trennungen wurden anhand von Dünnschichtchromatogrammen verfolgt. Als stationäre Phase wurden DC-Folien der Firma *Merck* benutzt. Die Detektion der Substanzen erfolgte in einer UV-Kammer bei den Wellenlängen $\lambda = 254 \text{ nm}$ und $\lambda = 366 \text{ nm}$. Nicht UV-aktive Substanzflecken wurden mit Iod oder durch Oxidation mit Kaliumpermanganatlösung eingefärbt.

Säulenchromatografie

Die säulenchromatografische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an Kieselgel 60 (40-63 μm) der Firma *Merck*.

Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC)

Die HPLC Trennungsversuche 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 wurden Säulen der Firma *DAICEL* vom Typ Chiralpak IA bzw. Chiralpak IB (5 μm ; 4,6 mm x 250 mm) eingesetzt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H - und ^{13}C -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 mit Hilfe des Programms *MestReNova*. Die Spektren wurden dabei anhand der (Rest-)Signale der deuterierten Lösungsmittel als Referenz neu kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Umständen mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten.

Massenspektrometrie (MS)

EI- und ESI-MS-Messungen wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* entweder an einem *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der Firma *Thermo Finnigan*, einem *microTOF-Q* Flugzeitspektrometer der Firma *Bruder Daltonik* oder an einem *Orbitrap XL* Massenspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt.

Elementaranalysen

Die CHNS-Elementaranalysen wurden in der Mikroanalyseabteilung des *Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit dem Gerät *Vario EL* der Firma *Heraeus* durchgeführt.

Optische Rotationsdispersion (ORD)

Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]$ wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *P-1020* Polarimeter der Firma *Jasco* oder an einem *MCP 150* Polarimeter der Firma *AntonPaar* bestimmt. Die Schichtdicke der verwendeten Küvetten betrug 100 mm.

UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren von Lösungen wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *Analytik Jena Specord 200* mit Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit Schichtdicken von 10 mm mit 0.2 nm Schrittweite durchgeführt. Vor den Messungen wurde mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel als Standard eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Spektren von dünnen Filmen wurden am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem *Agilent Varian Cary 100* aufgenommen oder aus der Reflexion der Filme berechnet ($A = 1 - R$).

Zirkulardichroismus-Spektroskopie (CD)

CD-Spektren von verdünnten Lösungen und dünnen Filmen auf Mikrokopieglas wurden am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem *J-810* Spektrometer der Firma *Jasco* aufgenommen. Zur Messung von Lösungen wurden Standard-Quarzglasküvetten der Firma *Hellma* mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet. Die Intensität und Wellenlänge des Spektropolarimeters wurde mit Hilfe einer Ammonium-D-10-Camphersulfonat-Lösung (0.06% in H_2O) kalibriert ($CD = +190.4$ mdeg bei 291.0 nm). Vor den Messungen wurde mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel als Standard eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Spektren wurden mit 0.1 nm Schrittweite, 500 nm/s Scanrate und 1 nm Bandbreite aufgenommen.

Probenpräparation dünner Filme durch Rotationsbeschichtung

Die Herstellung der dünnen Filme erfolgte mittels Rotationsbeschichtung am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg*. Dazu wurden jeweils 65 μ L von vorbereiteten Lösungen (Lösungsmittel, Massenkonzentration und eventuelles Mischungsverhältnis jeweils im Text angegeben) auf Substrate gegeben, die auf dem Drehteller („chuck“) eines Spincoaters durch Unterdruck fixiert waren und dieser in Rotation versetzt. Die jeweiligen Prozessparameter der Rotationsbeschichtung Drehgeschwindigkeit in U/min, Drehzeit und die Beschleunigung bis zur Endgeschwindigkeit (ramping-Parameter)

sind im Text angegeben. Die beschichteten Substrate wurden im Vakuum getrocknet, um eventuelle Lösungsmittelreste zu entfernen. Für das Tempern der Proben wurde eine Heizplatte verwendet, deren Temperatur mit einem Kontaktthermometer kontrolliert wurde. Alle Schritte fanden in einer Glovebox unter trockener Stickstoffatmosphäre statt.

Einkristallstrukturanalyse von SQIB

Für die Strukturbestimmung der orthorhombischen **SQIB** Phase geeignete Einkristalle waren in von *Sigma-Aldrich* kommerziell bezogenem makrokristallinen Pulver enthalten. **SQIB** Einkristalle, die die monokline Phase bildeten, wurden durch langsames Verdampfen einer Chloroformlösung von selbst synthetisiertem **SQIB** erhalten.

Die Einkristallstruktur des orthorhombischen **SQIB** Polymorphs wurde am chemischen Institut der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem *Bruker* AXS Kappa Apex II Diffraktometer bei 120 K mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Kristallabmessungen $0.50 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$, grün-braun mit intensiv metallischem goldenem Glanz. $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$, $M = 552.69 \text{ amu}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, $a = 15.0453(8) \text{ \AA}$, $b = 18.2202(10) \text{ \AA}$, $c = 10.7973(6) \text{ \AA}$, $V = 2959.8(3) \text{ \AA}^3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, Dichte 1.240 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.085 mm^{-1} , $F(000) = 1192$, 66666 Reflexe gesammelt (4335 unabhängige, $R_{\text{int}} = 0.0509$, Vollständigkeit 100%, finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$) $R1 = 0.0667$, $wR2 = 0.1254$ (alle Daten), GOF = 1.037 für 193 Parameter and 0 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.511 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ and $-0.242 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Die Einkristallstruktur des monoklinen **SQIB** Polymorphs wurde in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* mit einem *Nonius* KappaCCD Diffraktometer bei 123 K mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Kristallabmessungen $0.50 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$, $M = 552.69 \text{ amu}$, monoklin, Raumgruppe *P21/c*, $a = 6.1979(2) \text{ \AA}$, $b = 16.4874(6) \text{ \AA}$, $c = 15.4762(5) \text{ \AA}$, $\beta = 111.248(2)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1473.96 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, Dichte 1.245 g/cm^3 , Absorptionskoeffizient 0.085 mm^{-1} , $F(000) = 596$, 29420 Reflexe aufgenommen (3550 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0826$, Vollständigkeit 99.8%, finale R Indizes ($I > 2\sigma(I)$) $R1 = 0.0459$, $wR2 = 0.1032$ (alle Daten), GOF = 0.911 für 191 Parameter und 0 Einschränkungen, maximale und minimale Restelektronendichte $0.217 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ und $-0.255 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 gelöst und dann mit SHELXL 2013/4 für das orthorhombische Polymorph, beziehungsweise mit SHELXL 2014/7 für das monokline Polymorph verfeinert. Die kristallografischen Daten sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) online zu finden unter den CCDC Codes 1567104 und

1567209. Die Einkristallstrukturdaten wurden mit Mercury 3.9 (Build RC1, kostenlos erhältlich unter www.ccdc.cam.ac.uk/mercury) visualisiert und analysiert.

Optische Mikroskopie

Mikroskopische Aufnahmen von Filmen der selbst synthetisierten Materialien wurden selbst oder von Kooperationspartnern am *Institut für Energie und Halbleiterforschung der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* aufgenommen und in Reflexion an einem *Olympus BX41* mit einer DP12 Digitalkamera erhalten. Für doppelbrechende und doppelreflektierende Mikroskopie wurde ein *Leica DMRME* Polarisationsmikroskop oder ein *Nikon Eclipse ME-600* Epifluoreszenzmikroskop eingesetzt. Die Proben wurden zwischen den gekreuzten Polarisatoren mit Hilfe eines computergesteuerten Probentischs rotiert.

Die linearen optischen Eigenschaften der **SQIB**-Proben wurden von Kooperationspartnern am *Mads Clausen Institut der Syddanske Universitet Sønderborg* mit einem selbstgebauten, polarisationsaufgelösten konfokalen Transmissionsmikroskop („Spekto-Mikroskop“) untersucht. Das gebündelte Licht einer Halogenlampe (*Dolan-Jenner Fiber Lite DC950*) mit breitem Spektrum von 450 bis 900 nm wurde mit einem *Glan-Taylor* Polarisierer (*B. Halle Nachfl. GmbH PGL12.2*) linear polarisiert und mit einem *Schwarzschild* Objektiv (*Beck Optronik Solutions 5002-000*, NA 0.5, 15-fache Vergrößerung) auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Durchmesser des Lichtflecks auf der Probe betrug circa 40 μm . Das übertragene Licht wurde mit einem zweiten *Schwarzschild* Objektiv (*Beck Optronik Solutions 5006-000*, NA 0.65, 52-fache Vergrößerung) gesammelt und auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von 75 μm abgebildet. Die räumliche Auflösung betrug $<1 \mu\text{m}$. Das Licht wurde mit einem VIS-NIR-Spektrometer (*Princeton Instruments SP2150* Monochromator in Kombination mit einer Peltier-gekühlten *Pixis eXcelon 400BR* CCD Kamera). Ein in eine motorbetriebene Rotationshalterung mit einstellbarem Rotationswinkel eingebauter Dünnsfilm-Polarisierer (*Codixx AG colorPol VIS*) wurde als Analysator für die Polarisation verwendet. Durch zusätzliche Rasterung der Probe durch den Lichtspot mit einem 3D-Piezo-Scanner (*Physik Instrumente P-611.3 Nanocube*) wurden polarisationsaufgelöste Karten der Transmissionsspektren erhalten.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM-Aufnahmen von Filmen wurden von Kooperationspartnern an der *Syddanske Universitet Sønderborg* gemacht, denen selbst synthetisierte Materialien zur Verfügung gestellt wurden. Gerastert wurde entweder mit einem Rasterkraftmikroskop vom Typ *Agilent 5420* AFM im Kontaktmodus mit einem *BudgetSensors* Contact-G Al Cantilever oder im intermittierenden

Kontaktmodus mit einem JPK NanoWizard AFM (*Budget.Sensors* Tap-300G, Resonanzfrequenz 330 kHz, Kraftkonstante 42 N/m, Radius der Spitze <5 nm in Kombination mit einem invertierten optischen Mikroskop (*Nikon* Eclipse TE 300) um den selben Bereich der Probe abzubilden wie in den optischen Messungen.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenbeugungsbilder wurden von Kooperationspartnern am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem XPertPro MPD Diffraktometer der Firma *PANalytical* mit *Bragg-Brentano*-Geometrie unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) gemessen. Als Probenträger dienten für den Probenhalter zugeschnittene Mikroskopie-Objektträger aus Glas.

Ellipsometrie, Müller-Matrix-Spektroskopie & Absorbanz dünner Filme

Ellipsometrie-Messungen wurden von Kooperationspartnern am *Institut für Energie und Halbleiterforschung* der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* mit einem *Woollam* variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE) mit Polarisierer-Kompensator-Probenanalysator (PCSA) Konfiguration und Strahldurchmesser von ungefähr 2 mm durchgeführt. Mit diesem Aufbau wurden optische Konstanten, *Müller-Matrizen* und Transmissionsspektren bestimmt sowie die Schichtdicken an den selben Stellen der Proben gemessen, indem die Proben in der selben Position des Probenhalters fixiert blieben. Alle Messungen stellen dabei aufgrund des 2 mm Durchmessers des eingestrahlten Lichtflecks Mittelwerte über einen makroskopischen Bereich der Proben dar.

Die Transmission wurde mit linear polarisiertem Licht mit normalem Lichteinfall gemessen und ergab praktisch dieselben Transmissionskurven, weshalb diese als unpolarisierte Transmission verwendet wurden. Dies wurde mit einem konventionellen *Cary* 100 UV/Vis-Spektrometer mit unpolarisiertem Lichtstrahl bestätigt. Die Absorbanz wurde aus der Transmission berechnet nach $Abs = -\log(T)$. Wie für ausreichend nicht-depolarisierende Proben zu erwarten, war die globale Extinktion dieselbe für polarisiertes und unpolarisiertes Licht.

Die Standard-Ellipsometrieparameter Ψ und Δ wurden in Reflexion unter Variation des Einfallwinkels zwischen 25 und 65° 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 normalisierten 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.^[225] 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 (5-1) gezeigte Form. Das Matrixelement 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.^[191]

***J-V*-Messungen (Sonnensimulator)**

Die Stromdichte-Spannungs-Messungen wurden 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	Intensität / mA cm^{-2}
Kein 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) 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 ca. 5 cm. Für die Messungen mit Bias-Spannungen wurde ein *Stanford Research* SR570 Verstärker mit einstellbarer Hintergrundspannung verwendet.

Reflexionsmessungen

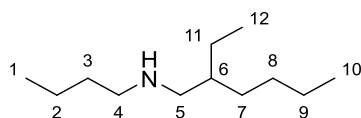
Messungen der Reflexion der Photodioden wurden mit dem gleichen Aufbau wie bei der Aufnahme der EQE-Spektren unter Zuhilfenahme einer mit Bariumsulfat ausgekleideten *Ulbricht*-Kugel durchgeführt. Die Photodioden wurden vor der Öffnung der Sphäre angebracht und der monochromatisierte Lichtstrahl auf sie fokussiert. Die Messungen wurden mit einer Referenz Si-Solarzelle referenziert.

8.2. Herstellung der Photodioden

Aus Indium-Zinn-Oxid (ITO, von *Temicon* oder *PGO*) überzogenem Glas (ca. 30 Ω Schichtwiderstand) wurden 15 x 15 mm² große quadratische Substrate geschnitten. Ungefähr zwei Drittel der ITO-Schicht wurden mit einem Tesafilmstreifen als Maske abgeklebt. Der unmaskierte Bereich wurde mit naszierendem Wasserstoff, der aus Zinkpulver und konzentrierter Salzsäure (6 N) erzeugt wurde, entfernt. Die geätzten Substrate wurden erst mechanisch mit Tensiden und nacheinander im Ultraschallbad in destilliertem Wasser, Aceton und *iso*-Propanol gereinigt und anschließend mit einem Stickstoffstrom getrocknet, um Trockenflecken zu vermeiden. Die gereinigten Substrate wurden für zehn Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt und unmittelbar danach in eine Hochvakuumkammer (*Edwards*) mit einem Basisdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ mbar innerhalb einer Stickstoff-gefüllten Glovebox transferiert. Eine 8 nm dicke substöchiometrische lochleitende Molybdänoxidschicht (MoO_x)^[140] wurde unter Hochvakuum thermisch aufgedampft, wobei die Schichtdicke mit einer Quarz-Mikrowaage kontrolliert wurde. Die aktiven Schichten der Photodioden wurden durch Rotationsbeschichtung mit den jeweils angegebenen Parametern unter Stickstoffatmosphäre aus Chloroform-Lösungen aufgetragen, die Mischungen der Squaraine und des Fullerenakzeptors **PC61BM** (*Solenne*) in den Konzentrationen und Verhältnissen wie angegeben enthielten, aufgetragen. Die Proben wurden anschließend entweder bei Raumtemperatur oder den angegeben Temperaturen für 20 Minuten unter Stickstoffatmosphäre getempert. Eine 1 nm dicke Lithiumfluorid-Zwischenschicht^[209] (sofern verwendet) und eine 150 nm dicke Aluminiumelektrode wurden nacheinander unter Hochvakuum aus Wolframbooten thermisch aufgedampft. Durch die Verwendung einer Schattenmaske wurden pro Substrat drei Photodioden mit einer jeweiligen Fläche von typischerweise ca. 0.1 cm² erzeugt, die durch den Überlapp aus ITO-Anode und Aluminiumkathode definiert wurde. Auf einer Seite des Substrats wurde die ITO-Anode freigelegt, indem vorsichtig ein kleiner Streifen der aktiven Schicht mit einem mit Toluol getränkten Wattestäbchen entfernt wurde.

8.3. Synthese von Edukten zur Darstellung von Squarainen

Synthese von *rac-N*-Butyl-2-ethylhexylamin **26**^[226]



Unter Argonatmosphäre wurden bei 0 °C 1.44 g (20 mmol, 1 Äq.) Butanal zu 2.59 g 2-Ethyl-1-hexylamin (20 mmol, 1 Äq.) in 50 mL trockenem Methanol getropft und für 16 Stunden gerührt. Anschließend wurden 1.21 g (32 mmol, 1.6 Äq.) Natriumborhydrid vorsichtig portionsweise zugegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1N NaOH-Lösung beendet. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 2.73 g (74%)

Molekulargewicht: C₁₂H₂₇N, 185.355 g/mol

Siedepunkt: 38-47 °C bei 30 mbar

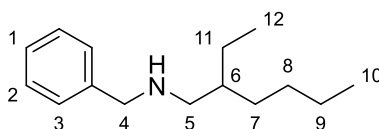
¹H NMR: (499 MHz, Dichlormethan-*d*₂) δ [ppm] =
 2.59 (t, ³J_{H-4,H-3} = 7.4 Hz, 2H, H-4), 2.50 (dd, ³J_{H-5,H-6} = 6.3 Hz, 2H, H-5), 1.54 – 1.23 (m, 13H, H-2, H-3, H-6, H-7, H-8, H-9, H-11), 0.96 – 0.81 (m, 9H, H-1, H-10, H-12).

¹³C NMR: (126 MHz, Dichlormethan-*d*₂) δ [ppm] =
 53.7 (C-5), 50.6 (C-4), 40.2 (C-6), 33.0 (C-3), 32.0 (C-7), 29.6 (C-8), 25.1 (C-11), 23.7 (C-9), 21.1 (C-2), 14.5 (C-10), 14.4 (C-1), 11.3 (C-12).

MS: (ESI+) $m/z =$
186.3 $[M+H]^+$

ESI HR MS: $C_{12}H_{27}NH [M+H]^+$
berechnet: 186.2216,
gefunden: 186.2210.

Synthese von *rac-N*-Benzyl-2-ethylhexylamin 27^[227]

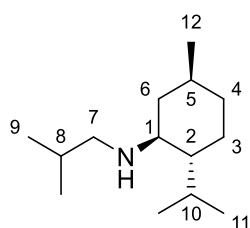


Unter Argonatmosphäre wurden bei 0 °C 2.12 g (20 mmol, 1 Äq.) frisch destillierter Benzaldehyd zu 2.59 g 2-Ethyl-1-hexylamin (20 mmol, 1 Äq.) in 50 mL Methanol getropft und für drei Stunden gerührt. Anschließend wurden 1.21 g (32 mmol, 1.6 Äq.) Natriumborhydrid vorsichtig portionsweise zugegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 1N NaOH-Lösung wurde die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1 + 5% Triethylamin) gereinigt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 4.17 g (95%)

Molekulargewicht: $C_{15}H_{25}N$, 219.37 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[227]

Synthese von (1*R*,2*S*,5*R*)-*N*-Isobutyl-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-amin **32**

Unter Argonatmosphäre wurden 515 mg (3.31 mmol, 1.05 Äq.) (+)-Menthylamin, 227 mg (3.15 mmol, 1 Äq.) Dodecanal und 4 g (33.10 mmol, 10 Äq.) Natriumsulfat in 25 mL Methanol gemischt und bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend wurden 200 mg (5.30 mmol, 1.6 Äq.) Natriumborhydrid vorsichtig portionsweise zugegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 40%iger NaOH-Lösung wurde die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 + 5% Triethylamin) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 602 mg (90%)

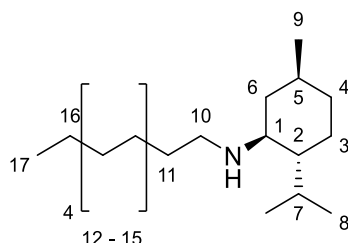
Molekulargewicht: C₁₄H₂₉N, 211.39 g/mol

¹H NMR: (499 MHz, Dichlormethan-*d*₂) δ [ppm] =
 2.51 (dd, ²J_{H-7a,H-7b} = 11.2 Hz, ³J_{H-7a,H-8} = 6.8 Hz, 1H, H-7a), 2.25 (dd, ²J_{H-7b,H-7a} = 11.2 Hz, ³J_{H-7b,H-8} = 6.5 Hz, 1H, H-7b), 2.26 – 2.15 (m, 2H, H-1, H-10), 2.02 (ddd, ²J_{H-6a,H-6b} = 12.4 Hz, ³J_{H-6a,H-5} = ³J_{H-6a,H-1} = 3.6 Hz, 1H, H-6a), 1.71 – 1.62 (m, 1H, H-4a), 1.65 – 1.55 (m, 2H, H-3a, H-8), 1.40 – 1.27 (m, 1H, H-5), 1.07 – 0.93 (m, 2H, H-2, H-3b), 0.93 – 0.85 (m, 12H, H-9, H-11a, H-12), 0.89 – 0.75 (m, 1H, H-4b), 0.75 (d, ³J_{H-11,H-10} = 7.0 Hz, 3H, H-11b), 0.65 (ddd, ²J_{H-6b,H-6a} = 12.2 Hz, ³J_{H-6b,H-1} = ³J_{H-6b,H-5} = 11.0 Hz, 1H, H-6b).

¹³C NMR: (126 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] =
 58.6 (C-1), 55.5 (C-7), 48.7 (C-2), 42.9 (C-6), 35.7 (C-4), 32.7 (C-5), 29.7 (C-8), 26.3 (C-10), 24.3 (C-3), 22.9 (C-12), 21.7 (C-11a), 21.2 (C-9a), 21.1 (C-9b), 16.1 (C-11b).

MS:	(ESI+) m/z = 212.2 $[M+H]^+$
ESI HR MS:	$C_{14}H_{29}N$ $[M+H]^+$ berechnet: 212.2373, gefunden: 212.2378.
R_f-Wert:	0.4 (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 + 5% Triethylamin)

Synthese von (1*R*,2*S*,5*R*)-*N*-Dodecyl-2-isopropyl-5-methylcyclohexan-1-amin 31



Unter Argonatmosphäre wurden 675 mg (4.35 mmol, 1.05 Äq.) (+)-Menthylamin und 761 mg (4.13 mmol, 1 Äq.) Dodecanal in 30 mL Methanol gemischt, auf 40 °C erwärmt und für 3 Stunden gerührt. Anschließend wurden bei 0 °C 250 mg (6.61 mmol, 1.6 Äq.) Natriumborhydrid vorsichtig portionsweise zugegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 1N NaOH-Lösung wurde die Reaktion beendet. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1 + 5% Triethylamin) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten, das sich an Luft rosa verfärbte.

Ausbeute: 998 mg (75%)

Molekulargewicht: $C_{22}H_{45}N$, 323.61 g/mol

¹H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 2.73 – 2.65(m, 1H, H-10a), 2.50 - 2.65 (m, 1H, H10b), 2.31 – 2.22 (m, 1H, H-1), 2.14 – 2.04 (m, 1H, H-7), 2.03 – 1.96 (m, 1H, H-6a), 1.73 – 1.56 (m, 2H, H-3a, H-4a), 1.50 – 1.41 (m, 2H, H-11), 1.38 – 1.20 (m, 19H, H-5, H-12-H-16), 1.13 – 1.04 (m, 1H, H-2), 1.03 – 0.95 (m, 1H, H-3b), 0.94 – 0.86 (m, 9H, H-8a, H-9, H-17), 0.85 – 0.78 (m, 1H, H-4b), 0.77 – 0.69 (m, 4H, H-6b, H-8b).

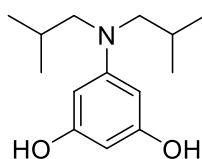
¹³C NMR: (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] =
 58.1 (C-1), 47.8 (C-10), 47.0 (C-2), 42.0 (C-6), 35.1 (C-4), 32.1 (C-11), 30.7 (C-5), 25.9 (C-7), 29.9/29.8/29.8/29.7/29.5/27.6/23.7/22.8 (C-3, C-4, C-12-C-16), 22.7 (C-9), 21.5 (C-8a), 15.7 (C-8b), 14.3 (C-17).

MS: (ESI+) $m/z = 324.4$ [M+H]⁺

ESI HR MS: C₂₂H₄₅NH [M+H]⁺
 berechnet: 324.3625,
 gefunden: 324.3630.

R_f-Wert: 0.4 (Cyclohexan/Ethylacetat 5:1 + 5% Triethylamin)

Synthese von 1,3-Dihydroxy-5-(diisobutyl)aminobenzol^[47,151]



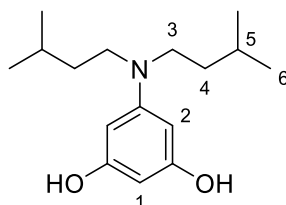
Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.26 g (10 mmol) Phloroglucin und 1.9 mL (1.42 g, 11 mmol, 1.1 Äq.) Diisobutylamin in 25 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Volumenverhältnis 3:1 vorgelegt. Die Mischung wurde über Nacht am Wasserabscheider unter Argonatmosphäre unter Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und unter vermindertem Druck eingengt. Der rot-braune Rückstand wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1 mit Gradient bis 2:1) gereinigt. Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 1.15 g (48%)

Molekulargewicht: $C_{14}H_{28}NO_2$, 237.34 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[47,151]

Synthese von 1,3-Dihydroxy-5-(diisopentyl)aminobenzol^[148]



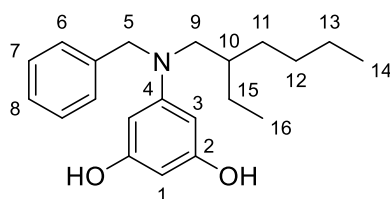
Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem 100 mL Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 3 g (23.8 mmol) Phloroglucin und 5.4 mL (4.12 g, 26.2 mmol, 1.1 Äq.) *N,N*-Diisopentylamin in einem Gemisch aus Toluol und 1-Butanol im Volumenverhältnis 1:1 gelöst, im Argonstrom entgast und 40 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter vermindertem Druck eingengt. Der dunkelrote Rückstand wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1 mit Gradient bis 2:1) gereinigt. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe weiter eingesetzt.

Ausbeute: 2.45 g (39%)

Molekulargewicht: $C_{16}H_{27}NO_2$, 265.40 g/mol

¹H NMR: (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ [ppm] =
 5.72 – 5.67 (m, 2H, H-2), 5.63 (t, $^3J_{H-1,H-2} = 2.0$ Hz, 1H, H-1), 4.57 (br s, 2H, -OH), 3.25 – 3.16 (m, 4H, H-3), 1.68 – 1.51 (m, 2H, H-5), 1.50 – 1.39 (m, 4H, H-4), 0.96 (d, $^3J_{H6,H5} = 6.6$ Hz, 12H, H-6).

R_f-Wert: 0.55 (Cyclohexan/Ethylacetat 2:1)

Synthese von *rac*-5-(Benzyl(2-ethylhexyl)amino)-1,3-dihydroxybenzol **29**

In einem 50 mL Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 0.631 g (5 mmol) Phloroglucin und 2.194 g (10 mmol) *rac*-*N*-Benzyl-2-ethylhexylamin **27** in 20 mL eines Gemisches aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 3:1 (*v/v*) gelöst. Die Lösung wurde 16 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und unter vermindertem Druck eingengt. Das braune Rohprodukt wurde durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent Cyclohexan/Aceton 2:1) gereinigt. Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten und ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 910 mg (56%)

Molekulargewicht: C₂₁H₂₉NO₂, 327.47 g/mol

¹H NMR: (400 MHz, Aceton-*d*₆) δ [ppm] =
 7.32 – 7.25 (m, 2H, H-7), 7.22 – 7.14 (m, 3H, H-6, H-8), 5.78 (d, ³J_{H-3,H-1} = 2.0 Hz, 2H, H-3), 5.70 (t, ³J_{H-1,H-3} = 2.0 Hz, 1H, H-1), 4.54 (s, 2H, H-5), 3.28 (d, ³J_{H-9,H-10} = 7.3 Hz, 2H, H-9), 1.90 – 1.79 (m, 1H, H-10), 1.51 – 1.23 (m, 8H, H-11, H-12, H-13, H-15), 0.94 – 0.85 (m, 6H, H-14, H-16).

MS: (ESI+) *m/z* =
 350.2 [M+Na]⁺, 328.2 [M+H]⁺.

R_f-Wert: 0.36 (Cyclohexan/Aceton 2:1)

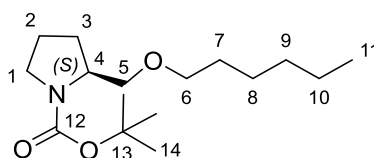
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von *N*-Boc-Prolinothern aus *N*-Boc-Prolinol

Unter Argonatmosphäre werden in einem Schlenkkolben 1.006 g (5 mmol) *N*-Boc-Prolinol **36** in 10 mL DMF *abs.* vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren werden 0.300 g

(7.5 mmol) Natriumhydrid (60% in Mineralöl) portionsweise zugegeben und für 30 Minuten weiter bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 6 mmol des entsprechenden Alkyljodids zugetropft und die Mischung 16 h gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur erwärmt wird. Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Reaktion beendet. Die Mischung wird mit 50 mL Ethylacetat verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 9:1) gereinigt.

Die von *Fluorochem* bezogenen und hier als Edukte eingesetzten *N*-Boc-geschützten Prolinolderivate wiesen unterschiedliche (Enantiomeren-)reinheiten auf: 1-Boc-D-prolinol 99% rein, Drehwert $\alpha = +50.9^\circ$ (1.3% in CHCl_3); 1-Boc-L-prolinol 97%, $\alpha = -49.1^\circ$.

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-hexyloxymethylpyrrolidin (*S*)-37



N-Boc-L-Prolinol wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexan umgesetzt.

Ausbeute: 880 mg (62%)

Molekulargewicht: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, 285.43 g/mol

^1H NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.90 (*br s*, 1H, H-4), 3.53 (dd, $^2J_{\text{H-5a,H-5b}} = 9.6$ Hz, $^3J_{\text{H-5a,H-4}} = 3.4$ Hz, 1H, H-5a), 3.48-3.36 (m, 2H, H-6), 3.34 – 3.23 (m, 3H, H-5b, H-1), 1.97 – 1.74 (m, 4H, H-2, H-3), 1.52 (dt, $^3J_{\text{H-7,H-8}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{H-7,H-6}} = 6.7$ Hz, 2H, H-7), 1.45 (s, 9H, H-14), 1.36 – 1.22 (m, 6H, H-8, H-9, H-10), 0.88 (t, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 6.8$ Hz, 3H, H-11).

^{13}C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-12), 79.2 (C-13), 71.5 (C-5, C-6), 56.6 (C-4), 46.7 (C-1),
 31.8/29.9/28.7/25.9/22.8 (C-2, C-3, C-7, C-8, C-9, C-10, C-14), 14.2
 (C-11).

MS: (EI, 70 eV) m/z (Int.) =
 285.2 M^+ (22), 229.1 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ (6), 212.1 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$ (9), 184.1 $[\text{M}-\text{Boc}]^+$ (8), 170.1 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}]^+$ (26), 114.0 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}]^+$ (100),
 70.1 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}]^+$ (72), 57.1 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

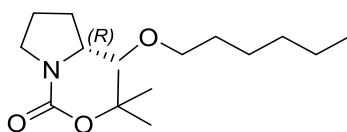
ESI HR MS: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{H} [\text{M}+\text{H}]^+$
 berechnet: 286.2377,
 gefunden: 286.2379.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{H} [\text{M}-\text{Boc}+\text{H}]^+$
 berechnet: 186.1852,
 gefunden: 186.1853.

ORD: $[\alpha]_D^{25} = -35.6^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3).

R_f -Wert: 0.4 (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1)

Synthese von (*R*)-1-Boc-2-hexyloxymethylpyrrolidin (*R*)-37



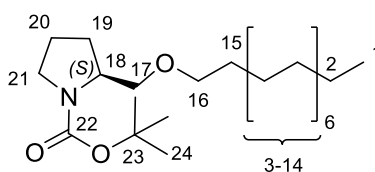
N-Boc-D-Prolinol wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexan umgesetzt.

Ausbeute: 1.01 g (70%)

Molekulargewicht: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, 285.43 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +43.5^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl_3).

Die restlichen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Synthese von (*S*)-1-Boc-2-hexadecyloxymethylpyrrolidin (**S**)-38

N-Boc-*L*-Prolinol wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexadecan umgesetzt.

Ausbeute: 965 mg (45%)

Molekulargewicht: C₂₆H₅₁NO₃, 425.70 g/mol

¹H NMR: (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.93-3.87 (m, 1H, H-18), 3.53 (dd, 1H, H-17a, ²J_{H-17a,H-17b} = 9.5 Hz, ³J_{H-17a,H-18} = 3.4 Hz), 3.47-3.37 (m, 2H, H-16), 3.33-3.26 (m, 3H, H-17b, H-21), 1.96-1.75 (m, 4H, H-19, H-20), 1.56-1.50 (m, 2H, H-15), 1.46 (s, 9H, H-24), 1.33-1.25 (m, 26H, H-2–H-14), 0.88 (t, 3H, H-1, ³J_{H-1,H-2} = 7.0 Hz).

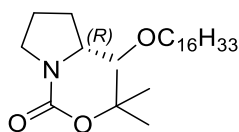
¹³C NMR: (125 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 154.7 (C-22), 79.3 (C-23), 77.2 (C-17), 71.5 (C-16), 56.6 (C-18), 46.7 (C-21),
 32.1/29.9/29.9/29.8/29.8/29.8/29.8/29.6/29.5/28.7/26.3/22.8 (C2–C-15, C-19, C-20), 14.3 (C-1).

MS: (ESI+) *m/z* =
 873.8 [2M+Na]⁺, 448.4 [M+Na]⁺, 426.4 [M+H]⁺, 370.3 [M+H-C₄H₈]⁺,
 326.3 [M+H-Boc]⁺.

ESI HR MS: C₂₆H₅₁NO₃Na [M+Na]⁺
 berechnet: 448.3761,
 gefunden: 448.3757.

ORD: [α]_D²⁰ = -26.0° (*c* = 1 in CHCl₃)

R_f-Wert: 0.60 (Cyclohexan/Ethylacetat 9:1)

Synthese von (R)-1-Boc-2-hexadecyloxymethylpyrrolidin (R)-38

N-Boc-D-Prolinol wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit 1-Iodhexadecan umgesetzt.

Ausbeute: 852 mg (40%)

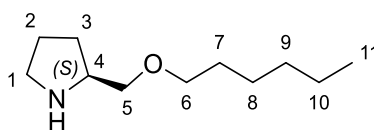
Molekulargewicht: C₂₆H₅₁NO₃, 425.70 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = +32.0^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃)

Die restlichen analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Allgemeine Vorschrift für die Entschützung von *N*-Boc-Prolinothern mit Trifluoressigsäure

Unter Argonatmosphäre wurde ein Äquivalent des entsprechenden *N*-Boc-geschützten Prolinylethers in Dichlormethan *abs.* ($c = 1$ mmol/mL) gelöst vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden fünf bis zehn Äquivalente Trifluoressigsäure langsam zutropft und die Mischung für 30 Minuten weiter bei 0 °C gerührt. Nach Entfernen des Kühlbades wird die Lösung bei Raumtemperatur für weitere zwei Stunden gerührt, anschließend mit Dichlormethan verdünnt und in eisgekühlte 10%ige NaOH-Lösung geschüttet. Nach dem Trennen der Phasen wird die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden die entsprechenden freien Amine erhalten und ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt.

Synthese von (*S*)-2-Hexyloxymethylpyrrolidin (*S*)-39

(*S*)-1-Boc-2-hexyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure entschützt.

Ausbeute: quant.

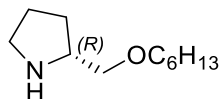
Molekulargewicht: C₁₁H₂₃NO, 185.31 g/mol

¹H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.49 – 3.36 (m, 3H, H-4, H-6), 3.35 – 3.23 (m, 2H, H-5), 3.04 – 2.83 (m, 2H, H-1), 2.56 (*br s*, 1H, NH), 1.90 – 1.65 (m, 3H, H-2, H-3a), 1.60 – 1.50 (m, 2H, H-7), 1.46 – 1.37 (m, 1H, H-3b), 1.35 – 1.24 (m, 6H, H-8, H-9, H-10), 0.88 (t, ³J_{H-11,H-10} = 6.8 Hz, 3H, H-11).

¹³C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 73.9 (C-5), 71.6 (C-6), 58.1 (C-4), 46.5 (C-1), 31.8/29.8/28.0/26.0/25.2/22.8 (C-2, C-3, C-7-C-10), 14.2 (C-11).

MS: (ESI+) *m/z* =
 186.2 [M+H]⁺, 208.2 [M+Na]⁺.

ESI HR MS: C₁₁H₂₃NONa [M+Na]⁺
 berechnet: 208.1672,
 gefunden: 208.1675.

Synthese von (*R*)-2-Hexyloxymethylpyrrolidin (*R*)-39

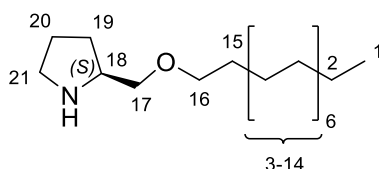
(*R*)-1-Boc-2-hexyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit fünf Äquivalenten Trifluoressigsäure entschützt.

Ausbeute: 98%

Molekulargewicht: $C_{11}H_{23}NO$, 185.31 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Synthese von (*S*)-2-Hexadecyloxymethylpyrrolidin (*S*)-40



(*S*)-1-Boc-2-hexadecyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit fünf Äquivalenten Trifluoressigsäure entschützt.

Ausbeute: 86%

Molekulargewicht: $C_{21}H_{43}NO$, 325.58 g/mol

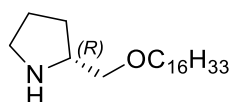
1H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 3.45-3.38 (m, 3H, H-16/H-18), 3.34-3.26 (m, 2H, H-17), 3.03-2.86 (m, 2H, H-21), 2.64 (*br s*, 1H, NH), 1.88-1.69 (m, 3H, H-19a/H-20), 1.59-1.52 (m, 2H, H-15), 1.47-1.40 (m, 1H, H-19b), 1.33-1.25 (m, 26H, H-2-H-14), 0.87 (t, 3H, H-1, $2J_{1,2} = 6.7$ Hz).

^{13}C NMR: (125 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 74.0 (C-17), 71.6 (C-16), 58.1 (C-18), 46.5 (C-21),
 32.1/29.8/29.8/29.8/29.8/29.8/29.8/29.7/29.5/28.1/26.3/25.3/22.8
 (C-2-C-15, C-19, C-20), 14.3 (C-1).

MS: (ESI+) m/z =
 326.4 $[M+H]^+$, 348.3 $[M+Na]^+$.

ESI HR MS: $C_{21}H_{43}NOH$ $[M+H]^+$
 berechnet: 326.3417,
 gefunden: 326.3424.

Synthese von (*R*)-2-Hexadecyloxymethylpyrrolidin (*R*)-40



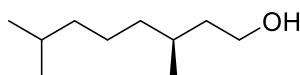
(*R*)-1-Boc-2-hexadecyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit zehn Äquivalenten Trifluoressigsäure entschützt.

Ausbeute: 86%

Molekulargewicht: C₂₁H₄₃NO, 325.58 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des (*S*)-Enantiomers.

Synthese von (*S*)-3,7-dimethyl-1-octanol ((*3S*)-Dihydrocitronellol)^[228] 53



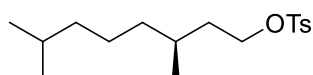
Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem 100 mL Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 4.3 g (27.5 mmol, 1 Äq.) (*S*)-Citronellol in 30 mL Ethylacetat vorgelegt und durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast. Anschließend wurden 430 mg 10% Palladium auf Aktivkohle (entspricht 1.5mol% Pd) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde erneut dreimal entgast und mit einem Wasserstoffballon versehen. Die Atmosphäre wurde durch Wasserstoff ersetzt und die Mischung unter Wasserstoffatmosphäre kräftig gerührt. Nach 16 Stunden wurde die Mischung über *Celite*[®] filtriert und der Rückstand mit Ethylacetat extrahiert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten und ohne weitere Reinigung weiter eingesetzt.

Ausbeute: 3.54 g (81%)

Molekulargewicht: C₁₀H₂₂O, 158.285 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -3.4^\circ$ ($c = 2$ in CHCl₃)

Die restlichen analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[228]

Synthese von (*S*)-3,7-Dimethyloctyl-*p*-toluolsulfonat^[229] 54


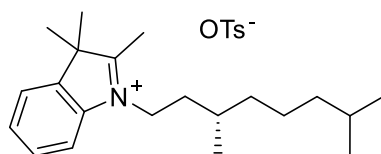
Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift für die racemische Mischung. Unter Argonatmosphäre wurden 1.5 g (9.5 mmol, 1 Äq.) (*S*)-3,7-Dimethyl-1-octanol **53** in 5 mL Pyridin *abs.* vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. 3.62 g (19.0 mmol, 2 Äq.) Tosylchlorid wurden portionsweise unter Rühren über 30 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und unter Argonatmosphäre gerührt. Nach 24 h wurde die Mischung in eiskalte 3N HCl-Lösung geschüttet und dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phase wurden mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt als gelbes Öl erhalten und durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent Dichlormethan/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.237 g (41%)

Molekulargewicht: C₁₇H₂₈O₃S, 312.47 g/mol

ORD: $[\alpha]_D^{20} = -2.6^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃)

Die restlichen analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben für die racemische Mischung.^[229]

Synthese von (*S*)-1-(3,7-Dimethyloctyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-iumtosylat^[165] 55


Die Synthese erfolgte gemäß der Literaturvorschrift für die racemische Mischung. 478 mg (3 mmol, 1 Äq.) 2,3,3-Trimethyl-3*H*-Indol und 937 mg (3 mmol, 1 Äq.) (*S*)-3,7-Dimethyloctyl-*p*-toluolsulfonat **54** wurden unter Argonatmosphäre in 5 mL Nitromethan *abs.* gelöst und unter Rückfluss für 16 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand mit

Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mehrfach mit reichlich Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als weinroter Feststoff erhalten.

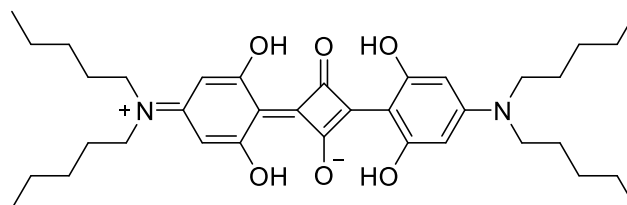
Ausbeute: 1.10 g (78%)

Molekulargewicht: $C_{28}H_{41}NO_3S$, 471.70 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben für die racemische Mischung.^[165]

8.4. Synthese von Squarainen

Synthese von 2,4-Bis[4-(*N,N*-dipentylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain nPSQ^[151]

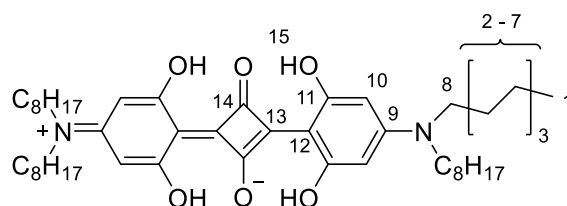


Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift als Eintopfsynthese. In einem 2-Hals-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 1.5 g (11.9 mmol, 1 Äq.) Phloroglucin und 2.7 mL Di-*n*-pentylamin (13.4 mmol, 1.1 Äq.) in 25 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Volumenerhältnis 1:1 gelöst. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 19 Stunden wurde die Reaktionsmischung kurz heruntergekühlt, 670 mg (5.9 mmol, 0.5 eq) Quadratsäure zugegeben und für weitere sieben Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss bis Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter vermindertem Druck eingeengt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Methanol 1:2 (*v/v*) umkristallisiert. Der ausgefallene feinkristalline grüne Feststoff wurde mit Methanol und Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.26 g (35%)

Molekulargewicht: $C_{36}H_{52}N_2O_6$, 608.82 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[151]

Synthese von 2,4-Bis[4-(*N,N*-dioctylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain nOSQ

In einem 2-Hals-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 1.26 g (10 mmol, 1 Äq.) Phloroglucin und 3.32 mL (2.65 g, 11 mmol, 1.1 Äq.) Di-*n*-octylamin in 20 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 1:1 (*v/v*) gelöst. Die Lösung wurde 68 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wurden 570 mg (5 mmol, 0.5 Äq.) Quadratsäure zugegeben und die Reaktionsmischung erneut für 16 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol und wenig kaltem Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol 1:2 (*v/v*) gereinigt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.58 g (41%)

Molekulargewicht: C₄₈H₇₆N₂O₆, 777.14 g/mol

¹H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 10.97 (s, 4H, H-15), 5.78 (s, 4H, H-10), 3.42 – 3.20 (m, 8H, H-8), 1.70 – 1.54 (m, 8H, H-7), 1.38 – 1.21 (m, 40H, H-2 – H-6), 0.89 (t, ³J_{H-1,H-2} = 6.4 Hz, 12H, H-1).

¹³C NMR: (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-14), 162.9 (C-11), 161.1 (C-13), 157.9 (C-9), 102.7 (C-12), 93.7 (C-10), 51.9 (C-8), 31.9 (C-7), 29.5/29.4/28.1/27.1 (C-3 – C-6), 22.8 (C-2), 14.3 (C-1).

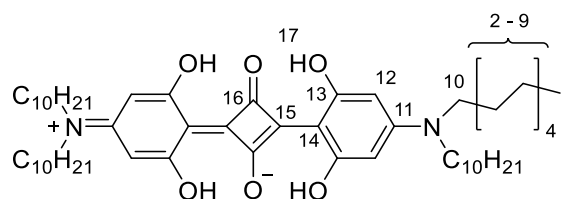
MS: (EI, 70 eV, 280 °C) m/z (Int.) =
 776.6 M^+ (100), 677.4 $[M-C_7H_{15}]^+$ (5), 579.3 $[M-C_7H_{15}-C_7H_{14}]^+$ (4),
 388.3 $[C_{24}H_{38}NO_3]^+$ (5), 290.2 $[C_{24}H_{38}NO_3-C_7H_{14}]^+$ (22).

ESI HR MS: $C_{48}H_{76}N_2O_6Na$ $[M+Na]^+$
 berechnet: 799.5596,
 gefunden: 799.5583.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{max} = 650$ nm, $\epsilon = 349600$ $M^{-1}cm^{-1}$

Elementaranalyse: $C_{46}H_{56}N_2O_6$
 berechnet: C: 74.19 H: 9.86 N: 3.60,
 gemessen: C: 74.43 H: 10.24 N: 3.59.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*N,N*-didecylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain nDSQ



In einem 2-Hals-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 1.26 g (10 mmol, 1 Äq.) Phloroglucin und 3.273 g (11 mmol, 1.1 Äq.) Di-*n*-decylamin in 25 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 1:1 (*v/v*) gelöst. Die Lösung wurde 68 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wurden 570 mg (5 mmol, 0.5 Äq.) Quadratsäure zugegeben und die Reaktionsmischung erneut für 16 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Methanol und wenig kaltem Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol 1:2 (*v/v*) gereinigt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.892 g (43%)

Molekulargewicht: $C_{56}H_{92}N_2O_6$, 889.36 g/mol

$^1\text{H NMR}$: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 10.97 (s, 4H, H-17), 5.77 (s, 4H, H-12), 3.49 – 3.12 (m, 8H, H-10),
 1.68 – 1.55 (m, 8H, H-9), 1.41 – 1.15 (m, 56H, H-2 – H-8), 0.88 (t, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 6.7$ Hz, 12H, H-1).

$^{13}\text{C NMR}$: (101 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-16), 162.9 (C-13), 161.1 (C-15), 157.9 (C-11), 102.5 (C-14),
 93.7 (C-12), 51.8 (C-10), 32.0 (C-9), 29.7/29.7/29.5/29.4/28.2/27.1
 (C-3 – C-8), 22.8 (C-2), 14.3 (C-1).

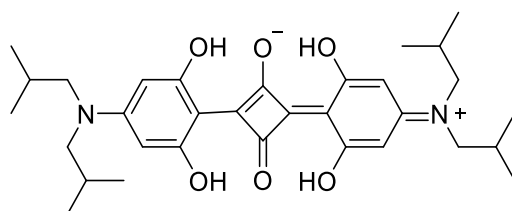
MS: (EI, 70 eV, 280 °C) m/z (Int.) =
 888.5 M^+ (4), 780.5 (7), 358.0 (38), 191.9 (42), 318 (100).

ESI HR MS: $\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}]^{++}$ (Radikalkation durch leichte Oxidierbarkeit)
 berechnet: 888.6950,
 gefunden: 888.6948.

UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\text{max}} = 651$ nm, $\varepsilon = 374300$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6$
 berechnet: C: 75.63 H: 10.43 N: 3.15,
 gemessen: C: 75.72 H: 10.11 N: 3.13.

Synthese von **2,4-Bis[4-(*N,N*-diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain**
SQIB^[47,151]



Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem 100 mL Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden 1.15 g (4.84 mmol) 1,3-Dihydroxy-5-(diisobutyl)aminobenzol und 0.28 g (2.42 mmol) Quadratsäure in 30 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Propanol im Volumenverhältnis 2:1 vorgelegt. Die Mischung wurde 16 h unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Begünstigen der

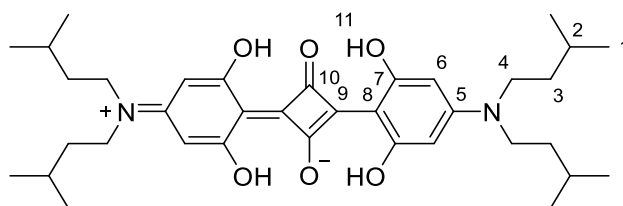
Kristallisation bei 2 °C gelagert. Der ausgefallene gelb-grüne feinkristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt aus Methanol/Dichlormethan ($v/v = 2:1$) umkristallisiert und mit Cyclohexan und Methanol gewaschen. Das Produkt wurde als metallisch glänzender, hellgrüner feinkristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 958 mg (72% für diese Stufe, 36% ausgehend von Phloroglucin)

Molekulargewicht: $C_{32}H_{44}N_2O_6$, 552.71 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[47,151]

**Synthese von 2,4-Bis[4-(*N,N*-diisopentylamino)-2,6-dihydroxyphenyl]squarain
iPSQ^[148]**



Die Synthese erfolgte unter Abwandlung der Literaturvorschrift. In einem 2-Hals-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 2.45 g (9.2 mmol, 2 Äq.) 1,3-Dihydroxy-5-(diisopentyl)aminobenzol und 525 mg (4.6 mmol, 1 Äq.) Quadratsäure in 50 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 1:1 (v/v) gelöst. Die Lösung wurde 16 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan/Methanol 1:2 umkristallisiert. Der ausgefallene feinkristalline grüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol und Cyclohexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.278 g (81% für diese Stufe, 31% ausgehend von Phloroglucin)

Molekulargewicht: $C_{36}H_{52}N_2O_6$, 608.82 g/mol

$^1\text{H NMR}$: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 10.98 (s, 4H, H-11), 5.77 (s, 4H, H-6), 3.38 – 3.33 (m, 8H, H-4), 1.66 – 1.58 (m, 4H, H-4), 1.57 – 1.49 (m, 8H, H-3), 0.97 (d, $^3J_{\text{H-1,H-2}} = 6.5$ Hz, 12H, H-1).

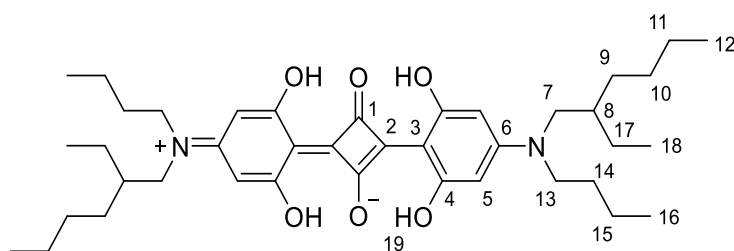
$^{13}\text{C NMR}$: (100 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-10), 162.9 (C-9), 161.2 (C-8), 157.8 (C-7), 102.7 (C-6), 93.8 (C-5), 50.2 (C-4), 36.7 (C-3), 26.5 (C-2), 22.6 (C-1).

MS: (EI, 70 eV, 260 °C) m/z (Int.) =
 608.3 (100) M^+ , 551.2 (38) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 495.1 (24) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$.

EI HR MS: $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}]^+$
 berechnet: 608.3825,
 gefunden: 608.3815.

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$
 berechnet: C: 71.02 H: 8.61 N: 4.61,
 gemessen: C: 70.75 H: 9.02 N: 4.66.

Synthese von 2,4-Bis-[(*N*-butyl-*N*-(2-ethylhexyl))-2,6-dihydroxyphenyl]squarain SQ4



In einem 50 mL Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 1.261 g (10 mmol) Phloroglucin und 1.854 g (10 mmol) *rac*-*N*-Butyl-2-ethylhexylamin in 25 mL eines Gemisches aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 1:1 (*v/v*) gelöst. Die Lösung wurde für 16 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde kurz abgekühlt, 570 mg (5 mmol) Quadratsäure zugegeben und erneut für 16 Stunden unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/Cyclohexan 1:1) weiter gereinigt.

Ausbeute: 680 mg (20%)

Molekulargewicht: $C_{40}H_{60}N_2O_6$, 664.93 g/mol

1H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 10.96 (s, 4H, H-19), 5.80 (s, 4H, H-5), 3.35 (m, 4H, H-7), 3.26 (d, $^3J_{H-13,H-14}$ = 7.5 Hz, 4H, H-13), 1.84 – 1.73 (m, 2H, H-8), 1.60 (m, 4H, H-14), 1.44 – 1.22 (m, 20H, H-9, H-10, H-11, H-14, H-15, H-17), 0.96 (t, $^3J_{H-18,H-17}$ = 7.3 Hz, 6H, H-18), 0.90 (m, 12H, H-12, H-16).

^{13}C NMR: (75 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.5 (C-1), 162.8 (C-4), 161.2 (C-6), 158.4 (C-2), 102.6 (C-3), 94.2 (C-5), 55.6 (C-7), 52.3 (C-13), 38.6 (C-8), 30.6/29.8/28.7/24.0/23.2/20.4 (C-9, C-10, C-11, C-14, C-15, C-17), 14.2 (C-12), 14.0 (C-16), 10.9 (C-18).

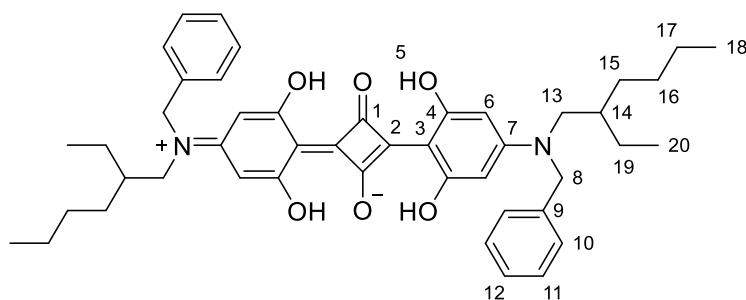
MS: (EI, 70 eV, 280 °C) m/z (Int.) =
 664.5 (100) M^+ , 565.3 (58) $[M-C_7H_{15}]^+$.

ESI HR MS: $C_{40}H_{60}N_2O_6$ $[M]^+$ (Radikalkation durch leichte Oxidierbarkeit)
 berechnet: 664.4446,
 gefunden: 664.4448.

Elementaranalyse: $C_{40}H_{60}N_2O_6 \cdot 0.1 C_6H_{12}$
 berechnet: C: 72.42 H: 9.16 N: 4.61,
 gemessen: C: 72.66 H: 9.53 N: 4.38.

R_f -Wert: 0.5 (Dichlormethan/Cyclohexan 1:1)

Synthese von 2,4-Bis-[(*N*-benzyl-*N*-(2-ethylhexyl))-2,6-dihydroxyphenyl]squarain SQ5



In einem 50 mL-Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider wurden unter Argonatmosphäre 164 mg (1.44 mmol) Quadratsäure und 860 mg (2.62 mmol) *rac*-5-(Benzyl(2-ethylhexyl)amino)-1,3-dihydroxybenzol in 10 mL eines Gemischs aus Toluol und 1-Butanol im Verhältnis 1:1 (*v/v*) gelöst. Die Lösung wurde über Nacht unter Argonatmosphäre unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde langsam abgekühlt und im Kühlschrank gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Methanol/Dichlormethan 2:1 gereinigt.

Ausbeute: 619 mg (58% für diese Stufe, 32% ausgehend von Phloroglucin)

Molekulargewicht: $C_{46}H_{56}N_2O_6$, 732.96 g/mol

1H NMR: (400 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
10.96 (s, 4H, H-5), 7.33 (dd, $^3J_{H-11-12} = 8.2$ Hz, $^3J_{H-11-10} = 6.4$ Hz, 4H, H-11), 7.31 – 7.22 (m, 2H, H-12), 7.13 – 7.08 (m, 4H, H-10), 5.87 (s, 4H, H-6), 4.66 (s, 4H, H-8), 3.38 (d, $^3J_{H-13, H-14} = 7.4$ Hz, 4H, H-13), 1.94 – 1.80 (m, 2H, H-14), 1.47 – 1.20 (m, 16H, H-15, H-16, H-17, H-19), 0.90 (m, 12H, H-18, H-20).

^{13}C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
181.4 (C-1), 163.1 (C-4), 162.2 (C-7), 159.4 (C-2), 136.3, 129.1, 127.7, 126.3, 103.1 (C-3), 94.5 (C-6), 55.8 (C-13), 55.2 (C-8), 38.7 (C-14), 30.7/28.7/27.1/24.1/23.2 (C-15, C-16, C-17, C-19), 14.2 (C-18), 10.9 (C-20).

MS: (ESI+) m/z =
733.4 $[M+H]^+$, 755.4 $[M+Na]^+$.

ESI HR MS: $C_{46}H_{56}N_2O_6Na$ $[M+Na]^+$
Berechnet: 755.4031,
gefunden: 755.4007.

Elementaranalyse: $C_{46}H_{56}N_2O_6$
berechnet: C: 75.38 H: 7.70 N: 3.82,
gefunden: C: 75.22 H: 7.87 N: 3.74.

HPLC: (analyt., **CHIRALPAK® IA**, *t*-BME/EtOH 98:02; *f* = 1 mL/min)

t_{R1} = 10.9 min (25% Integralfläche, Enantiomer 1)

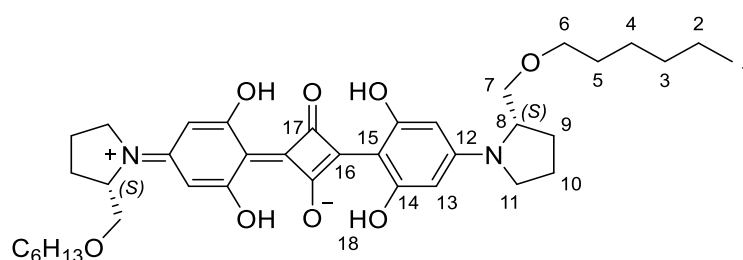
t_{R2} = 12.9 min (50% Integralfläche, *meso*-Verbindung)

t_{R3} = 17.1 min (25% Integralfläche, Enantiomer 2)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung prolinbasierter symmetrischer Anilinosquaraine

In einem Einhalsrundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider werden ein Äquivalent des entsprechenden Prolinylethers und ein Äquivalent Phloroglucin in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und 1-Butanol im Volumenverhältnis 1:1 (10 mL/mmol Phloroglucin) suspendiert. Die Reaktionsapparatur wird mindestens fünf Mal vorsichtig evakuiert und wieder mit Argon geflutet. Die entgaste Mischung wird anschließend unter Argonatmosphäre für 16 Stunden unter Rückfluss am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird ein halbes Äquivalent Quadratsäure zugefügt und die Mischung erneut für 16 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Mit Beginn des Siedens färbt sich die Mischung innerhalb weniger Minuten tiefblau. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung über Nacht bei 2 °C gelagert, um die Kristallisation zu begünstigen. Der ausgefallene dunkelblaue Feststoff wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol 1:3 (*v/v*) gereinigt. Durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan oder Chloroform) kann das Produkt in noch reinerer Form erhalten werden. Die Squaraine werden in reiner Form als dunkelblaue oder grüne Feststoffe mit rötlichem Schimmer erhalten.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(hexyloxymethyl)-pyrrolidon-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*S,S*)-ProSQ-C6



(*S*)-2-Hexyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phloroglucin und Quadratsäure umgesetzt.

Ausbeute: 49%

Molekulargewicht: C₃₈H₅₂N₂O₈, 664.84 g/mol

¹H NMR: (499MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.00 (s, 4H, H-18), 5.77 (s, 4H, H-13), 4.09 – 4.00 (m, 2H, H-8), 3.55 – 3.29 (m, 12H, H-6, H-7, H-11), 2.17 – 1.93 (m, 8H, H-9, H-10), 1.60 – 1.50 (m, 4H, H-5)), 1.38 – 1.21 (m, 12H, H-2, H-3, H-4), 0.89 (t, ³J_{H-1,H-2} = 6.8 Hz, 6H, H-1).

¹³C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.4 (C-17), 162.8 (C-14), 161.7 (C-12), 156.8 (C-16), 103.0 (C-15), 94.7 (C-13), 71.9 (C-6), 70.4 (C-7), 59.0 (C-8), 49.0 (C-11), 31.8/29.8/28.6/25.9/22.9/22.8 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-9, C-10), 14.2 (C-1).

MS: (EI, 70eV, 280 °C) *m/z* (Int.) =
 664.4 M⁺ (20), 549.3 [M-C₇H₁₅O]⁺ (87), 218.0 [C₁₂H₁₂NO₃]⁺ (100), 190.0 [C₁₁H₁₂NO₂]⁺ (22), 178.1 [C₁₀H₁₂NO₂]⁺ (31).

EI HR MS: C₃₈H₅₂N₂O₈ [M]⁺
 berechnet: 664.3718,
 gefunden: 664.3730.

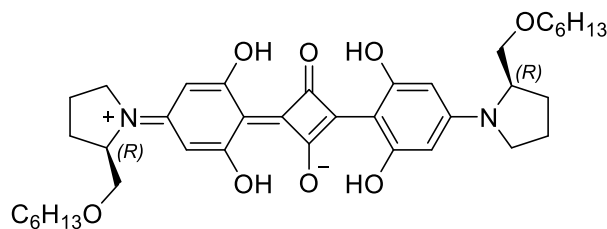
UV/Vis: (Chloroform) λ_{max} = 646 nm, ε = 344400 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse: C₃₈H₅₂N₂O₈
 berechnet: C: 68.65 H: 7.88 N: 4.21,
 gefunden: C: 68.48 H: 8.06 N: 4.19.

R_f-Wert: 0.65 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen ließ sich kein Drehwert bestimmen.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*R*)-2-(hexyloxymethyl)-pyrrolidon-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*R,R*)-ProSQ-C6



(*R*)-2-Hexyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phloroglucin und Quadratsäure umgesetzt.

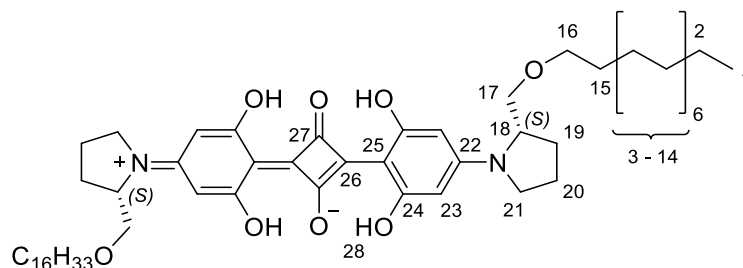
Ausbeute: 49%

Molekulargewicht: $C_{38}H_{52}N_2O_8$, 664.84 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des Enantiomers.

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen ließ sich kein Drehwert bestimmen.

Synthese von 2,4-Bis[4-(*S*)-2-(hexadecyloxymethyl)-pyrrolidon-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*S,S*)-ProSQ-C16



(*S*)-2-Hexadecyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phloroglucin und Quadratsäure umgesetzt.

Ausbeute: 25%

Molekulargewicht: $C_{58}H_{92}N_2O_8$, 945.38 g/mol

^1H NMR: (500 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 11.01 (s, 4H, H-28), 5.78 (s, 4H, H-23), 4.10 – 4.02 (m, 2H, H-18),
 3.57 – 3.29 (m, 12H, H-16, H-17, H-21), 2.17 – 1.96 (m, 8H, H-19, H-
 20), 1.59 – 1.50 (m, 4H, H-15), 1.35 – 1.19 (m, 52H, H-2 – H-14),
 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, H-1).

^{13}C NMR: (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =
 181.4 (C-27), 162.9 (C-24), 161.8 (C-22), 156.9 (C-26), 103.0 (C-25),
 94.8 (C-23), 71.9 (C-16), 70.4 (C-17), 59.0 (C-18), 49.1 (C-21),
 32.1/29.9/29.8/29.8/29.8/29.8/29.8/29.6/29.5/28.6/26.3/22.9/22.9
 (C-2 – C-15, C-19, C-20), 14.3 (C-1).

MS: (EI, 70eV, 280 °C) m/z (Int.) =
 944.6 M^+ (27), 689.3 $[\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}]^+$ (60), 218.0 $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3]^+$ (100),
 190.0 $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+$ (10), 178.1 $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2]^+$ (44).

ESI HR MS: $\text{C}_{58}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8\text{H} [\text{M}+\text{H}]^+$
 berechnet: 945.6926,
 gefunden: 945.6932.

$\text{C}_{58}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na} [\text{M}+\text{Na}]^+$
 berechnet: 967.6746,
 gefunden: 967.6719.

$\text{C}_{58}\text{H}_{91}\text{N}_2\text{O}_8 [\text{M}-\text{H}]^-$
 berechnet: 943.6781,
 gefunden: 943.6739.

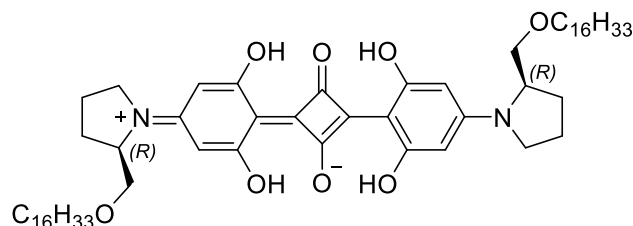
UV/Vis: (Chloroform) $\lambda_{\text{max}} = 646$ nm, $\epsilon = 344200$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8$
 berechnet: C: 73.69 H: 9.81 N: 2.96,
 gefunden: C: 73.40 H: 9.87 N: 2.96.

R_f -Wert: 0.9 (Dichlormethan)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen ließ sich kein Drehwert bestimmen.

Synthese von 2,4-Bis[4-((*R*))-2-(hexadecyloxymethyl)-pyrrolidon-2,6-dihydroxyphenyl]squarain (*R,R*)-ProSQ-C16



(*R*)-2-Hexadecyloxymethylpyrrolidin wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift mit Phloroglucin und Quadratsäure umgesetzt.

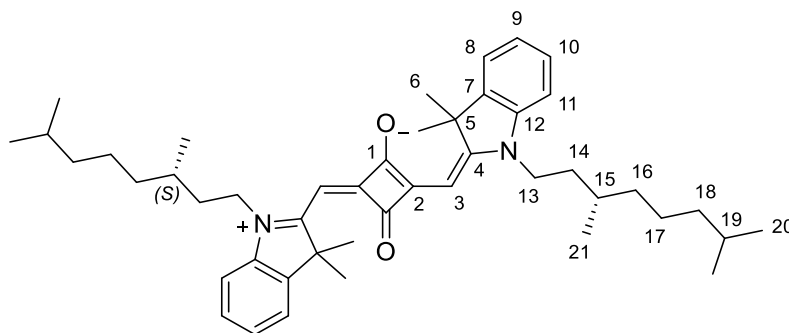
Ausbeute: 25%

Molekulargewicht: C₅₈H₉₂N₂O₈, 945.38 g/mol

Die analytischen Daten sind im Einklang mit denen des Enantiomers.

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen ließ sich kein Drehwert bestimmen.

Synthese von (*S,S*)-bCiSQ^[166]



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift für die racemische Mischung. 500 mg (1.06 mmol, 2 Äq.) (*S*)-1-(3,7-Dimethyloctyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-1-iumtosylat **55** und 60 mg (0.53 mmol, 1 Äq.) Quadratsäure wurden in 5 mL Butanol und 5 mL Toluol vorgelegt und mit 2 mL Pyridin versetzt. Die Mischung wurde unter Argonatmosphäre am Wasserabscheider für 18 Stunden unter Rückfluss des Lösungsmittels zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatografie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Ethylacetat 3:1 mit Gradient bis 2:1) gereinigt. Der grüne Feststoff wurde in wenig Dichlormethan gelöst, mit einem

Überschuss *n*-Hexan versetzt und bei 2 °C gelagert. Die ausfallenden Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan gewaschen. Das Produkt wurde als grün-goldene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 184 mg (51%)

Molekulargewicht: C₄₆H₆₄N₂O₂, 677.03 g/mol

¹H NMR (499 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

7.35 (dd, ³J_{H-8,H-9} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-8,H-10} = 1.2 Hz, 2H, H-8), 7.30 (ddd, ³J_{H-10,H-9} = ³J_{H-10,H-11} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-10,H-8} = 1.2 Hz, 2H, H-10), 7.14 (ddd, ³J_{H-9,H-8} = ³J_{H-9,H-10} = 7.5 Hz, ⁴J_{H-9,H-11} = 0.9 Hz, 2H, H-9), 6.96 (d, ³J_{H-11,H-10} = 7.9 Hz, 2H, H-11), 5.98 (s, 2H, H-3), 4.08 – 3.93 (m, 4H, H-13), 1.79 (s, 14H, H-6, H-14a), 1.65 – 1.58 (m, 4H, H-14b, H-15), 1.56 – 1.48 (m, 2H, H-19), 1.43 – 1.29 (m, 4H, H-16a, H17a), 1.30 – 1.18 (m, 4H, H16b, H17b), 1.18 – 1.11 (m, 4H, H-18), 1.04 (d, ³J_{H-21,H-15} = 6.0 Hz, 6H, H-21), 0.86 (d, ³J_{H-20,H-19} = 6.6 Hz, 12H, H-20).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ [ppm] =

182.4 (C-2), 170.1 (C-4), 142.5 (C-7, C-12), 127.9 (C-10), 123.8 (C-9), 122.4 (C-8), 109.4 (C-11), 86.7 (C-3), 49.4 (C-5), 42.3 (C-13), 39.3 (C-18), 37.3 (C-16), 34.0 (C-14), 31.3 (C-15), 28.1 (C-19), 27.2 (C-21), 24.8 (C-17), 22.8 (C-20), 22.7 (C-20), 19.7 (C-21).

MS: ESI+, *m/z* (Int.):

677.505 [M+H]⁺

ESI HRMS: C₄₆H₆₄N₂O₂H [M+H]⁺

berechnet: 677.5041,

gefunden: 677.5047.

C₄₆H₆₄N₂O₂ [M]^{•+} (Radikalkation durch leichte Oxidierbarkeit)

berechnet: 676.4962,

gefunden 676.4969.

UV/Vis: (Toluol) λ_{max} = 644 nm

^1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6) δ [ppm] =
7.54 – 7.46 (m, 2H, H-8, H-21), 7.42 – 7.34 (m, 2H, H-10, H-23), 7.28 (d, $^3J_{\text{H-11,H-10}} = 7.9$ Hz, 1H, H-11), 7.24 (d, $^3J_{\text{H-22,H-23}} = 7.9$ Hz, 1H, H-24), 7.22 – 7.15 (m, 2H, H-9, H-22), 5.96 (s, 1H, H-3), 5.94 (s, 1H, H-4), 4.21 (d, $^3J_{\text{H-13,H-14}} = 7.2$ Hz, 2H, H-13), 4.25 – 4.13 (m, 2H, H-26), 1.89 – 1.80 (m, 1H, H-27a), 1.77 (s, 12H, H-6, H-19), 1.73 – 1.66 (m, 1H, H-28), 1.66 – 1.59 (m, 1H, H-27b), 1.59 – 1.49 (m, 1H, H-33), 1.49 – 1.42 (m, 1H, H-30a), 1.39 (t, $^3J_{\text{H-14,H-13}} = 7.2$ Hz, 3H, H-14), 1.42 – 1.22 (m, 3H, H-30b, H-31), 1.22 – 1.16 (m, 2H, H-32), 1.08 (d, $^3J_{\text{H-28,H-27}} = 6.4$ Hz, 3H, H-29), 0.86 (2x d, $^3J_{\text{H-33,H-32}} = 6.6$ Hz, 6H, H-34).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton- d_6) δ [ppm] =
182.3 (C-2), 182.1 (C-15), 181.8 (C-1), 170.1 (C-4), 169.9 (C-17), 143.4 (C-12), 143.1 (C-25), 142.9 (C-7), 142.9 (C-20), 128.8 (C-10), 128.8 (C-23), 124.5 (C-9), 124.4 (C-22), 123.1 (C-8, C-21), 110.6 (C-11), 110.5 (C-24), 87.3 (C-3), 87.0 (C-16), 49.9 (C-5), 49.9 (C-18), 42.5 (C-26), 39.9 (C-32), 38.9 (C-13), 37.8 (C-30), 34.4 (C-27), 28.7 (C-33), 27.4 (C-6, C-19), 27.3 (C-6, C-19), 27.3 (C-6, C-19), 25.5 (C-34), 23.0 (C-34), 22.9 (C-34), 20.1 (C-29), 12.2 (C-14).

MS ESI+, m/z =
564.370 [M] $^{++}$, 1129.750 [2M+H] $^+$

ESI HRMS: $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$ [M] $^{++}$ (Radikalkation durch leichte Oxidierbarkeit)
berechnet: 564.3710,
gefunden: 564.3705.

UV/Vis: (Toluol) $\lambda_{\text{max}} = 642$ nm

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.05 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.05 \text{C}_6\text{H}_{14}$
berechnet: C: 80.34 H: 8.58 N: 4.89,
gefunden: C: 80.16 H: 8.47 N: 4.75.

R_f-Wert: 0.3 (Cyclohexan / Aceton 2:1)

Aufgrund der starken Absorption der Farbstofflösungen ließ sich kein Drehwert bestimmen.

Abkürzungsverzeichnis

<i>abs.</i>	absolutiert (hochrein und wasserfrei)
A	Akzeptor
<i>Abs</i>	Absorbanz
Ac	Acetyl
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
Alq3	Tris-(8-hydroxychinolin)aluminium
AM	Luftmasse (engl.: air mass)
Äq.	Äquivalent
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHJ	gemischter Heteroübergang (engl.: bulk heterojunction)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
ca.	circa
CB	zirkulare Doppelbrechung (Birefringenz, engl.: circular birefringence)
CD	Zirkulardichroismus (engl.: circular dichroism)
cps	Zählpulse pro Sekunde (engl.: counts per second)
D	Donor
DC	Dünnschichtchromatografie
DEHP	Diethylhexylphthalat
DMF	Dimethylformamid
DMPC	Dimyristoylphosphatidylcholin
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholin
DSSC	<i>Grätzel</i> - / Farbstoffsolarzelle (engl.: dye-sensitized solar cell)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (engl.: ethylenediaminetetraacetic acid)
EI	Elektronenstoßionisation (engl.: electron ionization)
eq	Äquivalent (engl.: equivalent)
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESI	Elektronensprayionisation (engl.: electron spray ionisation)
Et	Ethyl
FF	Füllfaktor
FRET	<i>Förster</i> -Resonanzenergietransfer
<i>g</i>	Asymmetriefaktor

h	Stunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HOPG	hochorientierter pyrolitischer Graphit
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatografie (engl.: high performance liquid chromatography)
HR	Hochauflösung (engl.: high resolution)
HTL	lochleitende Schicht (engl.: hole transport layer)
Int.	Intensität
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl.: indium tin oxide)
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl.: short circuit current density)
L	differentielle <i>Müller-Matrix</i>
LB	lineare Doppelbrechung (Birefringenz)
LD	linearer Dichroismus
LDC	untere <i>Davydov</i> -Komponente (engl.: lower <i>Davydov</i> component)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
M	molar (mol/L)
m	molekulares Übergangsdipolmoment
M	<i>Müller-Matrix</i>
Me	Methyl
MIM	Metall-Isolator-Metall (engl.: metal-insulator-metal)
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
n	negativ (dotiert)
N	Normalität
ND	Neutraldichte
n_{id}	Idealitätsfaktor
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
OD	optische Dichte
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode

OPV	organische Solarzelle (engl.: organic photovoltaic device)
ORD	optische Rotationsdispersion
p	positiv (dotiert)
PC61BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
PC71BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -Buttersäuremethylester
PCE	Wirkungsgrad (engl.: power conversion efficiency)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):polystyrolsulfonat
PHJ	planarer Heteroübergang (engl.: planar heterojunction)
Pr	Propyl
Py	Pyridin
RFID	Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen (engl.: radio-frequency identification)
rms	quadratisch gemittelt (engl.: root-mean-squared)
R _S	Serienwiderstand
R _{SH}	Shuntwiderstand
RT	Raumtemperatur (typischerweise ca. 22 - 25 °C)
s	Sekunden
S _R	Spektrale Antwort (engl.: spectral responsivity)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy)
T	Transmission
<i>t</i> -BME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: trifluoroacetic acid)
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
Ts	Tosyl (<i>para</i> -Toluolsulfonyl)
U/min	Umdrehungen pro Minute
UDC	obere <i>Davydov</i> -Komponente (engl.: upper <i>Davydov</i> component)
UV	ultraviolett
<i>v/v</i>	Volumenverhältnis
Vis	sichtbar (engl.: visible)
V _{oc}	Leerlaufspannung (engl.: open circuit voltage)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)
α	Rekombinationsparameter

Δ Differenz

Σ Summe

Literaturverzeichnis

- [1] „The Nobel Prize in Chemistry 2000“, zu finden unter https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, abgerufen am 01.12.2017.
- [2] A. Ajayaghosh, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 449–459, DOI 10.1021/ar0401000.
- [3] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264–274, DOI 10.1039/B707734C.
- [4] S. Yagi, H. Nakazumi, in *Heterocycl. Polymethine Dyes* (Hrsg.: L. Strekowski), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 133–181.
- [5] L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1207–1225, DOI 10.1002/ejoc.200901297.
- [6] L. Hu, Z. Yan, H. Xu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7667–7676, DOI 10.1039/c3ra23048a.
- [7] L. Beverina, M. Sassi, *Synlett* **2014**, *25*, 477–490, DOI 10.1055/s-0033-1340482.
- [8] D. Lynch, *Metals* **2015**, *5*, 1349–1370, DOI 10.3390/met5031349.
- [9] K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486, DOI 10.1021/cr00017a020.
- [10] B. T. Makowski, B. Valle, K. D. Singer, C. Weder, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2848–2850, DOI 10.1039/c2jm15573g.
- [11] M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244–3266, DOI 10.1002/anie.200805257; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3292–3316, DOI 10.1002/ange.200805257.
- [12] J. J. Gassensmith, J. M. Baumes, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **2009**, 6329–6338, DOI 10.1039/b911064j.
- [13] P. F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, A. S. Oliveira, L. F. Vieira Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2003**, *160*, 159–161, DOI 10.1016/S1010-6030(03)00203-X.
- [14] C. Qin, W.-Y. Wong, L. Han, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1706–1719, DOI 10.1002/asia.201300185.
- [15] J.-Q. Jiang, C.-L. Sun, Z.-F. Shi, H.-L. Zhang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32987–32996, DOI 10.1039/C4RA03972F.
- [16] G. Chen, H. Sasabe, T. Igarashi, Z. Hong, J. Kido, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14517–14534, DOI 10.1039/C5TA01879J.
- [17] 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, DOI 10.1039/C6TA08684E.

- [18] 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, DOI 10.1039/C3CP54163K.
- [19] J. R. Brandt, F. Salerno, M. J. Fuchter, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0045, DOI 10.1038/s41570-017-0045.
- [20] J. Gilot, R. Abbel, G. Lakhwani, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, S. C. J. Meskers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E131–E134, DOI 10.1002/adma.200903995.
- [21] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961–994, DOI 10.1055/s-1980-29291.
- [22] A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 694–694, DOI 10.1002/anie.196506941; *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680–681, DOI 10.1002/ange.19650771509.
- [23] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153–167, DOI 10.1002/jlac.19666990116.
- [24] A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *712*, 123–137, DOI 10.1002/jlac.19687120116.
- [25] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012, DOI 10.1021/cr990402t.
- [26] L. I. Markova, E. A. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Dyes Pigments* **2013**, *99*, 561–570, DOI 10.1016/j.dyepig.2013.06.022.
- [27] D. E. Lynch, D. G. Hamilton, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3897–3911, DOI 10.1002/ejoc.201700218.
- [28] N. Barbero, C. Magistris, J. Park, D. Saccone, P. Quagliotto, R. Buscaino, C. Medana, C. Barolo, G. Viscardi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3306–3309, DOI 10.1021/acs.orglett.5b01453.
- [29] K.-Y. Law, F. C. Bailey, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2267–2273, DOI 10.1139/v86-372.
- [30] E. Ronchi, R. Ruffo, S. Rizzato, A. Albinati, L. Beverina, G. A. Pagani, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3166–3169, DOI 10.1021/ol201093t.
- [31] K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3278–3286, DOI 10.1021/jo00038a010.
- [32] D. Keil, H. Hartmann, *Dyes Pigments* **2001**, *49*, 161–179, DOI 10.1016/S0143-7208(01)00016-X.
- [33] K. Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5184–5193, DOI 10.1021/j100304a012.
- [34] K.-Y. Law, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9818–9824, DOI 10.1021/j100024a024.
- [35] C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3117–3118, DOI 10.1021/ja00086a049.

- [36] C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 259–260, DOI 10.1039/c39940000259.
- [37] 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, DOI 10.1021/ja00113a011.
- [38] 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, DOI 10.1039/JM9960600023.
- [39] F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Brédas, F. Meyers, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 530–537, DOI 10.1002/chem.19970030408.
- [40] G. J. Ashwell, M. P. S. Roberts, N. D. Rees, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Langmuir* **1998**, *14*, 5279–5284, DOI 10.1021/la9805591.
- [41] S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620–13624, DOI 10.1021/j100153a032.
- [42] S. Das, K. G. Thomas, K. J. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9291–9296, DOI 10.1021/j100088a033.
- [43] E. Arunkumar, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6590–6598, DOI 10.1021/ja0393776.
- [44] J. R. Johnson, N. Fu, E. Arunkumar, W. M. Leevy, S. T. Gammon, D. Piwnica-Worms, B. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5528–5531, DOI 10.1002/anie.200701491; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5624–5627, DOI 10.1002/ange.200701491.
- [45] Y. Suzuki, K. Yokoyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4097–4099, DOI 10.1002/anie.200700245; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4175–4177, DOI 10.1002/ange.200700245.
- [46] C. Chen, H. Dong, Y. Chen, L. Guo, Z. Wang, J.-J. Sun, N. Fu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8195–8201, DOI 10.1039/c1ob06519j.
- [47] M. Tian, M. Furuki, I. Iwasa, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4370–4376, DOI 10.1021/jp013698r.
- [48] O. S. Abdullaeva, M. Schulz, F. Balzer, J. Parisi, A. Lützen, K. Dedek, M. Schiek, *Langmuir* **2016**, *32*, 8533–8542, DOI 10.1021/acs.langmuir.6b02085.
- [49] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009–1010, DOI 10.1038/1381009a0.
- [50] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55–70, DOI 10.2307/3571331.
- [51] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392, DOI 10.1351/pac196511030371.
- [52] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410, DOI 10.1002/anie.201002307; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436–3473, DOI 10.1002/ange.201002307.

- [53] A. S. Davydov, *Sov. Phys. Uspekhi* **1964**, *7*, 145–178, DOI 10.1070/PU1964v007n02ABEH003659.
- [54] K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13379–13384, DOI 10.1021/j100101a043.
- [55] H. Chen, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5949–5955, DOI 10.1021/JP9537421.
- [56] J. Li, B. Li, X. Li, J. Tang, L. Jiang, *Thin Solid Films* **1996**, *287*, 247–251, DOI 10.1016/S0040-6090(96)08768-8.
- [57] M. Stanescu, H. Samha, J. Perlstein, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, *16*, 275–281, DOI 10.1021/la990755n.
- [58] O. P. Dimitriev, A. P. Dimitriyeva, A. I. Tolmachev, V. V. Kurdyukov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4561–4567, DOI 10.1021/jp045097g.
- [59] G. Chen, H. Sasabe, W. Lu, X.-F. Wang, J. Kido, Z. Hong, Y. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6547–6552, DOI 10.1039/c3tc31243g.
- [60] S. Alex, M. C. Basheer, K. T. Arun, D. Ramaiah, S. Das, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3226–3230, DOI 10.1021/jp068492a.
- [61] J. Wojtyk, A. McKerrow, P. Kazmaier, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 903–912, DOI 10.1139/v99-073.
- [62] R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271–1275, DOI 10.1002/adma.200502094.
- [63] G. Chen, C. Si, P. Zhang, B. Wei, J. Zhang, Z. Hong, H. Sasabe, J. Kido, *Org. Electron.* **2017**, *51*, 62–69, DOI 10.1016/j.orgel.2017.09.015.
- [64] G. Wei, R. R. Lunt, K. Sun, S. Wang, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3555–3559, DOI 10.1021/nl1018194.
- [65] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184–187, DOI 10.1002/aenm.201100045.
- [66] K. C. Deing, U. Mayerhoeffler, F. Wuertner, K. Meerholz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8328–8334, DOI 10.1039/c2cp40789b.
- [67] Z. Guan, J. Yu, J. Huang, L. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *109*, 262–269, DOI 10.1016/j.solmat.2012.11.017.
- [68] 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, DOI 10.1002/pip.2289.
- [69] C. Zheng, I. Jalan, P. Cost, K. Oliver, A. Gupta, S. Mixture, J. A. Cody, C. J. Collison, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7750–7760, DOI 10.1021/acs.jpcc.7b01339.
- [70] 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, DOI 10.1021/cm4034929.

- [71] 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, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b05095.
- [72] K. Michaeli, N. Kantor-Uriel, R. Naaman, D. H. Waldeck, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6478–6487, DOI 10.1039/C6CS00369A.
- [73] E. Plum, V. A. Fedotov, N. I. Zheludev, *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 074009, DOI 10.1088/1464-4258/11/7/074009.
- [74] N. Berova, Hrsg., *Comprehensive chiroptical spectroscopy*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [75] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914–931, DOI 10.1039/b515476f.
- [76] X. Ma, M. Pu, X. Li, Y. Guo, P. Gao, X. Luo, *Nanomaterials* **2017**, *7*, 116, DOI 10.3390/nano7050116.
- [77] O. Arteaga, *Thin Solid Films* **2016**, *617*, 14–19, DOI 10.1016/j.tsf.2016.01.012.
- [78] J. J. Gil Pérez, R. Ossikovski, *Polarized Light and the Mueller Matrix Approach*, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [79] H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584–2594, DOI 10.1021/JA9523911.
- [80] H. Chen, K.-Y. Law, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7257–7258, DOI 10.1021/ja00132a031.
- [81] H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5138–5146, DOI 10.1021/j100070a033.
- [82] M. E. Stawasz, B. A. Parkinson, *Langmuir* **2003**, *19*, 10139–10151, DOI 10.1021/la035238q.
- [83] C. Geiger, M. Stanescu, L. Chen, D. G. Whitten, *Langmuir* **1999**, *15*, 2241–2245, DOI 10.1021/la981386i.
- [84] K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944–5951, DOI 10.1002/chem.200700130.
- [85] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230–233, DOI 10.1002/anie.200603611; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 234–237, DOI 10.1002/ange.200603611.
- [86] P. Chithra, R. Varghese, K. P. Divya, A. Ajayaghosh, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1365–1373, DOI 10.1002/asia.200800133.
- [87] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251–261, DOI 10.1039/b812502n.

- [88] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067, DOI 10.1002/anie.201102326; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109, DOI 10.1002/ange.201102326.
- [89] B. Ecker, *PhiuZ* **2013**, *44*, 84–91, DOI 10.1002/piuz.201301322.
- [90] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185, DOI 10.1063/1.96937.
- [91] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 1867–1888, DOI 10.1039/C5EE00925A.
- [92] C. Deibel, V. Dyakonov, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 096401, DOI 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [93] J. H. Park, T.-W. Lee, B.-D. Chin, D. H. Wang, O. O. Park, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 2095–2108, DOI 10.1002/marc.201000310.
- [94] E. L. Ratcliff, B. Zacher, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1337–1350, DOI 10.1021/jz2002259.
- [95] Z. Yin, J. Wei, Q. Zheng, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500362, DOI 10.1002/advs.201500362.
- [96] „Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5“, zu finden unter <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, abgerufen am 19.02.2018.
- [97] K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78–90, DOI 10.1039/C4CS00227J.
- [98] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.* **1949**, *28*, 435–489, DOI 10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x.
- [99] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE* **1957**, *45*, 1228–1243, DOI 10.1109/JRPROC.1957.278528.
- [100] U. Würfel, D. Neher, A. Spies, S. Albrecht, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951, DOI 10.1038/ncomms7951.
- [101] W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758–1767, DOI 10.1021/ar900139v.
- [102] N. K. Elumalai, A. Uddin, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 391–410, DOI 10.1039/C5EE02871J.
- [103] B. Qi, J. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8972–8982, DOI 10.1039/c3cp51383a.
- [104] M.-H. Jao, H.-C. Liao, W.-F. Su, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5784–5801, DOI 10.1039/C6TA00126B.
- [105] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.126602.

- [106] M. Lenes, L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243502, DOI 10.1063/1.2211189.
- [107] T. Kirchartz, T. Agostinelli, M. Campoy-Quiles, W. Gong, J. Nelson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3470–3475, DOI 10.1021/jz301639y.
- [108] „PVEducation: Types of Recombination“, zu finden unter <http://www.pveducation.org/pvcdrom/types-of-recombination>, abgerufen am 20.12.2017.
- [109] C. M. Proctor, M. Kuik, T.-Q. Nguyen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1941–1960, DOI 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008.
- [110] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 835–842, DOI 10.1103/PhysRev.87.835.
- [111] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 387–387, DOI 10.1103/PhysRev.87.387.
- [112] P. Auger, in *C.R.A.S.*, **1923**, S. 169–171.
- [113] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1903**, *28*, 433.
- [114] G. Lakhwani, A. Rao, R. H. Friend, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 557–581, DOI 10.1146/annurev-physchem-040513-103615.
- [115] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2371–2376, DOI 10.1021/jz4012146.
- [116] S. R. Cowan, J. Wang, J. Yi, Y.-J. Lee, D. C. Olson, J. W. P. Hsu, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 154504, DOI 10.1063/1.4801920.
- [117] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203502, DOI 10.1063/1.2130396.
- [118] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 153506, DOI 10.1063/1.3651752.
- [119] K. Tvingstedt, C. Deibel, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502230, DOI 10.1002/aenm.201502230.
- [120] J. C. Blakesley, D. Neher, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075210, DOI 10.1103/PhysRevB.84.075210.
- [121] T. Kirchartz, B. E. Pieters, J. Kirkpatrick, U. Rau, J. Nelson, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115209, DOI 10.1103/PhysRevB.83.115209.
- [122] S. A. Hawks, G. Li, Y. Yang, R. A. Street, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 074503, DOI 10.1063/1.4892869.
- [123] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15027, DOI 10.1038/nenergy.2015.27.

- [124] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, u. a., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886–3893, DOI 10.1021/jacs.5b00305.
- [125] V. Y. Merritt, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414–415, DOI 10.1063/1.89101.
- [126] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474–1476, DOI 10.1126/science.258.5087.1474.
- [127] F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640–17641, DOI 10.1021/ja8067879.
- [128] S. Wang, E. I. Mayo, M. D. Perez, L. Griffe, G. Wei, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233304, DOI 10.1063/1.3152011.
- [129] G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X.-F. Wang, Z. Hong, Y. Yang, J. Kido, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2768–2773, DOI 10.1002/adma.201200234.
- [130] B. E. Lassiter, J. D. Zimmerman, A. Panda, X. Xiao, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 063303, DOI 10.1063/1.4742921.
- [131] 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, u. a., *ACS Nano* **2013**, *7*, 9268–9275, DOI 10.1021/nn403897d.
- [132] Y. Zhu, Y. Chen, S. Zhao, Y. Huang, Z. Xu, B. Qiao, J. Zhao, Y. Li, J. Liu, X. Xu, *Synth. Met.* **2017**, *234*, 125–131, DOI 10.1016/j.synthmet.2017.07.002.
- [133] J.-S. Huang, T. Goh, X. Li, M. Y. Sfeir, E. A. Bielinski, S. Tomasulo, M. L. Lee, N. Hazari, A. D. Taylor, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 479–485, DOI 10.1038/nphoton.2013.82.
- [134] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390, DOI 10.1021/ja00067a063.
- [135] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344, DOI 10.1038/35104607.
- [136] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2255–2257, DOI 10.1063/1.1315344.
- [137] M. T. Greiner, M. G. Helander, Z. B. Wang, W. M. Tang, J. Qiu, Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 213302, DOI 10.1063/1.3432447.
- [138] Q. Yang, D. Yang, S. Zhao, Y. Huang, Z. Xu, X. Liu, W. Gong, X. Fan, Q. Huang, X. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *284*, 849–854, DOI 10.1016/j.apsusc.2013.08.020.
- [139] J. W. Ryan, T. Kirchartz, A. Viterisi, J. Nelson, E. Palomares, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19866–19874, DOI 10.1021/jp406472t.
- [140] K. E. Lee, L. Liu, T. L. Kelly, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27735–27741, DOI 10.1021/jp508972v.

- [141] G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, J. Kido, Y. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14661–14666, DOI 10.1039/c2cp42445b.
- [142] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288–1290, DOI 10.1063/1.1446988.
- [143] E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, P. Marsal, D. Beljonne, J. Cornil, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 649–657, DOI 10.1021/ja0568042.
- [144] F. Meng, K. Chen, H. Tian, L. Zuppiroli, F. Nuesch, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3788–3790, DOI 10.1063/1.1579133.
- [145] 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, DOI 10.1021/acs.langmuir.5b01045.
- [146] 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. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *157*, 366–376, DOI 10.1016/j.solmat.2016.05.060.
- [147] S. Spencer, J. Cody, S. Misture, B. Cona, P. Heaphy, G. Rumbles, J. Andersen, C. Collison, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14840–14847, DOI 10.1021/jp504377r.
- [148] S. D. Spencer, C. Bougher, P. J. Heaphy, V. M. Murcia, C. P. Gallivan, A. Monfette, J. D. Andersen, J. A. Cody, B. R. Conrad, C. J. Collison, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *112*, 202–208, DOI 10.1016/j.solmat.2013.01.008.
- [149] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, Y.-Y. Noh, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4267–4295, DOI 10.1002/adma.201204979.
- [150] J. H. Bannock, N. D. Treat, M. Chabinyk, N. Stingelin, M. Heeney, J. C. de Mello, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23651, DOI 10.1038/srep23651.
- [151] M. Schulz, *Diplomarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2013**.
- [152] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849–3862, DOI 10.1021/jo960057x.
- [153] S. L. Fronk, M. Wang, M. Ford, J. Coughlin, C.-K. Mai, G. C. Bazan, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5313–5321, DOI 10.1039/C6SC00908E.
- [154] N. Welschoff, S. Waldvogel, *Synthesis* **2010**, 3596–3601, DOI 10.1055/s-0030-1258295.
- [155] J. Zablocki, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2017**.
- [156] M. Schulz, M. Mack, O. Kolloge, A. Lützen, M. Schiek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6996–7008, DOI 10.1039/C7CP00306D.
- [157] Autorenkollektiv, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173, DOI 10.15227/orgsyn.065.0173.
- [158] J. S. Lindsey, P. A. Brown, D. A. Siesel, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4845–4866, DOI 10.1016/S0040-4020(01)85156-5.

- [159] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320–10321, DOI 10.1021/ja0731470.
- [160] G. Maahs, P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 927–931, DOI 10.1002/ange.19660782003.
- [161] E. Terpetschnig, *Dyes Pigments* **1993**, *21*, 227–234, DOI 10.1016/0143-7208(93)85016-S.
- [162] M. V. Reddington, *Bioconjug. Chem.* **2007**, *18*, 2178–2190, DOI 10.1021/bc070090y.
- [163] S. Ohira, I. Rudra, K. Schmidt, S. Barlow, S.-J. Chung, Q. Zhang, J. Matichak, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11082–11091, DOI 10.1002/chem.200801055.
- [164] C.-H. Chang, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, J. T. Lin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4726–4729, DOI 10.1021/ol301860w.
- [165] S. F. Völker, C. Lambert, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2541–2553, DOI 10.1021/cm301109u.
- [166] S. F. Völker, T. Dellermann, H. Ceymann, M. Holzapfel, C. Lambert, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52*, 890–911, DOI 10.1002/pola.27073.
- [167] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [168] A. S. Tatikolov, S. M. Costa, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2001**, *140*, 147–156, DOI 10.1016/S1010-6030(01)00405-1.
- [169] G. de Miguel, M. Ziolk, M. Zitnan, J. A. Organero, S. S. Pandey, S. Hayase, A. Douhal, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9379–9389, DOI 10.1021/jp210281z.
- [170] J. L. S. Lopes, A. J. Miles, L. Whitmore, B. A. Wallace, *Protein Sci.* **2014**, *23*, 1765–1772, DOI 10.1002/pro.2558.
- [171] S. G. Telfer, T. M. McLean, M. R. Waterland, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3097–3108, DOI 10.1039/c0dt01226b.
- [172] 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, DOI 10.1021/acs.cgd.7b01131.
- [173] 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, DOI 10.1021/cm2020803.
- [174] A. Viterisi, N. F. Montcada, C. V. Kumar, F. Gispert-Guirado, E. Martin, E. Escudero, E. Palomares, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3536–3542, DOI 10.1039/c3ta13116e.

- [175] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V. M. Agranovich, K. Leo, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 73–96, DOI 10.1016/S0301-0104(00)00157-9.
- [176] I. Meyenburg, T. Breuer, A. Karthäuser, S. Chatterjee, G. Witte, W. Heimbrod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3825–3831, DOI 10.1039/C5CP07836A.
- [177] A. Austin, N. J. Hestand, I. G. McKendry, C. Zhong, X. Zhu, M. J. Zdilla, F. C. Spano, J. M. Szarko, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1118–1123, DOI 10.1021/acs.jpcllett.7b00283.
- [178] F. D. Bloss, *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography*, Holt, Rinehart And Winston, New York, **1961**.
- [179] W. D. Nesse, *Introduction to optical mineralogy*, Oxford University Press, New York, **2004**.
- [180] J. R. Craig, D. J. Vaughan, *Ore microscopy and ore petrography*, John Wiley & Sons, New York, **1982**.
- [181] C. Viney, *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26*, 1021–1032, DOI 10.1002/pen.760261502.
- [182] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429–439, DOI 10.1021/ar900233v.
- [183] K. A. Kistler, C. M. Pochas, H. Yamagata, S. Matsika, F. C. Spano, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 77–86, DOI 10.1021/jp208794t.
- [184] Y. Wu, H. W. Huang, G. A. Olah, *Biophys. J.* **1990**, *57*, 797–806, DOI 10.1016/S0006-3495(90)82599-6.
- [185] H. von Berlepsch, S. Möller, L. Dähne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5689–5699, DOI 10.1021/jp004581q.
- [186] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 498–502, DOI 10.1016/0009-2614(81)85509-1.
- [187] 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.
- [188] H.-S. Wei, C.-C. Jaing, Y.-T. Chen, C.-C. Lin, C.-W. Cheng, C.-H. Chan, C.-C. Lee, J.-F. Chang, *Opt. Express* **2013**, *21*, 21365–21373, DOI 10.1364/OE.21.021365.
- [189] M. Tristani-Kendra, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1160–1173, DOI 10.1063/1.447790.
- [190] O. Arteaga, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 1131, DOI 10.1364/OL.38.001131.
- [191] O. Arteaga, B. Kahr, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 1134, DOI 10.1364/OL.38.001134.
- [192] A. Eisfeld, R. Kniprath, J. S. Briggs, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 104904, DOI 10.1063/1.2464097.
- [193] F. C. Spano, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4267–4278, DOI 10.1021/ja806853v.

- [194] L. I. Markova, V. L. Malinovskii, L. D. Patsenker, R. Häner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5298, DOI 10.1039/c3cc42103a.
- [195] G. Lakhwani, S. C. J. Meskers, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1121–1128, DOI 10.1021/jp209893h.
- [196] B. A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19795–19807, DOI 10.1021/ja3086565.
- [197] B. Nowacki, H. Oh, C. Zanlorenzi, H. Jee, A. Baev, P. N. Prasad, L. Akcelrud, *Macromolecules* **2013**, *46*, 7158–7165, DOI 10.1021/ma401731x.
- [198] K. Watanabe, Y. Koyama, N. Suzuki, M. Fujiki, T. Nakano, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 712–717, DOI 10.1039/C3PY01442H.
- [199] K. Watanabe, Z. Sun, K. Akagi, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2895–2902, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b00121.
- [200] A. Bensalah-Ledoux, D. Pitrat, T. Reynaldo, M. Srebro-Hooper, B. Moore, J. Autschbach, J. Crassous, S. Guy, L. Guy, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3333–3346, DOI 10.1002/chem.201504174.
- [201] C.-J. Kim, A. Sánchez-Castillo, Z. Ziegler, Y. Ogawa, C. Noguez, J. Park, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 520–524, DOI 10.1038/nnano.2016.3.
- [202] G. J. Lee, E. H. Choi, W. K. Ham, C. K. Hwangbo, M. J. Cho, D. H. Choi, *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 767–781, DOI 10.1364/OME.6.000767.
- [203] M. J. Cho, J.-S. Ahn, Y.-U. Kim, H. A. Um, P. N. Prasad, G. J. Lee, D. H. Choi, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 23879–23886, DOI 10.1039/C5RA26523A.
- [204] M. Gon, R. Sawada, Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1790–1802, DOI 10.1021/acs.macromol.6b02798.
- [205] X. Shang, I. Song, H. Ohtsu, Y. H. Lee, T. Zhao, T. Kojima, J. H. Jung, M. Kawano, J. H. Oh, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605828, DOI 10.1002/adma.201605828.
- [206] 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, DOI 10.1021/ja026532s.
- [207] 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, DOI 10.1021/acsnano.7b07390.
- [208] L. J. A. Koster, M. Kemerink, M. M. Wienk, K. Maturová, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1670–1674, DOI 10.1002/adma.201004311.
- [209] S. Torabi, J. Liu, P. Gordiichuk, A. Herrmann, L. Qiu, F. Jahani, J. C. Hummelen, L. J. A. Koster, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22623–22628, DOI 10.1021/acsami.6b05638.
- [210] C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch, C. J. Brabec, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 104503, DOI 10.1063/1.2198930.

- [211] D. Bartesaghi, I. del C. Perez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, L. J. A. Koster, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7083, DOI 10.1038/ncomms8083.
- [212] P. Kaienburg, U. Rau, T. Kirchartz, *Phys. Rev. Appl.* **2016**, *6*, 024001, DOI 10.1103/PhysRevApplied.6.024001.
- [213] W. Tress, A. Petrich, M. Hummert, M. Hein, K. Leo, M. Riede, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 063301, DOI 10.1063/1.3553764.
- [214] B. Tremolet de Villers, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18978–18982, DOI 10.1021/jp9082163.
- [215] B. Y. Finck, B. J. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 053306, DOI 10.1063/1.4817396.
- [216] G. F. Burkhard, E. T. Hoke, Z. M. Beiley, M. D. McGehee, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26674–26678, DOI 10.1021/jp310821f.
- [217] T. Hahn, S. Tscheuschner, C. Saller, P. Strohriegel, P. Boregowda, T. Mukhopadhyay, S. Patil, D. Neher, H. Baessler, A. Koehler, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25083–25091, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b08471.
- [218] W.-I. Jeong, Y. E. Lee, H.-S. Shim, T.-M. Kim, S.-Y. Kim, J.-J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3089–3094, DOI 10.1002/adfm.201200069.
- [219] W. Li, H. Yu, J. Zhang, Y. Yao, C. Wu, X. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11928–11934, DOI 10.1021/jp501078f.
- [220] W. Tress, K. Leo, M. Riede, *Phys. Status Solidi RRL Rapid Res. Lett.* **2013**, *7*, 401–405, DOI 10.1002/pssr.201307039.
- [221] I.-H. Hong, M.-W. Lee, Y.-M. Koo, H. Jeong, T.-S. Kim, O.-K. Song, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 063502, DOI 10.1063/1.2005399.
- [222] J. Huang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 203505, DOI 10.1063/1.2807278.
- [223] L. Li, F. Zhang, J. Wang, Q. An, Q. Sun, W. Wang, J. Zhang, F. Teng, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9181, DOI 10.1038/srep09181.
- [224] W. Wang, F. Zhang, H. Bai, L. Li, M. Gao, M. Zhang, X. Zhan, *Nanoscale* **2016**, *8*, 5578–5586, DOI 10.1039/C6NR00079G.
- [225] O. Arteaga, J. Freudenthal, B. Wang, B. Kahr, *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 6805–6817, DOI 10.1364/AO.51.006805.
- [226] J. Volf, J. Pasek, B. Benes, *Chem. Prum.* **1977**, *27*, 623–626.
- [227] C. Edinger, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5144–5148, DOI 10.1002/ejoc.201402714.
- [228] T. Yamamoto, A. Shimada, T. Ohmoto, H. Matsuda, M. Ogura, T. Kanisawa, *Flavour Fragr. J.* **2004**, *19*, 121–133, DOI 10.1002/ffj.1280.

- [229] C. V. Yelamaggad, U. S. Hiremath, S. A. Nagamani, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, N. Iyi, T. Fujita, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 681–690, DOI 10.1080/0267829031000107725.

9. Anhang

Zusatzmaterial Photodioden

iPSQ-Photodioden

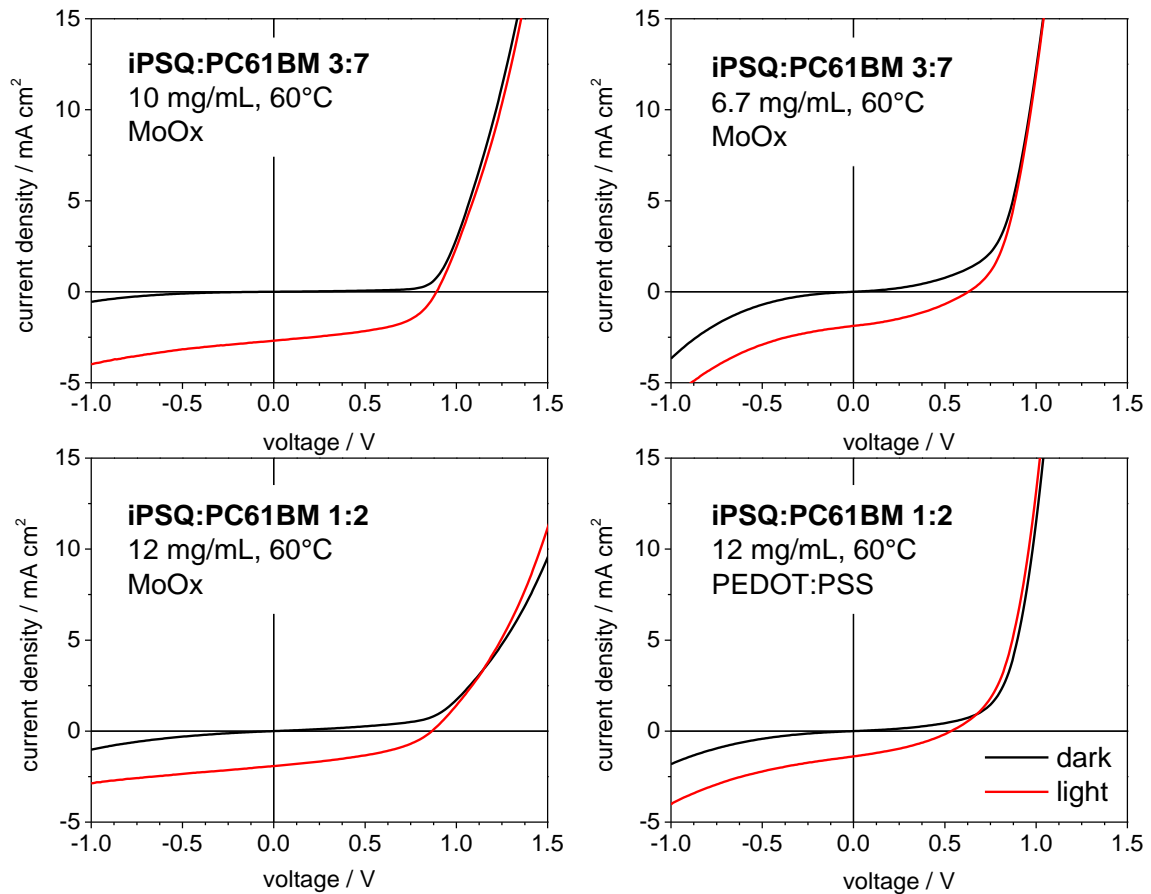


Abb. 9-1 Exemplarische J - V -Hell- und Dunkelkennlinien von **iPSQ:PC61BM** BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und HTLs wie angegeben. Oben links: 3:7, 10 mg/mL, MoO_x, oben rechts: 3:7, 6.7 mg/mL, MoO_x, unten links: 1:2, 12 mg/mL, MoO_x, unten rechts: 1:2, 12 mg/mL, PEDOT:PSS. Schwarze Linien: Messung unter Lichtausschluss, rote Linien: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht.

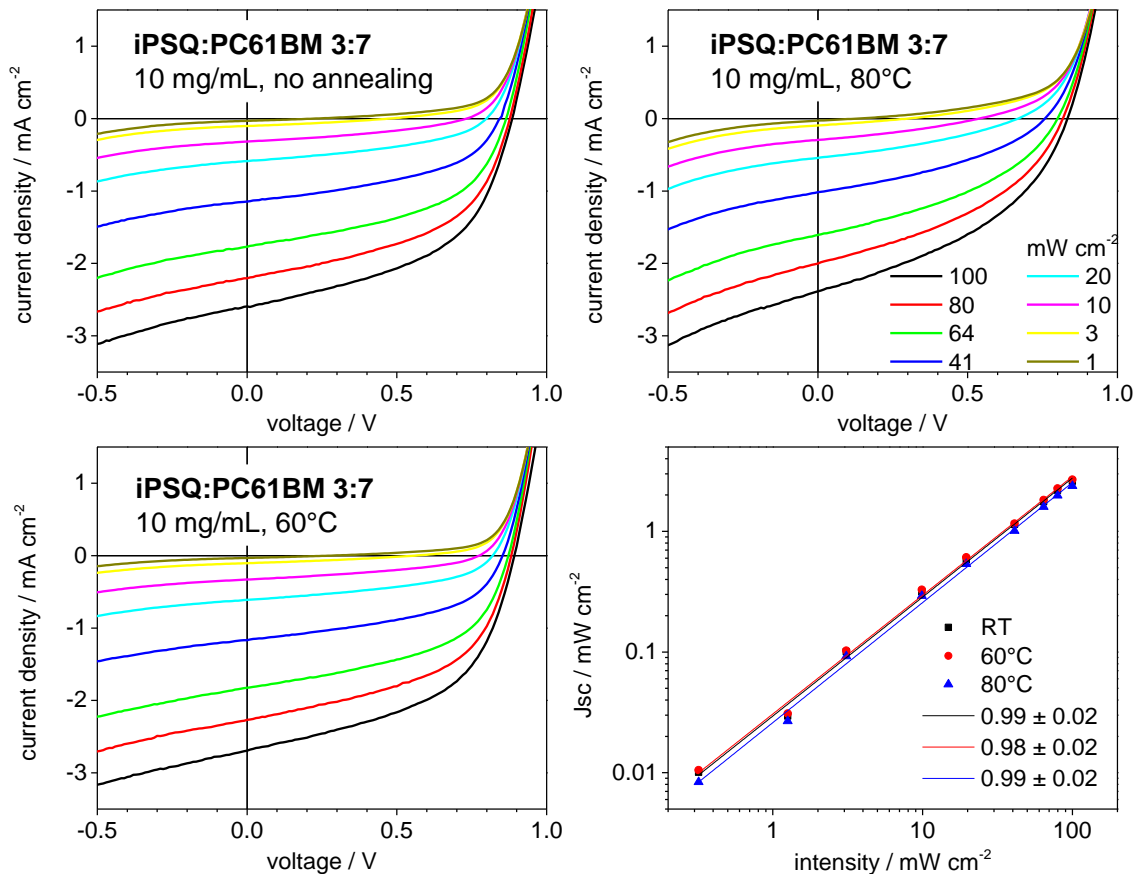


Abb. 9-2 J - V -Kennlinien von exemplarischen **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit MoO_x-HTL mit Tempern der aktiven Schicht bei den angegebenen Temperaturen unter Variation der Beleuchtungsintensität: oben links: kein Tempern, unten links: 60 °C, oben rechts 80 °C. Unten rechts: Doppellogarithmische Auftragung der extrahierten Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität mit Fits, schwarz: kein Tempern, rot: 60 °C Tempern, blau: 80 °C Tempern. Die Steigung gibt jeweils den Rekombinationsparameter α an.

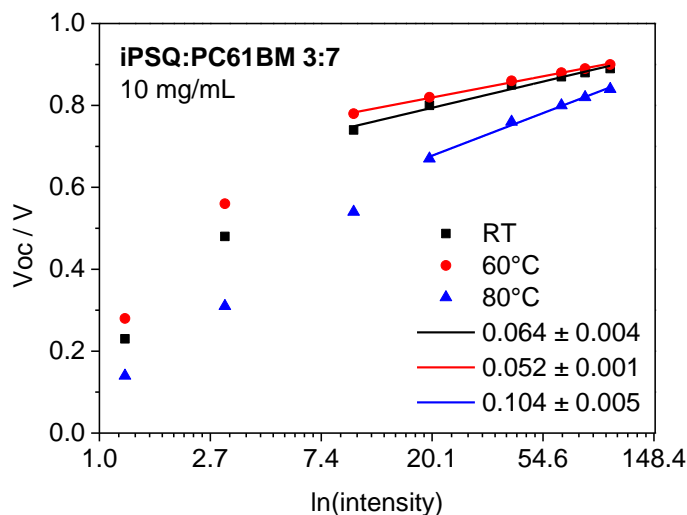


Abb. 9-3 Auftragung von V_{oc} gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensität und Fitgeraden zur Bestimmung des Idealitätsfaktors n_{id} von exemplarischen **iPSQ : PC61BM 3:7** 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit MoO_x-HTL mit Tempern der aktiven Schicht bei den angegebenen Temperaturen. schwarz: kein Tempern, rot: 60 °C Tempern, blau: 80 °C Tempern. Die Steigung der Fits des linearen Bereichs bei höheren Intensitäten wird zur Bestimmung des Idealitätsfaktors herangezogen.

Erste (S,S)-ProSQ-C6-Photodioden

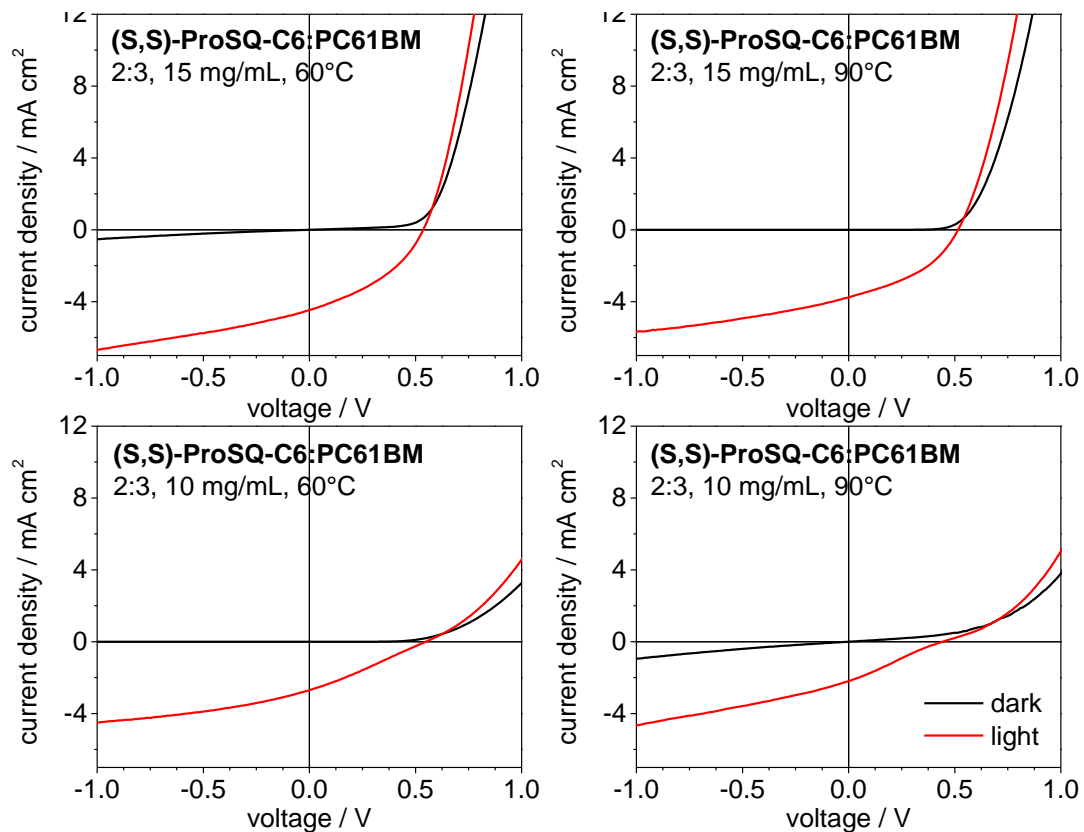


Abb. 9-4 Exemplarische J - V -Hell- und Dunkelkennlinien von (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C und 90 °C mit unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Lösungen wie angegeben. Oben links: 15 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 15 mg/mL, 90 °C, unten links: 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 10 mg/mL, 90 °C. Schwarze Linien: Messung unter Lichtausschluss, rote Linien: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht.

- Nur 2:3 15 mg/mL Mischung mit vergleichsweise „sauberen“ Kennlinien mit näherungsweise „rechteckiger“ Form
- Hellkennlinien aller Dioden schnitten die Dunkelkennlinien oberhalb der Leerlaufspannung
- Steigung um V_{oc} bei allen Messungen: kleine Shuntwiderstände erkennbar
- Steigung oberhalb der Leerlaufspannung im Bereich positiver Biasspannung: große Serienwiderstände
- Shunt-Strom unter negativem Spannungsbias während der Dunkelmessung, besonders stark bei den 2:3 10 mg/mL Mischungen mit 90 °C Tempern

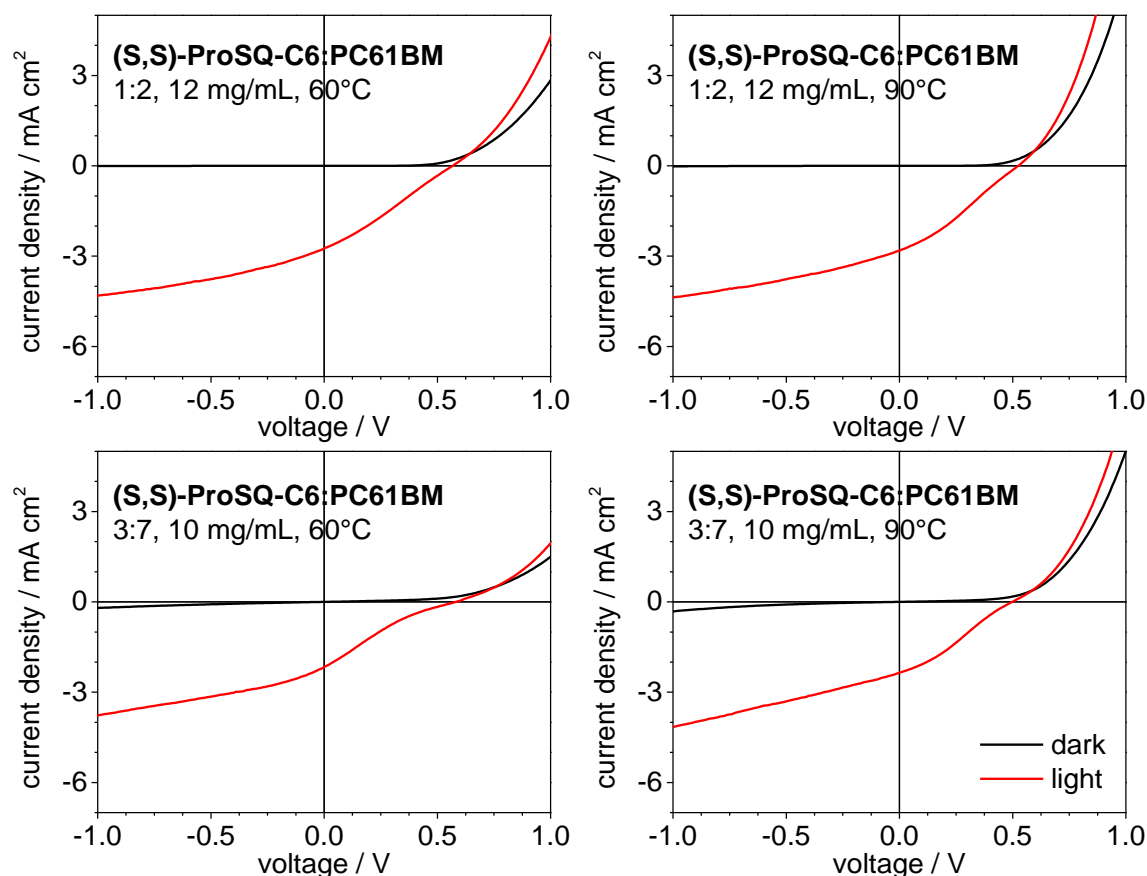


Abb. 9-5 Exemplarische J - V -Hell- und Dunkelkennlinien von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C und 90 °C mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wie angegeben. Oben links: 1:2, 12 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 1:2, 12 mg/mL, 90 °C, unten links: 3:7, 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 3:7, 10 mg/mL, 90 °C. Schwarze Linien: Messung unter Lichtausschluss, rote Linien: Messung unter Belichtung mit 100 mW/cm² simuliertem AM 1.5G Sonnenlicht.

- Bis auf 2:3 15 mg/mL Mischung alle anderen Kurven der dünneren Filme mit S-Form im vierten Quadranten, besonders stark bei 3:7 10 mg/mL
- „S-Knick“ häufig bei schlecht optimierten organischen Photodioden: Ansammlung von Ladungsträgern innerhalb des Bauteils^[103]
- Mögliche Gründe: Imbalance der Ladungsträgermobilitäten, Defekte oder Dipole an der Grenzfläche, Energiebarrieren oder eine niedrige Oberflächenrekombinationsrate der Kathode
- → zusätzliches elektrisches Feld, das dem ursprünglichen elektrischen Feld entgegenwirkt und Exzitonentrennung und Ladungsträgerextraktion verschlechtert

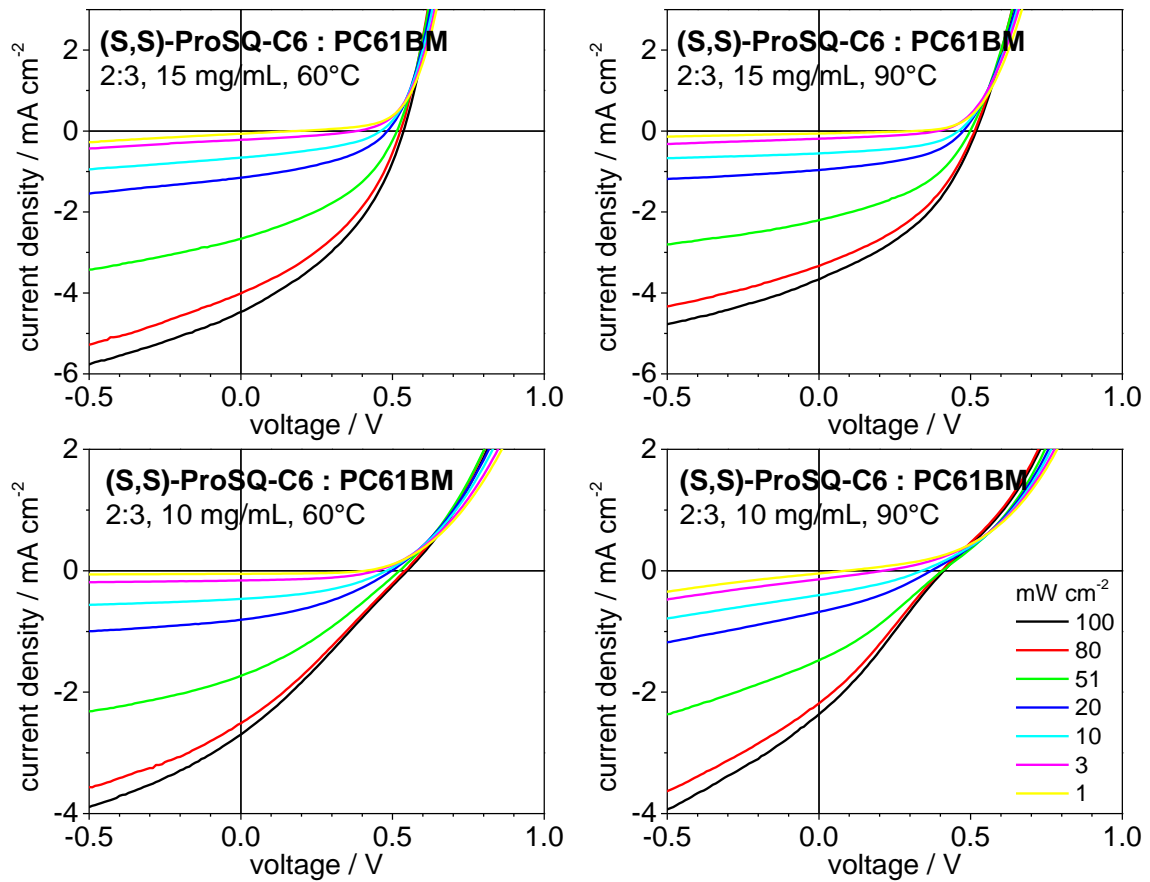


Abb. 9-6 J - V -Kennlinien von exemplarischen $(S,S)\text{-ProSQ-C6 : PC61BM}$ BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Tempern der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen unter Variation der Beleuchtungsintensität: oben links: 2:3, 15 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 2:3, 15 mg/mL, 90 °C unten links: 2:3, 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 2:3, 10 mg/mL, 90 °C.

- Photostrom stark spannungsabhängig
- R_S und R_{SH} nahmen mit Verringerung der Beleuchtungsintensität zu
- Kennlinien bei verschiedenen Intensitäten schneiden sich bei allen untersuchten Dioden in einem Spannungsbereich leicht oberhalb der jeweiligen Leerlaufspannung: Beitrag der Photoleitfähigkeit des Materials zum Gesamtstrom der Dioden
- Kurven der 2:3 10 mg/mL Dioden alle mit leichtem S-Knick, der mit Verringerung der Beleuchtung verschwand

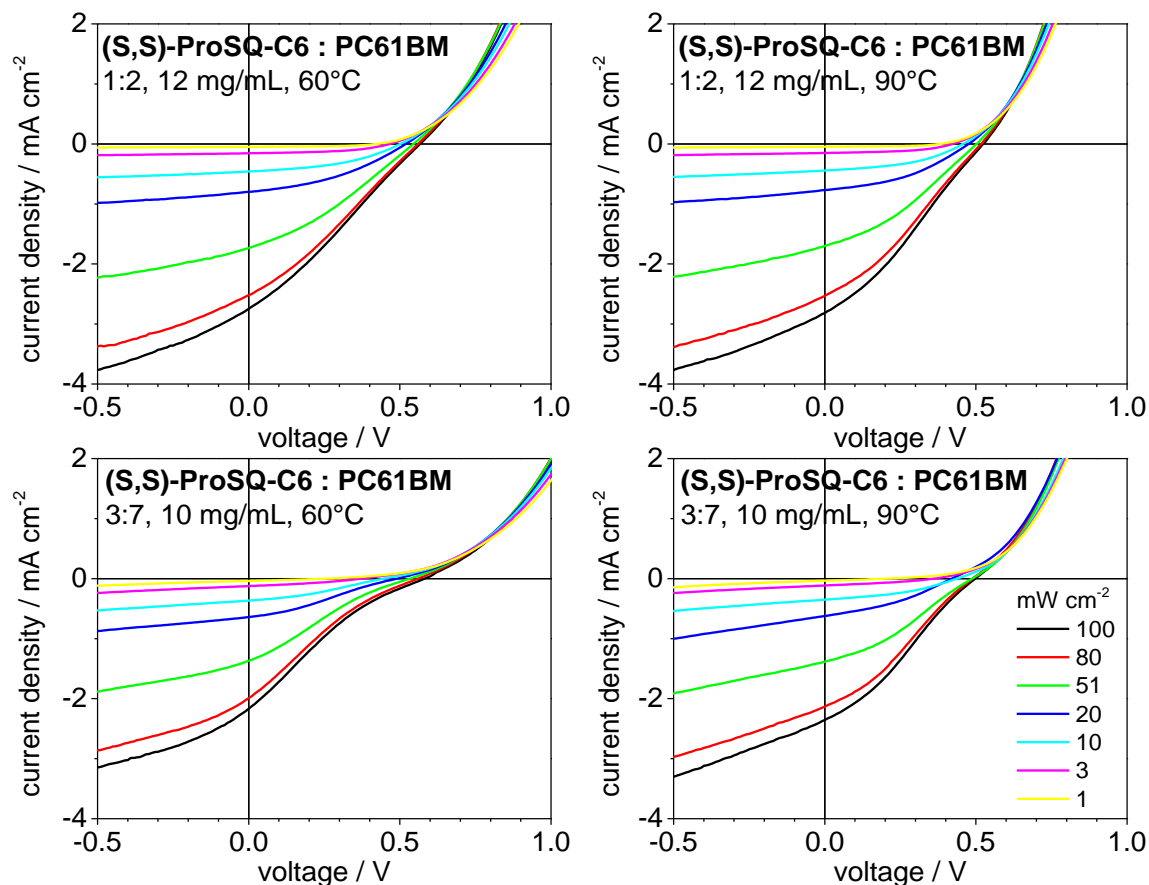


Abb. 9-7 J - V -Kennlinien von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Tempern der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen unter Variation der Beleuchtungsintensität: oben links: 1:2, 12 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 1:2, 12 mg/mL, 90 °C unten links: 3:7, 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 3:7, 10 mg/mL, 90 °C.

Mögliche Gründe für den S-Knick in Kennlinien

- Schlüsselfrage: S-Knick aus der aktiven Schicht selbst oder von den Grenzflächenkontakten zu den Elektroden?^[213]
- Ausbildung eines konkurrierenden elektrischen Feldes durch Ansammlung von Ladungsträgern
- Barrieren an den Kontakten
- Unausgeglichene Mobilitäten der Materialien der aktiven Schicht
- Phasentrennung: Fulleren sinkt zum unteren Kontakt weg von der Kathode^[214]
 → Fulleren-armer Bereich, Extraktionsbarriere an der Kathode^[215]

Gemittelte Kenngrößen in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität

Tabelle 9-1 Mittlere *FF* und PCE von (**S,S**)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 15 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempn der aktiven Schicht bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. 60 °C: *N* = 8, 90 °C: *N* = 5.

Intensität / mA cm ⁻²	60 °C Tempn		90 °C Tempn	
	<i>FF</i> / %	PCE / %	<i>FF</i> / %	PCE / %
100	37±1	0.8±0.1	35±4	0.6±0.1
80	38±2	0.9±0.1	36±4	0.7±0.2
51	38±3	0.9±0.1	36±6	0.7±0.2
20	36±4	1.0±0.2	35±9	0.7±0.4
10	35±7	1.0±0.3	35±11	0.7±0.5
3	32±8	0.7±0.5	33±10	0.5±0.6
1	30±9	0.4±0.5	39±11	0.4±0.6

Tabelle 9-2 Mittlere *FF* und PCE von (**S,S**)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempn der aktiven Schicht bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. 60 °C Tempn: *N* = 8, 90 °C Tempn: *N* = 5.

Intensität / mA cm ⁻²	60 °C Tempn		90 °C Tempn	
	<i>FF</i> / %	PCE / %	<i>FF</i> / %	PCE / %
100	25±3	0.3±0.1	23±3	0.2±0.1
80	26±3	0.4±0.1	22±5	0.2±0.1
51	27±3	0.4±0.1	24±6	0.3±0.1
20	31±4	0.5±0.2	29±5	0.3±0.1
10	33±5	0.6±0.3	29±4	0.4±0.1
3	36±9	0.6±0.4	27±1	0.3±0.1
1	42±12	0.5±0.5	28±2	0.1±0.1

Tabelle 9-3 Mittlere FF und PCE von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. 60 °C Tempern: $N = 12$, 90 °C Tempern: $N = 11$.

Intensität / mA cm^{-2}	60 °C Tempern		90 °C Tempern	
	FF / %	PCE / %	FF / %	PCE / %
100	24±3	0.3±0.1	25±3	0.3±0.1
80	24±3	0.4±0.1	26±3	0.4±0.1
51	27±4	0.4±0.1	29±3	0.4±0.1
20	33±4	0.6±0.1	34±3	0.6±0.1
10	37±4	0.8±0.1	37±3	0.7±0.1
3	43±5	0.9±0.2	41±7	0.8±0.2
1	45±8	0.9±0.3	42±10	0.7±0.3

Tabelle 9-4 Mittlere FF und PCE von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 3:7 10 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten mit Standardabweichung. 60 °C Tempern: $N = 5$, 90 °C Tempern: $N = 6$.

Intensität / mA cm^{-2}	60 °C Tempern		90 °C Tempern	
	FF / %	PCE / %	FF / %	PCE / %
100	19±2	0.2±0.1	31±1	0.3±0.0
80	20±2	0.3±0.1	31±1	0.3±0.0
51	22±3	0.3±0.1	31±1	0.3±0.1
20	27±4	0.5±0.2	29±3	0.2±0.1
10	31±4	0.6±0.2	29±5	0.2±0.2
3	37±5	0.7±0.3	32±9	0.1±0.2
1	39±10	0.6±0.4	32±18	0.0±0.1

- Verringerung der Intensität: starke Zunahme Standardabweichung (breite Fehlerbalken)

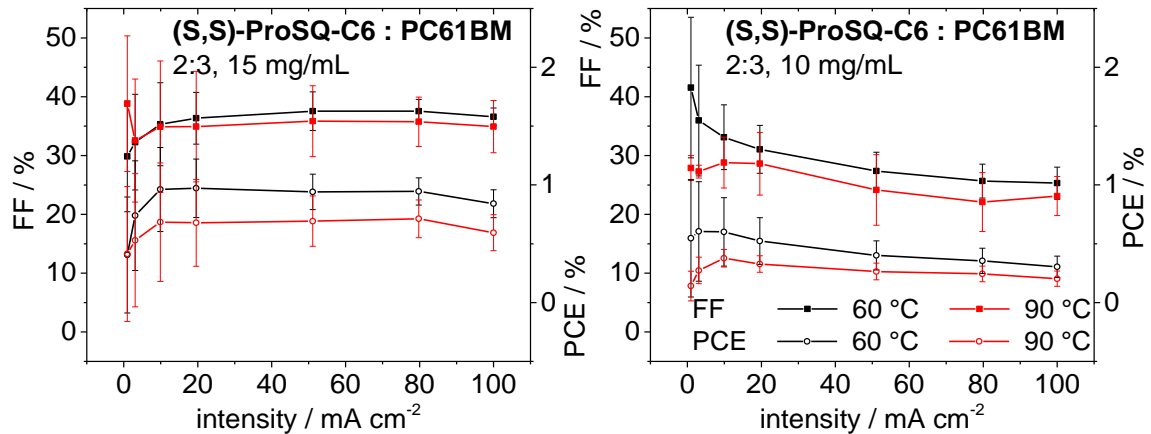


Abb. 9-8 Abhängigkeit von *FF* (Quadrate) und *PCE* (offene Kreise) von der Beleuchtungsintensität von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 15 mg/mL (links) und 2:3 10 mg/mL (rechts) BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht wie angegeben. Schwarz: 60 °C Tempern, rot: 90 °C Tempern. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. 60 °C Tempern: $N = 8$, 90 °C Tempern: $N = 5$.

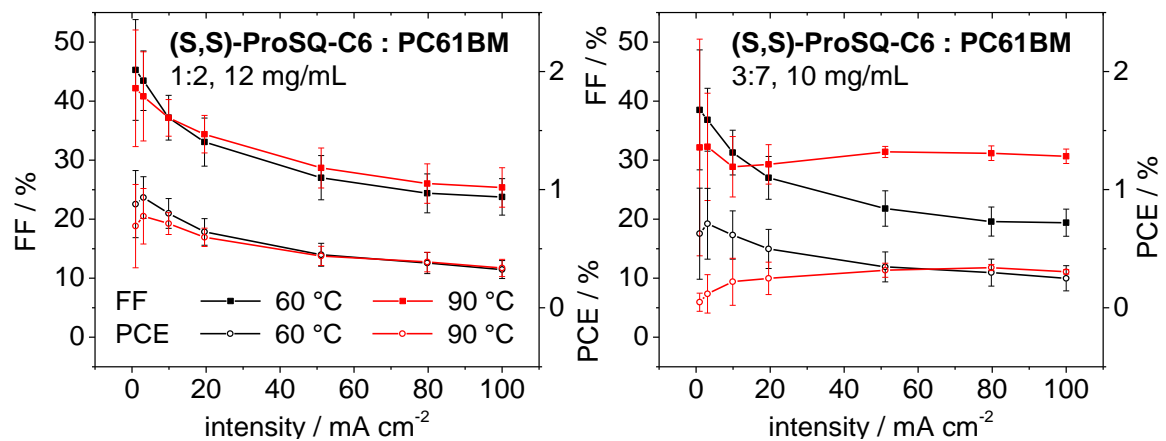


Abb. 9-9 Abhängigkeit von *FF* (Quadrate) und *PCE* (offene Kreise) von der Beleuchtungsintensität von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodioden mit unterschiedlichem Tempern der aktiven Schicht wie angegeben. Schwarz: 60 °C Tempern, rot: 90 °C Tempern. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. 1:2 12 mg/mL 60 °C Tempern: $N = 12$, 90 °C Tempern: $N = 11$; 3:7 10 mg/mL 60 °C Tempern: $N = 5$, 90 °C Tempern: $N = 6$;

Leitfähigkeit von (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 10 mg/mL und 2:3 15 mg/mL BHJ-Photodioden unter Variation der Beleuchtungsintensität

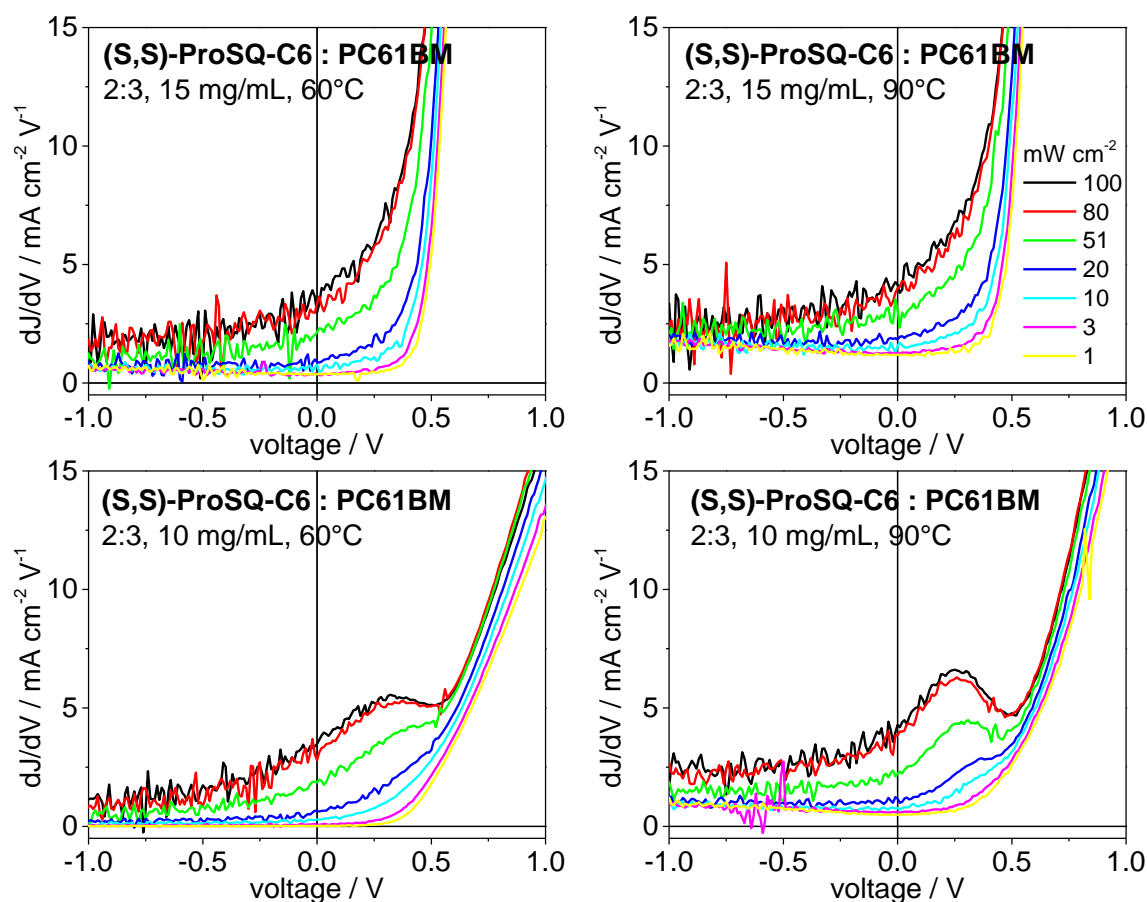


Abb. 9-10 Differentielle J - V -Auftragung dJ/dV gegen die Spannung unter Variation der Beleuchtungsintensität von exemplarischen (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Temporen der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen unter Variation der Beleuchtungsintensität: oben links: 2:3, 15 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 2:3, 15 mg/mL, 90 °C unten links: 2:3, 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 2:3, 10 mg/mL, 90 °C. Abgebildet wird die Leitfähigkeit pro Fläche der Zelle.

- Abbildung der Leitfähigkeit pro Fläche der Dioden: Trend der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Spannung und Beleuchtungsintensität
- Leitfähigkeit in allen Fällen abhängig von der Spannung und zu höheren negativen Biasspannungen annähernd konstant
- Leitfähigkeit bei 0 V und unter negativem Spannungsbias proportional zum reziproken R_{SH} : Shuntwiderstand nahm mit Erniedrigung der Beleuchtungsintensität zu
- Leitfähigkeit um V_{OC} und zu höheren positiven Biasspannungen proportional zum reziproken R_s : Serienwiderstand nahm stark mit zunehmender Spannung und unter Verringerung der Beleuchtungsintensität zu
- Hügel (S-Knick) schwächer mit Verringerung der Beleuchtungsintensität

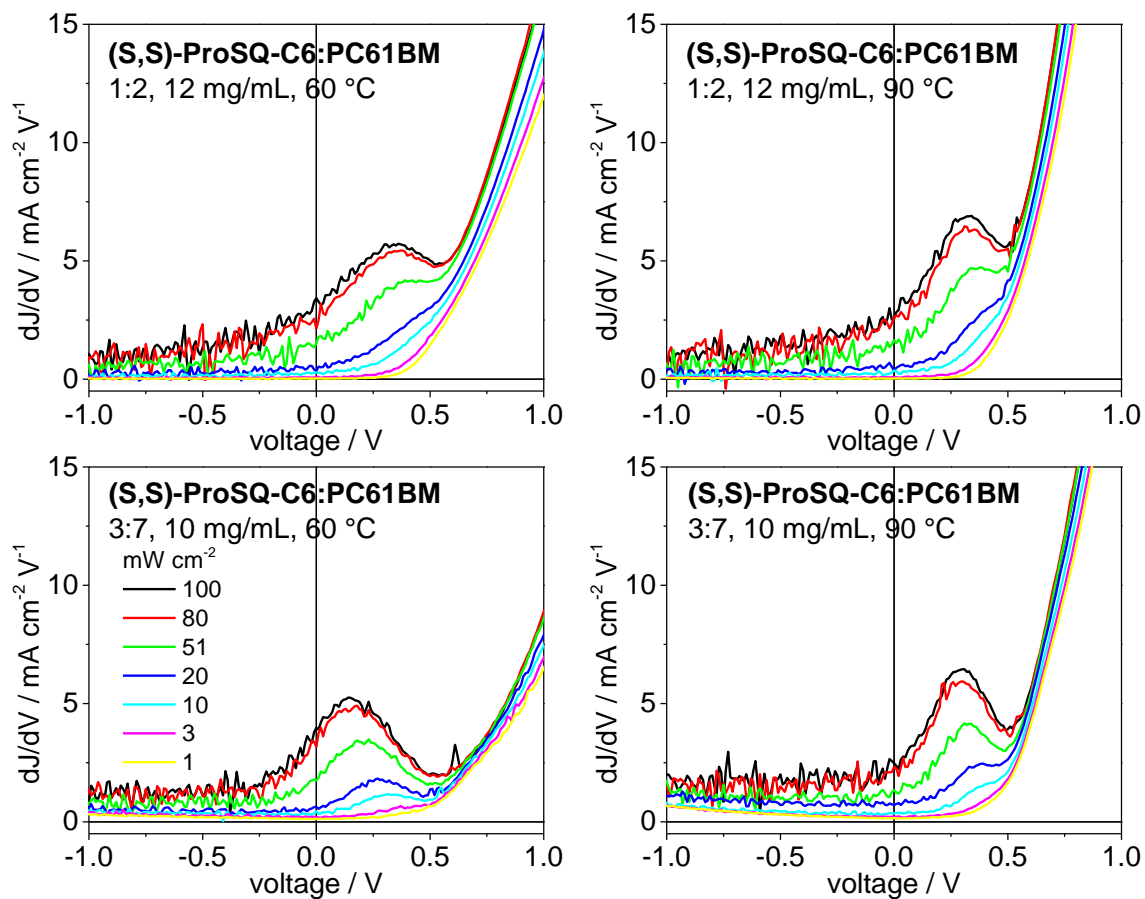


Abb. 9-11 Differentielle J - V -Auftragung dJ/dV gegen die Spannung unter Variation der Beleuchtungsintensität von exemplarischen (S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Temperaturen der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen unter Variation der Beleuchtungsintensität: oben links: 1:2, 12 mg/mL, 60 °C, oben rechts: 1:2, 12 mg/mL, 90 °C unten links: 3:7, 10 mg/mL, 60 °C, unten rechts: 3:7, 10 mg/mL, 90 °C. Abgebildet wird die Leitfähigkeit pro Fläche der Zelle.

Rekombination und Idealitätsfaktor

- Auftragung von J_{SC} gegen die Beleuchtungsintensität mit anschließendem Fitten der Daten lieferte α anhand der Steigung (Gleichung (2-11))
- Idealitätsfaktor gemäß Gleichung (2-12), abhängig von der Beleuchtungsintensität zwei lineare Bereiche in den Auftragungen: Bereich hoher Beleuchtungsintensität zwischen 20-100 mW/cm² und Bereich niedriger Beleuchtungsintensität <20 mW/cm²

Tabelle 9-5 Vergleich der durchschnittlichen Idealitätsfaktoren und Rekombinationsparameter von **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** Photodioden mit variierenden Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Tempern. Die Abweichung gibt den durchschnittlichen Standardfehler der Fits an.

Aktive Schicht	Temperatur	n_{id}		α		N
		20-100 mW cm ⁻²	<20 mW cm ⁻²	20-100 mW cm ⁻²	<20 mW cm ⁻²	
2:3 15 mg mL ⁻¹	60 °C	1.6 ± 0.3	4.0 ± 0.4	0.85 ± 0.04	1.00 ± 0.03	8
	90 °C	2.3 ± 0.4	2.6 ± 0.4	0.84 ± 0.04	1.08 ± 0.07	5
2:3 10 mg mL ⁻¹	60 °C	1.7 ± 0.2	2.6 ± 0.3	0.73 ± 0.04	1.04 ± 0.06	8
	90 °C	2.4 ± 1.4	4.0 ± 0.2	0.72 ± 0.03	0.96 ± 0.06	5
1:2 12 mg mL ⁻¹	60 °C	2.3 ± 0.2	3.3 ± 0.2	0.73 ± 0.04	0.96 ± 0.02	12
	90 °C	1.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	0.78 ± 0.03	0.96 ± 0.02	11
3:7 10 mg mL ⁻¹	60 °C	2.0 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.73 ± 0.03	0.97 ± 0.02	5
	90 °C	3.3 ± 0.3	2.5 ± 0.6	0.86 ± 0.04	1.22 ± 0.14	6

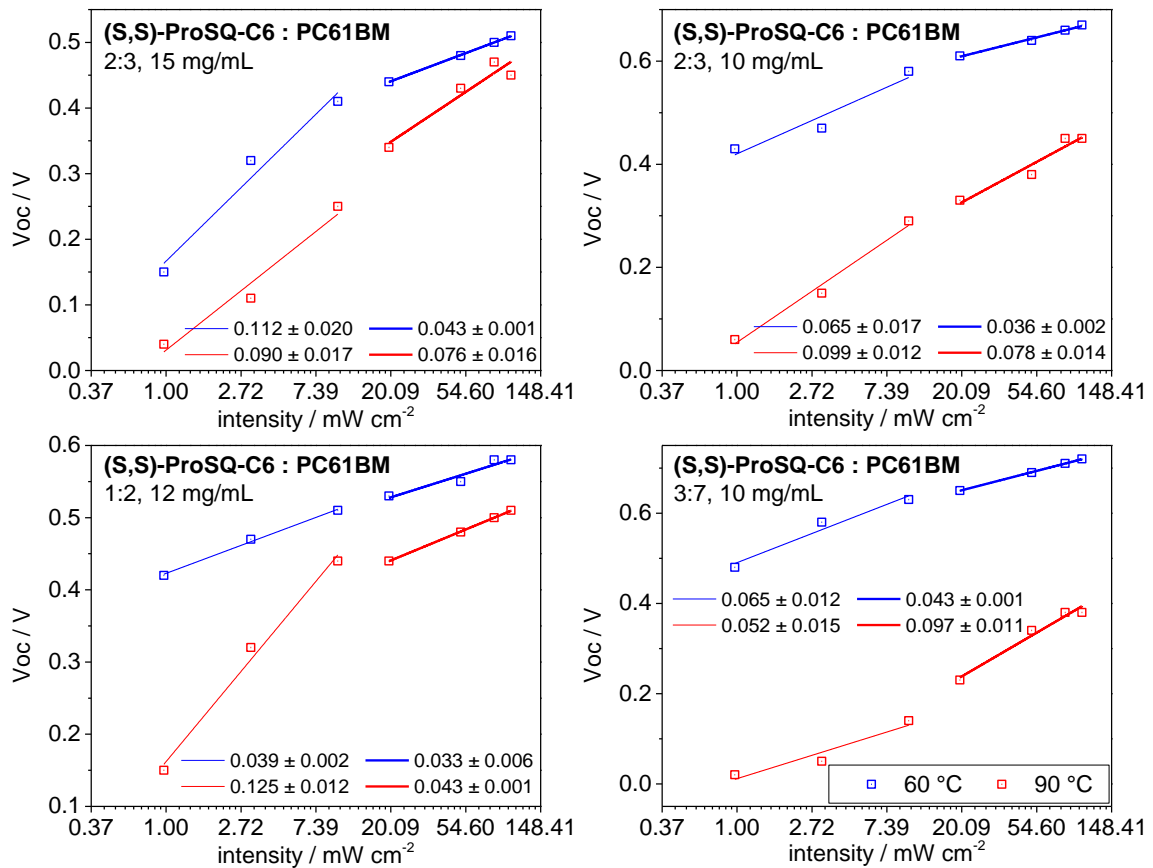


Abb. 9-12 Auftragung von V_{oc} gegen den natürlichen Logarithmus der Beleuchtungsintensität und Fitgeraden zur Bestimmung des Idealitätsfaktors n_{id} von exemplarischen (S,S) -ProSQ-C6 : PC61BM BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Temporen der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen. Oben links: 2:3 15 mg/mL, oben rechts: 2:3 10 mg/mL, unten links: 1:2 12 mg/mL, unten rechts: 3:7 10 mg/mL, blau: 60 °C Temporen, rot: 90 °C Temporen. Die Steigungen geben multipliziert mit q/kT jeweils den Idealitätsfaktor an.

- Idealitätsfaktoren stets größer als 1 und in den meisten Fällen sogar deutlich größer als der eigentliche Maximalwert von 2: starkes Anzeichen für außerordentlich viel Rekombination über Defekte und Fallenzustände^[115,118]
- niedrige Intensität: insgesamt ausschließlich Idealitätsfaktoren >2
- unter Schwachlichtbedingungen deutlich mehr Rekombination über Defekte und Fallenzustände (Defekt-assistierte Rekombination über lokalisierte Zustände an den Bandkanten an der Grenzfläche^[120–122])
- höhere Beleuchtungsintensitäten: zunehmendes Auffüllen von Defektzuständen mit freien Ladungsträgern^[121,122]
- kein klarer Trend des Einflusses des Temporns der aktiven Schicht auf den Idealitätsfaktor erkennbar

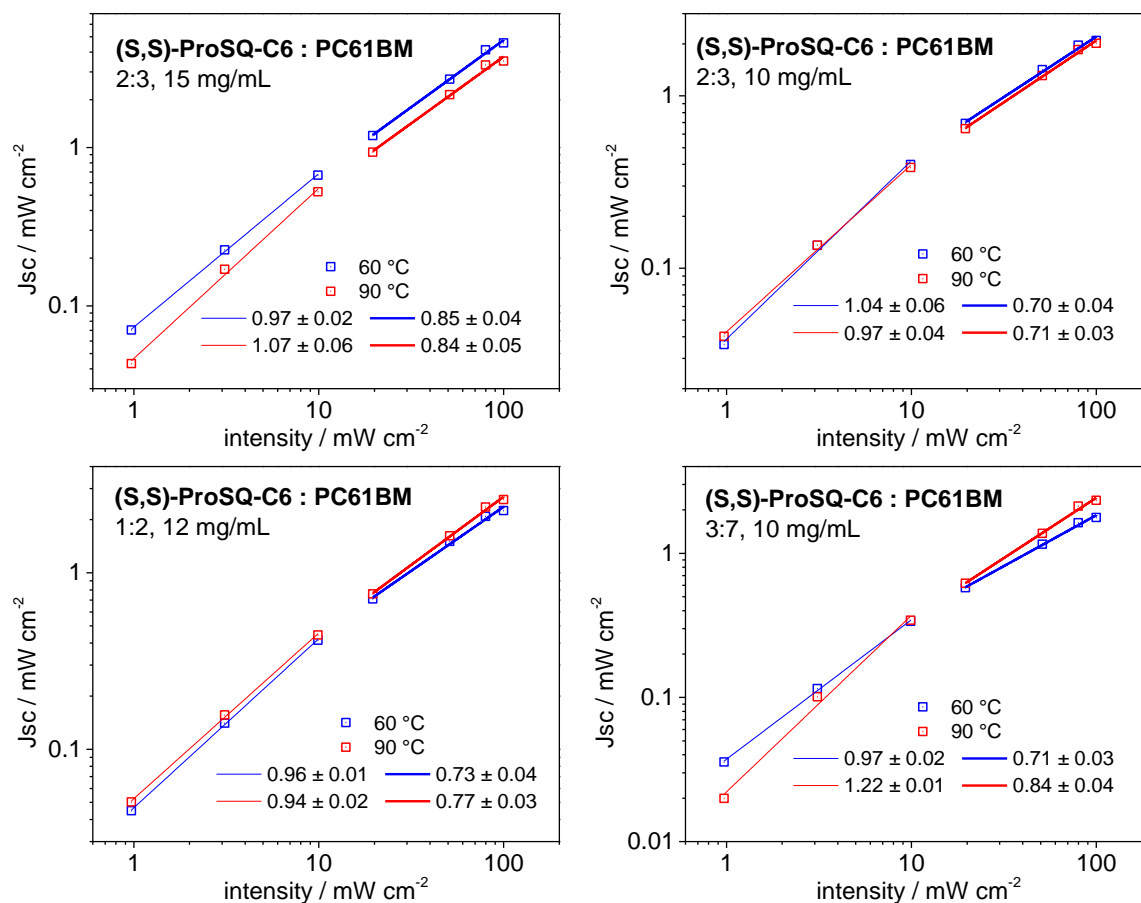


Abb. 9-13 Doppellogarithmische Auftragnungen von intensitätsabhängigen Kurzschlussstromdichten gegen die Beleuchtungsintensität mit Fit von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** BHJ-Photodioden mit Mischungsverhältnissen, Konzentrationen und Tempere der aktiven Schichten bei den angegebenen Temperaturen. Oben links: 2:3 15 mg/mL, oben rechts: 2:3 10 mg/mL, unten links: 1:2 12 mg/mL, unten rechts: 3:7 10 mg/mL, blau: 60 °C Tempere, rot: 90 °C Tempere. Die Steigungen geben jeweils den Rekombinationsparameter α an.

- Rekombinationsparameter unter hoher Beleuchtung bei allen verglichenen Zusammensetzungen der aktiven Schicht und allen Tempertemperaturen < 1 im Bereich um ca. 0.75: bimolekulare Rekombination der generierten Ladungsträger oder Raumladungszonenbegrenzung unter hoher Beleuchtungsintensität^[105,117]
- Unter geringer Beleuchtung eher linearer Zusammenhang und α im Bereich von ca. 1: vorrangig paarweise Rekombination

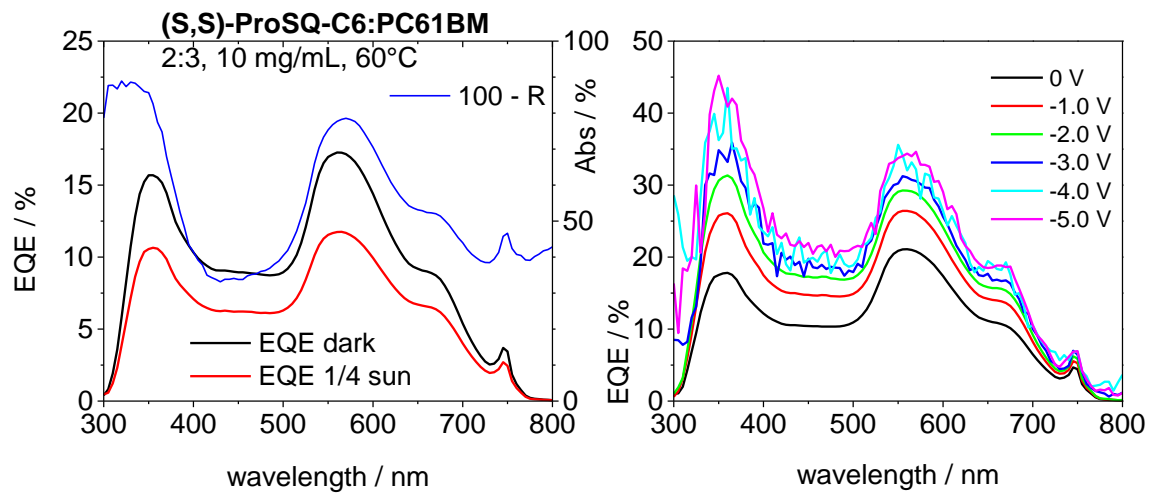
EQE von ersten (*S,S*)-ProSQ-C6-Photodioden

Abb. 9-14 EQE-Spektren einer exemplarischen (*S,S*)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 10 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit 1/4 Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V).

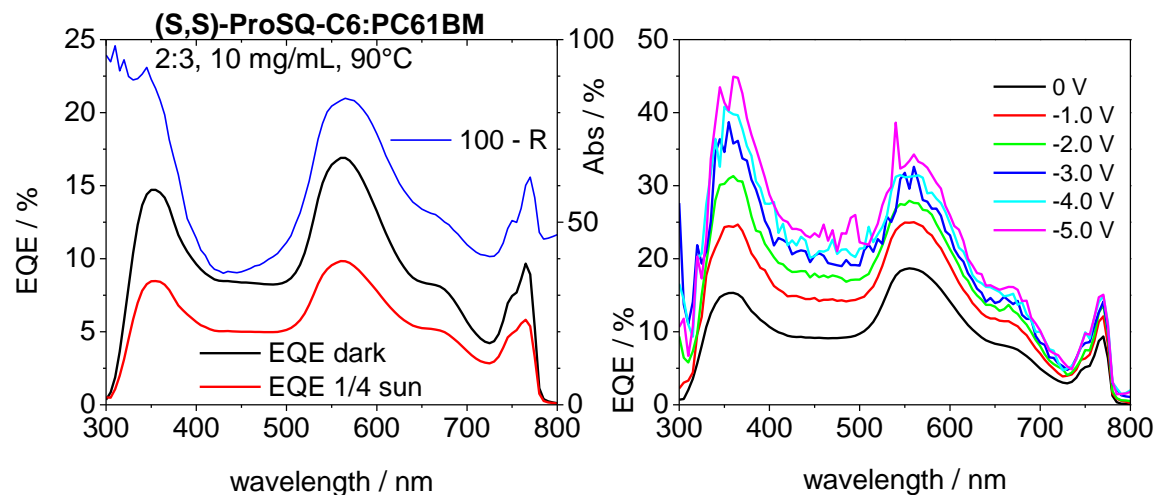


Abb. 9-15 EQE-Spektren einer exemplarischen (*S,S*)-ProSQ-C6 : PC61BM 2:3 10 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 90 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit 1/4 Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V).

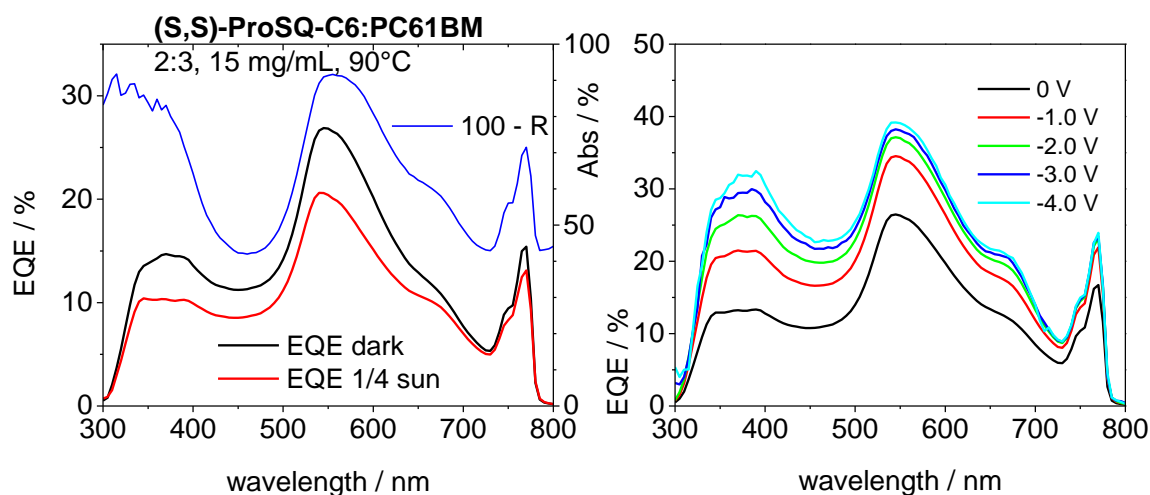


Abb. 9-16 EQE-Spektren von exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 2:3 15 mg/mL BHJ-Photodioden mit Tempern der aktiven Schicht bei 90 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit ¼ Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -4.0 V).

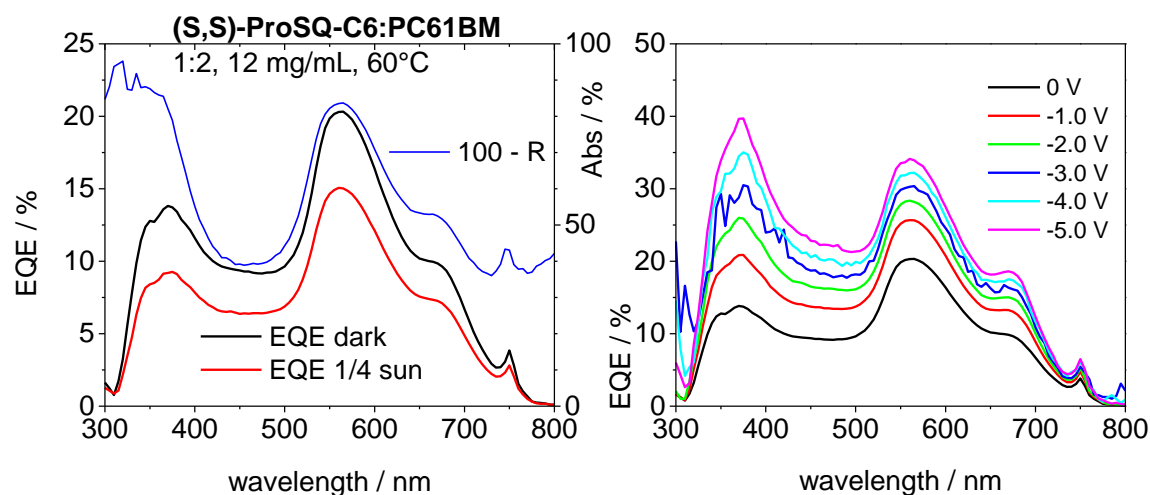


Abb. 9-17 EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 60 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit ¼ Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V).

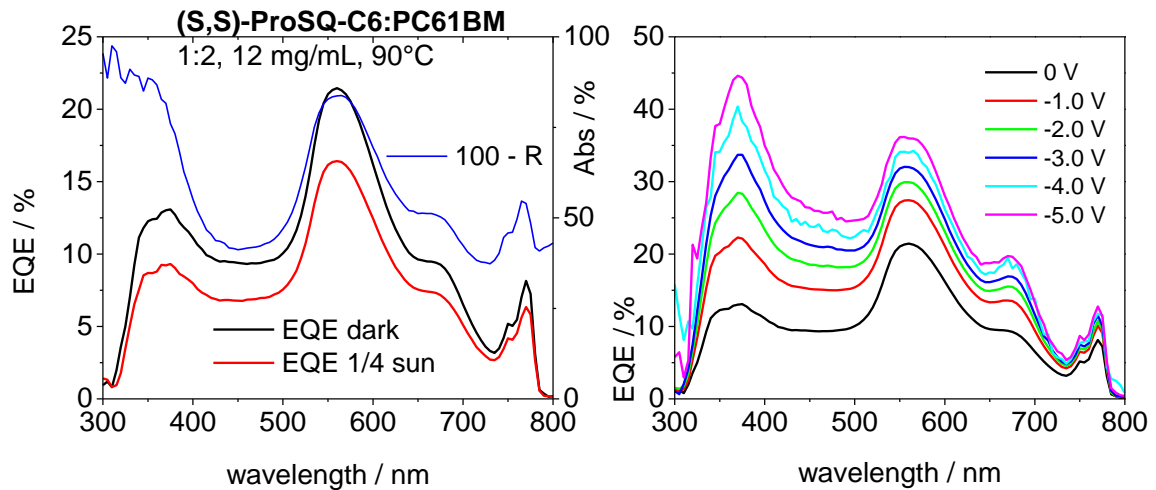


Abb. 9-18 EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 1:2 12 mg/mL BHJ-Photodiode mit Temperr der aktiven Schicht bei 90 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit ¼ Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -5.0 V).

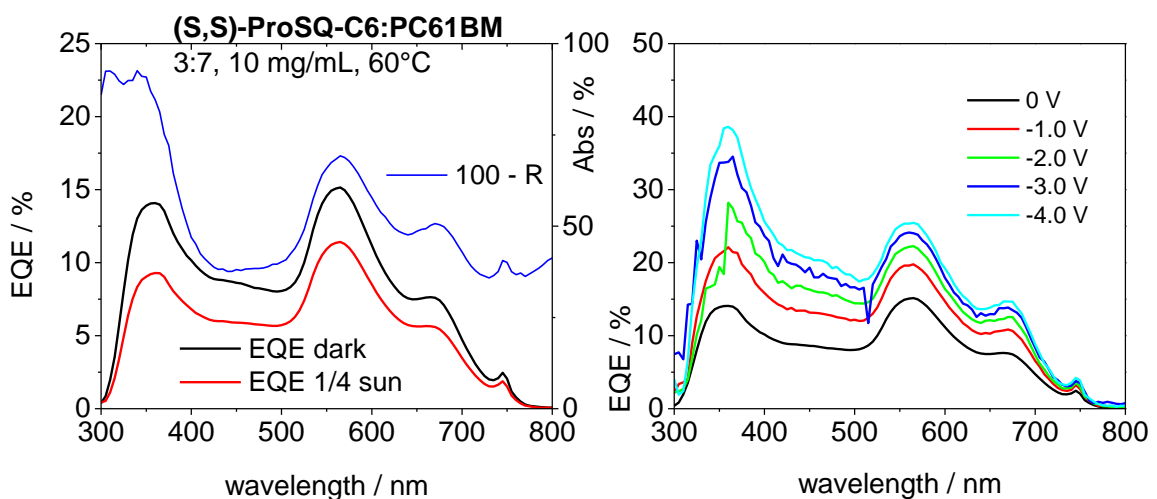


Abb. 9-19 EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6 : PC61BM** 3:7 10 mg/mL BHJ-Photodiode mit Temperr der aktiven Schicht bei 60 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit ¼ Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -4.0 V).

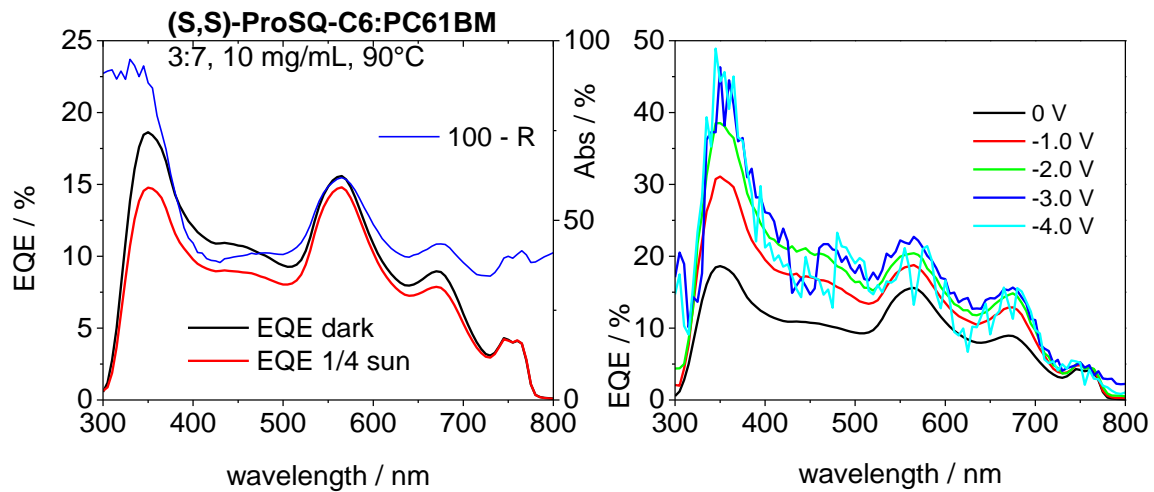


Abb. 9-20 EQE-Spektren einer exemplarischen **(S,S)-ProSQ-C6:PC61BM** 3:7 10 mg/mL BHJ-Photodiode mit Tempern der aktiven Schicht bei 90 °C. Links: EQE unter Dunkelbedingungen (schwarze Linie), EQE unter Biasbeleuchtung mit 1/4 Sonne Intensität (rote Linie) und über die Reflexion ermittelte Absorption der Diode (blaue Linie). Rechts: EQE unter Dunkelbedingungen unter negativem Spannungsbias (0 - -4.0 V).

Ende