

Funktionale Merocyaninfarbstoffe: Synthese,
molekulare und Selbstorganisationseigenschaften
sowie ihre Anwendung in der organischen Photovoltaik

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
André Zitzler-Kunkel
aus Bürgstadt

Würzburg 2014

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

17. April 2014

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Gutachter: Prof. Dr. Christoph Lambert

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Frank Würthner
2. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

01. August 2014

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Susanne
und
für meine Eltern

Danksagung

Mein Dank gilt im Besonderen meinem Doktorvater Prof. Dr. Frank Würthner für die überlassene, interessante Themenstellung an der Schnittstelle zwischen organisch-physikalischer Chemie und den Materialwissenschaften. Darüber hinaus danke ich für die Bereitstellung des hervorragenden Arbeitsumfeldes, die mir gewährten Freiheiten im Verfolgen eigener Ideen sowie die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Klaus Meerholz und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. Martin R. Lenze für die Herstellung und Untersuchung der organischen Solarzellen sowie die unzähligen wertvollen Gespräche. Des Weiteren möchte ich Herrn M. Sc. Tobias Schnier für die detaillierte Untersuchung der Tetronfarbstoff-Solarzellen danken.

Herrn Dr. Chantu Saha-Möller gilt mein ausdrücklicher Dank für die sorgfältige und erstklassige Überarbeitung von Manuskripten sowie die ausgezeichnete Zusammenarbeit beim Publizieren.

Herrn Dr. Marcel Gsänger, Herrn Dr. Christian Burschka, Herrn Dr. David Schmidt sowie Frau Ana-Maria Krause gilt mein Dank für die Messung und Lösung einer Reihe von Kristallstrukturen. Frau Ana-Maria Krause möchte ich zusätzlich für die Durchführung von CV- und DSC-Messungen danken.

Herrn Dr. Matthias Stolte gilt ein großer Dank für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen, sowie das Messen der EOA-Spektren.

Herrn Dipl.-Chem. Daniel Görl und Herrn Dr. Florian Beuerle gilt ein spezieller Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Praktikanten Alexander Florian und Fabian Holzmeier sowie meinem Bachelorstudenten Martin Pfeffermann danke ich für ihr großes Interesse, Engagement sowie die hervorragende Zusammenarbeit.

Herrn Christian Simon möchte ich für seine talentierte und fleißige Unterstützung während seiner Ausbildungszeit danken. Frau Petra Seufert-Baumbach danke ich für das Nachziehen bekannter Merocyanine.

Herrn Joachim Bialas danke ich vielfach für das tolle Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft im Laboralltag. Frau Christiana Toussaint und Frau Anette Häfner für die tolle Unterstützung bei allen bürokratischen Angelegenheiten.

Herrn Dipl.-Chem. Benjamin Fimmel möchte ich meinen Dank für die entgegenkommende Hilfe bei allen technischen Problemen am PC und den vielen Fragen zu quantenchemischen Rechnungen danken. Herrn M. Sc. Valentin Kunz danke ich für die Durchführung von Tieftemperatur-NMR-Messungen.

Herrn Dr. Gustavo Fernández Huertas möchte ich im Besonderen für seine stete Diskussionsbereitschaft bei wissenschaftlichen Fragestellungen danken. Ferner gebührt mein Dank Frau Ana Reviejo Guzmán für die graphische Mitgestaltung der Abbildung 76.

Herrn Dr. Matthias Grüne und Frau Elfriede Ruckdeschel möchte ich für die Durchführung der NMR-Experimente und die stete Hilfsbereitschaft bei auftauchenden Fragen herzlich danken. Herrn Dr. Michael Büchner, Herrn Fritz Dadrach und Frau Antje Hautzinger danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Frau Liselotte Michels gilt mein Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ein besonderer Dank gebührt dem gesamten AK Würthner für das freundschaftliche Arbeitsumfeld und das tolle Arbeitsklima, so dass mir meine Promotionszeit stets in guter Erinnerung bleiben wird.

Gustavo, Ana, Pete, Meggan, Daniel, Marcel, Martin, Hannah und Ulrich danke ich für die vielen tollen Abende während meiner Promotionszeit.

Mein uneingeschränkter, ausdrücklicher Dank gilt meiner Frau Susanne, meinen Eltern und Schwiegereltern sowie meiner Schwester und ihrer Familie für ihre immerwährende Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AM1	Austin Model 1
AM1.5G	Luftmasse (engl.: air mass)
ATOP	Aminothieryl-dioxypyridon
ATTM	Aminothieryl-thiazolydenmalononitril
B3LYP	Hybrid-Dichtefunktional
BHJ	Gemischter Heteroübergang (engl.: bulk heterojunction)
BODIPY	Bordipyrrromethen
Bu	Butyl
CD	Circulardichroismus
CHN	Elementaranalyse
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	diffusionsaufgelöste NMR-Spektroskopie (engl.: diffusion ordered spectroscopy)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
EC	Elektronentransfer-Folgereaktions-Mechanismus
EI	Elektronenstoßionisation
EOAM	elektrooptische Absorptionsmessung
EQE	externe Quanteneffizienz (engl.: external quantum efficiency)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
2-Ethex	2-Ethylhexyl
Fc	Ferrocen
<i>FF</i>	Füllfaktor
FMO	Grenzorbital (engl.: frontier molecular orbital)

FWHM	Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum)
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
HCC	Lochsammelkontakt (engl.: hole collecting contact)
HMBC	heteronuklear-korrelierte NMR-Spektroskopie über mehrere Bindungen (engl.: heteronuclear multiple bond coherence)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HOPG	hochorientierter pyrolitischer Graphit
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high performance liquid chromatography)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: high resolution mass spectrometry)
HSQC	heteronuklear-korrelierte NMR-Spektroskopie (engl.: heteronuclear single quantum coherence)
IDOP	Indolenin-dioxopyridon
IDTM	Indolenin-thiazolydenmalononitril
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl.: short circuit current density)
LFER	lineare freie Energiebeziehung (engl.: linear free energy relationship)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
min	Minute
MALDI	Matrix assistierte Laser Desorptionsionisation
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methyl
MM+	Kraftfeldmethode
MPP	Punkt maximaler Leistung (engl.: maximal power point)
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahinfrarot
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)

OPM	Optische Polarisationsmikroskopie
PC ₆₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -buttersäuremethylester
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -buttersäuremethylester
<i>PCE</i>	Wirkungsgrad (engl.: power conversion efficiency)
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PHJ	Planarer Heteroübergang (engl.: planar heterojunction)
PMHJ	Planar gemischter Heteroübergang (engl.: planar mixed heterojunction)
PR	photorefraktiv
Pr	Propyl
PSS	Poly(styrolsulfonat)
PYOP	Pyridin-dioxopyridon
ROESY	Drehrahmen Kern-Overhauser Verstärkungsspektroskopie (engl.: rotating-frame nuclear overhauser enhancement spectroscopy)
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: revolutions per minute)
s	Sekunde(n)
SEC	Spektroelektrochemie
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy)
SHJ	Supramolekulare Donor-/Akzeptor-Heterogrenzfläche (engl.: supramolecular p-/n-heterojunction)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Flugzeit (engl.: time of flight)
<i>UI</i> -Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (engl.: visible)
V _{OC}	Leerlaufspannung (engl.: open circuit voltage)
Vol	Volumen
wt	Gewichtsanteil (engl.: weight)

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 – Einleitung und Ziel der Arbeit	1
Kapitel 2 – Kenntnisstand.....	5
2.1 Exzitonentheorie	5
2.2 Merocyaninfarbstoffe.....	11
2.2.1 Allgemeine Struktur von Merocyaninfarbstoffen	11
2.2.2 Dipolare Aggregation von Merocyaninfarbstoffen.....	12
2.2.2.1 Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen.....	12
2.2.2.2 Intramolekulare Selbstorganisation von Bis(merocyanin)-Farbstoffen.....	16
2.2.2.3 Diskrete supramolekulare Merocyanin-Farbstofforganistrate.....	17
2.2.2.4 Ausgedehnte supramolekulare Merocyanin-Farbstofforganistrate	21
2.2.3 Wasserstoffbrückenbindungs-vermittelte Selbstorganisation von Merocyanin- farbstoffen.....	25
2.2.4 Schlussfolgerungen	33
2.3 Organische Solarzellen	35
2.3.1 Funktionsweise und Zellarchitektur.....	35
2.3.2 Charakterisierung und wichtige Kenngrößen organischer Solarzellen.....	37
2.3.3 Organische Solarzellen mit Merocyanin-Donormaterialien	39
2.3.4 Weitere niedermolekulare Donormaterialien für organische Solarzellen – aktueller Stand der Forschung	44
2.3.5 Schlussfolgerungen	46
Kapitel 3 – Ergebnisse und Diskussion	48
3.1 Synthesen	48
3.1.1 Synthese der Donoreinheiten	49
3.1.2 Synthese der akzeptorsubstituierten Brückeneinheiten	51
3.1.2.1 Synthese der Brückeneinheiten mit Pyridonakzeptoren	51
3.1.2.2 Synthese der Brückeneinheiten mit Thiazolakzeptoren.....	51
3.1.2.3 Synthese der indacenbasierten Akzeptoren.....	52
3.1.3 Merocyaninsynthesen.....	54
3.1.3.1 Synthese von Mono(merocyanin)-Referenzfarbstoffen.....	54
3.1.3.2 Synthese π -verlängerter Mono(merocyanin)-Farbstoffe	54
3.1.3.3 Synthese von Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffen	55
3.1.3.4 Synthese von D-A-D-Farbstoffen	60

3.2	Optische und elektrochemische Eigenschaften molekular gelöster Merocyanine	62
3.2.1	Einfluss der Variation des Molekülgerüsts (D-A vs. D-A-D)	62
3.2.1.1	Farbstoffe mit Indacentetron- bzw. Indandionakzeptoren.....	62
3.2.1.2	Farbstoffe mit dicyanovinylsubstituierten Indacen-/Indanakzeptoren	69
3.2.2	Einfluss der Variation der Polymethinkettenlänge	73
3.2.3	Einfluss der Variation der Brückeneinheit	79
3.2.3.1	Farbstoffe mit IDOP- bzw. ATOP-Chromophoren	79
3.2.3.2	Farbstoffe mit Thiazolakzeptoren.....	85
3.3	Merocyanin-Farbstofforganisate	90
3.3.1	Supramolekularer Polymerisationspfad der Bis(ATOP)-Farbstoffe 67b-d	90
3.3.1.1	Faltung zu intramolekularen Dimeraggregaten	90
3.3.1.2	Faltungsinduzierte supramolekulare Polymerisation.....	96
3.3.2	Selbstorganisation von Merocyaninpinzetten.....	102
3.3.2.1	Aggregationsstudien und Aufklärung der Aggregatstruktur	102
3.3.2.2	Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation.....	120
3.3.2.3	Einfluss der Aggregation von 67f auf das Redoxverhalten	126
3.3.3	Supramolekulare Polymerisation des Farbstoffes 72	130
3.4	Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen	138
3.4.1	Einfluss der hierarchischen supramolekularen Polymerisation von 67b auf den Wirkungsgrad.....	138
3.4.2	Einfluss der Variation des Molekülgerüsts (D-A vs. D-A-D) auf den Wirkungsgrad.....	142
3.4.3	Einfluss der Polymethinkettenlänge auf den Wirkungsgrad	146
Kapitel 4	– Zusammenfassung	153
Kapitel 5	– Summary.....	159
Kapitel 6	– Experimentaltteil.....	164
6.1	Verwendete Materialien und Methoden	164
6.2	Synthesen.....	168
6.3	Kristallstrukturdaten	206
6.4	Regressionsdaten zur kinetischen Aggregatbildung von 72	217
Literatur	219

Kapitel 1



Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Menschheit sieht sich angesichts der anhaltend rapiden Bevölkerungszunahme und dem fortwährenden globalen Streben nach wirtschaftlichem Wohlstand in absehbarer Zukunft mit dem ernstesten Problem der Sicherung einer nachhaltigen Energieversorgung konfrontiert. Zur Energiegewinnung wurde seit Beginn der Industrialisierung fast ausschließlich die Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas sowie nach ihrer Entdeckung die Kernenergie eingesetzt. Die zunehmende Verknappung der fossilen Rohstoffe, welche Prognosen zufolge in etwa 40 bis 200 Jahren aufgebraucht sein werden,^[1] die Anreicherung der Erdatmosphäre mit klimaschädlichem Kohlenstoffdioxid als auch die Restrisiken der Kernenergie, die durch die Havarie von Fukushima erneut aufgezeigt wurden, stellen die Triebfeder zur Entwicklung neuer, regenerativer Energieformen dar. Nach der beschlossenen Energiewende kommt Deutschland dabei eine globale Vorreiterrolle zu, welche die Dringlichkeit der Energieerzeugung mit erneuerbaren Ressourcen hierzulande nachdrücklich dokumentiert.

Unter allen erneuerbaren Energieformen scheint die Sonnenenergie die vielversprechendste Primärenergiequelle der Zukunft zu sein, da stündlich mehr Energie in Form von Sonnenlicht auf die Erdoberfläche auftrifft, als die komplette Menschheit über ein gesamtes Jahr verbraucht.^[2] Im Schatten der kommerziellen, siliziumbasierten Solarpaneele, die trotz ihrer hohen Wirkungsgrade von bis zu 22.9 %^[3] zahlreiche Nachteile wie hohe Produktionskosten, hohes Gewicht und Starrheit mit sich bringen, hat das Interesse an organischen Solarzellen über das letzte Jahrzehnt enorm zugenommen. Diese neue Generation von Photovoltaikmodulen besticht durch niedrige Herstellungskosten sowie die Möglichkeit zur Herstellung leichter, flexibler und nahezu transparenter Bauteile, die gänzlich neue Anwendungsgebiete wie die Integration in Glasfassaden möglich erscheinen lassen. Die organischen Solarzellen

können dabei sowohl aus diskreten bzw. polymeren π -konjugierten Molekülen durch Lösungs- oder Vakuumprozessierung hergestellt werden und haben mittlerweile Rekord-effizienzen von 12.0 %^[4] erreicht. Derart hohe Wirkungsgrade lassen eine Kommerzialisierung dieser zukunftssträchtigen Technologie in greifbare Nähe rücken.

Um effiziente, optoelektronische Bauteile zu realisieren, müssen die eingesetzten organischen Materialien zunächst auf molekularer Ebene hinsichtlich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften optimiert werden.^[5] Für eine hohe Funktionalität der Halbleitermaterialien ist zudem eine präzise Kontrolle der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf supramolekularer Ebene von äußerster Wichtigkeit.^[6] Dabei werden, in Anlehnung an die hocheffizienten, natürlichen Lichtsammelsysteme von grünen Bakterien^[7] und Purpurbakterien,^[8] hochgeordnete, nanoskalige Strukturen angestrebt, die wirksame intermolekulare elektronische Kopplungen und somit einen effizienten Ladungstransport zwischen benachbarten π -Systemen ermöglichen sollen.

In organischen Solarzellen ist zusätzlich die Ausbildung einer phasenseparierten Donor/Akzeptor-Heterogrenzfläche zwischen elektronenreichen und elektronenarmen organischen Halbleitermaterialien notwendig, um einen wirksamen Loch- bzw. Elektronentransport sowie eine effiziente Ladungstrennung an der Heterogrenzfläche sicherzustellen. Diese gewünschte, nanoskalige Anordnung der π -Systeme beteiligter Donor- und Akzeptormaterialien sollte prinzipiell durch supramolekulares Design realisierbar sein. So beschreibt beispielsweise Matile einen Zugang zu einer hochgeordneten, supramolekularen Donor/Akzeptor-Heterogrenzfläche (SHJ) auf der Nanoskala.^[9] Hierzu wurde die reißverschlussartige Selbstorganisation verschiedener Naphthalindiimid-Farbstoffe ausgenutzt, die eine SHJ-Kaskade mit antiparallelem Redoxgradient bereitstellt und damit eine effiziente Erzeugung von Photostrom im Nanomaßstab realisiert. Trotz des enormen Fortschritts in der supramolekularen Chemie ist eine präzise morphologische Kontrolle der Donor/Akzeptor-Heterogrenzfläche im meso- und makroskopischen Maßstab jedoch noch immer mit signifikanten Problemen verbunden. Auftretende Schwierigkeiten sind dabei insbesondere auf Phasenseparationskräfte zwischen den vermischten Elektronendonator- und Elektronenakzeptormaterialien zurückzuführen, welche die Ausbildung der Domänen in *Bulk Heterojunction* (BHJ) Solarzellen bestimmen. Ansätze zur Lösung dieser Probleme umfassen hauptsächlich den Einsatz von Lösungsmitteladditiven^[10] oder die thermische Nachbehandlung^[11] der abgeschiedenen aktiven BHJ-Schicht und sind fortbestehender Gegenstand aktueller Forschung.^[12]

Merocyaninfarbstoffe stellen aussichtsreiche organische Halbleitermaterialien dar, die einen Lösungsbeitrag zur Kontrolle der Morphologie in organischen Solarzellen leisten könnten (Abbildung 1). Zum einen wurde die hervorragende Eignung von Merocyaninen als p-Halbleitermaterialien für BHJ-Solarzellen von den Arbeitsgruppen Würthner und Meerholz bereits beschrieben,^[13] zum anderen kann die aus der Dipolarität der Merocyanine resultierende starke und gerichtete Selbstorganisation dieser Farbstoffe zum Aufbau elaborierter, supramolekularer Strukturen instrumentalisiert werden. So gelang es, unter Ausnutzung der dipolaren Aggregation homoditoper Bis(merocyanin)-Farbstoffe unter anderem hochgeordnete, helikale Nanoröhren,^[14] diskrete bimolekulare π -Stapel^[15] und die Bildung intramolekularer Foldamere^[16] zu realisieren.

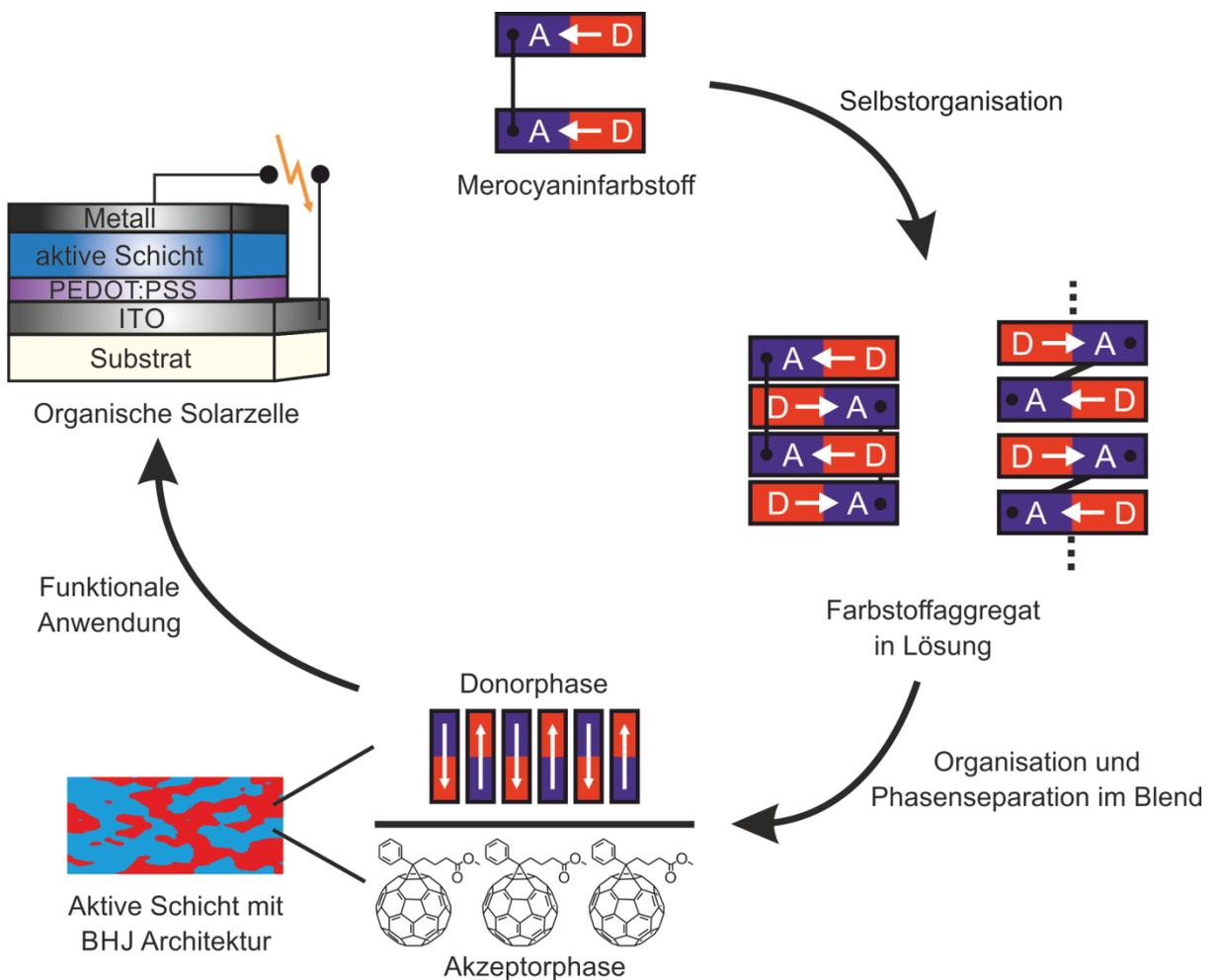


Abbildung 1. Illustration der im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Nutzung stark selbstorganisierender Merocyaninfarbstoffe zur gezielten Kontrolle von Organisation und Phasenseparation im BHJ-Blend, um in Adaption zu natürlichen Lichtsammelsystemen hochgradig funktionale organische Solarzellen zu erzeugen.

An bestehende Studien zur Selbstorganisation und Anwendung von Merocyaninen in organischen Solarzellen anknüpfend, ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese funktionaler, stark selbstorganisierender Merocyaninfarbstoffe, um eine gezielte Beeinflussung der Morphologie in der aktiven Schicht der optoelektronischen Bauteile im Rahmen des Abscheidungsprozesses steuern zu können. Dazu sollen die neuartigen, komplexen Farbstoffe nach erfolgreicher Synthese zunächst hinsichtlich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden, woran sich für ausgewählte, geeignete Strukturen ein detailliertes Studium der Aggregation in Lösung anschließen soll. Die sich dabei als vielversprechend herauskristallisierten Merocyanine sollen abschließend auf ihre Eignung als Donormaterialien in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen evaluiert werden. Dabei soll insbesondere für ausgewählte, in Lösung hochgradig selbstorganisierende Derivate eine sorgfältige Anpassung der Prozessierungsbedingungen vorgenommen werden, um gezielt die supramolekularen Merocyaninaggregate in der aktiven Schicht der BHJ-Solarzelle zu erzeugen.

Kapitel 2 erläutert zu Beginn detailliert die Exzitonentheorie. Dem schließt sich ein Literaturüberblick zu Struktur, Eigenschaften und Selbstorganisationsverhalten von Merocyaninfarbstoffen an. Zuletzt wird eine Einführung in das Forschungsgebiet der organischen Photovoltaik gegeben. Dabei werden Aufbau, Funktionsweise und Charakterisierung der Bauteile erklärt sowie ein umfassender Überblick über bekannte, Merocyanin-basierte organische Solarzellen gegeben.

Kapitel 3 beschreibt, diskutiert und interpretiert die eigenen Arbeiten und erzielten Ergebnisse. Zunächst werden hierzu die durchgeführten Synthesen neuer Verbindungen beschrieben, woran sich die Charakterisierung ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften in Lösung anschließt. Ferner wird anhand ausgewählter Leitstrukturen das Selbstorganisationsverhalten der Farbstoffe in Lösung studiert und abschließend ihre Eignung als p-Halbleitermaterialien in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen evaluiert.

Kapitel 4 und **Kapitel 5** geben eine Zusammenfassung der Arbeit in deutscher und englischer Sprache.

Kapitel 6 umfasst den Experimentalteil. Darin werden die verwendeten Materialien und Methoden dokumentiert und eine detaillierte Beschreibung von Synthesevorschriften und Substanzcharakterisierungen nicht literaturbekannter Verbindungen gegeben.

Kapitel 2



Kenntnisstand

2.1 Exzitonentheorie

Zur Untersuchung und Strukturaufklärung von Farbstofforganismen steht mittlerweile eine Vielzahl mikroskopischer und spektroskopischer Methoden zur Verfügung. Um die Organisation der Moleküle im Festkörper oder auf Oberflächen zu studieren, können beispielsweise die Röntgenstrukturanalyse bzw. Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt werden. Des Weiteren kann die Aggregation von Molekülen in der Gasphase durch ESI-Massenspektrometrie detektiert werden. Am Wichtigsten ist für den organischen Chemiker meist jedoch das Studium der Aggregation in Lösung. Dazu stellt, neben der NMR-Spektroskopie, bei der die Selbstorganisation anhand der chemischen Verschiebung bestimmter Protonensignale verfolgt werden kann, vor allem die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie eine hervorragende Methode dar. Mit diesem Verfahren lassen sich elektronische Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen durch hervorgerufene, zumeist signifikante spektrale Veränderungen im Absorptionsspektrum beobachten, welche im Allgemeinen verglichen mit der Monomerbande zu hypsochrom (*H*-Bande) oder bathochrom (*J*-Bande) verschobenen Aggregatbanden führen.

Ein einfaches Modell zur Erklärung der im Rahmen der Aggregation beobachteten spektralen Veränderungen stellt die von Kasha und McRae entwickelte molekulare Exzitonentheorie^[17] dar. Sie beruht auf einer Punktdipolnäherung und wurde von der in der Festkörperphysik beobachteten Davydov-Aufspaltung^[18] an Molekülkristallen abgeleitet. Die Exzitonentheorie betrachtet Moleküle als klassische Oszillatoren, so dass sich der Hamiltonoperator H_{dim} für ein aus den Molekülen A und B gebildetes Dimeraggregat aus der Addition der Hamiltonoperatoren H_A und H_B der Einzelmoleküle sowie eines zusätzlichen Störpotentials V_{AB} nach Gleichung 1 ergibt.

$$H_{\text{dim}} = H_{\text{A}} + H_{\text{B}} + V_{\text{AB}} \quad (1)$$

Die Lösung der auf diesem Dimeransatz beruhenden Schrödingergleichung ergibt die in Gleichung 2 gegebene Übergangsenergie ΔE_{dim} für die optische Anregung des Dimers vom elektronischen Grundzustand (E_{g}) in einen elektronisch angeregten Zustand (E_{a}),

$$\Delta E_{\text{dim}} = E_{\text{a}} - E_{\text{g}} = \Delta E_{\text{mon}} + \Delta E_{\text{vdW}} \pm \varepsilon \quad (2)$$

wobei ΔE_{mon} die Übergangsenergie der isolierten Moleküle und ΔE_{vdW} den Energieunterschied zwischen den van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien des Grund- und angeregten Zustands des Dimers verglichen zum Monomer bedeuten. Wie der Gleichung 2 zu entnehmen ist, führt die Exzitonenaufspaltungsenergie ε zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands in zwei Energieniveaus, welche durch eine Energiedifferenz von 2ε voneinander getrennt sind. Eine quantitative Berechnung der Größe ε kann mittels Gleichung 3 erfolgen,

$$\varepsilon = \frac{|\vec{\mu}_{\text{ag}}|^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{\text{AB}}^3} (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta) \quad (3)$$

in der μ_{ag} das Übergangsdipolmoment der freien Moleküle, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und r_{AB} den Abstand der Moleküle A und B im Dimeraggregat darstellen. α und θ beschreiben Rotations- bzw. Schräglaufwinkel (vgl. Abbildung 3 und 5), die sich aus der relativen gegenseitigen Orientierung der Übergangsdipolmomente miteinander interagierender Moleküle ergeben und letztlich auf deren rotatorischen bzw. translatorischen Versatz beruhen.

In Abwesenheit eines rotatorischen Versatzes ($\alpha = 0^\circ$) bei der Selbstorganisation von Molekülen lassen sich zwei Extremfälle formulieren. Zum einen eine parallele, sandwichartige Anordnung der Übergangsdipolmomente ($\theta = 90^\circ$), die nachfolgend als *H*-Dimer oder für ausgedehnte Systeme als *H*-Aggregat und zum anderen eine parallele, lineare Ausrichtung der Übergangsdipolmomente, die als *J*-Dimer bzw. *J*-Aggregat bezeichnet wird. Basierend auf diesen beiden geometrischen Anordnungen ist in der Abbildung 2 ein Diagramm der am optischen Übergang zwischen Grundzustand S_0 und erstem angeregtem Zustand S_1 beteiligten Energieniveaus sowohl für das Monomer, *H*- und *J*-Dimer als auch für höhere *H*- und *J*-Aggregate wiedergegeben. Für die beiden Dimeraggregate sind dabei zudem die möglichen Dipolphasenbeziehungen dargestellt, aus denen sich die zu $|\vec{\mu}_{\text{ag}}|^2$ direkt proportionale Oszillatorstärke f für den jeweiligen Übergang ergibt. Wie aus der Abbildung 2 ersichtlich wird, ist von den beiden denkbaren spektralen Übergängen in den Dimeraggregaten jeweils nur derjenige erlaubt, in welchem die Dipole in Phase orientiert sind,

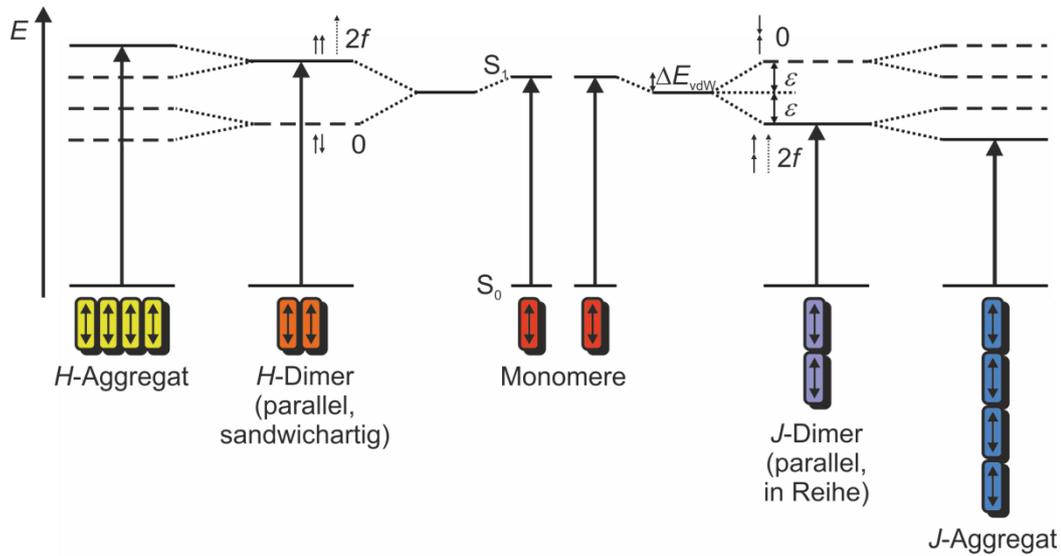


Abbildung 2. Schematisches Energieniveaudiagramm mit Illustration der erlaubten optischen Übergänge (eingezeichnete Pfeile) für das Monomer, Dimer und ausgedehnte Aggregate entsprechend der molekularen Exzitonentheorie. Die Orientierung der Moleküle im Aggregat sowie die Dipolphasenbeziehungen für die Dimeraggregate sind ebenfalls wiedergegeben.^[17b]

wohingegen aus einer gegenphasigen Orientierung der Dipole eine Oszillatorstärke von $f=0$ resultiert, so dass der entsprechende spektrale Übergang verboten ist. Daraus resultiert für das *H*-Dimer und in gleicher Weise für höhere *H*-Aggregate, dass lediglich der Übergang in das jeweils höchste aus der energetischen Aufspaltung hervorgehende Energieniveau erlaubt ist, wodurch eine hypsochrome Verschiebung der *H*-Banden gegenüber der Absorption des Monomers beobachtet wird.^[19] Im Gegensatz dazu ist beim *J*-Dimer und höheren *J*-Aggregaten nur der Übergang in das aus der exzitonischen Aufspaltung resultierende, niedrigste Energieniveau von S_1 erlaubt, weshalb *J*-Aggregatbanden verglichen zur Absorption des Monomers bathochrom verschoben sind.^[19] Wie ferner in Abbildung 2 angedeutet ist, führt die exzitonische Aufspaltung in einem N Moleküle umfassenden Aggregat zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands in N Energieniveaus, so dass die hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebung mit steigender Aggregatgröße zunimmt.^[17b,20] Die Abbildung 2 illustriert allerdings nur die beiden Extremfälle für translatorische Versatzwinkel zwischen den interagierenden Molekülen von $\theta=0^\circ$ und $\theta=90^\circ$. Die parallele Ausrichtung der Übergangsdipolmomente ($\alpha=0^\circ$) ermöglicht eine Vereinfachung der Gleichung 3, die sich nun folgendermaßen ausdrücken lässt.

$$\varepsilon = \frac{|\vec{\mu}_{ag}|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (4)$$

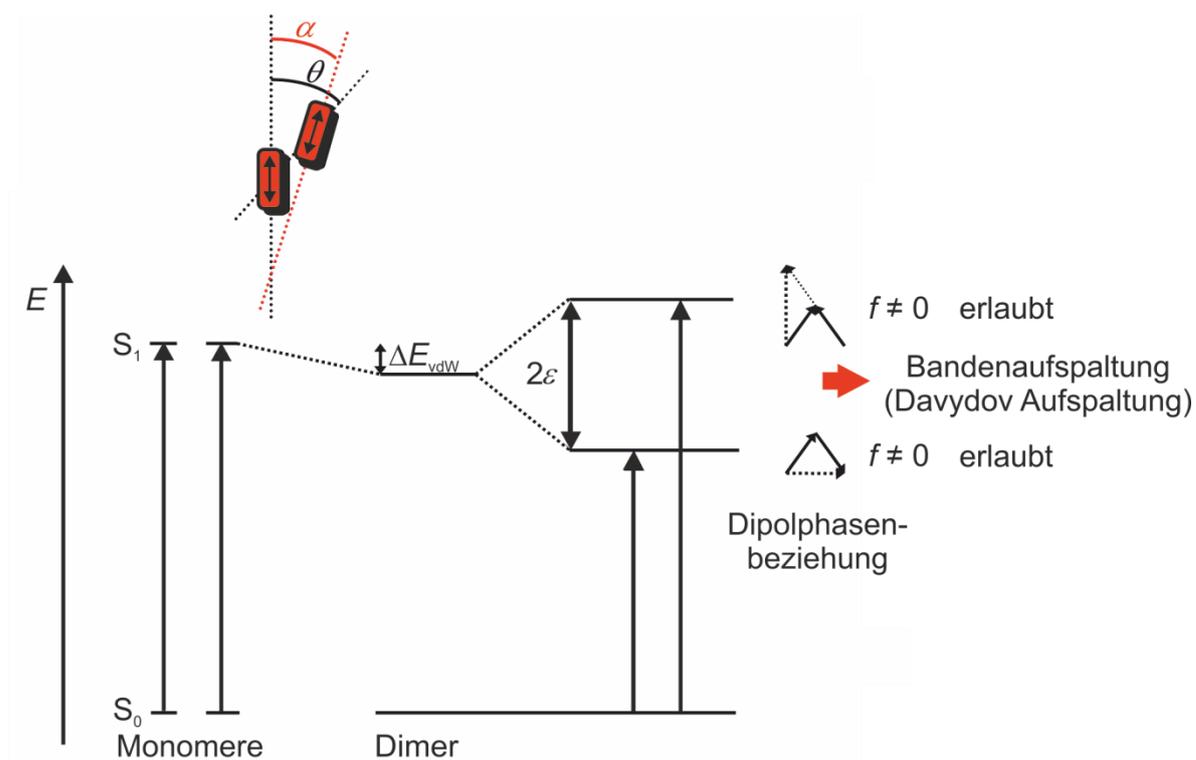


Abbildung 4. Schematische Darstellung der in einem Dimeraggregat mit schräg orientierten Übergangsdipolmomenten resultierenden Energieniveaus. Die geometrische Orientierung der Moleküle im Dimer unter Zuordnung der Winkel α und θ als auch die hieraus resultierende Dipolphasenbeziehung sind wiedergegeben.^[17c]

Ein analoges Verhalten wird nach der Exzitonentheorie für sandwichartige Dimeraggregate ohne translatorischen Versatz ($\theta = 90^\circ$) vorhergesagt, lässt man die wechselwirkenden Monomere um den Winkel α rotieren (siehe Abbildung 5). Bei einer derartigen Situation ist bei $\alpha = 0^\circ$ zunächst nur der Übergang in den höchsten energetischen Zustand erlaubt, der mit einer ausgeprägten hypsochromen Verschiebung der Aggregatbande verbunden ist (ideales *H*-Dimer). Mit steigendem Rotationswinkel α nimmt kontinuierlich die exzitonische Aufspaltung ϵ ab und gleichzeitig gewinnt der energetisch tiefer liegende angeregte Zustand an Oszillatorstärke, so dass der Übergang in dieses Energieniveau teilweise erlaubt wird. Für Aggregate, in denen die wechselwirkenden Monomere derartig gegeneinander verdreht sind, beobachtet man typischerweise neben einer intensiven, blauverschobenen *H*-Bande eine weitere rotverschobene *J*-Bande, welche bei Erhöhung des Rotationswinkels α an Stärke gewinnt. Bei einem Rotationswinkel von $\alpha = 90^\circ$ wird schließlich keine exzitonische Aufspaltung mehr beobachtet.

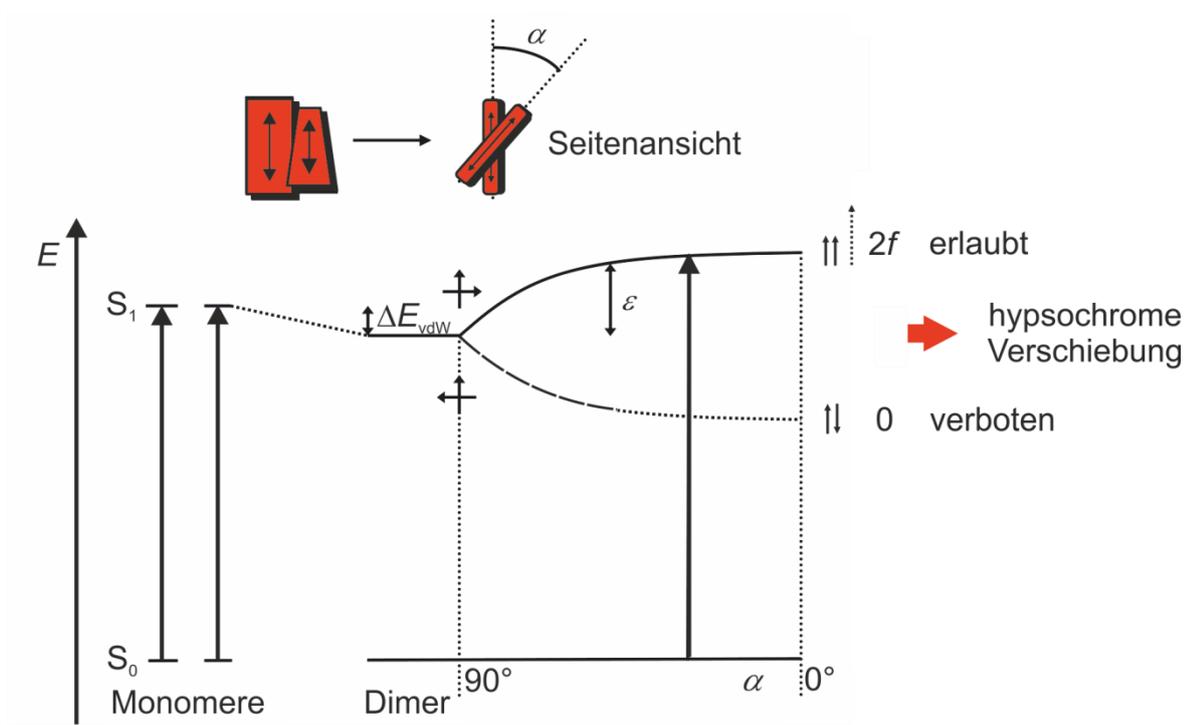


Abbildung 5. Schematisches Energieniveaudiagramm für Dimeraggregate in Abhängigkeit des rotatorischen Versatzwinkels α der Übergangsdipolmomente der Monomere bei konstantem translatorischen Versatzwinkel ($\theta = 90^\circ$).^[17c]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich Kasha's Exzitonentheorie zu einem leicht anwendbaren und effizienten Hilfsmittel zur Interpretation der optischen Spektren von Farbstofforganismen entwickelt hat. Daher findet es heute vielfach Anwendung, um eine Aussage über die gegenseitige Orientierung der Übergangsdipolmomente miteinander wechselwirkender Moleküle in supramolekularen Aggregaten zu treffen. Aufgrund seiner Limitierungen, wie der Annahme von Punktdipolen, vermag die Theorie allerdings nur eine grobe Abschätzung der Übergangsenergien in selbstorganisierten Farbstoffverbänden zu liefern.

2.2 Merocyaninfarbstoffe

2.2.1 Allgemeine Struktur von Merocyaninfarbstoffen

Merocyanine^[21] weisen eine π -konjugierte Polymethinkette variabler Länge auf, an deren einem Ende ein Elektronendonator (D) und am anderen ein Elektronenakzeptor (A) angeknüpft ist. Dieser Aufbau führt zu einem D-A-System mit gerader Anzahl von π -Elektronen und ungerader Anzahl von π -Zentren.^[22] Aufgrund dieser allgemeinen Struktur werden Merocyanine der Klasse der Polymethinfarbstoffe zugeordnet. Dieser Farbstoffklasse werden zudem die Cyaninfarbstoffe, die identische Endgruppen (D = A) besitzen und somit symmetrisch aufgebaut sind und die Polyene zugewiesen. Aufgrund der Delokalisation des π -Systems können für Polymethinfarbstoffe zwei mesomere Grenzstrukturen formuliert werden (Abbildung 6), eine neutrale Resonanzstruktur (Polyenfarbstoff) und eine zwitterionische Resonanzstruktur (Betainfarbstoff).

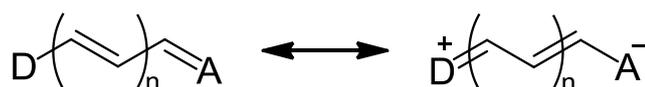


Abbildung 6. Illustration der beiden Resonanzstrukturen eines Merocyaninfarbstoffes.

Die auftretende Gewichtung zwischen beiden Resonanzstrukturen wird sowohl durch die Natur der Endgruppen als auch durch die Länge der Polymethinkette bestimmt. Sind die Donor-/Akzeptorgruppen schwach elektronenschiebend bzw. elektronenziehend, so resultiert ein polyenartiger Farbstoff mit alternierenden Bindungslängen. In analoger Weise führt eine Verlängerung der Polymethinkette zu einem stärkeren Beitrag der neutralen Grenzstruktur, da die Ladungstrennung erschwert wird. Erhöht man dagegen den Elektronenschub bzw. Elektronenzug der endständigen Donor- und Akzeptoreinheiten, so lassen sich Merocyaninfarbstoffe mit vollem Bindungslängenausgleich erhalten. In diesem sogenannten *Cyaninlimit* besitzen Merocyanine gleiche Anteile der neutralen und zwitterionischen Grenzstrukturen und weisen die geringste Reorganisationsenergie sowie das höchste Übergangsdipolmoment μ_{ag} auf, wodurch scharfe und intensive Absorptionsbanden resultieren und der optische Übergang praktisch keine geometrischen Veränderungen verursacht. Basierend auf der Vielzahl struktureller Variationsmöglichkeiten, die eine Feinabstimmung sowohl der elektronischen als auch der optischen Eigenschaften ermöglicht, haben Merocyanine unter anderem Anwendung in der Biologie und Medizin,^[21d] in der nichtlinearen Optik (NLO) und im Bereich photorefraktiver (PR) Materialien,^[21b,23] sowie als organische p-Halbleiternmaterialien in organischen Solarzellen^[24] und Feldeffekttransistoren^[25] gefunden.

2.2.2 Dipolare Aggregation von Merocyaninfarbstoffen

2.2.2.1 Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen

Merocyanine stellten Ende der 1990er Jahre aufgrund ihrer exzellenten Polarisierbarkeit sowie ihrem hohen, intrinsischen Dipolmoment vielversprechende Materialien für nicht-lineare optische und photorefraktive Anwendungen dar.^[26] Allerdings zeigten eine Vielzahl maßgeschneiderter Chromophore nicht die für diese Anwendungen erwarteten Fähigkeiten.^[27] Das Unvermögen der untersuchten Materialien, die aufgrund ihrer molekularen Eigenschaften zu erwartenden NLO- bzw. PR-Effekte zu erzeugen, konnte erstmals 1997 von Dalton und Marks auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen zurückgeführt werden.^[28] Für Merocyanine im Speziellen konnte ein entsprechender Nachweis von Würthner und Mitarbeitern erbracht werden, die die Ausbildung zentrosymmetrischer, antiparalleler Dimeraggregate (siehe Abbildung 7) experimentell belegen konnten,^[29] in denen es zu einer Annihilation des Dipolmoments im Dimer kommt.

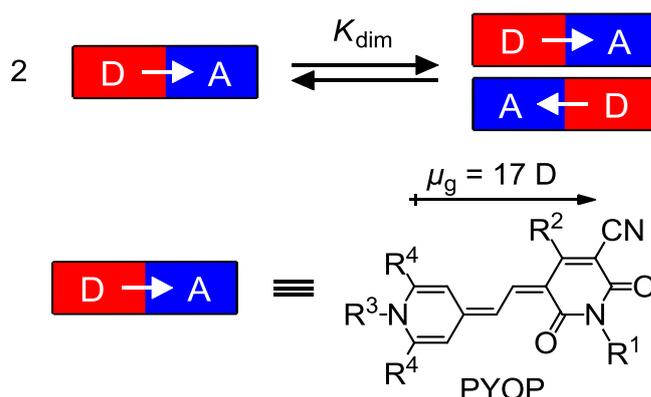


Abbildung 7. Oben: Schematische Darstellung der intermolekularen Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen. Unten: Molekulare Struktur des stark dipolaren PYOP-Chromophors.

Die Lage des Gleichgewichts für den Dimerisierungsprozess, welcher mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden kann, ist für ein gegebenes Merocyanin hauptsächlich von der Farbstoffkonzentration und der Natur des eingesetzten Lösungsmittels abhängig. Im Allgemeinen resultieren eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration sowie eine Verringerung der Lösungsmittelpolarität in einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zur dimerisierten Spezies. Der Einfluss des eingesetzten Lösungsmittels auf die Selbstorganisation dipolarer Merocyanine ist in der Abbildung 8 erläutert. Ein dipolares Farbstoffmolekül kann von polaren Lösungsmitteln vollständig solvatisiert werden, da sich die Solvensmoleküle mit ihrem intrinsischen Dipolmoment antiparallel zum Dipolmoment des Merocyanins ausrichten können. Im selbstorganisierten, antiparallelen Dimeraggregat ist

dagegen kein Gesamtdipolmoment mehr vorhanden, wodurch die Solvation des unpolaren Farbstoffaggregates durch unpolare Lösungsmittel möglich ist.^[20]

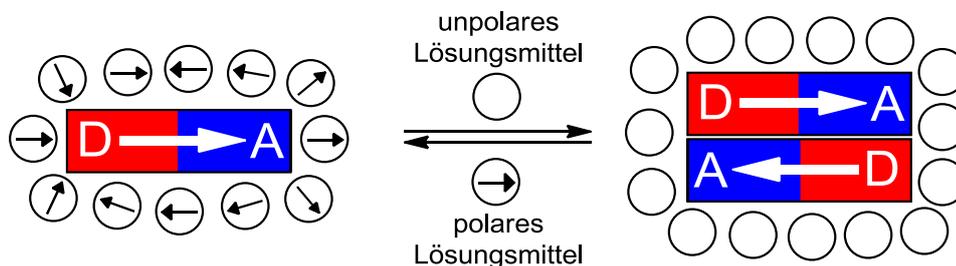


Abbildung 8. Illustration des Einflusses der Lösungsmittelpolarität auf die Selbstorganisation dipolarer Merocyanine. Ausbildung von dimeren Spezies in unpolaren Solventien und Stabilisation der Monomere in polaren Lösungsmitteln.^[20]

Abbildung 9 zeigt die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren des PYOP-Chromophors (Abbildung 7) in unpolarem Dioxan. Die bei geringer Farbstoffkonzentration zu beobachtende langwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 568$ nm ist dabei dem monomeren Farbstoff zuzuordnen. Eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration resultiert in einer schrittweisen Verringerung der Intensität der Monomerbande, wobei zur gleichen Zeit aufgrund der exzitonischen Kopplung^[17c] zwischen den wechselwirkenden Chromophoren eine bathochrom verschobene *H*-Bande bei $\lambda_{\max} = 492$ nm an Intensität gewinnt, die die

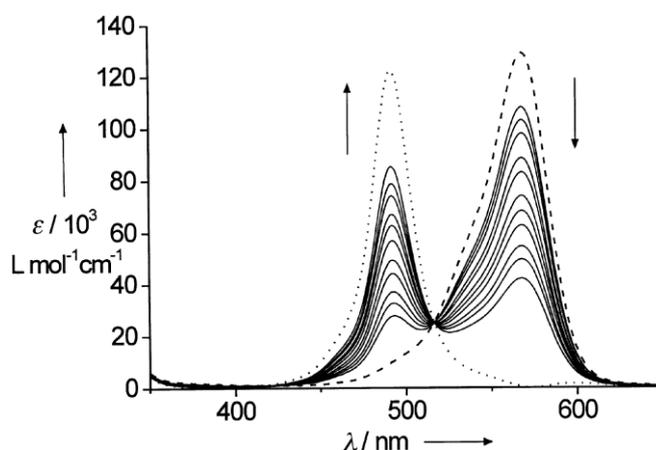


Abbildung 9. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren des PYOP-Farbstoffes ($R^1 = R^3 = C_6H_{13}$, $R^2 = Me$, $R^4 = H$) in Dioxan (durchgezogene Linien; $c = 1.5 \times 10^{-6} - 3.0 \times 10^{-5}$ M). Die Pfeile kennzeichnen den Intensitätsverlust der Monomerbande und die Entwicklung der Dimerbande mit steigender Konzentration. Die gestrichelte bzw. gepunktete Linie korrespondiert mit dem, aus der Dimerisierungskonstante und den spektralen Daten bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen berechneten, idealen Spektrum der monomeren bzw. dimeren Spezies.^[29a] Abdruck der Grafik mit Genehmigung von Lit. 29a. Copyright (2000) John Wiley and Sons.

Ausbildung dimerer Spezies signalisiert. Der auftretende, klar definierte isosbestische Punkt bestätigt dabei das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen monomeren und dimerisierten Spezies.

Die für Merocyanine vorgeschlagene, antiparallele Aggregatstruktur konnte an unterschiedlichen Derivaten des PYOP-Chromophors sowohl in Lösung mittels 2D ROESY-NMR-Spektroskopie und einer darauf basierenden computergestützten Modellierung des Dimeraggregates mit einfachen AM1-Rechnungen als auch im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe Abbildung 10).^[29b]

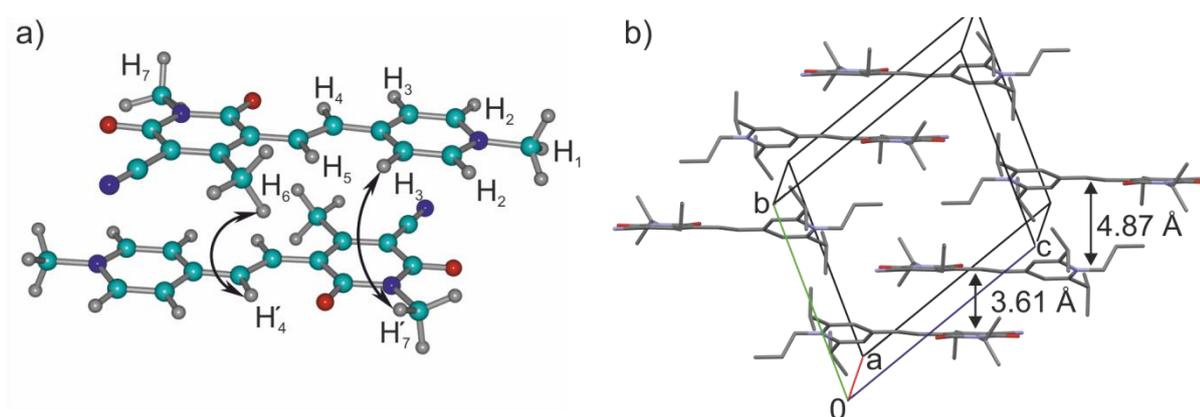


Abbildung 10. a) Strukturmodell des antiparallelen Dimers basierend auf ROESY-NMR und der geometrieoptimierten Molekülstruktur (Kraftfeld: AM1) des PYOP-Chromophors. Die schwarzen Doppelpfeile kennzeichnen die beobachteten intermolekularen ROESY-Kreuzsignale. Die Alkylseitenketten wurden durch Methylgruppen ersetzt. b) Säulenartige Packung des PYOP-Farbstoffes ($R^1 = R^3 = iPr$, $R^2 = R^4 = Pr$) im Kristallgitter mit einem nahen und einem weiter entfernten antiparallelen Nachbarn.^[29b]

Um einen Nachweis für die das Dimerisierungsgleichgewicht bestimmenden, intermolekularen Wechselwirkungen zu erbringen, wurde unter Verwendung empirischer Lösungsmittelskalen^[30] ($E_T(30)$,^[31] π^* ,^[32] Z ,^[33] Kirkwood-Onsager-Funktion) der Einfluss des Solvens auf die Dimerisierungsenergien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ anhand linearer freier Energiebeziehungen (LFER) untersucht. Dabei konnte die mit Abstand beste Anpassung der experimentellen Daten mit der Kirkwood-Onsager-Funktion $(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ erhalten werden (Abbildung 11a).^[29a] Da diese Funktion zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität lediglich elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt, wurde gefolgert, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die entscheidende intermolekulare Triebkraft für die Dimerisierung dipolarer Merocyanine liefern. In einer nachfolgenden Arbeit^[29b] wurde ein eigenständiges, aus zwei Hauptbeiträgen zur Dimerisierungsenergie bestehendes, einfaches elektrostatisches Modell (Gleichung 5) zur Interpretation der intermolekularen Wechselwirkungen in Merocyanin-Dimeraggregaten entwickelt. Der erste Beitrag, der als Minuend in Gleichung 5

eingeht, drückt die Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des Monomers μ_g mit dem Reaktionsfeld des Lösungsmittels aus, die in einer Stabilisierung der beiden Monomere gegenüber dem unpolaren Dimer resultiert. Der zweite Beitrag beschreibt dagegen die elektrostatische Wechselwirkung der interagierenden Dipolmomente μ_g im Dimeraggregat in Abhängigkeit vom interplanaren Abstand R der Monomere, vom in Abbildung 3 definierten translatorischen Versatzwinkel θ im Dimeraggregat und von der Permittivität ϵ_r des umgebenden Lösungsmittels. Dieser Beitrag führt zu einer Stabilisierung des Dimeraggregates gegenüber den Monomeren und geht daher mit negativem Vorzeichen in Gleichung 5 ein.

$$\Delta_{\text{dim}}G^0 = \frac{2N_A}{4\pi\epsilon_0 a^3} \left[\frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{9\epsilon_r} \right] \mu_g^2 - \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(\frac{1}{\epsilon_r} \right) \mu_g^2 (1 - 3\cos^2 \theta) \sin^3 \theta \quad (5)$$

Basierend auf diesem elektrostatischen Modell konnte eine hervorragende Anpassung der experimentell bestimmten Dimerisierungsenergien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ erzielt werden (Abbildung 11b).

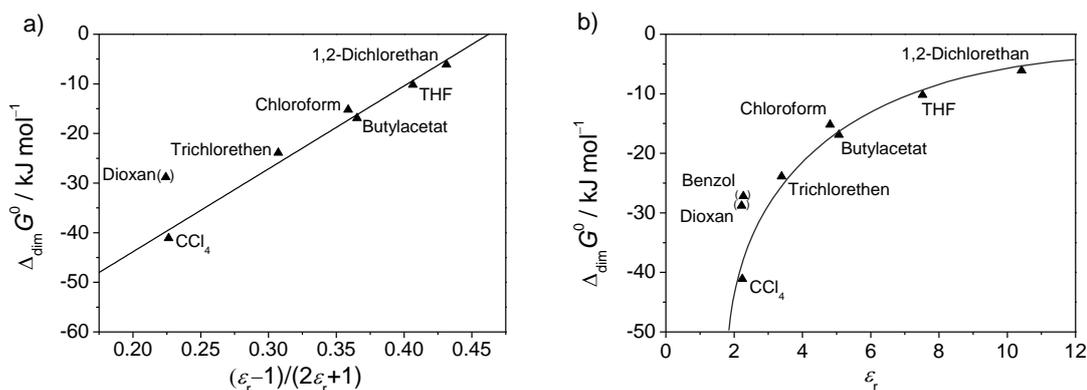


Abbildung 11. Abhängigkeit der Standard-Gibbs-Dimerisierungsenergie $\Delta_{\text{dim}}G^0$ für den PYOP-Chromophor ($R^1 = R^3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^4 = \text{H}$) von der (a) Kirkwood-Onsager-Funktion des Lösungsmittels^[29a] bzw. (b) von der relativen Permittivität. Die nichtlineare Regression in (b) wurde mit Gleichung 5 durchgeführt.^[29b] Die in Klammern dargestellten Datenpunkte wurden nicht zur Bestimmung der Anpassungskurven (durchgezogene Linien) herangezogen.

Sowohl die Stärke als auch die gerichtete Natur des hier vorgestellten Bindungsmotivs, welche sich für den PYOP-Chromophor in außergewöhnlich hohen Dimerisierungskonstanten ($K_{\text{dim}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$) in unpolaren Solventien äußern, stellen einen vielversprechenden Ausgangspunkt für den Aufbau komplexer, supramolekularer Strukturen dar. Die nachfolgenden Unterkapitel bieten einen Überblick über diese Arbeiten.

2.2.2.2 Intramolekulare Selbstorganisation von Bis(merocyanin)-Farbstoffen

Bereits vor den für die vorliegende Dissertationsschrift wegweisenden Studien zur Dimerisierung von Merocyaninen durch Würthner^[29] konnten für die Bis(merocyanin)-Farbstoffe **1-3** (Abbildung 12) exzitonische Kopplungen nachgewiesen werden, die aus intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden Chromophoren im Molekül resultieren.^[16,34] Okazaki und Mitarbeiter konnten für den 1,8-Naphthylen-verbrückten Farbstoff **1** in CH₂Cl₂/MeOH sowohl eine hypsochrome als auch eine bathochrome Bande verglichen zur Bande des entsprechenden Mono(merocyanin)-Analogons beobachten, wobei die Intensität der hypsochromen Bande mit steigendem MeOH-Anteil steigt. Diese Beobachtungen konnten durch die Existenz eines Gleichgewichts zwischen *syn*- und *anti*-Konformeren interpretiert werden.^[34] Whitten und Mitarbeiter studierten wenig später die an unterschiedlichen Stellen verknüpften und variable Alkylbrückenlängen aufweisenden Bis(merocyanine) **2a-c** und **3a,b**.^[16] Dabei zeigten **2a-c** eine schwache, mit zunehmender Brückenlänge abnehmende, intramolekulare *J*-artige exzitonische Kopplung, wohingegen für die pinzettenartigen Moleküle **3a,b** eine intramolekulare Faltung zu *H*-Dimeren gefunden wurde.

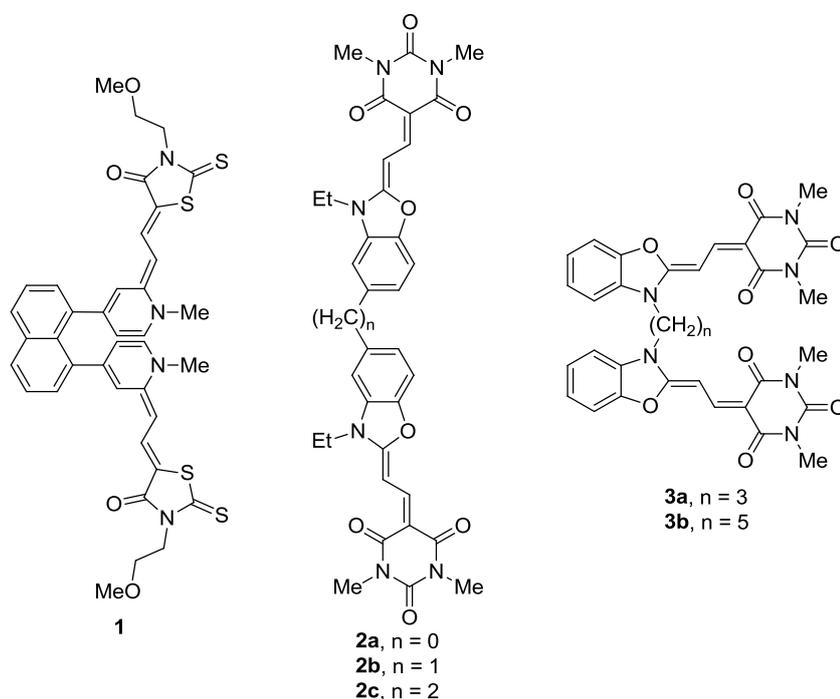


Abbildung 12. Molekülstrukturen der intramolekulare Aggregate ausbildenden bichromophoren Farbstoffe **1-3**.

2.2.2.3 Diskrete supramolekulare Merocyanin-Farbstofforganisate

a) Dimerisierung von Bis(merocyanin)-Pinzetten zu sandwichartigen Aggregaten

Eine intermolekulare Selbstorganisation von Merocyaninfarbstoffen zu diskreten, wohldefinierten supramolekularen Strukturen, die über ein einfaches Dimeraggregat hinausgehen, konnte 2009 von Lohr und Würthner beschrieben werden.^[15] In dieser Arbeit wurden molekulare Pinzetten^[35] eingesetzt, die aus zwei aromatischen, kovalent über eine Brücke verknüpften Chromophoren aufgebaut sind. Derartige Verbindungen werden häufig zur Komplexierung aromatischer Gastmoleküle verwendet. Die resultierenden Wirt-Gast-Komplexe besitzen im Allgemeinen allerdings geringe Bindungskonstanten ($0.1 - 10^3 \text{ M}^{-1}$).^[15] Es ist demgegenüber anzunehmen, obwohl für andere Systeme meist irrelevant, dass der denkbare Konkurrenzprozess einer gegenseitigen Aggregation von Pinzettenmolekülen für dipolare Merocyanine äußerst vorteilhaft ist, da deren antiparallele Anordnung in einem sandwichartigen, bimolekularen Komplex nach Abbildung 13 eine hohe thermodynamische Stabilität des Dimeraggregates antizipieren lässt. Basierend auf dieser Überlegung wurden die Bis(merocyanin)-Farbstoffe **4a,b** und **5a,b** synthetisiert (Abbildung 13), deren Chromophore mit Hilfe der Brückeneinheit auf einem interplanaren Abstand von etwa 7 – 9 Å gehalten werden. Diese Distanz entspricht etwa dem doppelten van-der-Waals-Abstand zweier PYOP- π -Systeme, so dass eine Selbstorganisation unter Ausbildung eines vier Chromophoreinheiten umfassenden, bimolekularen Komplexes möglich sein sollte. Als Brückeneinheiten wurden basierend auf computergestützten Molekülmodellen 2,7-Naphthalindimethylen- und 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-

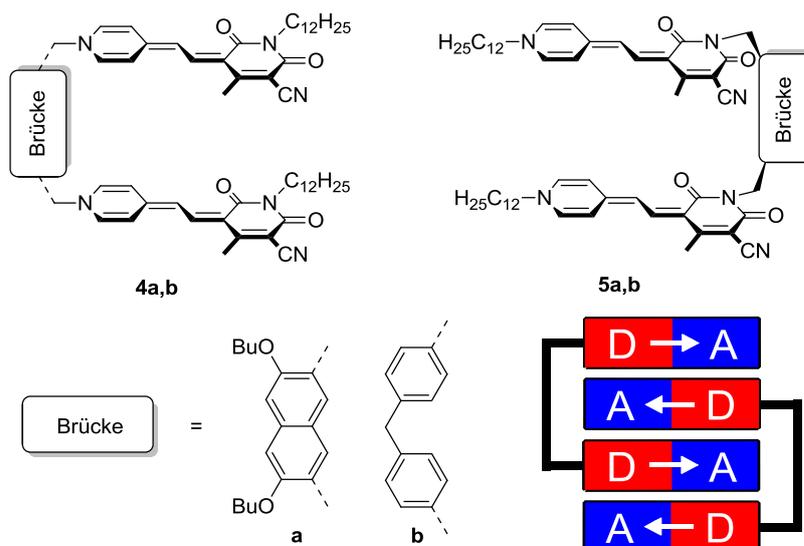


Abbildung 13. Struktur der pinzettenartigen Bis(merocyanin)-Farbstoffe **4a,b** und **5a,b** basierend auf PYOP-Chromophoren und 2,7-Naphthalindimethylen- und 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-Brückeneinheiten. Unten rechts: Schematischer Aufbau des bimolekularen Aggregates aus Bis(merocyanin)-Pinzetten des Typs **4**.^[15]

4,4'-Dimethyldiphenylmethan-Brücken eingesetzt. Zudem wurde als weitere Modifikation der Molekülstruktur der PYOP-Chromophor zum einen über das Imid-Stickstoffatom, zum anderen über das Stickstoffatom des Pyridin-Donors an die Brückeneinheiten angeknüpft, woraus die vier Zielmoleküle **4a,b** und **5a,b** resultieren. Einen ersten Hinweis auf die Ausbildung diskreter, bimolekularer Komplexe wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie in der Gasphase gefunden, wobei neben dem einfach geladenen Monomerkation $[M]^+$ auch das einfach geladene Dimerkation $[M_2]^+$, jedoch keine höheren Aggregate beobachtet wurden. Ferner zeigten UV/Vis-Verdünnungsexperimente in Chloroform, einem Solvens mittlerer Polarität, charakteristische spektrale Veränderungen, die hervorragend mit dem Dimerisierungsmodell beschrieben werden konnten. Dabei konnten außergewöhnlich hohe Bindungskonstanten von $K_{\text{dim}} = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (**4b**) bis $K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$ (**5a**) nachgewiesen werden, die auf zusammenwirkende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in dem dicht gepackten Dimerstapel aus vier PYOP-Chromophoren zurückzuführen sind. Dem Trend in den Bindungskonstanten wurde zudem entnommen, dass zum einen die 2,7-Naphthalin-dimethylen-Brücke aufgrund ihres optimalen interplanaren Abstands von 7.4 \AA und zum anderen die Anbindungsstelle des PYOP-Chromophors über das Imid-Stickstoffatom zu einer stärkeren Aggregationstendenz führen. Die Bestätigung für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Strukturmodells konnte in Lösung durch NMR-Studien am Farbstoff **5a** in CDCl_3 und einer computergestützten Modellierung des Dimeraggregates (Abbildung 14, links) erbracht werden. Im ^1H NMR-Spektrum von **5a** konnte beim Übergang von $\text{DMF-}d_7$ (monomerer Farbstoff), worin ein einfacher Satz Protonensignale für beide Molekülhälften resultierend aus der C_{2v} -Symmetrie des Moleküls beobachtet wurde, zu CDCl_3 (dimerisierter Farbstoff) eine Aufspaltung der Protonensignale und ein daraus resultierendes kompliziertes Spektrum beobachtet werden. Die chemische Äquivalenz beider Molekülhälften wird somit im Dimeraggregat aufgehoben. Eine genaue Strukturaufklärung des Dimeraggregates gelang mittels 2D ROESY-NMR-Spektren, die in CDCl_3 zusätzlich zu den in $\text{DMF-}d_7$ beobachteten, intramolekularen Kreuzpeaks weitere intermolekulare Kreuzsignale zwischen den im Dimer räumlich benachbarten Protonen aufweisen (Abbildung 14). Zusammenfassend konnte diese Arbeit ein neues Gestaltungsprinzip für stark selbstorganisierende molekulare Pinzetten liefern. Aufgrund der wohldefinierten, thermodynamisch außergewöhnlich stabilen Struktur der Aggregate stellen diese Systeme interessante Modellverbindungen dar. Daher sollten in der vorliegenden Arbeit weitere funktionale Derivate der Pinzette **5a** synthetisiert und ihre molekularen und Aggregationseigenschaften untersucht werden.

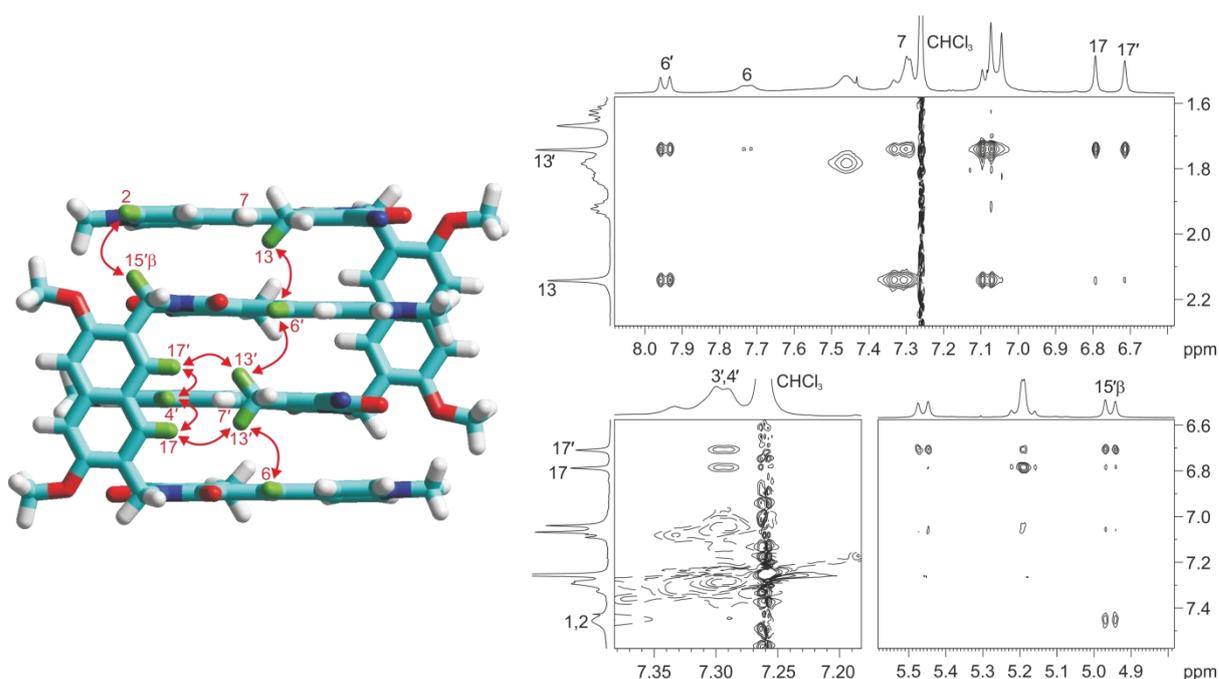


Abbildung 14. links: Strukturmodell für das zentrosymmetrische Dimeraggregat von **5a** basierend auf ROESY-NMR und einem computergestützten Molekülmodell (Hyperchem, MM+). Die roten Doppelpfeile kennzeichnen beobachtete, intermolekulare ROESY-Kreuzsignale zwischen räumlich benachbarten, grün hervorgehobenen Protonen. Die Alkylgruppen wurden zur Vereinfachung durch Methylgruppen ersetzt. Rechts: Ausgewählte Bereiche aus dem 600 MHz ROESY-NMR-Spektrum von **5a** in CDCl₃ (*c* = 10 mM) bei *T* = 274 K und 100 ms Mischzeit. Positive und negative Signale sind durch kompakte bzw. gestrichelte Umrisslinien dargestellt.^[15] Abdruck der Grafiken mit Erlaubnis der Lit. 15. Copyright (2009) John Wiley and Sons.

b) Trimerisierung von Calix[4]aren-verknüpften Bis(merocyanin)-Farbstoffen

Ein weiteres Beispiel für ein diskretes, hochgeordnetes und zyklisches Merocyanin-Farbstofforganisations wurde im Jahr 2009 von Lohr *et al.* beschrieben.^[36] In dieser Arbeit wurde als Brückeneinheit ein relativ starres Calix[4]aren eingesetzt, das die beiden angeknüpften Merocyaninchromophore mit einem Winkel von 60° zueinander vororganisiert. Wie aus der Abbildung 15 hervorgeht, konnte basierend auf diesem in Farbstoff **6** anzutreffenden Strukturmotiv eine Selbstorganisation in zyklische Trimere angenommen werden. Eine Verifizierung dieser Annahme wurde durch konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren erbracht. Hierbei gelang es, die Existenz eines Gleichgewichts zwischen zwei Spezies anhand charakteristischer spektraler Veränderungen bei Variation der Konzentration und dem Auftreten eines isosbestischen Punktes nachzuweisen. Die UV/Vis-Daten konnten, entgegen früheren Arbeiten, nicht mit dem Dimerisierungsmodell und ebenso wenig mit dem isodesmischen Modell angepasst werden. Die experimentellen Daten wurden jedoch durch die Einführung eines neuen mathematischen Modells zur Beschreibung eines Gleichgewichts zwischen Monomeren und zyklischen Trimeren nach Gleichung 6 treffend beschrieben.

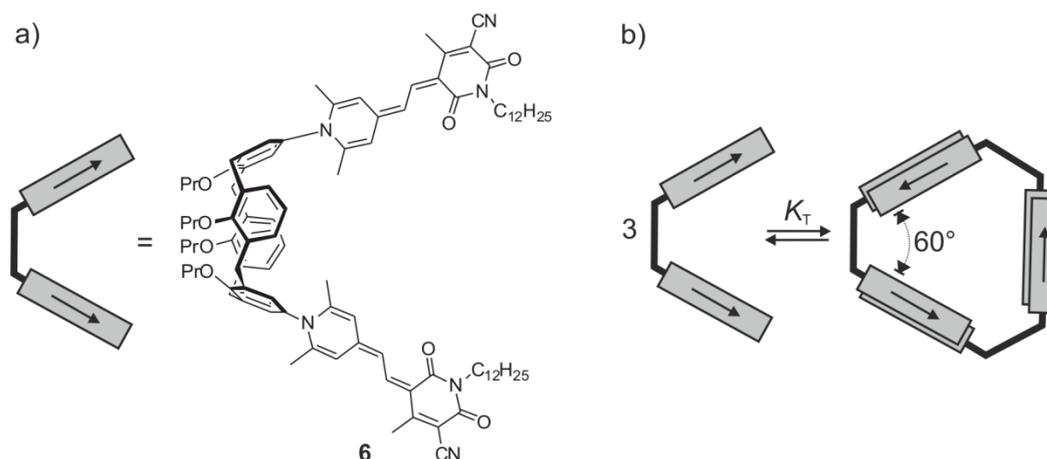


Abbildung 15. a) Molekülstruktur und schematische Darstellung des Calix[4]aren-verknüpften Bis(merocyanin)-Farbstoffes **6**. b) Aufbau zyklischer Trimere durch dreifache intermolekulare Dimeraggregation zwischen drei Calix[4]aren-verknüpften Bis(merocyanin)-Farbstoffen **6**.^[36] Abdruck der Grafik mit Erlaubnis der Lit. 36. Copyright (2009) John Wiley and Sons.

$$\alpha_M = \sqrt[3]{\frac{1}{6K_T c_0^2} + \sqrt{(9K_T c_0^2)^3 + (6K_T c_0^2)^2}} + \sqrt[3]{\frac{1}{6K_T c_0^2} - \sqrt{(9K_T c_0^2)^3 + (6K_T c_0^2)^2}} \quad (6)$$

In dieser Gleichung stellt c_0 die Gesamtfarbstoffkonzentration und K_T die Trimerisierungskonstante dar. Abbildung 16 illustriert schließlich die Anpassung der experimentellen Datenpunkte nach Gleichung 6 und gibt die geometrieoptimierte Struktur des hochgeordneten und mit einer Trimerisierungskonstante von $K_T = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-2}$ thermodynamisch überaus stabilen, zyklischen Trimers wieder.

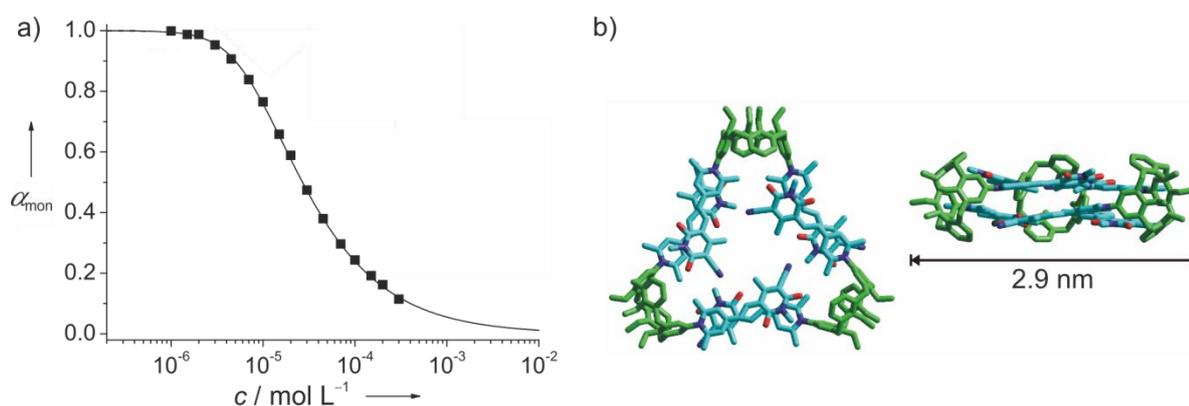


Abbildung 16. a) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung (α_{mon}) als Funktion der Farbstoffkonzentration für den Bis(merocyanin)-Farbstoff **6** berechnet aus UV/Vis-Daten bei 535 nm (■) und die Anpassung der Datenpunkte des Aggregationsprozesses nach dem Trimerisierungsmodell (durchgezogene Linie). b) Aufsicht und Seitenansicht des geometrieoptimierten Strukturmodells (Hyperchem, MM+) des zyklischen Trimers von **6**. Zur Übersichtlichkeit wurden die Alkylketten durch Methylgruppen ersetzt und die Protonen ausgespart. Calix[4]arene: grün; Merocyaninchromophore: cyan; C, dunkelblau; N, rot; O.^[36] Abdruck der Grafiken mit Erlaubnis der Lit. 36. Copyright (2009) John Wiley and Sons.

2.2.2.4 Ausgedehnte supramolekulare Merocyanin-Farbstofforganisate

a) Selbstorganisation *m*-Xylylen-verbrückter Bis(merocyanine) zu helikalen Nanostäbchen

Wie in der Abbildung 17 dargestellt, konnten Würthner und Mitarbeiter unter Ausnutzung der gerichteten, dipolaren Selbstorganisation mit dem *meta*-disubstituierten Bis(merocyanin)-Farbstoff **7** hochgeordnete, zylindrische Nanoröhren erzeugen, die mit Abnahme der Polarität des umgebenden Mediums aus einem hierarchischen supramolekularen Polymerisationsprozess erwachsen.^[14,37]

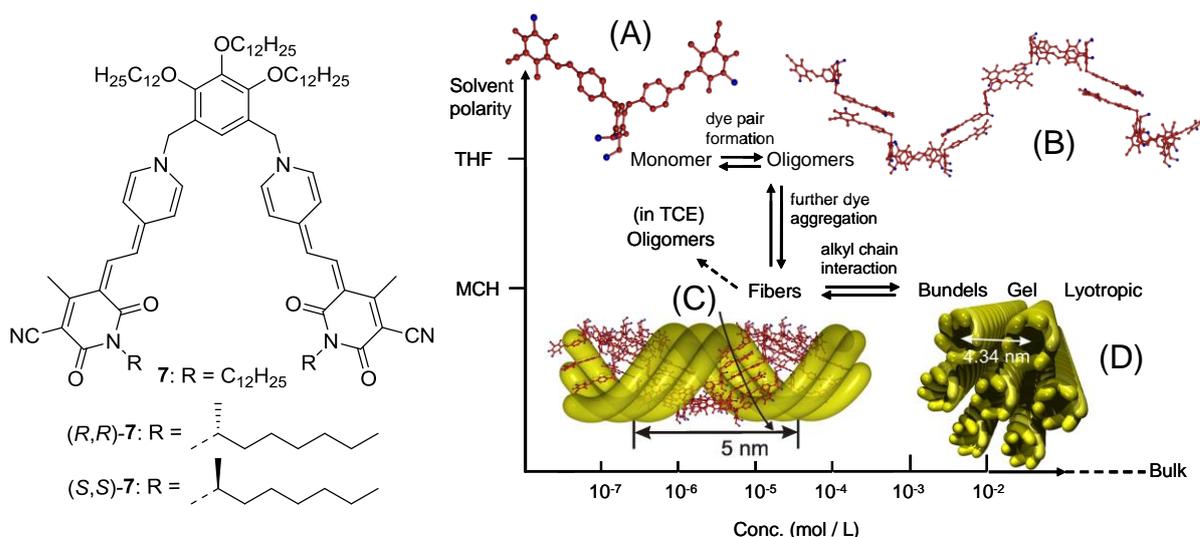


Abbildung 17. Modelle für die vom Bis(merocyanin)-Farbstoff **7** (links) auf seinem supramolekularen Polymerisationspfad durchlaufenen Aggregatstrukturen in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität und der Konzentration. In THF/MCH-Lösungsmittelgemischen lassen sich bei Raumtemperatur alle dieser Prozesse auf reversible Weise kontrollieren. (A) Geometrieoptimierte Struktur (MM+ Kraftfeldrechnung) des Monomers. Zur Übersichtlichkeit wurden die Dodecylseitenketten durch Methylgruppen (blau gekennzeichnet) ersetzt und Protonen entfernt. (B) Polymere Kette basierend auf der antiparallelen Paarung der PYOP-Chromophore berechnet mit MM+ Kraftfeld. (C) Röhrenförmige Faser aus *H*-aggregierten Farbstoffmolekülen. Der Pfeil um die Faser deutet die Richtung der *H*-Aggregation an. (D) Hexagonale Packung der stäbchenförmigen Farbstofforganisate mit einem Abstand von 4,34 nm.^[14] Abdruck der Grafik (rechts) mit Genehmigung der Lit. 14. Copyright (2004) American Chemical Society.

Wie der Abbildung 17 und den exemplarischen lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Spektren von **7** in THF/MCH in Abbildung 18a zu entnehmen ist, liegt der Farbstoff in polaren Lösungsmitteln wie THF und geringen Farbstoffkonzentrationen ($c \leq 10^{-5}$ M) als monomere Spezies vor (Strukturmodell (A); *M*-Bande). Bei einer Erhöhung der Farbstoffkonzentration bzw. Herabsetzung der Lösungsmittelpolarität durch Erhöhung des MCH-Anteils bis zu 39 Vol% führt die Dimeraggregation zwischen PYOP-Chromophoren unterschiedlicher Moleküle zunächst zu einzelnen Strängen supramolekularer Oligomere/Polymere (Struktur-

modell (B); *D*-Bande), wobei die ausgebildeten ungeordneten Stränge leicht eine helikale Konformation einnehmen können. Eine weitere Erhöhung des MCH-Anteils (> 40 Vol%) resultiert in einer Verflechtung von sechs Polymersträngen zu dicht gepackten fibrillären Aggregaten (Strukturmodell (C); *H*-Bande). In diesen Röhren stapeln die PYOP-Chromophore helikal um die Längsachse, so dass die Dodecylseitenketten der *m*-Xylylen-Brücke nach außen gerichtet sind und für eine ausgezeichnete Löslichkeit des Farbstofforganisations sorgen. Die letzte Stufe des hierarchischen Wachstumsprozesses ist als Strukturmodell (D) wiedergegeben und wird durch Konzentrationserhöhung in unpolaren Lösungsmitteln erreicht, wofür die Verflechtung der peripheren Dodecylseitenketten verantwortlich ist. Dieser abschließende Prozess, der von einer Gelierung und der Bildung lyotroper Mesophasen begleitet ist, wurde durch Viskositätsexperimente (Abbildung 18b) nachgewiesen.

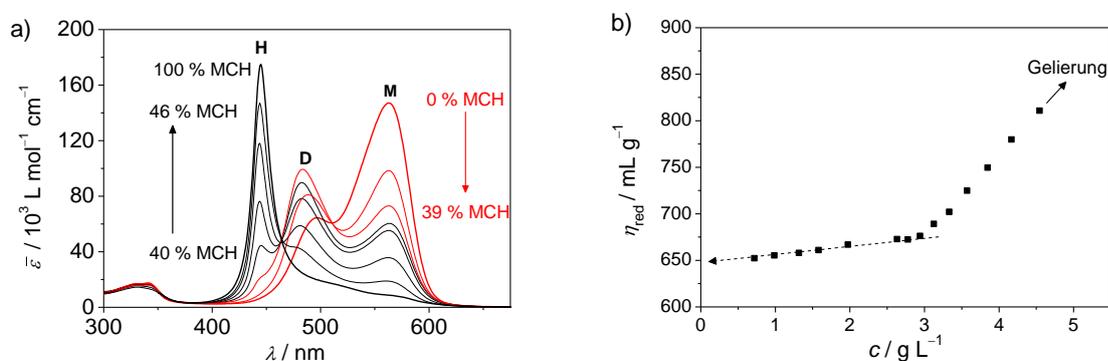


Abbildung 18. a) Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren des Bis(merocyanin)-Farbstoffes **7** in THF/MCH-Mischungen ($c = 1 \times 10^{-5}$ M; $T = 20$ °C). b) Huggins-Plot der reduzierten Viskositäten η_{red} für Lösungen des Bis(merocyanin)-Farbstoffes **7** in MCH bei $T = 30$ °C.^[37] Adaption der Grafiken mit Genehmigung der Lit. 37. Copyright (2003) John Wiley and Sons.

In späteren Arbeiten mit dieser Leitstruktur konnten durch die Verwendung des chiralen Farbstoffes (*R,R*)-**7** die gebildeten Aggregate mittels CD-Spektroskopie untersucht werden. Dabei wurde eine supramolekulare Stereomutation beim Übergang von einem anfänglich gebildeten kinetischen *H1*- in ein thermodynamisches *H2*-Aggregat nachgewiesen.^[38] In einer weiteren Arbeit wurde eine mögliche Chiralitätsverstärkung in **7**/*R,R*)-**7**-Gemischen nach dem *Sergeants & Soldiers*-Prinzip bewiesen.^[39] Eine andere Form der Chiralitätsverstärkung in Mischungen der chiralen Moleküle (*R,R*)-**7**/*S,S*)-**7**, das *Majority-Rules*-Prinzip, stellte sich lediglich für die Selbstorganisation des *H1*-Aggregates als wirksam heraus.^[40] Übersichtsartikel, die die Arbeiten mit der Leitstruktur **7** zusammenfassen und insbesondere die langsame Kinetik bei hohen MCH-Anteilen beleuchten, wurden 2007 und 2011 von Lohr *et al.* veröffentlicht.^[20,41]

*b) Selbstorganisation *p*-Xylylen-verbrückter Bis(merocyanine) zu bandartigen Aggregaten*

In einer erst im letzten Jahr veröffentlichten Arbeit berichteten Fernández *et al.* von einem kooperativen, durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Bis(merocyanin)-Farbstoffen hervorgerufenen Selbstorganisationsprozess basierend auf den in Abbildung 19 dargestellten Molekülen **8a,b**, die eine *p*-Xylylen-Brückeneinheit besitzen.^[42] Dabei wurde durch konzentrations- und temperaturabhängige UV/Vis-Studien in Chloroform die Kooperativität des ablaufenden Aggregationsprozesses bewiesen, da die ermittelten UV/Vis-Daten deutlich vom isodesmischen Modell abwichen. Dynamische Lichtstreuexperimente (DLS) belegten das Vorliegen ausgedehnter Aggregate mit Teilchengrößen zwischen 40 nm und 870 nm (**8a**). Interessanterweise erwies sich die Größenverteilung der Farbstofforganistrate als stark abhängig vom Streuwinkel, wodurch das Auftreten kugelförmiger Aggregate in Lösung auszuschließen und stattdessen von der Bildung eindimensionaler Aggregate auszugehen ist. Dies wurde durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen auf Muskovit-Glimmer- bzw.

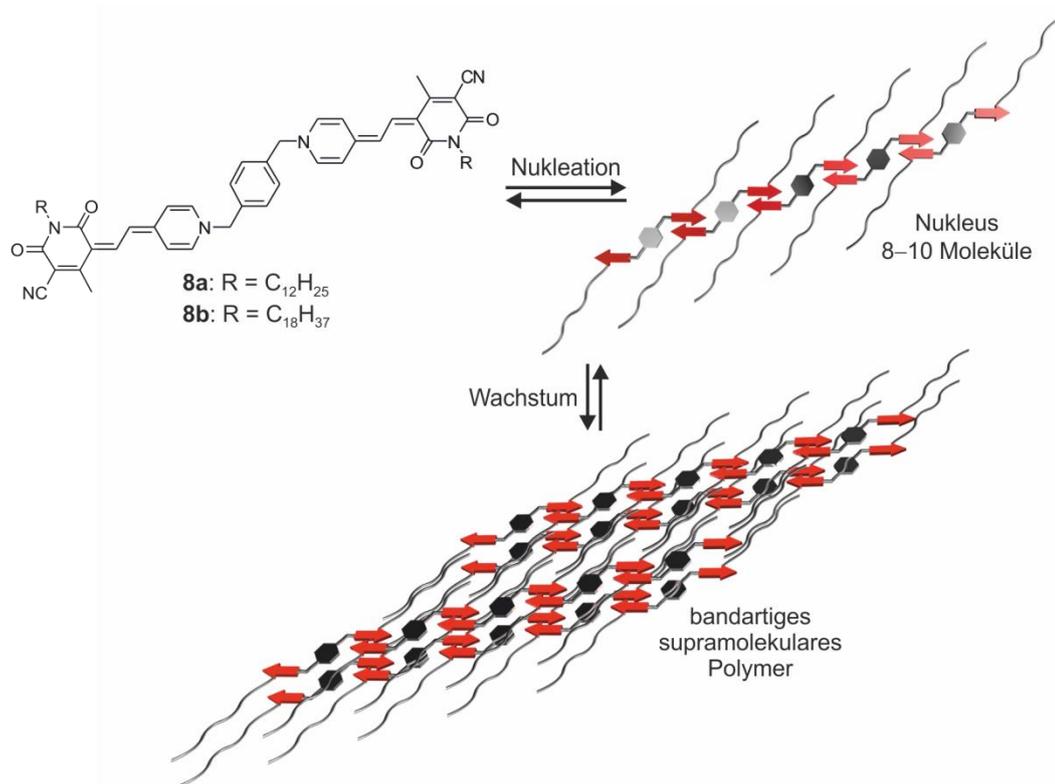


Abbildung 19. Vorgeschlagenes Modell für den aus Nukleation und anschließendem Wachstum bestehenden kooperativen Aggregationsprozess der *p*-Xylylen-verbrückten Bis(merocyanin)-Farbstoffe **8a,b**. Der Nukleationsprozess ist durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Merocyaninchromophoren gekennzeichnet, die zu antiparallelen Dimeren organisieren. Im Gegensatz dazu ist der Wachstumsprozess durch ein kooperatives Zusammenwirken von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Merocyaninen und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten bestimmt.^[42] Adaption der Grafik mit Genehmigung der Lit. 42. Copyright (2013) John Wiley and Sons.

Silizium-Oberflächen bestätigt, wobei bandartige Aggregate beobachtet werden konnten. Basierend auf den experimentellen Daten wurde ein Modell für den Selbstorganisationsprozess der Farbstoffe entwickelt, das in Abbildung 19 wiedergegeben ist. Demnach schließt sich einem Nukleationsprozess, in dem 8–10 Moleküle unter intermolekularer, dipolarer Aggregation je zweier Chromophore mit einer Bindungskonstante von $K \approx 10^3 \text{ M}^{-1}$ selbstorganisieren, ein Wachstumsprozess mit einer Bindungskonstante von $K \approx 10^6 \text{ M}^{-1}$ an. Letzterer wird vom kooperativen Zusammenwirken von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen vier Chromophoren und van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten bestimmt. Diese Folgerungen konnten durch einen Vergleich zwischen verschiedenen Modellen zur Auswertung kooperativer Wachstumsprozesse für einerseits konzentrations- und andererseits temperaturabhängige UV/Vis-Daten getroffen werden.

c) Gelierung von Merocyaninen mit Cholesterolgruppen zu supramolekularen Strukturen

Yagai und Mitarbeiter berichteten von den Merocyaninen **9a,b**, die mit zwei Cholesterolgruppen funktionalisiert sind und daher zur Gelierung neigen.^[43] Dabei führt, wie Abbildung 20 zu entnehmen ist, eine einfache Variation der Alkylkettenlänge an der Barbitursäure zu beachtlichen Veränderungen in den Gelierungseigenschaften und der mikroskopischen Struktur der Gele. Zudem weisen die Gele, trotz identischer Chromophore, deutlich unterschiedliche Absorption und Emission auf. Dieses Verhalten wurde von den Autoren durch einen unterschiedlichen rotatorischen Versatz zwischen den verschiedenartig

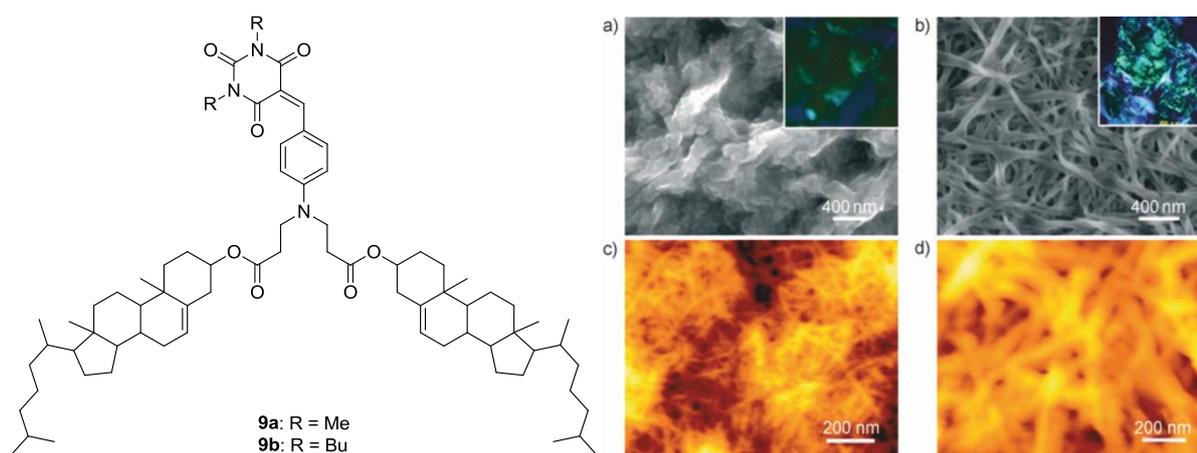


Abbildung 20. Molekülstruktur der Merocyanine **9a,b** und mikroskopische Aufnahmen der durch Rotationsbeschichtung aufgetragenen Organogele von **9a** in Cyclohexan (a,c) und **9b** in Aceton (b,d). a,b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen; Einsatz: Polarisationsmikroskopische (OPM) Aufnahmen der ursprünglichen Organogele ($c = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$), $600 \times 600 \mu\text{m}^2$; c,d) Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen.^[43] Abdruck der Grafik (rechts) mit Genehmigung der Lit. 43. Copyright (2007) John Wiley and Sons.

gepackten Chromophoren in den Nanofasern erklärt. Dadurch ergeben sich aufgrund der veränderten exzitonischen Wechselwirkungen auch modifizierte optische Eigenschaften der Moleküle. Für den Farbstoff **9b** wurde ferner ein morphologischer Übergang von zunächst kinetisch gebildeten Nanofasern zu thermodynamisch stabilen, kugelförmigen Aggregaten entdeckt, welcher mit ausgeprägten Änderungen der optischen Eigenschaften der Aggregate verbunden war.

2.2.3 Wasserstoffbrückenbindungs-vermittelte Selbstorganisation von Merocyaninfarbstoffen

Eine andere Klasse von Merocyanin-Farbstofforganisationsen beruht auf einer durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten Selbstorganisation der Chromophore. Einer Vielzahl der in diesen Arbeiten verwendeten Merocyanine liegt ein Barbitursäure-Akzeptor zugrunde, da diese Struktureinheit zur Ausbildung mehrerer selbstkomplementärer sowie zu geeigneten Rezeptoren komplementärer Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist.

Prins *et al.* berichteten 2001 von den hochgeordneten, durch die kooperative Wechselwirkung von 36 Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen thermodynamisch hochstabilen, supramolekularen Rosetten $(\mathbf{10})_3 \cdot (\mathbf{13})_6$.^[44] Der Aufbau dieser Architekturen sowie die Molekülstrukturen der dafür eingesetzten, verschiedenen Rezeptorderivate **10a-c** und des Merocyanins **13** sind in Abbildung 21 wiedergegeben. In diesen Aggregaten ist das Merocyanin **13** in zwei Ebenen organisiert, wobei jede Ebene aus einer zyklischen Gruppierung dreier Chromophore besteht (Abbildung 21 unten). Exzitonische Wechselwirkungen zwischen den im D_3 -symmetrischen Aggregat paarweise übereinandergestapelten Chromophoren rufen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums im Vergleich zum monomeren Farbstoff **13** hervor. Interessanterweise konnte durch die Verwendung der chiralen Rezeptoren **10b,c** auch die Helizität des Farbstofforganisationses auf rationelle Weise kontrolliert werden.

Wenig später beobachteten Würthner und Mitarbeiter die Bildung eines thermotropen, flüssigkristallinen Farbstofforganisationses, das durch drei komplementäre Wasserstoffbrücken zwischen dem ditopen Melaminderivat **11** und dem Merocyanin **13** entsteht.^[45] Dieses Verhalten konnte sowohl durch OPM als auch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) nachgewiesen werden und ist auf die Anwesenheit der beiden mesogenen Tridodecyloxyphenyl-Reste im Melaminderivat **11** zurückzuführen. Röntgendiffraktometrische Studien an der flüssigkristallinen Phase des Komplexes **11·13** konnten mit der Ausbildung einer kolumnaren Mesophase in Einklang gebracht werden, in der die Wasserstoffbrücken und daran

beteiligte π -Systeme parallel zur Längsachse der Säulen orientiert sind. Die vorgefundene, dreidimensionale Organisation im Festkörper wurde von den Autoren durch ein komplexes Zusammenspiel von Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und einer Mikrosegregation zwischen den polaren π -Systemen und den unpolaren Alkylketten erklärt.

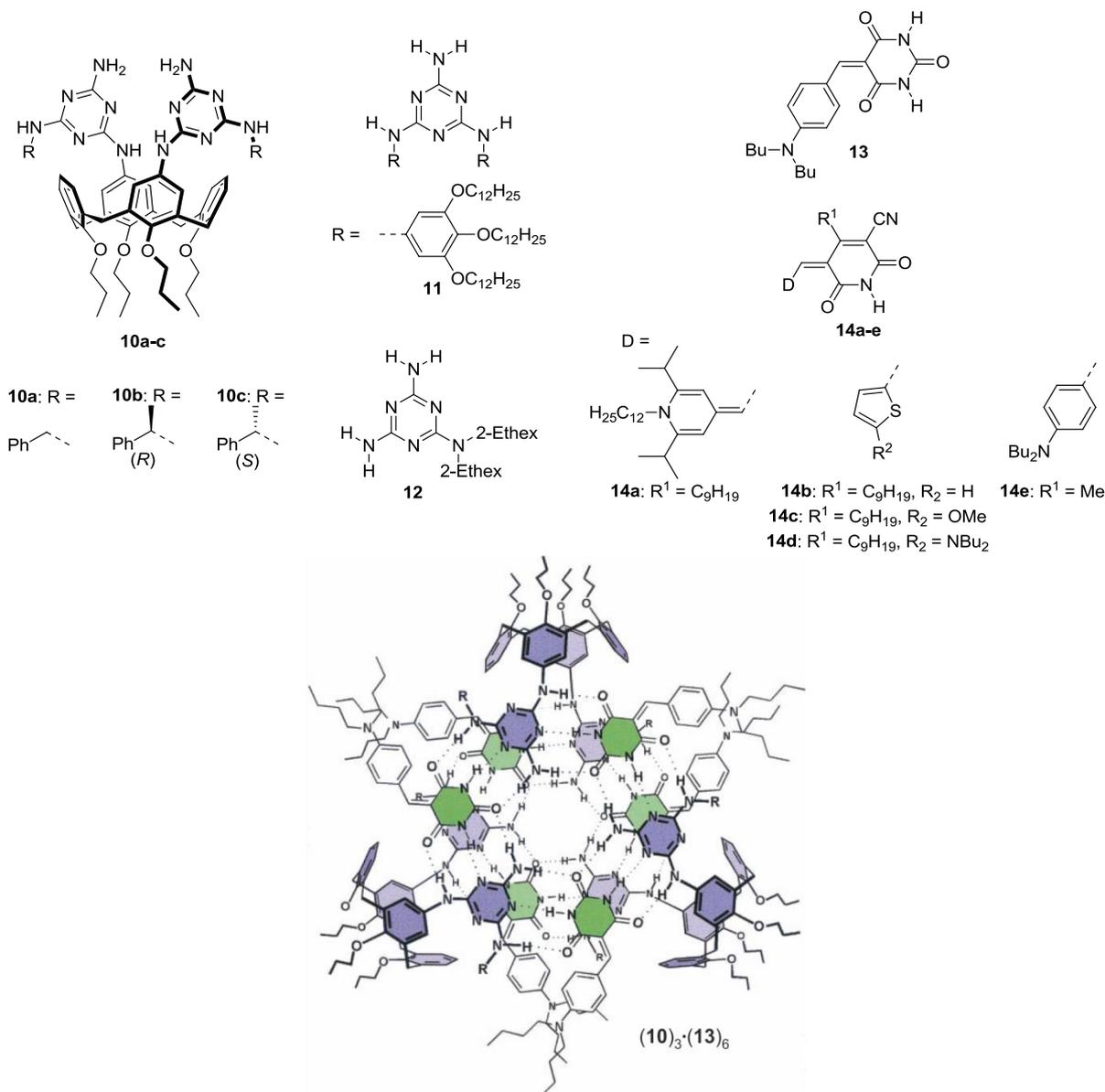


Abbildung 21. Oben: Molekülstrukturen der in Literatur 44–46 eingesetzten Melaminrezeptoren **10a-c**, **11**, **12** sowie Merocyanine **13** und **14a-e**. Unten: Aufbau der supramolekularen Rosetten **(10)₃·(13)₆**.^[44] Abdruck der Grafik (unten) mit Genehmigung der Lit. 44. Copyright (2001) National Academy of Sciences, USA.

Würthner und Yao untersuchten ebenfalls den Einfluss verschiedener Donoreinheiten bei Imid-funktionalisierten Farbstoffen (**14a-e**) auf die Stärke der drei Wasserstoffbrücken zum Melamin **12**.^[46] Trotz der deutlich unterschiedlichen Ladungstransfereigenschaften der Farbstoffe **14a-e** brachten NMR-Titrationsexperimente in CDCl₃ praktisch identische Bindungskonstanten von $K_{\text{Ass}} \approx 120 \text{ M}^{-1}$ hervor. Dieses Resultat konnte durch semiempi-

rische Rechnungen erklärt werden, die unabhängig von der eingesetzten Donoreinheit nahezu gleiche Ladungsdichten an den Sauerstoffatomen des Pyridonakzeptors ergaben. Des Weiteren konnte die Bildung eines supramolekularen, kolloidal aufgebauten Polymers zwischen Merocyanin **14a** und Melamin **11** nachgewiesen werden. Dessen Entstehung konnte dabei auf eine Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen **14a** und **11** sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen antiparallel angeordneten **14a**-Farbstoffmolekülen zurückgeführt werden.

Würthner und Mitarbeiter nutzten im Jahr 2006 die intermolekularen Kräfte von sechs Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Farbstoff **15a** und dem komplementären, Hamilton-Rezeptor funktionalisierten Merocyanin **16a**, um eine Kopf-Schwanz-Organisation der dipolaren Chromophore in einem 1:1-Komplex zu erzwingen (Abbildung 22).^[47] Das Strukturmotiv erwies sich dabei als besonders geeignet, da die beiden Methylgruppen am

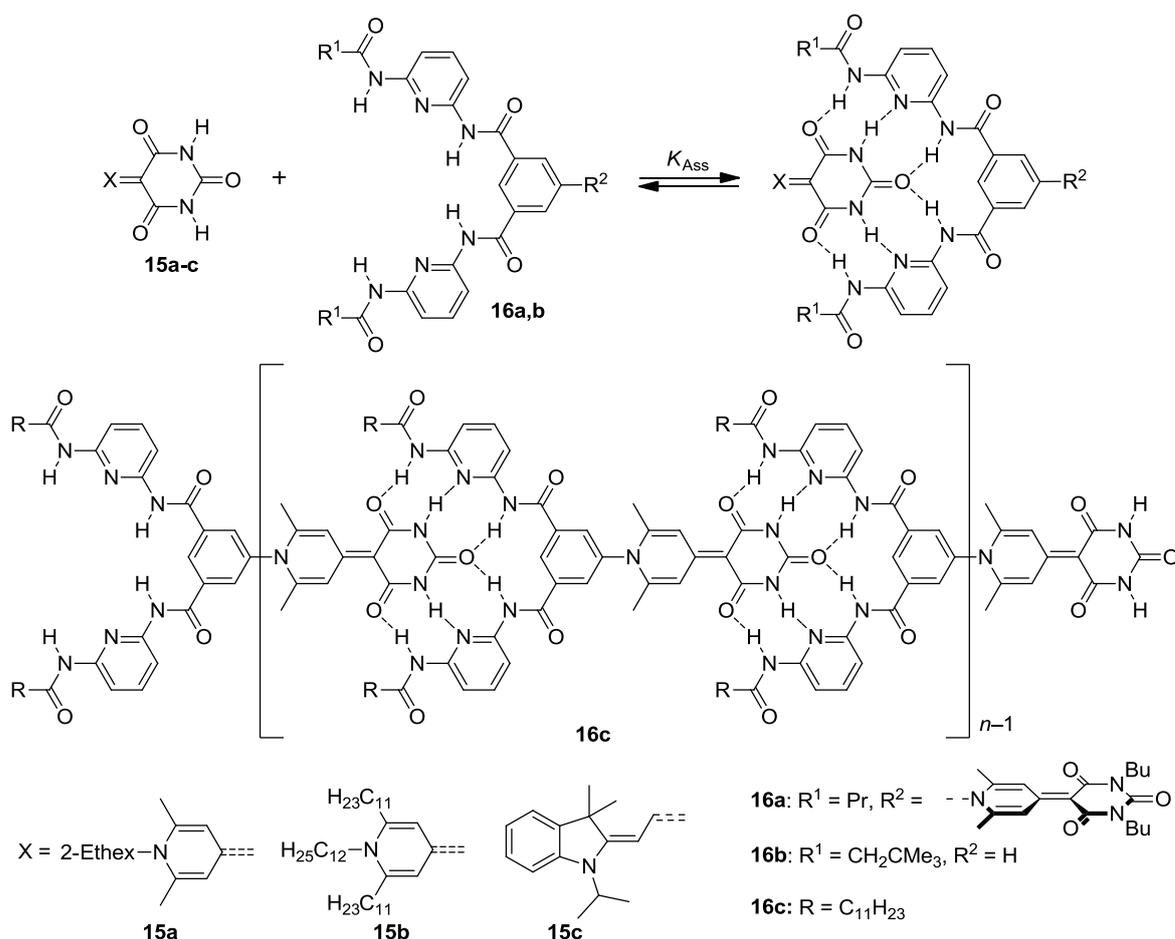


Abbildung 22. Wasserstoffbrücken-vermittelte Kopf-Schwanz-Anordnung in einem 1:1-Komplex zwischen den Merocyaninen **15a-c** und den Hamilton-Rezeptor-funktionalisierten Merocyaninen **16a,b**.^[47-48] Struktur des selbstkomplementären, Hamilton-Rezeptor-funktionalisierten Merocyanins **16c**, das zur Ausbildung Kopf-Schwanz-verknüpfter supramolekularer Polymere befähigt ist.^[49]

Dihydropyridinring von **16a** zu einer orthogonalen Orientierung zwischen den Chromophoren im **15a-16a**-Komplex führen, der eine denkbare, antiparallele Aggregation des hochgradig dipolaren Komplexes verhindert. Durch ^1H NMR-Titrationsexperimente gelang es, die Bildung des vorgeschlagenen 1:1-Komplexes zu bestätigen, wobei ferner hohe Bindungskonstanten von $K_{\text{Ass}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$ in CDCl_3 ermittelt wurden. Wie die Autoren weiterhin durch elektrooptische Absorptionsmessungen belegen konnten, stellt das beschriebene Strukturmotiv einer Kopf-Schwanz-Anordnung aufgrund der daraus resultierenden Addition der Grundzustandsdipolmomente μ_g einen vielversprechenden Ansatz zur Gestaltung maßgeschneiderter NLO- und PR-Materialien dar.

In einer nachfolgenden Arbeit wurden sowohl Pyridin-Donoreinheiten (**15a,b**) und die Indolenin-Donoreinheit (**15c**) als auch der unsubstituierte Hamilton-Rezeptor **16b** eingesetzt.^[48] NMR- und UV/Vis-Titrationsexperimente konnten wiederum die Bildung von 1:1-Komplexen in den fünf verschiedenen Lösungsmitteln Toluol, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Dioxan und THF nachweisen. Basierend auf den ermittelten lösungsmittelabhängigen Bindungskonstanten K_{Ass} verschiedener Komplexe konnten lineare freie Energiebeziehungen aufgestellt werden, die ein wertvolles Hilfsmittel zur Abschätzung von Bindungskonstanten K_{Ass} in Solventien darstellen, in denen eine experimentelle Bestimmung von K_{Ass} beispielsweise wegen Löslichkeitsproblemen nicht möglich ist. Anhand der erhaltenen LFER konnten für die Kopf-Schwanz-verknüpften bimolekularen Komplexe Bindungskonstanten von $K_{\text{Ass}} = 10^{12} \text{ M}^{-1}$ in aliphatischen Lösungsmitteln abgeschätzt werden.

Schmidt *et al.* gelang es, die Synthese des selbstkomplementären, Hamilton-Rezeptor funktionalisierten Merocyanins **16c** zu verwirklichen.^[49] Das Selbstorganisationverhalten dieser Verbindung wurde in Lösung durch UV/Vis- und NMR-Studien untersucht, wobei eine isodesmisch ablaufende, supramolekulare Polymerisation unter Kopf-Schwanz-artiger Anordnung der Chromophore verifiziert werden konnte. Die supramolekulare Natur der Aggregate mit mittleren Partikelgrößen von 53 – 516 nm wurde mit DLS- und DOSY-Messungen nachgewiesen. Bemerkenswerterweise konnte ein auf **16c** basierendes Gel ($\Phi_{\text{em}} = 0.17$) präpariert werden, das verglichen mit der monomeren Spezies ($\Phi_{\text{em}} = 0.03$) deutlich verbesserte Emissionseigenschaften aufwies. Dieses Phänomen wurde einer Versteifung der Moleküle im Zuge der Aggregation zugeschrieben und belegte zudem die Abwesenheit denkbarer, antiparalleler *H*-Aggregate, die nach der Exzitonentheorie^[17] eine Fluoreszenzlöschung bewirken sollten.

Ein interessantes Beispiel stellt auch das Molekül **17** dar, welches zwei über eine Hamilton-Rezeptoreinheit verbrückte ATOP-Chromophore aufweist und dessen Selbstorganisation

daher über orthogonale Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen gesteuert werden kann.^[50] Die Autoren konnten durch eine Kombination von UV/Vis- und DLS-Messungen sowie mikroskopischen Methoden (AFM, TEM) das Durchlaufen mehrerer struktureller Hierarchieebenen bei der Selbstorganisation dieses Systems nachweisen (Abbildung 23), welches sich zusätzlich als sehr sensitiv gegenüber der Zugabe des Barbitursäure-funktionalisierten Merocyanins **15a** erwies. Ausgehend vom monomeren Farbstoff in THF (**A**) bildet sich bei Zugabe von 30 – 50 Vol% MCH in einem isodesmischen Prozess eine faserartige, polymere Spezies (**B**). Eine weitere Erhöhung des MCH-Anteils auf 90 – 95 Vol% resultiert in einem kooperativen Kollabieren von **B** zu invertierten Mizellen **C**. Die Zugabe des komplementären Gastes **15a** zu den Monomeren **A** führt zur Bildung des 1:1-Komplexes **AG**, der analog der Bildung von **B** aus **A** zum supramolekularen Polymer **D** organisiert. Durch die Zugabe von Gastmolekülen **15a** zur Mizelle **C**, die eine Umwandlung der Aggregate **C** zum supramolekularen Polymer **D** bewirkt, wurde zudem die Responsivität des Systems auf äußere Reize bestätigt.

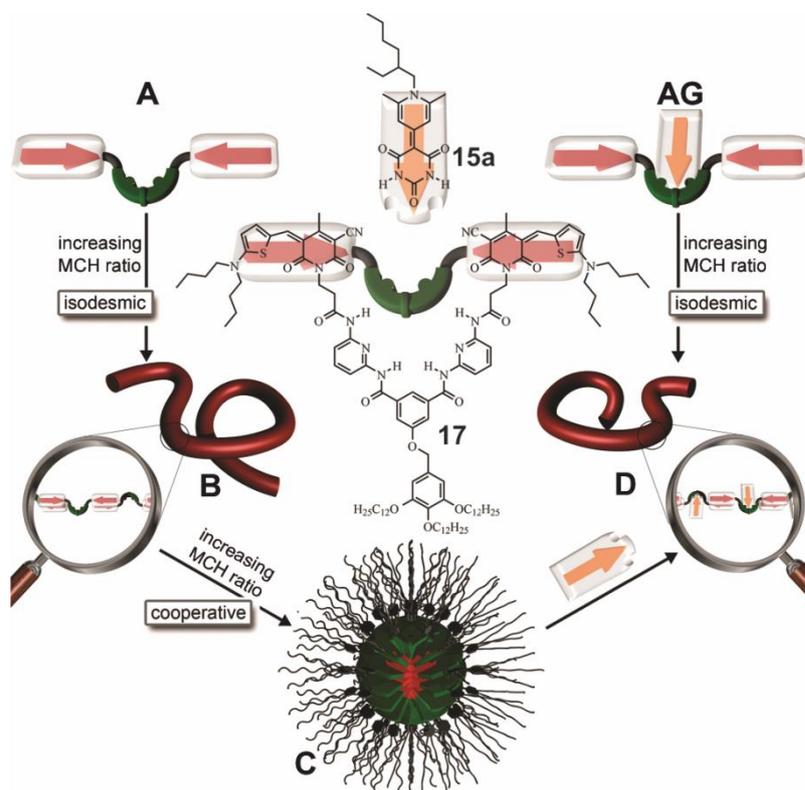


Abbildung 23. Schematische Darstellung des Selbstorganisationsverhaltens des Hamilton-Rezeptor-verknüpften Bis(merocyanin)-Farbstoffes **17** in Abhängigkeit von Lösungsmittelpolarität und Zugabe von Gastmolekül **15a**. Das in THF vorliegende Monomer **A** aggregiert nach MCH-Zugabe zu supramolekularen Polymeren **B**, die in stark unpolare Umgebung zu kugelförmigen, invertierten Mizellen **C** kollabieren. Gastzugabe führt zu einem Aufbrechen der Mizelle unter Bildung des supramolekularen Polymers **D**, welches auch durch die Selbstorganisation von **AG** gebildet wird.^[50] Abdruck der Grafik mit Genehmigung der Lit. 50. Copyright (2010) John Wiley and Sons.

Yagai und Mitarbeiter berichteten vom dipolaren Farbstoff **18**, dessen Selbstorganisationsverhalten durch seine Befähigung sowohl zur dipolaren Aggregation als auch zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt ist (Abbildung 24).^[51] Die Selbstorganisation von **18** verläuft über selbstkomplementäre Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Barbitursäureeinheiten, wobei Bänder mit Kopf-Kopf-Anordnung der Dipolmomente gebildet werden. In einem zweiten hierarchischen Wachstumsprozess stapeln die Bänder mit translatorischem Versatz (*J*-Aggregation), um eine unvorteilhafte, parallele Orientierung der Dipolmomente zu umgehen und ordnen sich zu Vesikeln mit multilamellarer Membran an. Eine Zugabe des Hamilton-Rezeptors **19** bewirkt eine Abschirmung der Barbitursäuregruppe von **18**, so dass der resultierende Komplex **18·19** lediglich zu einer dipolaren *H*-Aggregation befähigt ist. Diese bewirkt zunächst die Bildung helikaler Fasern, welche durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten zu bandartigen Nanostrukturen organisieren und nematische Gele bilden.

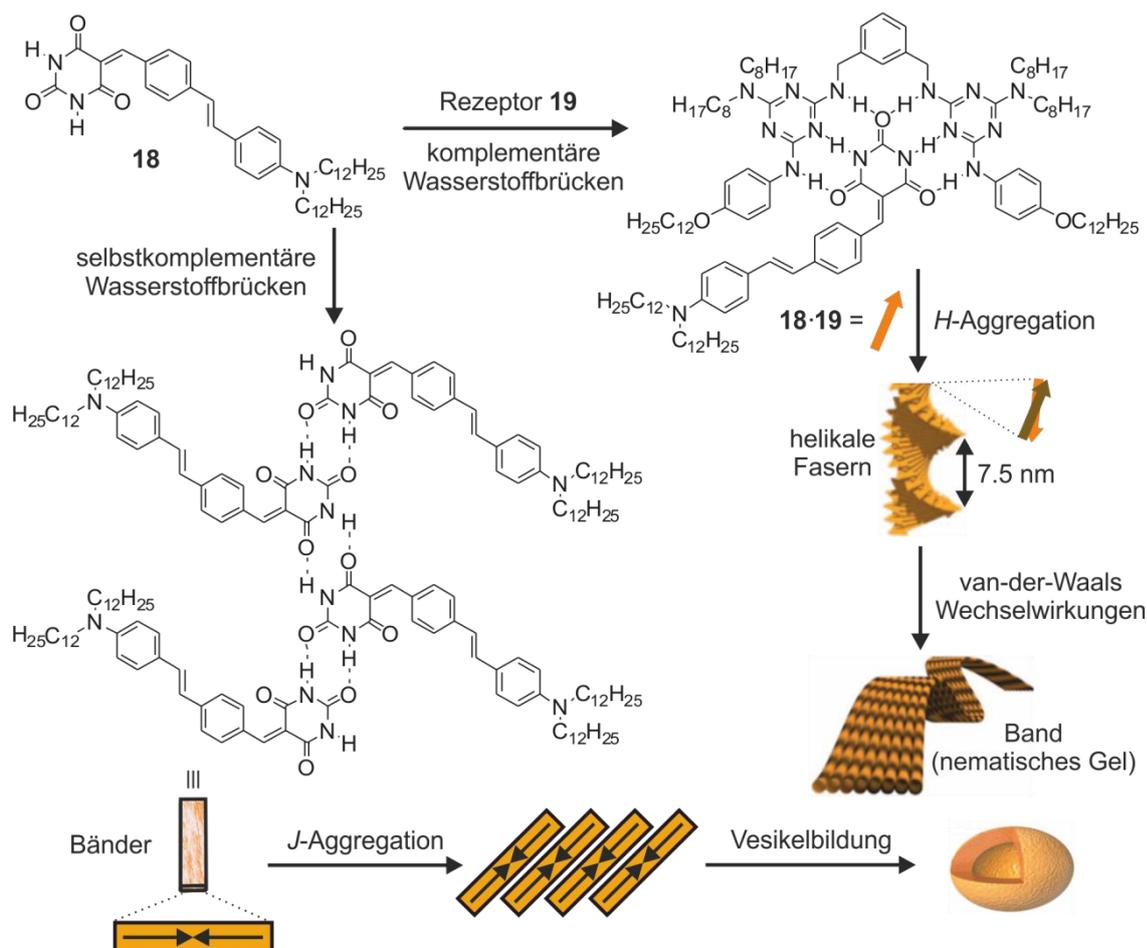


Abbildung 24. Schematische Illustration des hierarchischen Selbstorganisationsprozesses von **18** zu wasserstoffbrücken-gebundenen Bändern und nachfolgende *J*-Aggregation zu Vesikeln sowie Bildung des **18·19**-Komplexes mit nachfolgender *H*-Aggregation zu einem bandartigen, nematischen Gel.^[51]

Ein beachtliches Beispiel zur Kontrolle von exzitonischen Wechselwirkungen in Wasserstoffbrücken-vermittelten supramolekularen Strukturen wurde von Yagai und Mitarbeitern für Komplexe zwischen dem Barbitursäure-funktionalisierten Merocyanin **20** und einer Serie von Bis(melamin)-Rezeptoren **21a-c** berichtet.^[52] Bei der Untersuchung des Komplezierungsverhaltens in MCH wurden in Abhängigkeit der Variation der Alkylkettenlänge von **21a-c** für die resultierenden Komplexe stark unterschiedliche Strukturen gefunden (Abbildung 25), die angesichts der exzitonischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren ausgeprägte Veränderungen der optischen Eigenschaften bedingen. So besitzt die Hexamethylenbrücke des Rezeptors **21b** die genau passende Länge zur Bildung eines einfachen 1:1-Komplexes, wodurch nur unwesentliche spektrale Veränderungen gegenüber dem unkomplexierten Merocyanin **20** hervorgerufen werden. Beim Einsatz einer kurzen Trimethylenbrücke (**21a**) kann dagegen kein 1:1-Komplex mehr gebildet werden. Das Studium der optischen Eigenschaften ergab hierbei eine im Zuge der Komplexierung auftretende bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande, die von den Autoren durch eine *J*-artige exzitonische Kopplung zwischen zwei Chromophoren in einem zyklischen Oligomer erklärt wurde. Setzten die Autoren jedoch zur Komplexierung von **20** den über eine lange Dodecamethylenbrücke verknüpften Bis(melamin)-Rezeptor **21c** ein, so konnte in verdünnter Lösung eine 1:1-Spezies nachgewiesen werden, die allerdings aufgrund der

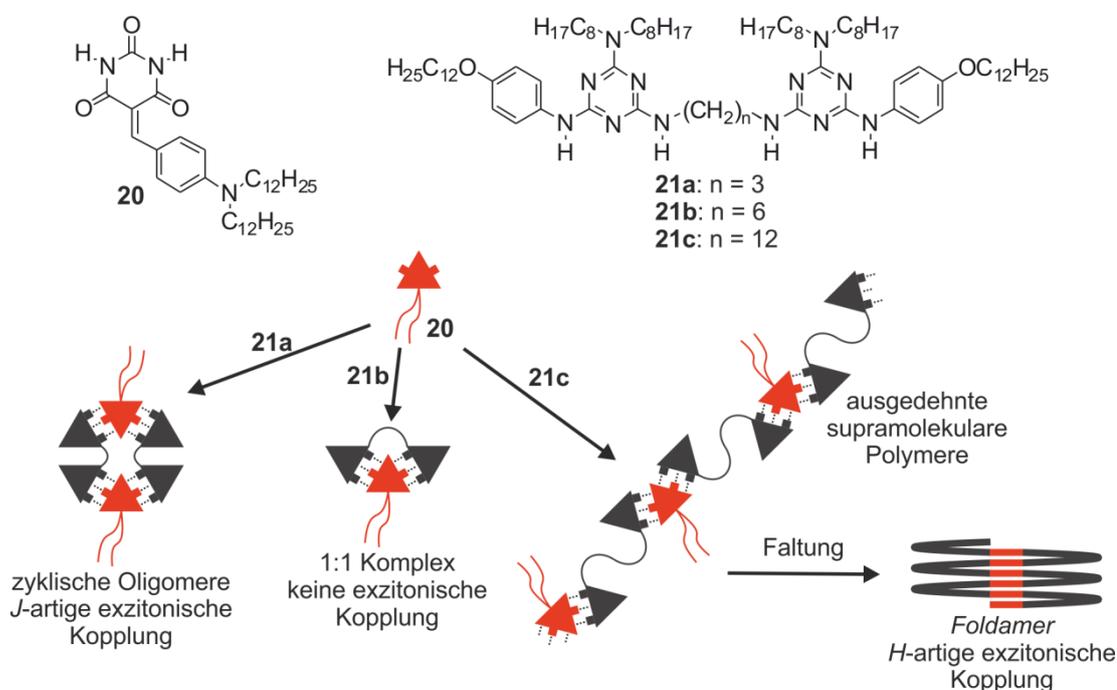


Abbildung 25. Molekülstrukturen des Merocyanins **20** und der Bis(melamin)-Rezeptoren **21a-c** und schematische Illustration ihrer Selbstorganisation zu verschiedenen supramolekularen Strukturen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylbrücke in den Bis(melamin)-Rezeptoren.^[52]

Flexibilität der Brücke bei Konzentrationserhöhung unter Kettenöffnung eine supra-molekulare Polymerisation eingeht. Eine anschließend stattfindende Stapelung der Chromophore führt zur Bildung eines Foldamers, wodurch eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsspektren (*H*-artige exzitonische Kopplung) gegenüber dem unkomplexierten Farbstoff **20** hervorgerufen wird. Weiterhin wurde berichtet, dass dieses supramolekulare Polymer zur Ausbildung eines viskoelastischen Gels bei hohen Konzentrationen von $c \approx 10$ mM in aliphatischen Solventien neigt.^[53] In einer nachfolgenden Arbeit wurde der Einfluss der Alkylbrückenlänge von den Bis(melamin)-Rezeptoren **21** auf die resultierenden Komplexarchitekturen mit dem Merocyanin **20** noch detaillierter, für C₅- bis C₁₂-Kettenlängen, untersucht.^[54] Dabei konnten im Wesentlichen drei Regime ausgemacht werden. Für C₅- bis C₇-Kettenlängen wurden stabile, scheibenartige 1:1-Komplexe in Lösung beobachtet, die in Filmen zu kolumnaren Strukturen mit struktureller Fernordnung organisieren. Für Rezeptoren mit mittlerer Kettenlänge (C₈- bis C₁₀-Ketten) wurden in Lösung ausgedehnte, quasi-eindimensionale supramolekulare Polymere gefunden, die in Filmen eine lamellare Struktur aufweisen. Die längsten Brückeneinheiten (C₁₁- und C₁₂-Ketten) bei den Rezeptoren **21** erlauben ebenso die Bildung supramolekularer Polymere, die allerdings wegen der zunehmenden Flexibilität der Brücke intramolekular falten und somit kolumnare, zur Ausbildung viskoelastischer Gele befähigte Aggregatstrukturen bilden können.

Wie in Abbildung 26 dargestellt, gelang es Yagai *et al.*, den Melamin-funktionalisierten, photoresponsiven Diarylethen-Rezeptor **22** zu instrumentalisieren, um dessen photoinduzierte Morphologieänderung zwischen geöffneter **22_o** und geschlossener Form **22_c** in binären Systemen mit dem Merocyanin **20** zum Ein-/Ausschalten einer *J*-artigen exzitonischen Kopplung zwischen komplexiertem **20** zu nutzen.^[55] Durch die Zugabe von **21c** konnte in dem äquimolaren, ternären System **20** + **21c** + **22_{o/c}** sogar eine partielle Umwandlung zwischen *J*- und *H*-artiger exzitonischer Kopplung zwischen den Chromophoren von **20** nach photoinduzierter Morphologieänderung realisiert werden.

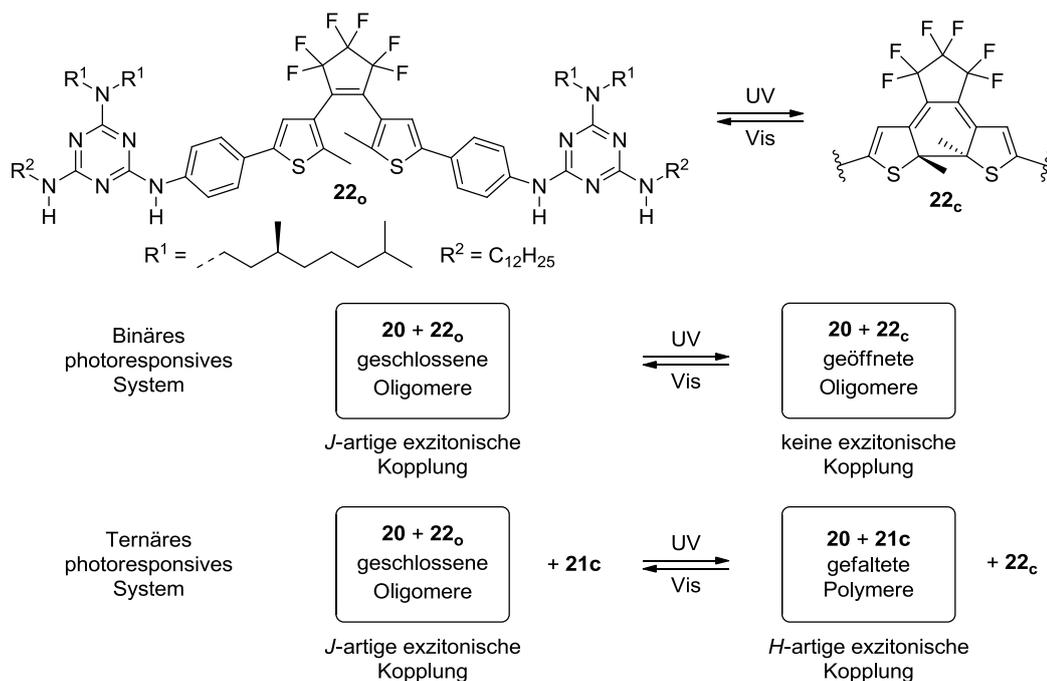


Abbildung 26. Molekülstrukturen der offenen (22_o) und geschlossenen Form (22_c) des Rezeptors **22** und Zusammenfassung der durch photoinduzierte Morphologieänderung der Diaryletheneinheit möglichen Schaltung zwischen unterschiedlichen exzitonschen Zuständen des Merocyanins **20** in binären und ternären photoresponsiven Systemen.^[55]

2.2.4 Schlussfolgerungen

Merocyaninfarbstoffe haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer außergewöhnlichen molekularen Eigenschaften starkes wissenschaftliches Interesse erfahren und vielbeachtete Anwendung als organische Halbleiter in BHJ-Solarzellen^[24] (siehe Kapitel 2.3.3) und Feldeffekttransistoren^[25] gefunden. Um eine weitere Effizienzsteigerung dieser organischen Elektronikmaterialien zu erreichen, erscheint angesichts der Funktionalität hochgeordneter biologischer Farbstofforganisations eine präzise Kontrolle der zwischenmolekularen Wechselwirkungen unter den synthetischen Farbstoffmolekülen unabdingbar.^[6a] Daher ist eine rationelle Steuerung der Organisation artifizierlicher Chromophore in nano- und mesoskaligen Festkörperstrukturen äußerst erstrebenswert.

Die in diesem Kapitel vorgestellten, literaturbekannten Merocyanin-Farbstofforganisations stellen in diesem Zusammenhang einen vielversprechenden Ausgangspunkt dar. Im Allgemeinen ist die Selbstorganisation dieser Farbstoffe entweder durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Kapitel 2.2.2) oder durch die Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen (Kapitel 2.2.3) getrieben, wobei die Dipolarität der an letzteren Systemen beteiligten Chromophore als zusätzliche nichtkovalente Wechselwirkung signifikant zur finalen Struktur des Farbstofforganisations beitragen kann.

Die in Kapitel 2.2.2 gegebene Übersicht belegt, dass die hohe Bindungsstärke und Direktionalität nichtkovalenter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Merocyaninen den Aufbau diverser supramolekularer Strukturen mit beachtlicher Ordnung ermöglicht hat. Da den meisten dieser Arbeiten an Bis(merocyanin)-Farbstoffen der gleiche, stark dipolare PYOP-Chromophor zugrunde liegt, muss die erzielte Diversität der Aggregatstrukturen entscheidend durch die Natur (Größe, Geometrie und Flexibilität) der eingesetzten Brückeneinheit beeinflusst sein. Lassen flexible Alkylbrücken noch eine intramolekulare Faltung zu, so wird dies aufgrund der räumlichen Trennung der Chromophore durch rigide Brücken verhindert. Dadurch werden in letzter Konsequenz in Abhängigkeit von der geometrischen Vororientierung und dem interplanarem Abstand zwischen den beiden Chromophoren unterschiedliche, nämlich diskrete oder ausgedehnte, supramolekulare Strukturen ermöglicht. Zusammenfassend hat das Studium der Selbstorganisation von Merocyaninen in den letzten Jahren entscheidende Erkenntnisse über eine Vielzahl zugänglicher, hochgeordneter Aggregatstrukturen geliefert. Um die Funktionalität von Merocyanin-basierten organischen Elektronikmaterialien weiter zu steigern, sollten nun Forschungsanstrengungen zur Einbringung derartiger, strukturell definierter Molekülverbände in funktionelle Bauteile unternommen werden.

2.3 Organische Solarzellen

2.3.1 Funktionsweise und Zellarchitektur

Organische Solarzellen beruhen auf einer Heterogrenzfläche zwischen einem p-halbleitenden Elektronendonator- (D) und einem n-halbleitenden Elektronenakzeptormaterial (A). Die Absorption solarer Photonen in der aus den Halbleitermaterialien aufgebauten, aktiven Schicht der Solarzelle führt zunächst zur Bildung von Exzitonen, gebundenen Elektron-Loch-Paaren, die zur Donor/Akzeptor-Heterogrenzfläche diffundieren und dort durch einen Elektronentransfer zu freien Ladungsträgern, Löcher in den Donor- und Elektronen in den Akzeptordomänen, dissoziieren. Für diesen Elektronentransfer muss die Exzitonenbindungsenergie von etwa 0.3 – 0.5 eV überwunden werden.^[56] Die Triebkraft für diesen Prozess resultiert aus dem energetischen Abstand zwischen den LUMO-Energieniveaus des Elektronendonors und -akzeptors.^[57] Die hiermit generierten Löcher bzw. Elektronen werden dann über Perkulationspfade in den organischen Halbleitermaterialien zur Anode bzw. Kathode transportiert, wo die Extraktion der Ladungsträger stattfindet und zur Erzeugung elektrischer Energie führt. Diese in organischen Solarzellen ablaufenden zentralen Prozesse sind schematisch in Abbildung 27 zusammengefasst.

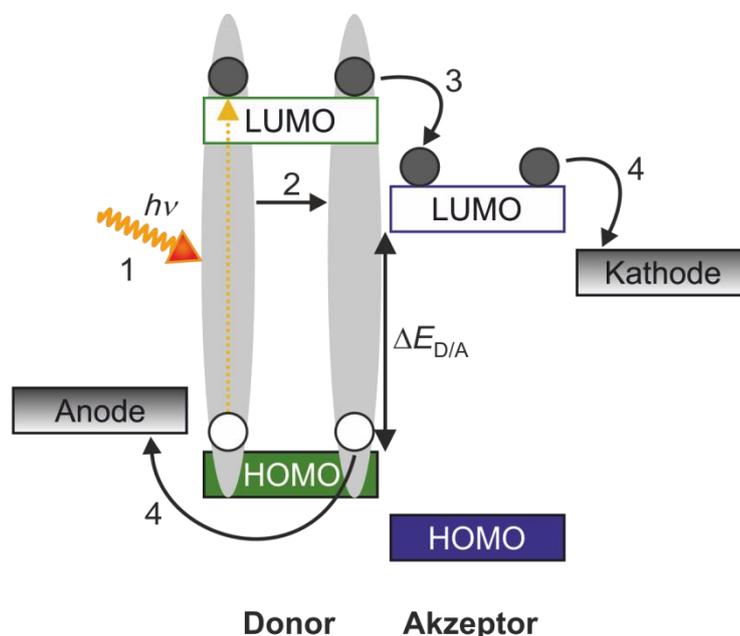


Abbildung 27. Schematische Illustration der, in organischen Solarzellen ablaufenden, fundamentalen Prozesse.

1) Lichtinduzierte Anregung des Donors unter Generierung eines Exzitons. 2) Diffusion des Exzitons zur D/A-Heterogrenzfläche. Exzitonen, die die Grenzfläche nicht erreichen, rekombinieren und tragen nicht zum Photostrom bei. 3) Dissoziation an der Heterogrenzfläche unter Bildung freier Ladungsträger. 4) Transport der freien Ladungsträger und deren Extraktion an den Elektroden.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung existieren für die aktive Schicht organischer Solarzellen zwei vielversprechende Architekturen, einerseits eine planare Heterogrenzfläche^[58] (Zweischichtszellen; PHJ) und andererseits eine sich gegenseitig durchdringende Heterogrenzfläche^[59] (Mischschichtszellen; BHJ), deren Konstitutionen in Abbildung 28 schematisch gegenübergestellt sind. Dabei ist die BHJ-Zellarchitektur eine Weiterentwicklung von PHJ-Zellen, da letztere durch die geringe Exzitonendiffusionslänge organischer Materialien (3 – 30 nm)^[56,60] limitiert sind. Die aktive Schicht der Solarzellen ist ferner mit einer transparenten Anode hoher Austrittsarbeit, typischerweise Indiumzinnoxid (ITO), und einer Metallkathode mit relativ niedriger Austrittsarbeit, meist Aluminium oder Silber, kontaktiert. Häufig finden darüber hinaus weitere Zwischenschichten Verwendung, die sowohl elektronen- oder lochleitend bzw. -blockierend sein können und vielfältigen Funktionen, wie unter anderem einer Erleichterung von Ladungsinjektion/-extraktion sowie der Unterdrückung chemischer bzw. physikalischer Reaktionen zwischen Elektroden und den organischen Schichten, dienen.^[61] Als Lochsammelkontakt zwischen Anode und aktiver Schicht werden gewöhnlich PEDOT:PSS^[62] oder p-leitende anorganische Oxide wie MoO₃^[63] eingesetzt. Zwischen Kathode und aktiver Schicht werden analog n-leitende anorganische Oxide wie TiO_x,^[64] oder ZnO,^[65] aber auch Alkalimetallsalze wie LiF^[66] oder metallisches Calcium^[67] eingebracht. Um die aktive Schicht organischer Solarzellen herzustellen, existieren im Allgemeinen zwei verschiedene Prozessierungsmethoden, entweder die Rotationsbeschichtung der gelösten organischen Halbleitermaterialien oder deren Aufdampfen im Hochvakuum. Zur Erzeugung von PHJ-Solarzellen findet lediglich die letztere Methode Anwendung, da es sich äußerst schwierig darstellt, orthogonale Lösungsmittel zur sukzessiven Abscheidung der unterschiedlichen organischen Donor-/Akzeptor-

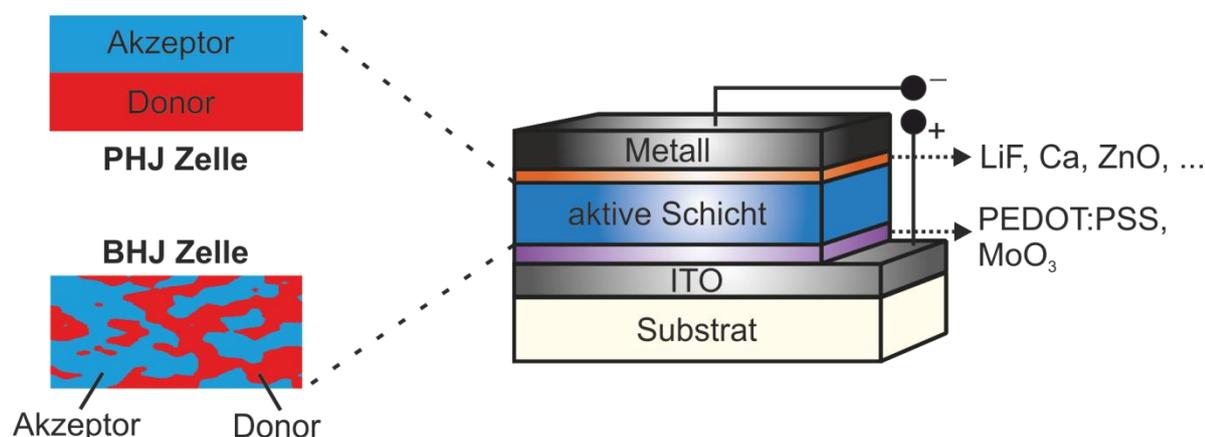


Abbildung 28. Aufbau einer organischen Solarzelle und schematische Darstellung der beiden gängigen PHJ- und BHJ-Zellarchitekturen.

schichten zu finden. Im Gegensatz dazu können BHJ-Solarzellen durch beide Prozessierungsarten angefertigt werden.

Als Akzeptormaterialien werden mit überwiegender Mehrheit Fullerene und deren Derivate eingesetzt,^[68] da sie über unerreichte Elektronenakzeptoreigenschaften und Elektronenmobilitäten selbst im Materialverbund der aktiven Schicht verfügen und dabei ein vorteilhaftes nanoskaliges Netzwerk mit den Donoren ausbilden. Dementsprechend fokussierten sich die Forschungsanstrengungen vergangener Jahre auf die Entwicklung effizienter Donormaterialien. Dabei kristallisierten sich sowohl konjugierte Polymere^[69] als auch niedermolekulare Substanzen^[70] als geeignete p-Halbleiter für diese Anwendungen heraus und ermöglichten mittlerweile Effizienzen von bis zu 12.0 %.^[4] Um derartige, hocheffiziente Solarzellen zu generieren, muss jedoch die aktive Schicht hinsichtlich ihrer Morphologie optimiert werden,^[12a] wozu neben dem Einsatz von Lösungsmitteladditiven^[10] oder anschließender thermischer Behandlung^[11] auch die Gewichtsanteile von Donor- und Akzeptorkomponenten variiert werden können.

2.3.2 Charakterisierung und wichtige Kenngrößen organischer Solarzellen

Die wichtigste und direkte Charakterisierungsmethode einer Solarzelle besteht in der Messung ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie. In der Abbildung 29 ist eine derartige UI -Kennlinie einer organischen Solarzelle dargestellt, wobei alle wichtigen Parameter der Bauteile, die Kurzschlussstromdichte J_{SC} als Schnittpunkt mit der I -Achse, die Leerlaufspannung V_{OC} als Schnittpunkt mit der U -Achse und der Füllfaktor FF , der sich aus dem Verhältnis der Produkte von Strom J_{MPP} und Spannung V_{MPP} am maximalen Leistungspunkt (MPP) der Solarzelle und den maximal durch die Zelle erreichbaren Strom- und Spannungswerte J_{SC} und V_{OC} ergibt (Gleichung 7), wiedergegeben sind. Die Effizienz η einer Solarzelle ergibt sich aus dem Verhältnis der erzeugten Leistung zu derjenigen des auftretenden Lichts (P_{in}) (Gleichung 8).

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (8)$$

Zur Bestimmung der Kennlinien wird in der Regel eine standardisierte AM1.5G-Belichtung eingesetzt. Dabei wird ein Sonnenspektrum simuliert, das 1.5 Erdatmosphären durchlaufen hat und mit einem Neigungswinkel von 48.2° auf die Erdoberfläche trifft.^[70d] Als Lichtintensität wird in der Regel 100 mW cm^{-2} eingesetzt.

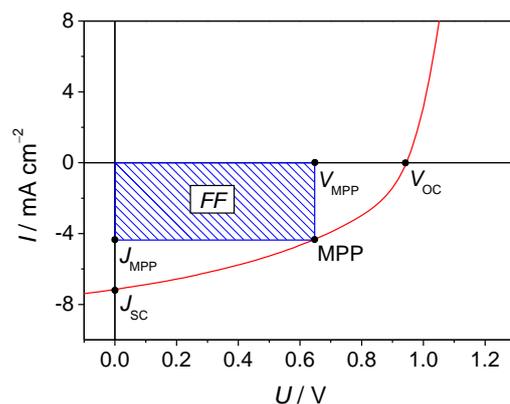


Abbildung 29. UI -Kennlinie (rote Linie) einer Merocyanin-basierten organischen Solarzelle mit Darstellung der fundamentalen photovoltaischen Kennzahlen.

Die hier vorgestellten photovoltaischen Parameter werden durch verschiedene Faktoren bestimmt. Die Leerlaufspannung V_{OC} ist primär von der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors abhängig.^[57,71] Dementsprechend lässt sich die theoretisch maximale V_{OC} , in Abwesenheit von Verlustmechanismen, durch die Energiedifferenz $\Delta E_{D/A}$ (siehe Abbildung 27) abschätzen. Der maximal erreichbare Strom J_{SC} hängt von mehreren Faktoren ab. Zu allererst der effektiven Absorption von solaren Photonen, welche durch hohe Absorptionskoeffizienten und einer guten spektralen Überlappung mit dem Sonnenspektrum erreicht werden kann. Außerdem spielen auch die Ladungstransporteigenschaften der organischen Halbleitermaterialien und mögliche Verlustfaktoren, wie die Rekombination von Ladungsträgern eine entscheidende Rolle. Der Füllfaktor FF beschreibt die Qualität einer Solarzelle und ist durch das Verhältnis der die Elektroden erreichenden Ladungsträger zur Gesamtheit der lichtinduzierten freien Ladungsträger bestimmt. Er ist abhängig von der Konkurrenz zwischen Ladungsträgerrekombination und dem Ladungstransport in der aktiven Schicht. Zusätzlich wird der FF deutlich von dem Serienwiderstand der Zelle beeinflusst, weshalb letzterer stets reduziert werden sollte.^[69a]

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum einer Solarzelle ist das Spektrum ihrer externen Quanteneffizienz (EQE), wie es beispielhaft in Abbildung 30 dargestellt ist. Die externe Quanteneffizienz ist dabei als das Verhältnis aus der Anzahl der extrahierten Elektronen unter Kurzschluss-Bedingungen ($U = 0$) zur Anzahl aller eintreffenden Photonen definiert und kann über Gleichung 9 berechnet werden, wobei J_{ph} die Kurzschlussstromdichte für monochromatische Belichtung und λ die Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts bedeuten.

$$EQE = \frac{1240 \cdot J_{ph}}{\lambda \cdot P_{in}} \quad (9)$$

Eine wichtige Größe, die sich aus dem *EQE*-Spektrum einer gegebenen Solarzelle durch Integration über das Produkt aus den wellenlängenabhängigen *EQE*-Werten und dem solaren Photonenfluss N_{ph} nach Gleichung 10 bestimmen lässt, ist die theoretische Kurzschlussstromdichte $J_{\text{SC}}(\text{EQE})$ der Solarzelle, worin e die Elementarladung darstellt.

$$J_{\text{SC}}(\text{EQE}) = e \int \text{EQE}(\lambda) \cdot N_{\text{ph}}(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

Dieser für das gesamte Spektrum berechnete $J_{\text{SC}}(\text{EQE})$ -Wert sollte mit der durch die *UI*-Kennlinie erhaltenen J_{SC} übereinstimmen. Aufgrund seiner Wellenlängenabhängigkeit eignet sich dieses Auswertungsverfahren insbesondere, um den Beitrag bestimmter Spektralbereiche zum gesamten Photostrom zu evaluieren.

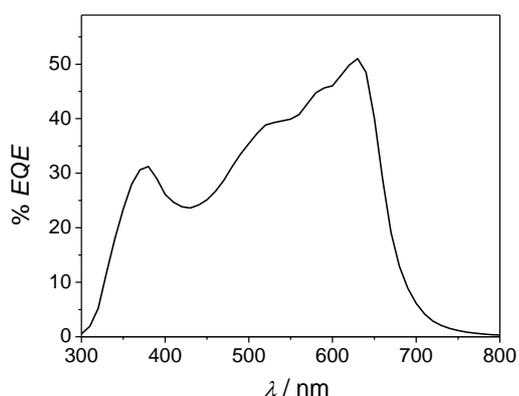


Abbildung 30. *EQE*-Spektrum einer Merocyanin-basierten organischen Solarzelle.

2.3.3 Organische Solarzellen mit Merocyanin-Donormaterialien

Die ersten organischen Solarzellen mit den Merocyaninen **23** und **24** (für die Molekülstrukturen siehe Abbildung 31) als p-Halbleitermaterialien wurden bereits in den 1970/1980er Jahren von Fishman und Chamberlain beschrieben.^[72] In diesen frühen Arbeiten war die sich aus der geringen Exzitonendiffusionslänge und dem Erfordernis der Dissoziation des Exzitons in freie Ladungsträger ergebende Wichtigkeit einer Heterogrenzfläche zwischen organischen Halbleitermaterialien noch nicht erkannt, so dass organische Solarzellen aus einer einfachen aktiven Schicht von Farbstoffmolekülen bestanden, die zwischen zwei Elektroden eingebracht wurden (Einschichtsolarzelle). Trotz dieser starken Limitierungen wurde in einer 1978 von Fishman publizierten Arbeit mit dem Merocyanin **23** ein bemerkenswert hoher Wirkungsgrad von bis zu 0.7 % beschrieben.^[72a] Dieser hohe Wert beruht in der Hauptsache auf einer außergewöhnlich hohen Leerlaufspannung von 1.2 V, die sich direkt aus der Differenz der Austrittsarbeiten der unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ergibt. Die erreichte J_{SC} von 1.8 mA cm^{-2} ist in Anbetracht der lediglich semitransparenten

Al/Al₂O₃-Deckelektrode ebenfalls als sehr hoch anzusehen. Wenig später machten sich Chamberlain *et al.* das strukturell verwandte Merocyanin **24** in einer Al/Al₂O₃/**24**/Gold-Einschichtszelle zunutze. Dabei konnte eine deutliche Effizienzsteigerung durch Dotierung der aktiven Schicht mit elementarem Iod nachgewiesen werden, wodurch Wirkungsgrade von bis zu 0.18 % erreicht wurden.^[72b] Dieser Dotierungseffekt stellte sich in einer nachfolgenden Arbeit für elementares Chlor am effektivsten heraus.^[72c]

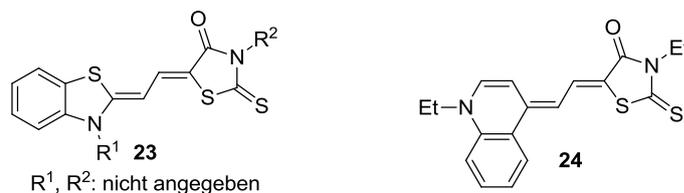


Abbildung 31. Molekülstrukturen der Merocyaninfarbstoffe **23** und **24**.

Nach diesen frühen Berichten zu Merocyanin-basierten organischen Solarzellen wurden Merocyanine über 25 Jahre nicht in Photovoltaikmodulen eingesetzt. Der Grund hierfür ist vermutlich in dem hohen Dipolmoment dieser Farbstoffe zu suchen. Dieses verursacht nach dem Bässler-Modell^[73] in amorphen Festkörpermaterien ein unregelmäßiges elektrostatisches Potential und erzeugt damit eine breite, den Ladungstransport hemmende Zustandsdichteverteilung. Demzufolge wurden dipolare Moleküle und selbst polare funktionelle Gruppen generell in p-Halbleiternmaterialien^[70a] wie Oligothiophenen,^[74] Triarylaminen^[75] und Acenen^[76] vermieden. Gleichwohl erwies sich aber eine symmetrische Einführung von Dicyanovinylgruppen zur Abstimmung der Grenzorbitalenergien und Absorptionseigenschaften, wie von Roncali^[75] und Bäuerle^[77] berichtet, als durchaus nützlich. Angesichts der zuvor genannten Annahmen erschienen die molekularen Eigenschaften von Merocyaninen für photovoltaische Anwendungen als äußerst ungeeignet. Dennoch konnten Würthner und Meerholz, wie im Folgenden dargelegt werden soll, in einer Reihe von aktuellen Arbeiten^[13,78] die Eignung dieser Substanzklasse als Elektronendonormaterialien in PHJ- und BHJ-Solarzellen bestätigen. Dabei identifizierte, vielversprechende Molekülstrukturen sind in Abbildung 32 zusammengestellt. Die unerwartet hohe Leistungsfähigkeit der Merocyanin-basierten organischen Solarzellen konnte dabei auf die Ausbildung antiparalleler Merocyanin-Dimere auf supramolekularer Ebene zurückgeführt werden, die in einer vollständigen Annihilation des Grundzustandsdipolmoments der einzelnen Farbstoffmoleküle resultieren kann.^[5]

Kronenberg *et al.* gelang es im Jahr 2008, erstmals die Eignung funktionaler Merocyanine in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen mit dem allgemeinen Zellaufbau ITO/PEDOT:PSS/

Merocyanin:PC₆₁BM/Al nachzuweisen.^[78a] Die aktive Schicht der organischen Solarzellen wurde hierbei hinsichtlich ihrer Schichtdicke und der Gewichtsanteile der Donor-/Akzeptorkomponenten optimiert. Dadurch konnten mit den Merocyaninen **ATOP4** (0.91 %), **MD376** (1.54 %) und **MD304** (1.74 %) hohe Wirkungsgrade erzielt werden.

Zwei Jahre später berichteten Bürckstümmer *et al.* von dem maßgeschneiderten Merocyanin **HB194** mit dem Wirkungsgrade von bis zu 2.59 % erreicht werden konnten.^[78b] Diese deutliche Effizienzsteigerung wurde auf die Verbrückung des Indolenindonors zurückgeführt, der zu einer Versteifung und Planarisierung des Chromophorgerüsts führt, die sich vorteilhaft auf die Packungseigenschaften des Farbstoffes in der aktiven Schicht und folglich auf die Morphologie der BHJ-Solarzelle auswirken. Zudem wurde mittels röntgendiffraktometrischen Messungen an Dünnschichten eine höhere Kristallinität der aktiven **HB194**:PC₆₁BM-Schicht verglichen mit einer **MD376**:PC₆₁BM-Schicht nachgewiesen, wodurch die verbesserte Ladungsträgermobilität und J_{SC} der **HB194**-Zelle erklärt wurde.

Durch die Verwendung der sehr starken 2-Oxo-5-dicyanomethylenpyrrolidin-Akzeptoreinheit im Farbstoff **25** konnte die Absorption dieser Chromophorklasse in den NIR-Spektralbereich ($\lambda_{max} = 736$ nm in CH₂Cl₂) verschoben werden.^[78c] Trotz der damit verbundenen Reduzierung der Bandlücke gelang es, die elektronischen Eigenschaften von **25** derart abzustimmen, dass in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen mit PC₇₁BM hohe V_{OC} von 0.66 V und Wirkungsgrade bis zu 1.00 % realisiert werden konnten. Ein interessantes Charakteristikum dieser Solarzellen stellt ihre Transparenz über den gesamten sichtbaren Spektralbereich dar, welches sie beispielsweise zur Anbringung auf Fenstern ausgesprochen attraktiv erscheinen lässt. Die hier beschriebene Nutzung niederenergetischer Photonen stellt sich zudem aufgrund des bei etwa 690 nm^[79] liegenden Maximums des solaren Photonennflusses als ausgesprochen erstrebenswert dar.

Im Jahre 2010 konnten die Arbeitsgruppen von Meerholz und Würthner erstmals auch eine erfolgreiche Vakuumprozessierung von mehreren Merocyaninderivaten (u.a. **MD376**, **HB194** und **HB226**) beschreiben.^[78d] In dieser Arbeit wurde ein bis dahin beispielloser Vergleich zwischen den Prozessierungsmethoden aus Lösung und Vakuum durchgeführt. Der einzige Unterschied in den BHJ-Solarzellen ist die Akzeptorkomponente, für die im Falle des thermischen Aufdampfens C₆₀-Fulleren bzw. bei Rotationsbeschichtung aus Lösung PC₆₁BM eingesetzt wurde. Im Allgemeinen konnte im Rahmen dieser Studien festgestellt werden, dass die Vakuumprozessierung aufgrund besserer J_{SC} und FF höhere Wirkungsgrade liefert. Dieses Resultat konnte durch eine vorteilhafte Reduzierung der Größen von Donor- und Akzeptordomänen in den vakuumprozessierten Bauteilen erklärt werden, wie eine

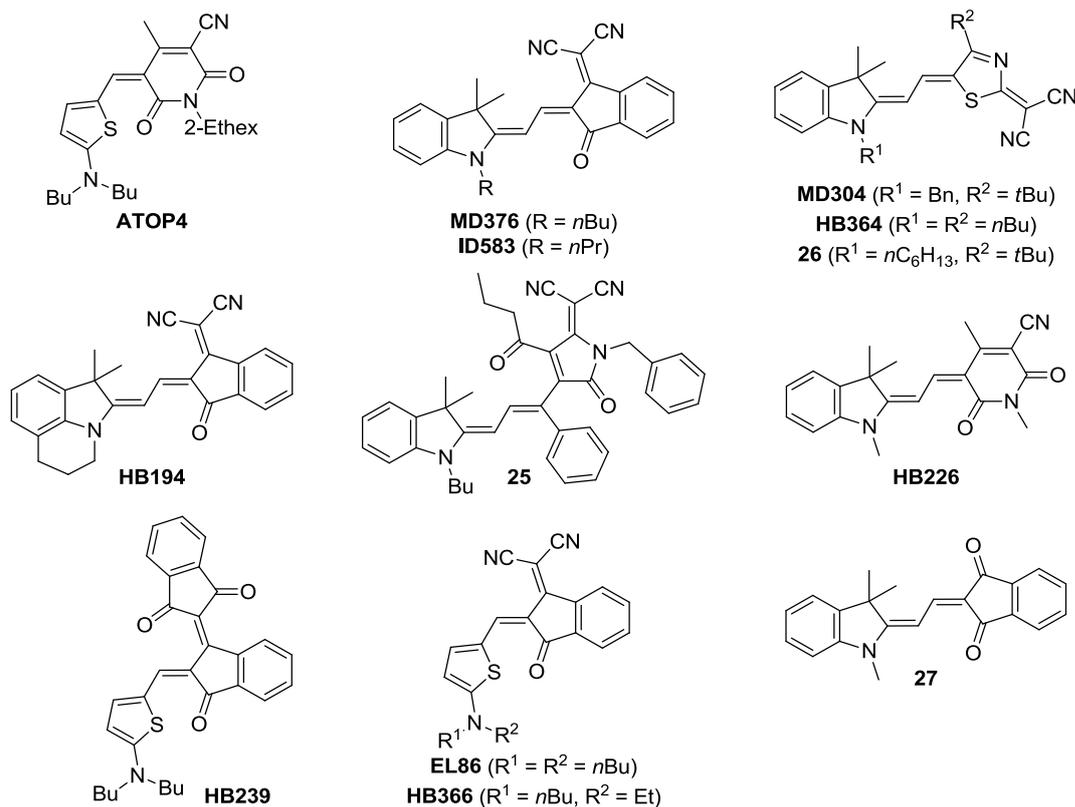


Abbildung 32. Zusammenstellung vielversprechender Molekülstrukturen p-halbleitender Merocyaninfarbstoffe, die von Würthner und Meerholz in organischen Solarzellen eingesetzt wurden.^[13,78]

rastertransmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der BHJ-Morphologie bestätigte. Mit dem Merocyanin **HB194** wurden durch das thermische Aufdampfen beachtliche Wirkungsgrade von bis zu 4.9 % verwirklicht. Steinmann *et al.* gelang es dann, die Effizienz von vakuumprozessierten **HB194**:C₆₀-Solarzellen durch weitere Optimierungen, wie der Nutzung von MoO₃ anstelle von PEDOT:PSS sowie der Anpassung des C₆₀-Anteils in der aktiven Schicht auf 55 wt%, bis auf 6.1 % zu steigern.^[13b]

In einer 2011 von Bürckstümmer *et al.* veröffentlichten Arbeit konnten neben den zuvor als vielversprechendste Kandidaten ausgemachten Indolenin-basierten Merocyaninderivaten eine zweite leistungsfähige Klasse von Merocyanin-basierten p-Halbleitermaterialien identifiziert werden (**EL86**, **HB366**), die auf dem 2-Aminothiophendonor beruhen.^[13a] Die Autoren konnten anhand der Röntgenkristallstruktur von **EL86** die Bildung zentrosymmetrischer Dimere im Festkörper belegen, wodurch eine gewünschte Annihilation der Grundzustandsdipolmomente auf supramolekularer Ebene auftrat. Somit treffen die Voraussagen des Bässler-Modells^[73] für den Ladungstransport dieser dipolaren Merocyanine nicht zu, wodurch die erhaltene hohe Effizienz (4.5 %) lösungsprozessierter **HB366**:PC₇₁BM-Solarzellen erklärt werden konnte. In gleicher Weise wurde jedoch auch die Wichtigkeit des antiparallelen Packungsmotivs für die Leistungsfähigkeit von Merocyaninen in organischen

Solarzellen aufgezeigt, da für **HB239**, welches aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Akzeptoreinheit keine vorteilhafte Packung bilden kann, deutlich schlechtere Effizienzen von lediglich 1.0 % erzielt wurden.

Das thermische Aufdampfen von zwei in unterschiedlichen Spektralbereichen absorbierenden, p-halbleitenden Merocyaninen **26** und **27** in Kombination mit C_{60} wurde von Ojala *et al.* zur Effizienzsteigerung resultierender Bauteile verglichen mit den Photovoltaikmodulen der individuellen Farbstoffe ausgenutzt.^[78e] Die Verbesserung des Wirkungsgrades war dabei in erster Linie auf die höheren J_{SC} -Werte der ternären Zellen zurückzuführen, da ein breiterer Spektralbereich bei nahezu konstanter Absorbanz im Vergleich zu den binären Referenzzellen abgedeckt werden konnte. Des Weiteren gelang es, eine bis dahin beispiellose Ausbildung dreier unterschiedlicher Domänen nachzuweisen, je einer für die beiden Donormaterialien und einer für das C_{60} -Fulleren. Die auftretende Phasenseparation zwischen beiden Donoren wurde durch stark unterschiedliche, elektrostatische Wechselwirkungsenergien zwischen den Chromophoren erklärt, die die beobachtete Homoaggregation fördern.

Wenig später wurde die Morphologie thermisch aufgedampfter Dünnschichten des Merocyanins **HB364** in Abhängigkeit verschiedener anorganischer Metalloxidschichten als Zwischenlage über der ITO-Anode untersucht.^[78g] Auf reinem ITO und mit V_2O_5 -modifiziertem ITO konnten hochgradig kristalline Filme mit hochkant ausgerichteten Molekülen gefunden werden. Bei dem Einsatz von WO_3 bzw. MoO_3 bildeten sich dagegen deutlich ungeordnetere Farbstofffilme aus. Zusätzlich wurden vakuumprozessierte **HB364**: C_{60} -Solarzellen mit PHJ-, BHJ- und hybrider, planar gemischter Heterogrenzflächen-Architektur (PMHJ)^[80] hergestellt, wobei bei letzterer eine Mischschicht aus Donor- und Akzeptormolekülen von homogenen Donor- und Akzeptorschichten umschlossen ist. Ein Vergleich der aus den unterschiedlichen Zellarchitekturen resultierenden Wirkungsgrade zeigte für die PMHJ-Zelle mit 2.9 % die höchste Effizienz, welche die Leistung der PHJ- (2.7 %) bzw. BHJ-Zelle (2.5 %) leicht übertraf.

Auf der Basis von **ID583**/ C_{60} -PHJ-Solarzellen konnte der Effekt der Ladungsdissoziation an der Donor/Akzeptor-Heterogrenzfläche studiert werden.^[78h] Dabei resultierte die Abscheidung des Merocyanins auf ein vorgeheiztes Substrat bzw. ein Tempern des fertigen Bauteils über der Glasübergangstemperatur von **ID583** ($T = 77$ °C) in einer Verdopplung des Füllfaktors im Vergleich zu unbehandelten, bei Raumtemperatur hergestellten Zellen. Dieser Befund wurde auf eine vorteilhafte Umorientierung der Farbstoffmoleküle durch die thermische Behandlung zurückgeführt, die die für unbehandelte Bauteile durch Rekombination limitierte Dissoziation von Exzitonen an der Heterogrenzfläche erleichtert.

Im Jahr 2011 berichteten Meerholz und Würthner auch erstmals über die erfolgreiche Nutzung Merocyanin-basierter p-Halbleitermaterialien in vakuumprozessierten, organischen Tandemsolarzellen.^[78f] Dabei wurden zwei **MD376**:C₆₀-Solarzellen in Serie geschaltet, wodurch bemerkenswert hohe Leerlaufspannungen von über 2.0 V und Wirkungsgrade von bis zu 4.7 % erreicht werden konnten. In einer im letzten Jahr publizierten Arbeit^[78i] berichteten Steinmann *et al.* von einer organischen Tandemsolarzelle mit zwei komplementär absorbierenden, in Serie geschalteten BHJ-Zellen aus **HB226**:C₆₀ und Zinkphthalocyanin:C₆₀, wodurch eine merkliche Effizienzsteigerung der Tandemzelle (4.5 %) im Vergleich zu den optimierten individuellen Solarzellen (3.1 % bzw. 2.6 %) realisiert wurde.

2.3.4 Weitere niedermolekulare Donormaterialien für organische Solarzellen – aktueller Stand der Forschung

In den vergangenen Jahren wurde intensiv an der Entwicklung neuer niedermolekularer p-Halbleitermaterialien geforscht, da diese im Vergleich zu alternierenden Copolymeren mit (-D-A)_n-Struktur eine einfachere Synthese und Aufreinigung, Monodispersität, Abstimbarkeit der optischen und elektronischen Eigenschaften sowie eine potentielle Vakuumprozessierung ermöglichen. Zur optimalen Einstellung der gewünschten molekularen Eigenschaften drängt sich jedoch für kleine Moleküle, im Gegensatz zu polymeren Materialien mit (-D-A)_n-Aufbau, die Frage nach der maßgeschneiderten Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen im Molekülgerüst auf. Tatsächlich resultierte die Suche nach neuen, niedermolekularen p-Halbleitermaterialien in der Entdeckung einer Vielzahl aussichtsreicher Materialien mit unterschiedlichen Kombinationen der Donor- und Akzeptoruntereinheiten, wie unsymmetrischen D-A^[13,78] und D-A-A'-Systemen,^[81] aber auch symmetrischen A-D-A-,^[82] D-A-D-^[11,83] sowie komplexen A-D-A'-D-A-^[84] oder D-A-D'-A-D-Systemen.^[85] Für diese p-Halbleitermaterialien wurden meist etablierte chemische Strukturelemente eingesetzt, wie Oligothiophene,^[82b-e,84] Triarylamine,^[81,83a,83b,86] Diketopyrrolopyrrole,^[11,83c] BODIPY,^[87] Isoindigo^[82a] und Squaraine,^[88] seit kurzem aber auch weniger bekannte Dithenosiol-^[85] und Benzodithiophen-Einheiten.^[82f,82g]

Die von Würthner und Meerholz *et al.* etablierte, erfolgreiche Nutzung niedermolekularer, dipolarer Merocyanine in organischen Solarzellen^[13,78] stellte ferner die Triebfeder zum Studium modifizierter, dipolarer D-A-A'-Verbindungen durch die Arbeitsgruppe von Wong dar, die dem entwickelten Konzept^[5] folgend die Verbindungen **28-30** (Molekülstrukturen siehe Abbildung 33) synthetisierten und erfolgreich in PMHJ-Zellen einsetzten, wobei die

bisher höchsten Wirkungsgrade für organische Solarzellen mit dipolaren Donormaterialien von 5.8 %^[81a] (**28**), 6.4 %^[81b] (**29**) und 6.8 %^[81c] (**30**) erzielt werden konnten.

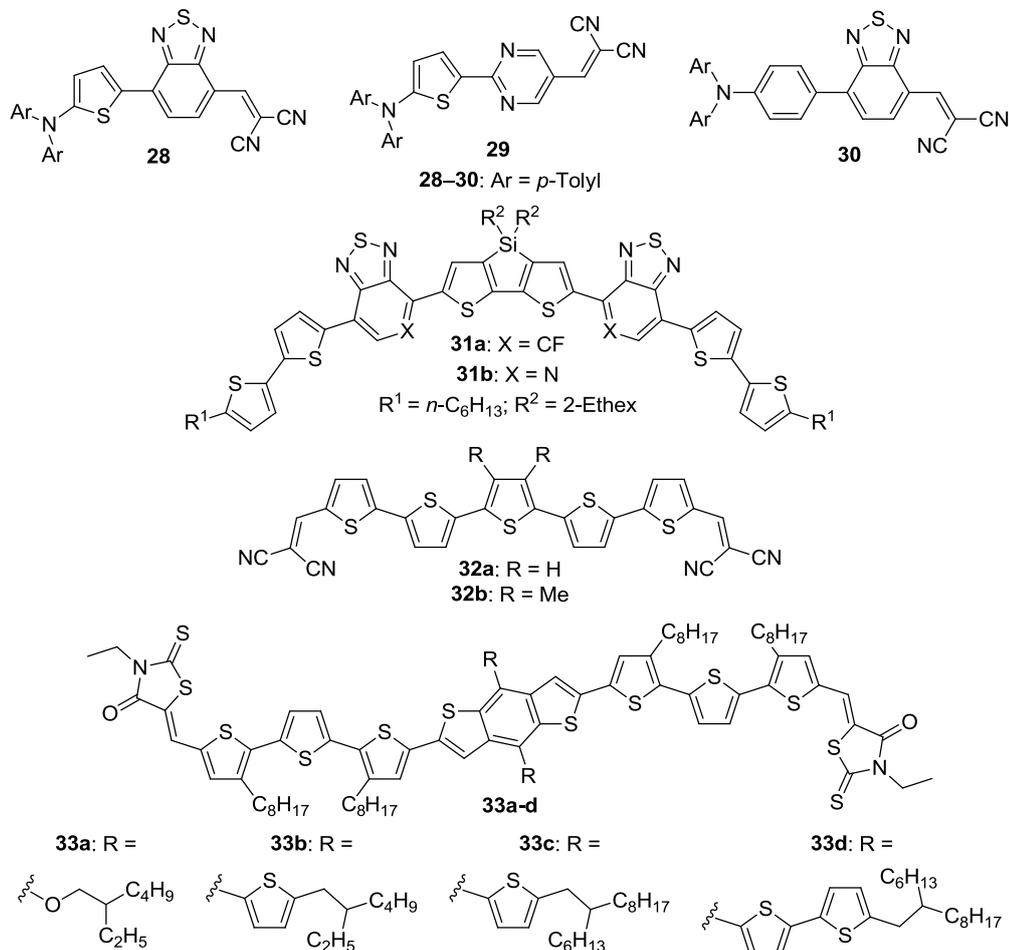


Abbildung 33. Molekülstrukturen hocheffizienter p-Halbleiter für organische Solarzellen mit unsymmetrischer D-A-A'- (**28-30**)^[81] bzw. symmetrischer D-A-D'-A-D- (**31a,b**)^[85] oder A-D-A-Struktur (**32a,b**)^[82c,82d], **33a-d**)^[82f,82g].

Trotz der anhand von Merocyaninen und den Verbindungen **28-30** beschriebenen grundsätzlichen Eignung dipolarer Donormaterialien in organischen Solarzellen besitzen die derzeit effizientesten niedermolekularen p-Halbleitermaterialien symmetrische Molekülstrukturen ohne resultierendes Dipolmoment. Dabei haben sich insbesondere die von Bazan und Heeger entwickelten D-A-D'-A-D-Verbindungen mit zentralem Dithienosilolbaustein^[85b-i] (**31a,b**) sowie die jeweils eine A-D-A-Struktur aufweisenden dicyanovinylsubstituierten Pentathiothene^[82c,82d] (**32a,b**) von Bäuerle und Leo und die von Chen und Mitarbeitern maßgeschneiderten Benzodithiophenderivate **33a-d**)^[82f,82g] als hochgradig wirkungsvolle Donormaterialien herausgestellt. Somit konnten in lösungsprozessierten **31a**:PC₇₁BM-Photovoltaikmodulen Wirkungsgrade von bis zu 9.02 %^[85i] erreicht werden. Eine Übersicht der photovoltaischen Kenngrößen für die in Abbildung 33 dargestellten,

aktuell effizientesten niedermolekularen p-Halbleitermaterialien ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der lösungsprozessierten organischen Solarzellen mit niedermolekularen Donormaterialien wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel von Chen zusammengefasst.^[89]

Tabelle 1. Absorptionsmaximum in Lösung, HOMO-Energien und photovoltaische Kenngrößen der aktuell effizientesten Donormaterialien in Kombination mit den Fullerenen C₆₀, C₇₀ bzw. PC₇₁BM.

Verbindung	λ_{max} / nm	E_{HOMO} / eV	wt% Fulleren	V_{OC} / V	J_{SC} / mA cm ⁻²	FF	η / %	Ref
28	663 ^[a]	-5.30 ^[d]	50 ^[h]	0.79	14.7	0.50	5.8	[81a]
29	556 ^[a]	-5.46 ^[d]	50 ^[h]	0.95	12.1	0.56	6.4	[81b]
30	549 ^[a]	-5.50 ^[d]	62 ^[h]	0.93	13.5	0.53	6.6	[81c]
31a	590 ^[b]	-5.12 ^[e]	40 ^[i]	0.78	15.5	0.75	9.0 ^[k]	[85i]
31b	657 ^[c]	-5.22 ^[e]	30 ^[i]	0.78	14.6	0.62	7.0 ^[l]	[85d]
32a	530 ^[a]	-5.62 ^[f]	33 ^[j]	0.97	11.1	0.49	5.2	[82c]
32b	524 ^[a]	-5.66 ^[f]	33 ^[j]	0.95	11.5	0.63	6.9	[82d]
33a	508 ^[b]	-5.02 ^[g]	44 ^[i]	0.93	12.2	0.65	7.4 ^[m]	[82f]
33b	513 ^[b]	-5.02 ^[g]	44 ^[i]	0.93	13.2	0.66	8.1 ^[m]	[82g]
33c	511 ^[b]	-5.06 ^[g]	44 ^[i]	0.96	11.9	0.59	6.8 ^[m]	[82g]
33d	511 ^[b]	-5.07 ^[g]	44 ^[i]	0.92	12.1	0.72	8.0 ^[m]	[82g]

[a] CH₂Cl₂-Lösung; [b] CHCl₃-Lösung; [c] Chlorbenzol-Lösung; [d] Gemessen durch UPS; [e] $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} + 4.8)$, Redoxpotential gemessen gegen Fc/Fc⁺; [f] $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} + 5.1)$, Redoxpotential gemessen gegen Fc/Fc⁺; [g] $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{Ox}} + 4.88)$, Redoxpotential gemessen gegen Fc/Fc⁺; [h] C₇₀; [i] PC₇₁BM; [j] C₆₀; [k,l] Zugabe von 1,8-Diiiodoktan (0.4 Vol%)^[k] bzw. (0.27 Vol%)^[l] als Lösungsmitteladditiv; [m] Polydimethylsiloxan (0.2 mg/mL) wurde den aktiven Materialien vor der Rotationsbeschichtung zugesetzt.

2.3.5 Schlussfolgerungen

Die Suche nach wirksamen, niedermolekularen p-Halbleitermaterialien resultierte seit 2006 in einer bemerkenswerten Steigerung der Wirkungsgrade organischer Solarzellen ausgehend von etwa 1 % auf mittlerweile über 9 %.^[85i,89] Trotz der nach dem Bässler-Modell^[73] nachteiligen, inhärenten Dipolarität unsymmetrischer Merocyanine, konnten diese von Würthner und Meerholz als effiziente Donormaterialien^[13,78] für organische Solarzellen identifiziert werden. Diese scheinbare Diskrepanz konnte durch eine Unterscheidung zwischen den Molekül- und Materialeigenschaften der Merocyanine auf verschiedenen Hierarchieebenen der organischen Solarzellen erklärt werden.^[5] So besitzen die aus molekularer Sicht stark dipolaren Merocyanine wegen ihres antiparallelen Aggregationsmotivs (siehe Kapitel 2.2.2.1) auf supramolekularer Ebene kein resultierendes Dipolmoment mehr. Zudem induzieren die ausgeprägten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

zwischen den Merocyaninchromophoren Homoaggregation, die zu einer günstigen, phasenseparierten Morphologie mit unpolaren Fullerenderivaten führt und Merocyanine somit zu idealen p-Halbleiternmaterialien für organische Solarzellen macht.

Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik stellen jedoch symmetrische Moleküle als vielversprechendere Elektronendonormaterialien heraus, da mit ihnen merklich höhere Wirkungsgrade erzielt werden konnten (siehe Tabelle 1).^[89] Daher kann antizipiert werden, dass eine Ausdehnung des Molekülgerüsts von Merocyaninen (D-A-Aufbau) zu einer symmetrischen D-A-D-Struktur, sowohl durch die Annihilierung des Dipolmoments als auch durch die Erweiterung des π -Systems vorteilhafte molekulare Eigenschaften erzeugen sollte. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit auch Materialien mit D-A-D-Struktur synthetisiert und deren Eignung in der organischen Photovoltaik vergleichend zu analogen Merocyaninen mit D-A-Aufbau untersucht (siehe Kapitel 3.4.2).

Kapitel 3

—

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen

In diesem Unterkapitel sollen zunächst die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen vorgestellt werden. Um für die beabsichtigten Selbstorganisationsstudien und für die Anwendung in organischen Solarzellen geeignete Merocyaninderivate herzustellen, wurde auf das nachfolgend beschriebene Moleküldesign zurückgegriffen. Da eine höhere Anzahl von Chromophoreinheiten in der Molekülstruktur in der Regel zu einer deutlich höheren Aggregationstendenz führt,^[14-15,37] sollten einerseits Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe variabler Struktur hergestellt werden. Für deren Synthese sind Brückenbausteine erforderlich, die die Chromophore räumlich trennen. Dafür wurden flexible sowie rigide Brücken eingesetzt, um ihren Einfluss auf die resultierende Aggregatstruktur zu evaluieren. An diese Brücken kann dann sowohl die Donor- als auch die Akzeptoreinheit des Chromophors direkt angebunden werden. In einer früheren Arbeit von Lohr *et al.*^[15] wurde festgestellt, dass bei einer direkten Anknüpfung des Akzeptors an die Brücke merklich höhere Bindungskonstanten im Vergleich zu einer umgekehrten Verknüpfung resultieren. Ferner stellt es sich meist einfacher dar, über die Donoreinheit löslichkeitsvermittelnde Alkylketten in die Molekülstruktur einzubringen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine direkte Verknüpfung zwischen der Brücken- und der Akzeptoreinheit für das molekulare Design der Zielstrukturen verwendet. Ferner sollten andererseits auch vollständig konjugierte D-A-D- und π -erweiterte Mono(merocyanin)-Farbstoffe synthetisiert werden, um ihre molekularen Eigenschaften und ihre Eignung für photovoltaische Anwendungen im Vergleich zu analogen Referenzen mit D-A-Struktur bzw. kürzerer Polymethinkette untersuchen zu können. Als Bausteine für die Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe fanden dabei IDOP-, ATOP-, IDTM- und ATTM-Chromophore Einsatz (siehe Abbildung 34), die einen möglichst idealen Kompromiss zwischen hohen Bindungskonstanten und gleichzeitig guten photovoltaischen

Eigenschaften der Farbstoffe ermöglichen sollen. Ein wichtiger Unterschied in den Molekülstrukturen der IDOP-/ATOP- im Vergleich zu den IDTM-/ATTM-Merocyaninen ist dabei die aus der Synthese resultierende An- bzw. Abwesenheit einer Methylengruppe zwischen Brücke und Akzeptoreinheit.

Im Folgenden wird nun zunächst die Synthese der Donoreinheiten beschrieben, woran sich die Darstellung der akzeptorsubstituierten Brückeneinheiten anschließt. Im Kapitel 3.1.3 werden dann die Synthesen der Referenz- und π -verlängerten Mono(merocyanine), der Bis-/Tris-(merocyanin)- sowie der D-A-D-Farbstoffe detailliert vorgestellt.

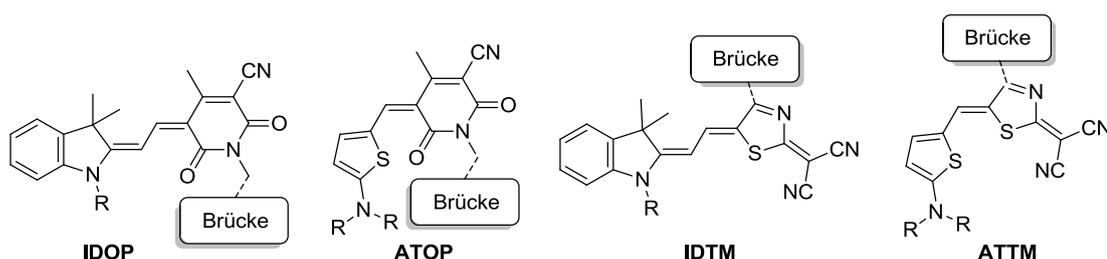
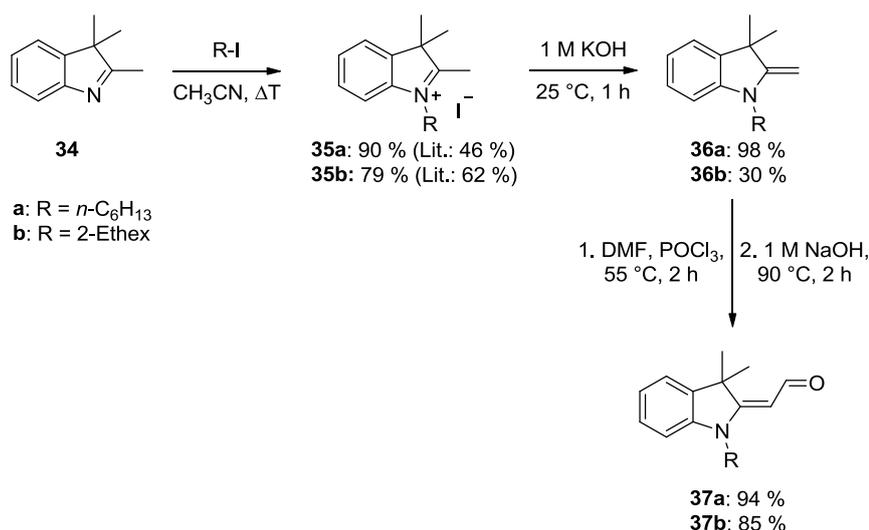


Abbildung 34. Chemische Struktur der für die Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe eingesetzten Chromophore und Angabe der nachfolgend für diese Struktureinheiten verwendeten Akronyme.

3.1.1 Synthese der Donoreinheiten

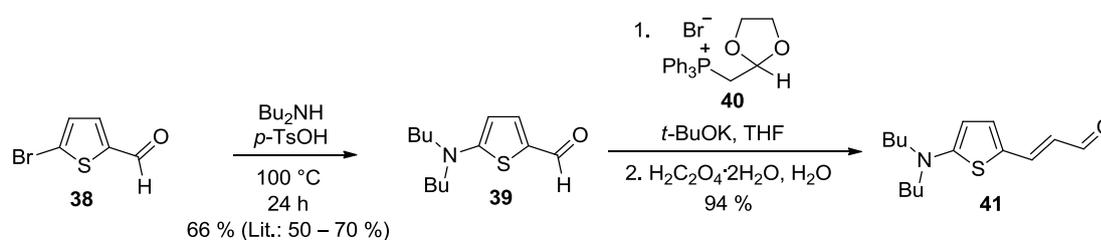
In der vorliegenden Arbeit wurden Donoreinheiten basierend auf 4-Aminobenzyl-, Indolenin- und 2-Aminothiophenbausteinen eingesetzt, die jeweils eine Aldehydgruppe als reaktive Einheit enthalten. Merocyanine mit einem 4-Aminobenzyl-Donorbaustein wurden mittels kommerziell erhältlichem 4-Dibutylaminobenzaldehyd hergestellt. Die Indolenindonoren mussten dagegen in dreistufiger Synthesesequenz ausgehend von käuflichem 2,3,3-Trimethylindolenin (**34**) synthetisiert werden (Schema 1). Dazu wurde **34** zunächst nach bekannten Literaturvorschriften^[90] mit 1.1 Äquivalenten des jeweiligen Iodalkans in Acetonitril alkyliert. Die entstehenden Iodidsalze **35a,b** konnten in Diethylether ausgefällt und durch anschließende Filtration in hohen Ausbeuten isoliert werden. Die Salze wurden dann in Anlehnung an die Literatur^[91] durch Deprotonierung mit Kaliumhydroxid zu den Indoleninen **36a,b** umgesetzt. Dabei konnte **36a** durch Extraktion mit Diethylether in nahezu quantitativen Ausbeuten als Reinsubstanz erhalten werden, wohingegen **36b** zusätzlich durch eine Säulenchromatographie von nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien separiert werden musste und daher nur in 30 % Ausbeute isoliert werden konnte. Im abschließenden Syntheseschritt wurde eine Vilsmeier-Formylierung durchgeführt.^[92] Dazu wurde zunächst



Schema 1. Synthese der Indolenin-Donorbausteine **37a,b**.

unter Kühlung durch Eintropfen von Phosphorylchlorid zu Dimethylformamid das reaktive Vilsmeier-Reagenz hergestellt, welches dann durch Umsetzung mit den Indolinderivaten **36a,b** in situ zu Imminiumsalzen abreagiert. Diese Salze wurden im zweiten Reaktionsschritt in hervorragenden Ausbeuten von 94 % bzw. 84 % durch Hydrolyse in die gewünschten tiefroten, öligen Donorbausteine **37a,b** überführt.

Der literaturbekannte, auf einem 2-Aminothiophenderivat beruhende Donor **39**^[93] wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem 5-Bromthiophen-2-carboxaldehyd in einer von Prim *et al.*^[93a] entwickelten und nachfolgend von Würthner und Mitarbeitern^[93b] leicht modifizierten nukleophilen Substitutionsreaktion mit drei Äquivalenten Dibutylamin in Anwesenheit katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure dargestellt (Schema 2). Die Synthese des π -erweiterten Donors **41** konnte durch eine Wittig-Olefinierungsreaktion^[94] erreicht werden. Hierzu wurde das als Acetal geschützte Phosphoniumsalz **40** durch Kalium-*tert*-butanolat zum Ylid deprotoniert und durch Zutropfen des Donors **39** und nachfolgender säurekatalysierter Acetalspaltung zum π -verlängerten Donor **41** umgesetzt, der nach säulenchromatographischer Reinigung in exzellenter Ausbeute von 94 % erhalten werden konnte.

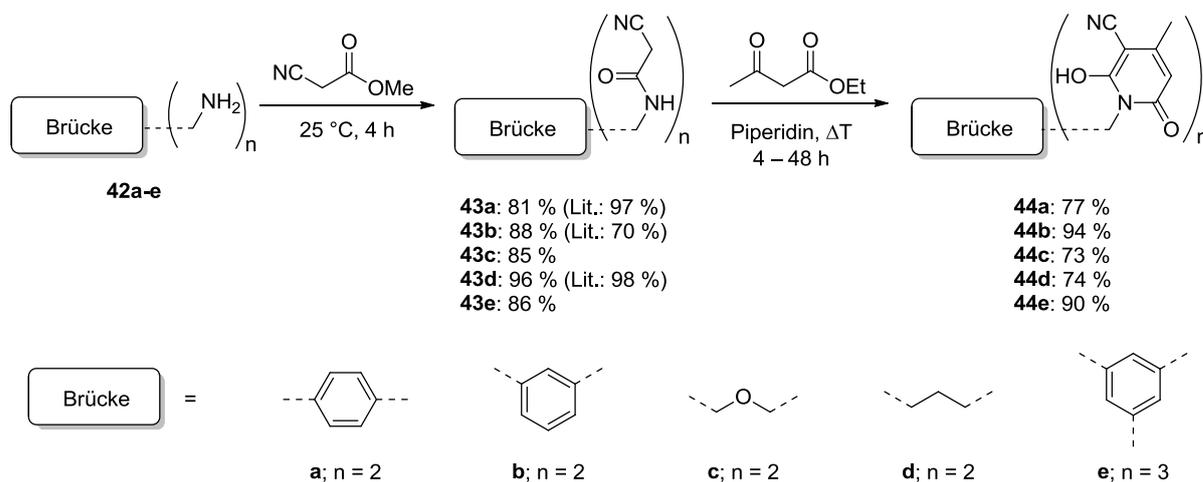


Schema 2. Synthese der 2-Aminothiophen-Donorbausteine **39** und **41**.

3.1.2 Synthese der akzeptorsubstituierten Brückeneinheiten

3.1.2.1 Synthese der Brückeneinheiten mit Pyridonakzeptoren

Die Darstellung der Bis-/Tris-Pyridone **44a-e** wurde ausgehend von kommerziell erhältlichen Diaminen **42a-d** beziehungsweise dem zuvor nach bekannten Literaturvorschriften^[95] ausgehend von 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol hergestellten Triamin **42e** in zweistufiger Synthesesequenz durchgeführt (siehe Schema 3). Die bis auf **43c,e** literaturbekannten Amide **43a-e**^[96] konnten im ersten Schritt durch die Umsetzung der Amine **42a-e** mit Cyanessigsäuremethylester in hohen Ausbeuten von 81 – 92 % erhalten werden. Die anschließende Kondensationsreaktion zum Pyridonheterozyklus erfolgte mit Acetessigsäureethylester im basischen Milieu.^[15] Nach saurer, wässriger Aufarbeitung konnten die Bis-/Tris-Pyridone **44a-e**¹ als ockerfarbene Pulver in guten Ausbeuten von 73 – 94 % isoliert werden.



Schema 3. Synthesesequenz zur Darstellung der Bis-/Tris-Pyridone **44a-e**.

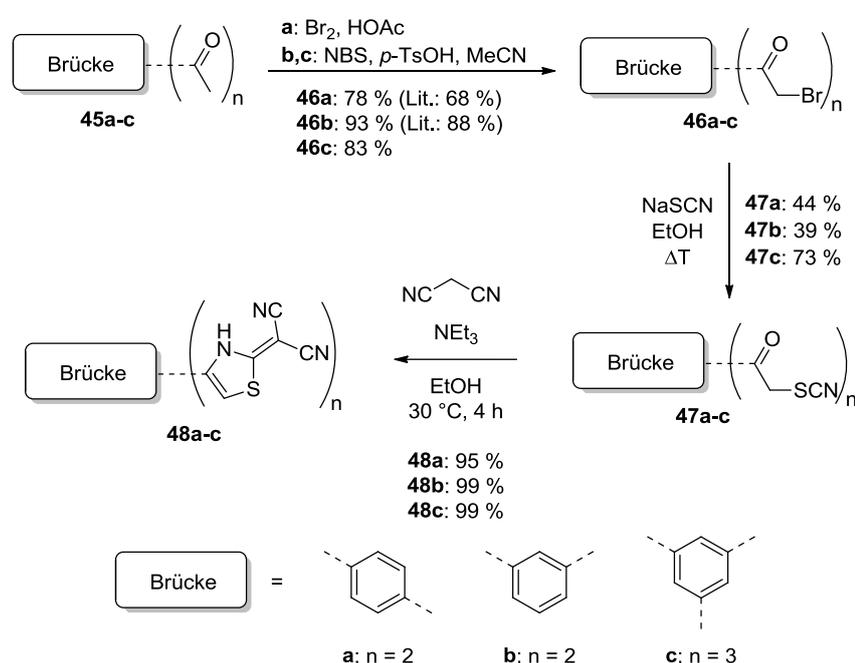
3.1.2.2 Synthese der Brückeneinheiten mit Thiazolakzeptoren

Die Darstellung der Thiazol-funktionalisierten Brückeneinheiten **48a-c** wurde über eine dreistufige Syntheseroute verwirklicht, die in Schema 4 wiedergegeben ist. Ausgehend von käuflich erwerblichen, in den 1,4- (**45a**), 1,3- (**45b**) bzw. 1,3,5-Positionen (**45c**) acetylierten Benzolderivaten wurden zunächst in saurem Milieu die endständigen Methylgruppen der Acetyleinheiten in hohen Ausbeuten bromiert. 1,4-Diacetylbenzol wurde dafür mit elementarem Brom in Eisessig umgesetzt,^[98] wohingegen die Bromierung von 1,3-Diacetylbenzol und 1,3,5-Triacetylbenzol mit NBS und *p*-Toluolsulfonsäure in Acetonitril

¹ Die Synthese der Bis-Pyridone **44a,b** wurde bereits beschrieben, siehe Ref.:

[97] A. Zitzler, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2010.

durchgeführt wurde.^[99] Die erhaltenen α -Bromacetylderivate **46a-c** wurden dann über zwei Stufen in die Bis-/Tris-Thiazole **48a-c** überführt.^[100] Die Synthese der Thiocyanate **47a-c** erfolgte zunächst mit Natriumthiocyanat in Ethanol durch eine nukleophile Substitutionsreaktion. Die Darstellung der gewünschten Bis-/Tris-Thiazolakzeptoren wurde anschließend durch eine Kondensationsreaktion mit Malonsäuredinitril unter basischen Bedingungen bewerkstelligt, wobei die Verbindungen **48a-c** als braune Pulver in nahezu quantitativen Ausbeuten aus der Reaktionsmischung isoliert werden konnten. Die erhaltenen Akzeptorbausteine **48a-c** waren von ausreichender Reinheit, so dass sie ohne weitere Aufreinigung für die Merocyaninsynthesen in Kapitel 3.1.3.3.c) eingesetzt wurden.

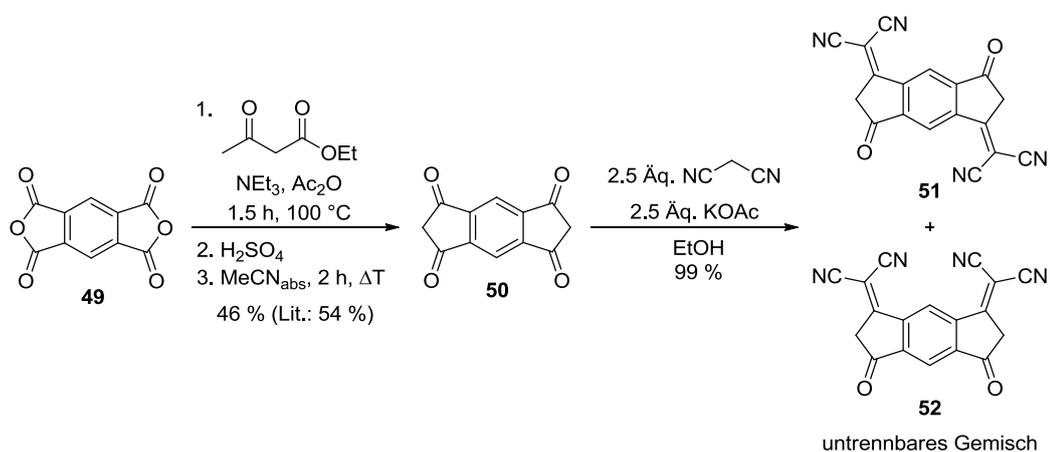


Schema 4. Syntheseroute zu den Bis-/Tris-Thiazolen **48a-c**.

3.1.2.3 Synthese der indacenbasierten Akzeptoren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zudem Akzeptoren eingesetzt werden, die von 1,3-Indandionderivaten abgeleitet sind, da Merocyanine mit derartigen Akzeptoren vielversprechende organische Solarzellen liefern.^[13b,78b] Im Vergleich zu Pyridonen und Thiazolen, deren Synthese in den vorherigen beiden Unterkapiteln beschrieben wurde, lassen sich über eine Brücke separierte 1,3-Indandione chemisch erheblich schwerer aufbauen. Deshalb wurde auf das annelierte Indacen-1,3,5,7-tetron **50** als Akzeptorbaustein zurückgegriffen, mit dem vollständig konjugierte D-A-D-Farbstoffe erhalten werden können. Das Indacenderivat **50** wurde nach bekannter Literaturvorschrift^[101] durch eine dreistufige Synthesesequenz in 46 % Ausbeute hergestellt (siehe Schema 5). Ausgehend von diesem elektronenarmen

Grundkörper sollte durch die zusätzliche Einbringung von zwei elektronenziehenden Dicyanovinylgruppen ein noch deutlich stärkerer Elektronenakzeptor hergestellt werden. Entsprechend wurde der Baustein **50** in einer Knoevenagel-Kondensationsreaktion mit jeweils 2.5 Äquivalenten Malonsäuredinitril und Kaliumacetat umgesetzt. Die Basenstärke von Kaliumacetat erwies sich bei Reaktionsführung als ideal, da offensichtlich bevorzugt die acideren Protonen von Malonsäuredinitril und nicht die ebenfalls sauren Protonen in der 2- bzw. 6-Position von **50** deprotoniert wurden. Dies führte zu einer Unterdrückung der alternativ denkbaren Selbstkondensation von **50**, die man analog zu der Selbstkondensation von 1,3-Indandion erwarten könnte.^[102] Aus dem Reaktionsgemisch konnte nach saurer Aufarbeitung ein bräunlicher Feststoff isoliert werden, der ausreichende Reinheit für nachfolgende Merocyaninsynthesen aufwies. Dieser Feststoff erwies sich als ein Gemisch aus den 1,5- (**51**) sowie 1,7-dicyanovinylsubstituierten (**52**) Akzeptoren. Aufgrund der Unlöslichkeit des erhaltenen Akzeptorgemisches **51/52** in fast allen gängigen organischen Lösungsmitteln - mit Ausnahme von Methanol - konnte eine Aufreinigung und Trennung der Verbindungen an Kieselgel nicht durchgeführt werden. Eine versuchte Auftrennung des Gemisches über chemisch modifiziertem, unpolarem Kieselgel als stationärer Phase und MeOH/Wasser-Mischungen als mobiler Phase war auch nicht erfolgreich, so dass die Trennung und Aufreinigung auf der Stufe der Farbstoffe durchgeführt werden musste.

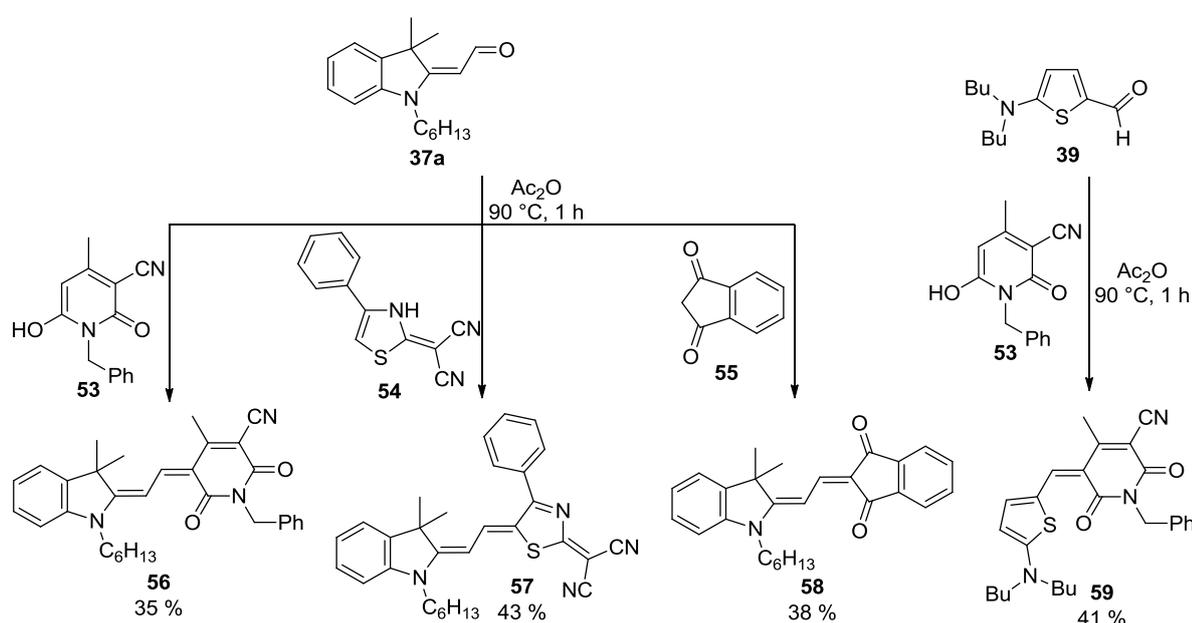


Schema 5. Synthese der auf einem Indacengerüst basierenden Akzeptoren **50** und **51/52**.

3.1.3 Merocyaninsynthesen

3.1.3.1 Synthese von Mono(merocyanin)-Referenzfarbstoffen

Wie in Schema 6 abgebildet, wurden als Referenzsubstanzen zu den angestrebten Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffen zunächst deren strukturverwandte, mit Ausnahme von **57**^[26e] nicht literaturbekannten, Mono(merocyanin)-Analoga dargestellt. Die Synthese konnte dabei in akzeptablen Ausbeuten durch eine Kondensationsreaktion äquimolarer Mengen der Akzeptoren **53**,^[103] **54**^[100] oder **55** mit den Donoren **37a** bzw. **39** in Essigsäureanhydrid verwirklicht werden.^[13a,78d,93b]



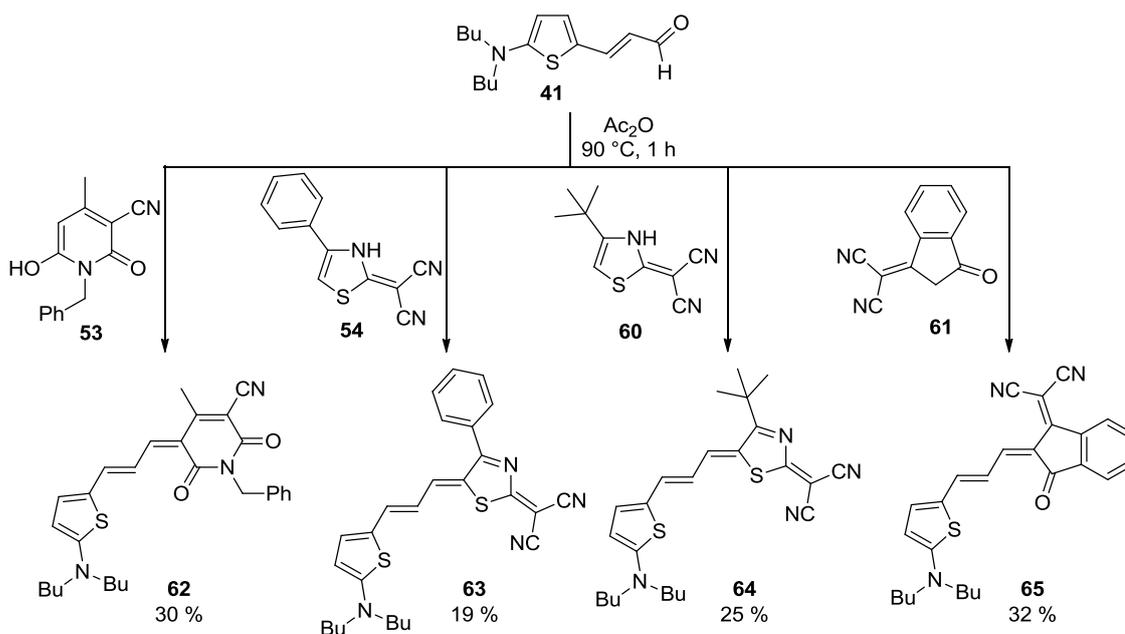
Schema 6. Synthese der Mono(merocyanin)-Referenzfarbstoffe **56-59**.

3.1.3.2 Synthese π -verlängerter Mono(merocyanin)-Farbstoffe

Der in Kapitel 3.1.1 beschriebene, um eine Vinylgruppe verlängerte 2-Aminothiophen-Donorbaustein **41** stellt eine interessante Ausgangssubstanz zur Synthese bisher unbekannter, NIR-absorbierender Mono(merocyanine) dar. Derartige Farbstoffe sind im Besonderen wegen ihres erweiterten π -Systems attraktiv. Dieses sollte im Vergleich zu den kürzeren Vinylogen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden und veränderte elektrooptische, Selbstorganisations- als auch funktionale Eigenschaften hervorrufen.

Wie in Schema 7 gezeigt, erfolgte die Synthese der mit variierenden Akzeptoreinheiten funktionalisierten, π -verlängerten Mono(merocyanin)-Farbstoffe **62-65** durch eine direkte Umsetzung des Donors **41** mit den literaturbekannten CH-aciden Heteroaromaten **53**,^[103]

54,^[100] **60**^[13a] bzw. **61**.^[104] Dazu wurden äquimolare Mengen der Donorkomponente **41** mit dem jeweiligen Akzeptorbaustein in Essigsäureanhydrid zur Reaktion gebracht.^[13a,93b] Die ablaufende Kondensation konnte dabei optisch durch eine ausgeprägte Farbänderung des Reaktionsgemisches verfolgt werden. Die gewünschten Farbstoffe wurden nach Säulenchromatographie und HPLC-Aufreinigung in mäßigen Ausbeuten von 19 – 32 % als tiefgefärbte, analysenreine Feststoffe erhalten.



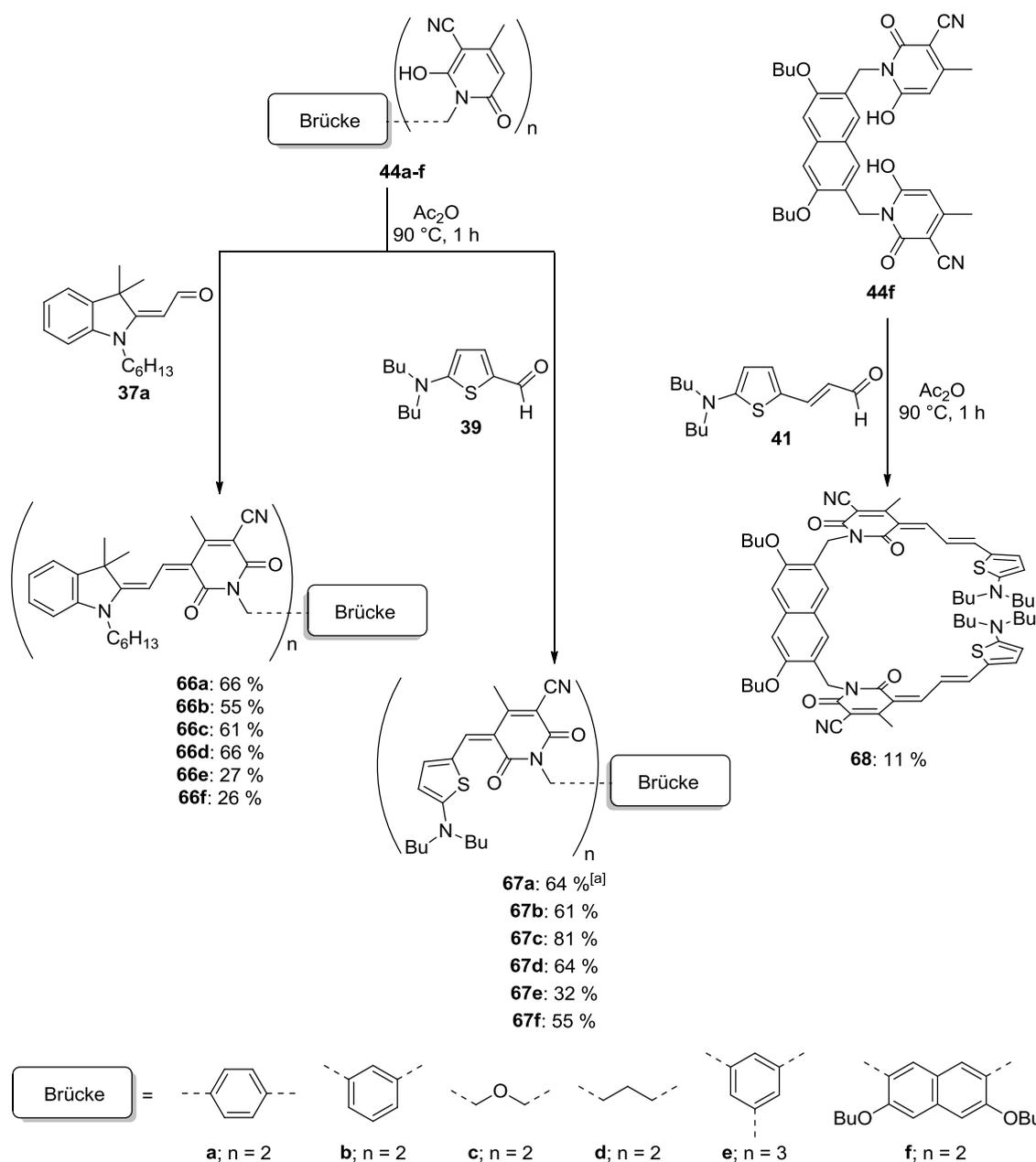
Schema 7. Einstufensynthese der π -erweiterten Mono(merocyanin)-Farbstoffe **62-65**.

3.1.3.3 Synthese von Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffen

a) Synthese symmetrischer Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe mit Pyridonakzeptor

Die Darstellung der in Schema 8 gezeigten, symmetrischen Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe konnte durch eine Kondensationsreaktion zwischen der jeweiligen Pyridonakzeptor-Vorstufe **44a-f**² und 2.2 bzw. 3.3 Äquivalenten der formylierten Donorkomponente **37a**, **39** oder **41** in Essigsäureanhydrid bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ bewerkstelligt werden.^[78d,93b] Dabei war nach Zugabe des Lösungsmittels eine augenblicklich einsetzende Färbung des Reaktionsgemisches und spätestens nach einer Stunde eine vollständige Umsetzung der Ausgangsmaterialien zu beobachten. Die Farbstoffe mit dem IDOP-Chromophor **66a-f** fielen nach beendeter Reaktion bereits in der Hitze aus dem Reaktionsgemisch aus, wurden nach dem Abkühlen mit Isopropanol gewaschen und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Bis(IDOP)-Verbindungen

² Das Bis-Pyridon **44f** wurde von Dr. Andreas Lohr hergestellt.



Schema 8. Synthese der symmetrischen Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe **66-68** mit Pyridonakzeptoren. ([a] Ausbeute an Rohprodukt bestimmt durch ^1H NMR-Analyse; für Details, siehe Experimententeil).

66a-d konnten in guten Ausbeuten von 55 – 66 %, die Verbindung **66f** dagegen nur in 26 % Ausbeute nach Umfällung aus einem Dichlormethan/Isopropanol-Lösungsmittelgemisch als rote, amorphe Feststoffe isoliert werden. Das Tris(IDOP)-Derivat **66e** konnte im Vergleich zu **66a-d** in einer geringeren Ausbeute von 27 % isoliert werden, was auf die nicht quantitativ ablaufende Kondensationsreaktion der dritten IDOP-Chromophoreinheit zurückzuführen ist. Die Farbstoffe mit dem ATOP-Chromophor **67a-f** wurden zur Aufarbeitung säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt und abschließend aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-

Gemisch umgefällt.³ Dabei gelang es, die Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d,f** in guten Ausbeuten von 55 – 81 % als Reinsubstanzen zu isolieren. Die für **67a** angegebene Ausbeute von 64 % wurde durch ¹H NMR-Analyse des Rohprodukts bestimmt. Aufgrund der signifikant reduzierten Löslichkeit dieses Farbstoffes in allen getesteten Lösungsmitteln (außer DMSO) wurden von **67a** nur geringe Mengen zur Charakterisierung und für spektroskopische Untersuchungen aufgereinigt. Der Tris(ATOP)-Farbstoff **67e** wurde in vergleichbarer Ausbeute (32 %) wie der Tris(IDOP)-Farbstoff **66e** nach Recycling-HPLC-Aufreinigung als tiefrote und metallisch glänzende, feinkristalline Substanz isoliert.

Die Synthese eines symmetrischen, π -erweiterten Farbstoffes wurde lediglich mit der Naphthalinbrücke **44f** entsprechend der Synthese der anderen Farbstoffe durchgeführt, wobei das Bis(merocyanin) **68** in einer geringen Ausbeute von 11 % erhalten werden konnte. Die mäßige Ausbeute ist dabei auf die aufwendige Reinigung des Farbstoffes **68** zurückzuführen, der säulenchromatographisch vorgereinigt und zusätzlich mittels Recycling-HPLC von Verunreinigungen separiert werden musste, um schließlich die tiefblaue Reinsubstanz zu isolieren.

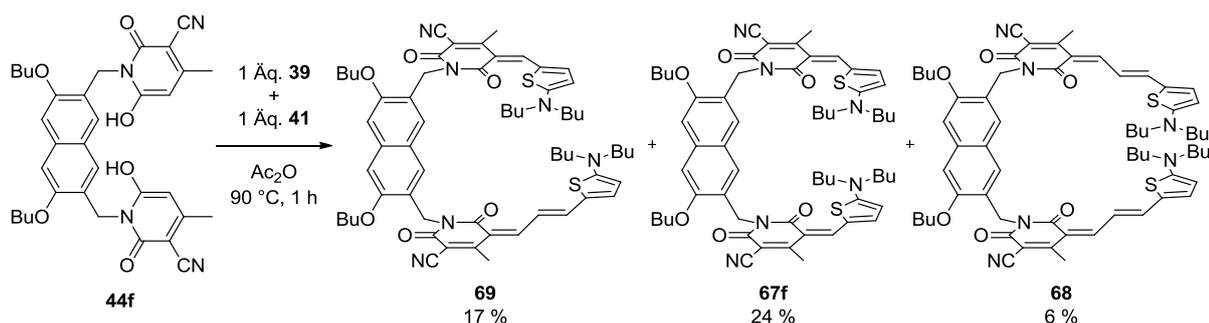
b) Synthese des unsymmetrischen Bis(merocyanin)-Farbstoffes 69

Die Synthese unsymmetrischer Bis(merocyanin)-Farbstoffe stellt aufgrund der variierenden Reaktivität verschiedener Donorbausteine eine komplizierte Aufgabe dar. Für die angedachten Selbstorganisationsstudien sollten die verwendeten Chromophore hohe Bindungskonstanten ermöglichen, strukturell ähnlich aufgebaut sein und dennoch differierende Absorptionsspektren aufweisen. Diese unterschiedlichen Anforderungen können prinzipiell durch eine simultane Kondensation der Donoren **39** und **41** an eine Bis-Pyridon-Brückeneinheit realisiert werden. Bei einer derartigen Reaktionsführung muss allerdings mit der Entstehung von symmetrischen Bis(merocyanin)-Nebenprodukten gerechnet werden, weshalb mit einem aufwendigen chromatographischen Reinigungsprozess zu rechnen ist.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde die Synthese des unsymmetrischen Bis(merocyanin)-Farbstoffes **69** angestrebt. Wie in Schema 9 dargestellt, konnte **69** in einer Eintopfreaktion des Akzeptorbausteins **44f** mit den Donoren **39** und **41** in Essigsäureanhydrid erhalten werden. Bei der lediglich einmaligen Reaktionsführung wurden äquimolare Mengen der drei beteiligten Ausgangssubstanzen eingesetzt, wobei sich der Donor **39** als etwas reaktiver als **41** erwies. Demzufolge konnte aus dem annähernd gleiche Elutionseigenschaften aufweisenden Produktgemisch nach mehrmaliger säulenchromatographischer

³ Die Synthese der Farbstoffe **67a,b** wurde bereits in Ref. 97 beschrieben.

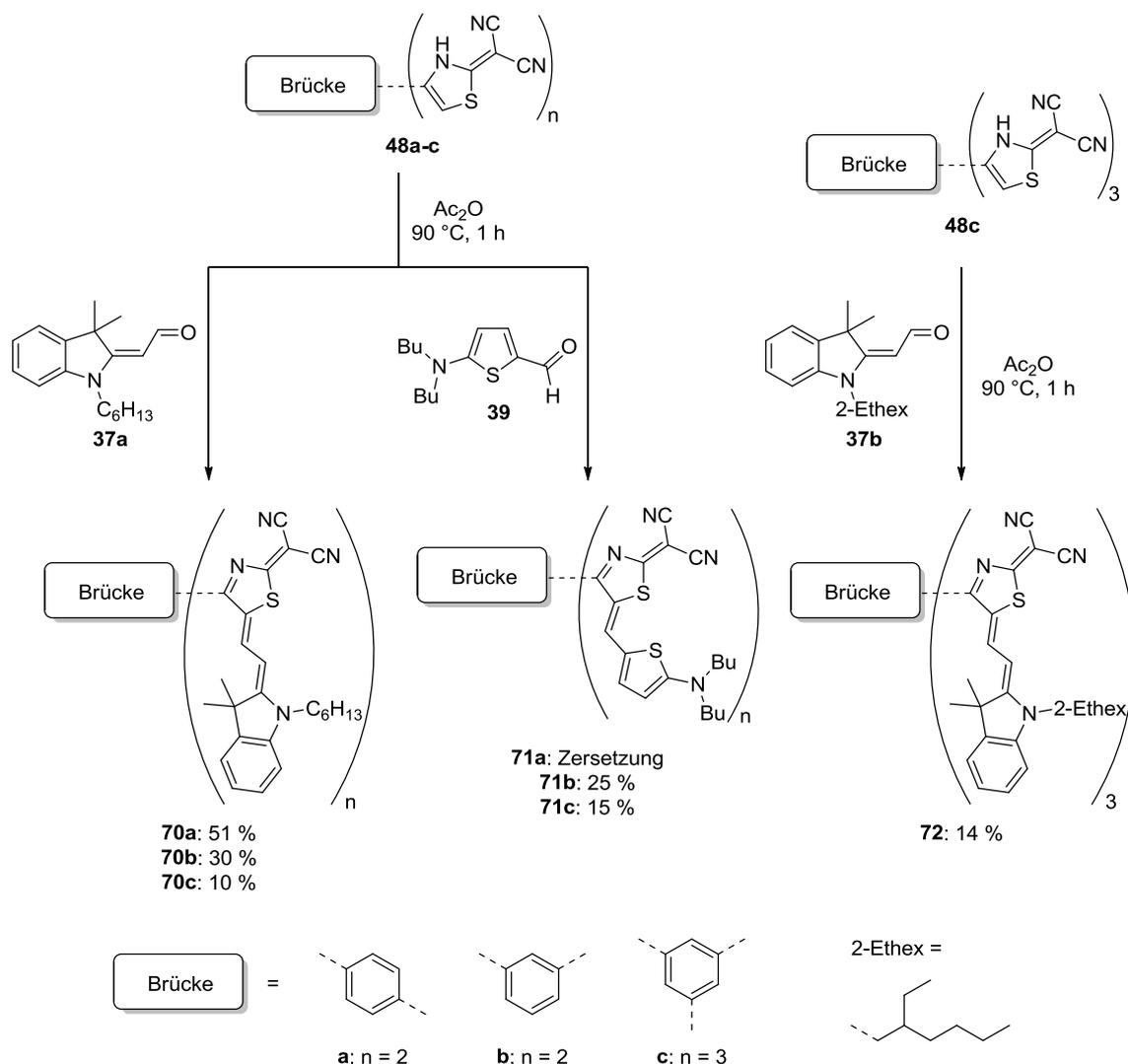
Aufreinigung der Farbstoff **67f** als Hauptprodukt (24 % Ausbeute) isoliert werden. Das gewünschte unsymmetrische Merocyanin **69** wurde in vernünftiger Ausbeute von 17 % und der Farbstoff **68** als weiteres Nebenprodukt in geringerer Ausbeute von 6 % erhalten. Eine Verschiebung des Produktspektrums hin zum gewünschten unsymmetrischen Farbstoff **69** könnte entsprechend der zuvor thematisierten Reaktivitäten voraussichtlich durch die Verwendung eines leichten Überschusses des Donors **41** erreicht werden, was experimentell aufgrund der ausreichenden Substanzmenge von **69** (152 mg) nicht evaluiert wurde.



Scheme 9. Eintopfreaktion zur Synthese des unsymmetrischen Bis(merocyanin)-Farbstoffes **69**.

c) Synthese symmetrischer Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe mit Thiazolakzeptor

Wie dem Schema 10 zu entnehmen ist, konnten die Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe **70-72** mit Thiazolakzeptoren und variierenden Donorbausteinen durch eine Knoevenagel-Kondensationsreaktion analog bekannter Synthesevorschriften^[13a,26e] entsprechender Mono(merocyanin)-Farbstoffe hergestellt werden. Die Einbringung des Indolenindonors **37a** gelang dabei mit deutlich unterschiedlichen Ausbeuten. Während der in den gängigen organischen Lösungsmitteln schlecht lösliche 1,4-verbrückte Farbstoff **70a** in besserer Ausbeute von 51 % durch Waschen und anschließende Säulenchromatographie über Kieselgel in reiner Form isoliert werden konnte, gelang die Herstellung des besser löslichen Derivates **70b** nur in geringerer Ausbeute (30 %). Das ist darauf zurückzuführen, dass sich eine Vorreinigung durch Waschen für **70b** als unpraktikabel erwies und daher mehrere Säulenchromatographien durchgeführt werden mussten, die mit höheren Ausbeuteverlusten verbunden waren. Der Tris(IDTM)-Farbstoff **70c** konnte wegen der notwendigen Kondensation einer dritten Donoreinheit in einer geringeren, jedoch akzeptablen Ausbeute von 10 % in analysenreiner Form nach säulenchromatographischer Vorreinigung und einem zusätzlichen Recycling-HPLC-Aufreinigungsschritt erhalten werden. Sämtliche Farbstoffe **70a-c** sind tiefblau gefärbte, amorphe Feststoffe, wobei **70c** zusätzlich einen metallischen Glanz besitzt.

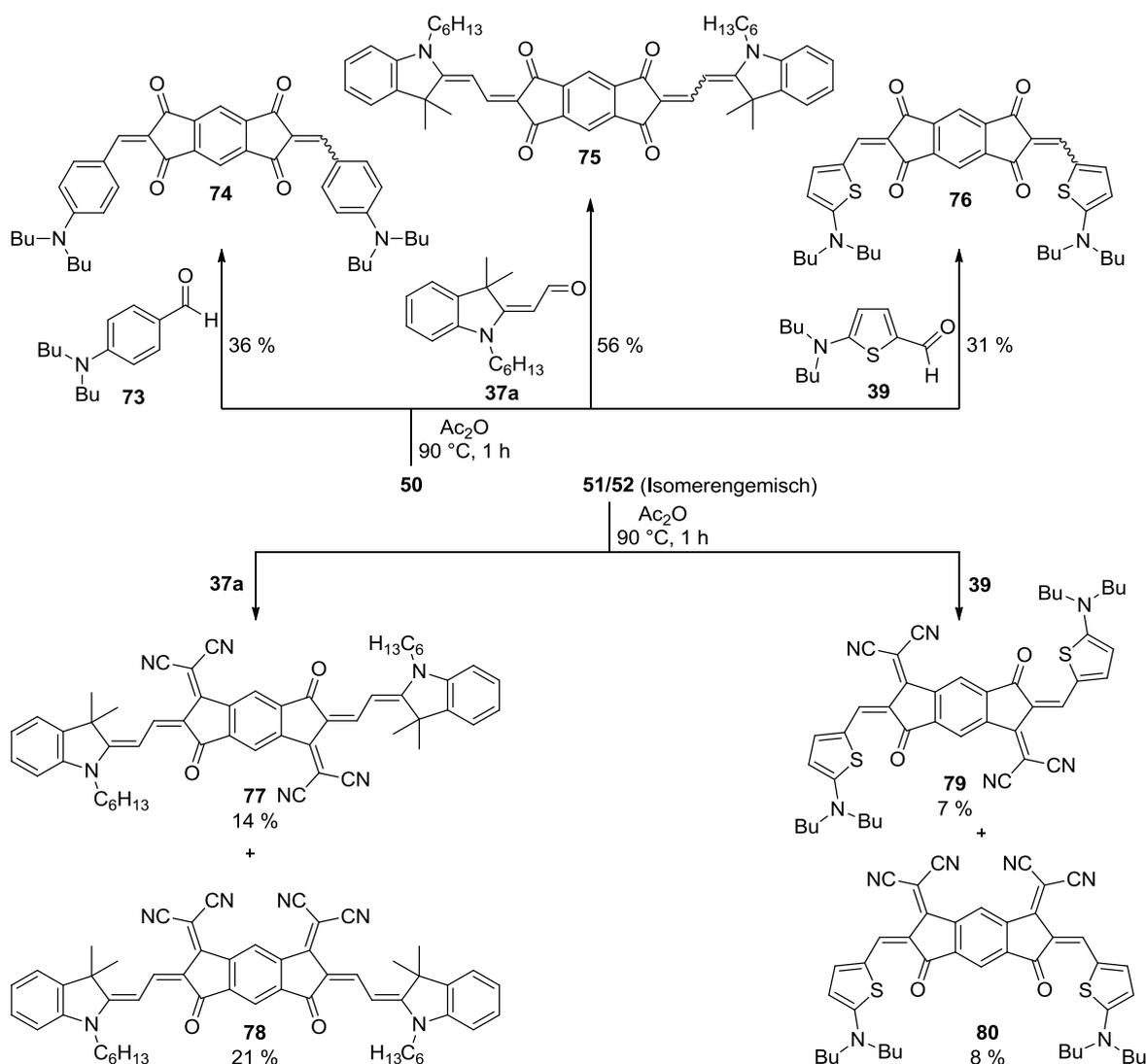


Schema 10. Einstufensynthese der Bis/Tris(merocyanin)-Farbstoffe **70-72** mit Thiazolakzeptoren.

Die 2-Aminothiophen-funktionalisierten Bis/Tris(ATTM)-Farbstoffe **71b,c** wurden durch die Umsetzung der Akzeptoren **48a-c** mit 2.2 bzw. 3.3 Äquivalenten der Donoreinheit **39** erhalten. Der Farbstoff **71a** konnte nicht isoliert werden, da er sich in Lösung als instabil erwies und sich im Zuge des säulenchromatographischen Aufreinigungsprozesses zersetzte. Im Gegensatz dazu sind **71b,c** sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabile Verbindungen, die in mäßigen Ausbeuten von 25 % und 15 % als Reinsubstanzen isoliert werden konnten. Um eine hinreichende Löslichkeit des Tris(IDTM)-Farbstoffgerüsts für die intendierten Selbstorganisationsstudien sicherzustellen, wurde die Vorstufe **48c** zusätzlich mit dem Donorbaustein **37b** zur Reaktion gebracht, der die stark löslichkeitsvermittelnde 2-Ethylhexylseitenkette enthält. Die Zielverbindung **72** wurde durch Waschen mit Toluol vorgeeignet, so dass sie im Gegensatz zu **70c** bereits nach säulenchromatographischer Aufreinigung als analysenreine Substanz in 14 % Ausbeute isoliert werden konnte.

3.1.3.4 Synthese von D-A-D-Farbstoffen

In Schema 11 sind die Synthesen der D-A-D-Farbstoffe **74-80** wiedergegeben. Diese neuartigen Verbindungen sind ähnlich wie Squaraine oder Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe aufgebaut und können analog zu der allgemeinen, im Kapitel 3.1.3 beschriebenen Synthesemethode durch Kondensationsreaktion der CH-aciden Akzeptoren **50** bzw. dem Akzeptorgemisch **51/52** mit den jeweiligen Donorbausteinen in Essigsäureanhydrid hergestellt werden. Die Tetrone **74-76** konnten dabei in guten Ausbeuten von 31 – 56 % analysenrein isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen dokumentieren, dass diese Farbstoffe in Lösung als ein Gemisch aus C_{2v} -symmetrischen *cis*- und C_{2h} -symmetrischen *trans*-Isomeren vorliegen. Eine Trennung dieser Konfigurationsisomere konnte allerdings nicht realisiert werden, da die Rotationsbarriere vermutlich so klein ist, dass die gegenseitige Umwandlung bereits bei



Schema 11. Einstufensynthese der auf Indacenakzeptor-Derivaten beruhenden D-A-D-Farbstoffe **74-80**.

Raumtemperatur erfolgt. Die Tetrone weisen zudem eine hinreichend gute Löslichkeit ($c \approx 10 \text{ mg/mL}$) in vielen gebräuchlichen Lösungsmitteln auf, die tiefgehende Untersuchungen hinsichtlich ihrer molekularen Eigenschaften (Kapitel 3.2.1.1) und ihres Verhaltens in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen in Kombination mit Fullerenakzeptoren ermöglichen (Kapitel 3.4.2).

Im Gegensatz zu den Tetron-Farbstoffen **74-76** liegen die 1,5- beziehungsweise 1,7-dicyanovinylsubstituierten Farbstoffe **77-80** infolge des höheren sterischen Anspruchs der Dicyanovinylgruppen ausschließlich in isomerenreiner Form vor. Dabei besitzen die 1,5-disubstituierten Farbstoffe **77** und **79** eine *trans*-Anordnung der Chromophore mit C_{2h} -Symmetrie, die 1,7-disubstituierten Farbstoffe **78** und **80** weisen dagegen eine *cis*-Anordnung mit C_{2v} -Symmetrie auf. Im Vergleich zu den Tetron-Farbstoffen wurden die Verbindungen **77-80** in deutlich geringeren Ausbeuten von 7 – 21 % isoliert, was auf zwei Faktoren zurückzuführen ist. Erstens besitzen **77-80** eine deutlich geringere Löslichkeit als die Tetrone, wodurch ihre Aufreinigung signifikant erschwert wird. Bei den dicyanovinylsubstituierten Analoga von Verbindung **74** wurde aufgrund ihrer gänzlich unzureichenden Löslichkeit sogar vollständig auf eine Aufreinigung und Charakterisierung verzichtet, so dass sie in Schema 11 nicht wiedergegeben sind. Zweitens wurde zur Synthese von **77-80** das ungereinigte Akzeptorgemisch **51/52** eingesetzt (vgl. Kapitel 3.1.2.3). Daher mussten zur Separation der im Rohprodukt gemeinsam anfallenden isomeren Farbstoffe **77,78** bzw. **79,80** wiederholt säulenchromatographische Trennungen durchgeführt werden, um schließlich die reinen Farbstoffe zu erhalten. Ungeachtet der im Verlauf der Synthese auftretenden merklichen Ausbeuteverluste konnten die wegen ihres Akzeptorgrundgerüsts sehr attraktiven tiefblau gefärbten Farbstoffe nach Umfällung aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch als Reinsubstanzen isoliert und ihre molekularen Eigenschaften, wie in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben, untersucht werden.

3.2 Optische und elektrochemische Eigenschaften molekular gelöster Merocyanine

3.2.1 Einfluss der Variation des Molekülgerüsts (D-A vs. D-A-D)

3.2.1.1 Farbstoffe mit Indacentetron- bzw. Indandionakzeptoren⁴

Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der sich im Aufbau ihres Molekülgerüsts unterscheidenden, analogen D-A-D- **74-76** und D-A-Farbstoffe **58, 81**,^[106] **82**^[78a] wurden durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Die molekularen Strukturen der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 35 gegenübergestellt.

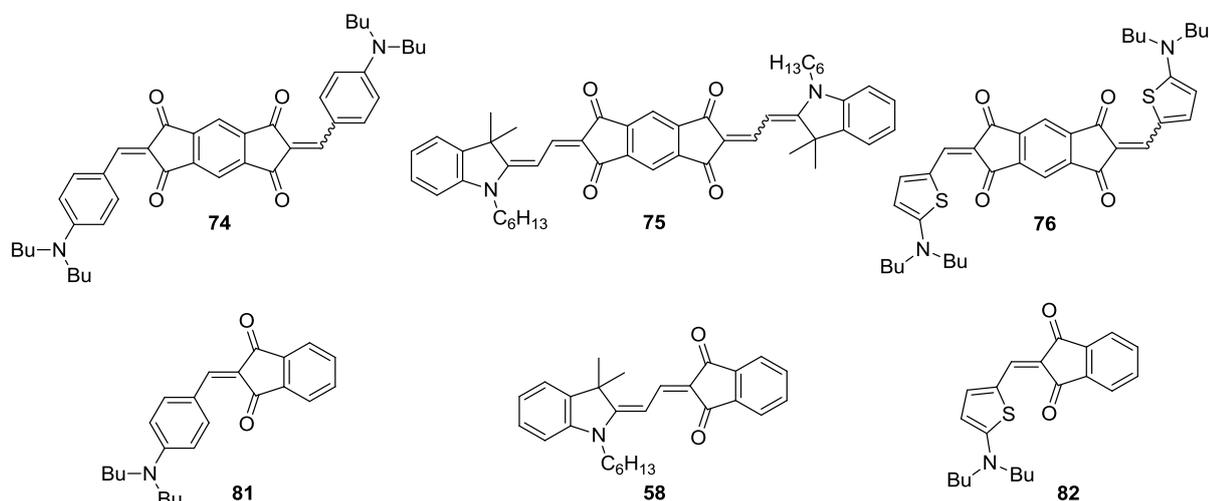


Abbildung 35. Chemische Struktur der in diesem Unterkapitel untersuchten Moleküle mit D-A-D- (**74-76**) und D-A-Gerüst (**58, 81, 82**).

Die maßgeblichen, optischen Eigenschaften der Farbstoffe sind in Tabelle 2 zusammengefasst und die erhaltenen UV/Vis-Spektren der Chromophore in Dioxan ($c = 10^{-5}$ M) sind in Abbildung 36 wiedergegeben. Die Tetronfarbstoffe **75** und **76** weisen scharfe, cyaninartige Absorptionsbanden mit Maxima bei $\lambda_{\max} = 561$ nm bzw. $\lambda_{\max} = 585$ nm auf. Sie besitzen hohe Extinktionskoeffizienten von bis zu $\varepsilon_{\max} = 337000$ L mol⁻¹ cm⁻¹ (**75**) und verfügen über eine zusätzliche vibronische Schulter bei kürzeren Wellenlängen. Im Gegensatz dazu zeigt der Farbstoff **74** eine breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 553$ nm, die einen deutlich geringe-

⁴ Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeiten wurden publiziert:

[105] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, T. Schnier, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, angenommen.

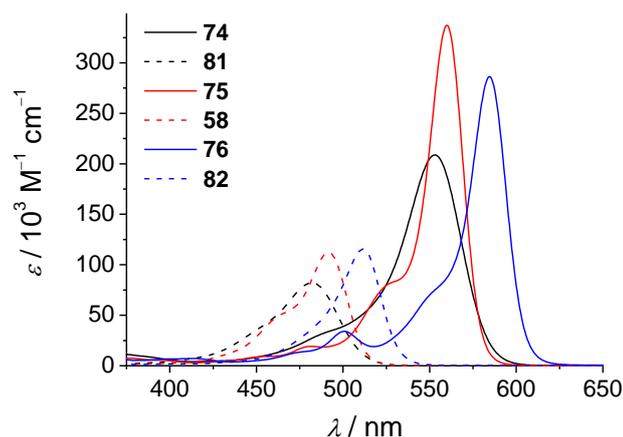


Abbildung 36. UV/Vis-Absorptionsspektren der D-A-D-Farbstoffe **74** (schwarze durchgezogene Linie), **75** (rote durchgezogene Linie), **76** (blaue durchgezogene Linie) und der entsprechenden D-A-Farbstoffe **81** (schwarze gestrichelte Linie), **58** (rote gestrichelte Linie) und **82** (blaue gestrichelte Linie) in Dioxan ($c = 1 \times 10^{-5}$ M; $T = 25$ °C).

ren molaren Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{\max} = 209000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweist. Ein vergleichbares, spektroskopisches Verhalten bezüglich der Absorptionsprofile und Lage der Absorptionsmaxima konnte für die korrespondierenden D-A-Chromophore beobachtet werden. Wie zu erwarten ist, bewirkt die Variation des Molekülgerüsts von D-A- zu einer D-A-D-Struktur eine substantielle Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von etwa 70 nm. Diese ausgeprägte, bathochrome Verschiebung kann durch die Verlängerung der Polymethinkette in der D-A-D-Struktur erklärt werden,^[107] so dass entsprechend der zentrale Indacenbaustein eine Erweiterung der cyaninartigen Konjugation über das gesamte Molekülrückgrat bewirkt. Zudem ist auffallend, dass die Abwandlung des Molekülgerüsts von D-A zu einem D-A-D-Aufbau deutlich höhere molare Extinktionskoeffizienten nach sich zieht.

Tabelle 2. Übersicht über die optischen Eigenschaften der untersuchten Farbstoffe **74-76**, **58**, **81** und **82** in Dioxan ($c = 1 \times 10^{-5}$ M; $T = 25$ °C).

Farbstoff	$\lambda_{\max} /$ nm	$\epsilon_{\max} /$ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\mu_{\text{ag}}^2 \text{ M}^{-1}$ [a] / $\text{D}^2 \text{ mol g}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} /$ nm	Φ_{em}	$\Delta_{\text{Stokes}} /$ nm
74 ^[b]	553	209000	0.28	582	0.30 ^[d]	29
81 ^[c]	482	82000	0.23	529	< 0.001	47
75 ^[b]	561	337000	0.27	571	0.90 ^[e]	10
58 ^[c]	492	113000	0.22	511	0.03 ^[d]	19
76 ^[b]	585	286000	0.24	596	0.06 ^[d]	11
82 ^[c]	512	116000	0.22	548	< 0.001	36

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente μ_{ag} erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande.

[b] Fluoreszenzstandard: *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxypyrylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid in Chloroform; $\Phi_{\text{em}} = 0.96$.^[108] [c] Fluoreszenzstandard: *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid in Chloroform; $\Phi_{\text{em}} = 0.96$.^[109] [d] $\Phi_{\text{em}} \pm 0.01$. [e] $\Phi_{\text{em}} \pm 0.03$.

Da die Absorptionsstärke eines Farbstoffes jedoch deutlich von dessen molarer Masse und dessen Absorptionsprofil abhängig ist, wurden für eine quantitative Betrachtung die Absorptionsdichten ($\mu_{\text{ag}}^2 M^{-1}$)^[13a] der Chromophore bestimmt, die direkt mit der Farbstärke des Moleküls korrelieren (Tabelle 2). Dabei konnte festgestellt werden, dass die Tetrone tatsächlich merklich höhere Farbstärken als die entsprechenden D-A-Farbstoffe besitzen, was sich in 10 – 22 % gesteigerten Absorptionsdichten widerspiegelt. Neben dem zuvor beschriebenen, modifizierten Absorptionsverhalten wird durch die Variation des Molekülgerüsts ebenso eine deutliche Veränderung der Emissionseigenschaften hervorgerufen. Wie aus den in Tabelle 2 zusammengefassten Fluoreszenzdaten der Farbstoffe in Dioxan zu entnehmen ist, weisen die Merocyanine **81** und **82** sehr geringe Quantenausbeuten von $\Phi_{\text{em}} < 0.001$ auf, wohingegen das Indolenin-Donor basierte Merocyanin **58** eine merkliche, grüne Lichtemission ($\Phi_{\text{em}} = 0.03$) zeigt. Überraschenderweise resultiert die Modifikation der Molekülstruktur von D-A- zu analogen D-A-D-Systemen in signifikant verbesserten Fluoreszenzeigenschaften, was sich für die Tetrone in Quantenausbeuten von $\Phi_{\text{em}} = 0.06$ (**76**) bis zu $\Phi_{\text{em}} = 0.90$ (**75**) ausdrückt. Die Quantenausbeute der untersuchten Fluorophore hängt demnach somit auch von der eingebrachten Donoreinheit ab. Während der Indolenin-basierte Farbstoff **75** brillante Emissionseigenschaften besitzt, kommt es bei den 4-Aminobenzyl- (**74**) und 2-Aminothiophen-basierten (**76**) Fluorophoren zu einem rapiden Abfall der Quantenausbeuten, so dass offenbar für die beiden letztgenannten Donoren die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands zunehmend an Relevanz gewinnt. Im Vergleich zu analogen D-A-Fluorophoren weisen die Verbindungen mit einem D-A-D-Aufbau außerdem erheblich kleinere Stokes-Verschiebungen auf (siehe Tabelle 2). Dadurch kann auf eine Versteifung des Molekülrückgrats bei den D-A-D-Farbstoffen geschlossen werden, die Konformationsänderungen und Schwingungskopplungen zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand hemmt und daher die Ursache für die verbesserten Emissionseigenschaften der D-A-D-Verbindungen sein könnte.

Um einen tieferen Einblick in die verbesserten Emissionseigenschaften der Tetronfarbstoffe verglichen mit ihren D-A-Analoga zu erlangen, wurden stationäre und zeitaufgelöste fluoreszenzspektroskopische Messungen mit den Indolenin-basierten Fluorophoren **75** und **58** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität durchgeführt. Aus den Daten in Tabelle 3 geht hervor, dass die Fluoreszenzquantenausbeuten des Tetrons **75** stark von der Permittivität (ϵ_r) des eingesetzten Lösungsmittels abhängen. In unpolaren Solventien, wie Toluol ($\epsilon_r = 2.38$) oder Dioxan ($\epsilon_r = 2.21$), besitzt der Farbstoff Quantenausbeuten von bis zu eins ($\Phi_{\text{em}} \approx 1.00$ in Toluol und $\Phi_{\text{em}} = 0.90$ in Dioxan). Mit steigender Lösungsmittelpermittivität nehmen die

Fluoreszenzquantenausbeuten hingegen signifikant ab, so dass der Farbstoff in hoch polarem DMF ($\epsilon_r = 36.71$) fast nicht mehr fluoreszierend ist (Tabelle 3). Im Einklang mit den Quantenausbeuten nehmen die Fluoreszenzlebensdauern (τ_{em}) des Tetrons **75** von 1.8 ns in unpolarem Toluol bis unter die Sensitivitätsgrenze des instrumentellen Messstands ($\tau_{em} < 0.5$ ns) in Lösungsmitteln höherer Polarität ab. Die strahlenden Raten k_r , welche aus der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{em} und -lebensdauer τ_{em} berechnet werden können (siehe Tabelle 3), sind für den Fluorophor **75** nahezu identisch. Im Gegensatz dazu nehmen die nichtstrahlenden Raten k_{nr} für **75** mit steigender Lösungsmittelpolarität um mehr als zwei Größenordnungen zu. Somit wird die Abnahme der Φ_{em} mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels durch den Anstieg der k_{nr} verursacht, was auf einen Fluoreszenzlöschungspfad über einen ladungstransferierten Zustand hindeutet, der in polaren Solventien energetisch bevorzugt ist.^[110]

Tabelle 3. Lösungsmittelabhängige Absorptions- und Emissionseigenschaften der analogen D-A-D- (**75**) und D-A-Farbstoffe (**58**) mit Indolenin-Donor.

	Solvens (ϵ_r) ^[a]	λ_{max} / nm	λ_{em} / nm	Δ_{Stokes} / nm	Φ_{em}	τ_{em} ^[b] / ns	k_r ^[c] / s ⁻¹	k_{nr} ^[d] / s ⁻¹
75	Dioxan (2.21)	561	571	10	0.90 ^[e]	1.3	7.1×10^8	6.1×10^7
75	Toluol (2.38)	561	572	11	≈ 1.00 ^[f]	1.8	5.6×10^8	$\leq 5.6 \times 10^6$ ^[h]
75	CHCl ₃ (4.89)	572	584	12	0.20 ^[e]	0.6	3.3×10^8	1.3×10^9
75	THF (7.58)	566	578	12	0.37 ^[g]	0.7	5.3×10^8	9.0×10^8
75	CH ₂ Cl ₂ (8.93)	573	584	11	0.08 ^[f]	< 0.5	$> 1.6 \times 10^8$	$> 1.3 \times 10^9$
75	DMF (36.71)	575	—	—	≈ 0.00 ^[f]	< 0.5	$> 2.0 \times 10^7$	$\geq 2.0 \times 10^9$ ^[i]
58	Dioxan (2.21)	492	511	19	0.03 ^[f]	< 0.5	$> 6.2 \times 10^7$	$> 1.9 \times 10^9$
58	Toluol (2.38)	491	512	21	0.05 ^[f]	< 0.5	$> 9.4 \times 10^7$	$> 1.9 \times 10^9$
58	CHCl ₃ (4.89)	497	517	20	0.06 ^[f]	< 0.5	$> 1.3 \times 10^8$	$> 1.9 \times 10^9$
58	THF (7.58)	491	513	22	0.05 ^[f]	< 0.5	$> 9.2 \times 10^7$	$> 1.9 \times 10^9$
58	CH ₂ Cl ₂ (8.93)	497	518	21	0.04 ^[f]	< 0.5	$> 8.0 \times 10^7$	$> 1.9 \times 10^9$
58	DMF (36.71)	497	519	22	0.03 ^[f]	< 0.5	$> 5.4 \times 10^7$	$> 1.9 \times 10^9$

[a] Die Permittivitätsdaten (ϵ_r) der Lösungsmittel wurden entnommen aus Ref.^[31] [b] $\tau_{em} \pm 0.2$ ns.

[c] $k_r = \Phi_{em} \cdot \tau_{em}^{-1}$. [d] $k_{nr} = (1 - \Phi_{em}) \cdot \tau_{em}^{-1}$. [e] $\Phi_{em} \pm 0.03$. [f] $\Phi_{em} \pm 0.01$. [g] $\Phi_{em} \pm 0.02$. [h] Wert berechnet unter Verwendung von $\Phi_{em} \geq 0.99$; [i] Wert berechnet unter Verwendung von $\Phi_{em} \leq 0.01$.

In einem ausgesprochenen Gegensatz zum Emissionsverhalten von **75** ist die Fluoreszenzquantenausbeute des D-A-Farbstoffes **58** deutlich weniger von der Lösungsmittelpolarität abhängig und weist Quantenausbeuten von $\Phi_{em} \approx 0.04$ in allen eingesetzten Solventien auf (Tabelle 3). Entsprechend weist dieser Farbstoff auch lösungsmittelunabhängige Fluoreszenzlebensdauern von $\tau_{em} < 0.5$ ns auf und verhindert folglich die exakte Berechnung der Raten k_r und k_{nr} . Die sogar in wenig polaren Lösungsmitteln geringe Fluoreszenzquantenausbeute von **58**, ist in Übereinstimmung mit den Φ_{em} , die für viele andere D-A-Farbstoffe

gemessen werden.^[111] Im Allgemeinen wird für diese Klasse von Farbstoffen angenommen, dass Torsionsschwingungen und/oder Rotationen um C–C-Bindungen der Polymethinkette für die Löschung der Fluoreszenz verantwortlich sind. Dennoch verursachen die auffallend unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften des D-A-D-Farbstoffes **75** Zweifel an dieser Interpretation und motivieren zu weiteren Untersuchungen mittels zeitaufgelöster Spektroskopie. Trotzdem können die kleinere Stokes-Verschiebung und die stärker cyaninartigen spektralen Profile von **75** eventuell als ein Beweis für eine reduzierte konformationelle Flexibilität und entsprechend höhere Rigidität des D-A-D-Farbstoffes **75** im Vergleich zum D-A-Farbstoff **58** angesehen werden.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Farbstoffe wurden mittels Cyclovoltammetrie-Messungen in Dichlormethan/0.1 M NBu₄PF₆ bestimmt. In Abbildung 37a sind exemplarisch die Cyclovoltammogramme der analogen D-A-D- und D-A-Farbstoffe **74** und **81** gegenübergestellt. Die für die gesamte Farbstoffserie ermittelten Oxidations- und Reduktionspotentiale sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Übersicht über die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale der Farbstoffe **74-76**, **58**, **81** und **82** in CH₂Cl₂ ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; NBu₄PF₆ (0.1 M)).

Farbstoff	$E_{\text{Red}2} / \text{V}$	$E_{\text{Red}1} / \text{V}$	$E_{\text{Ox}1} / \text{V}$	$E_{\text{Ox}2} / \text{V}$
74	-1.92	-1.46 ^[a]	0.64	0.73
81	—	-1.81 ^[a]	0.59	—
75	-1.94	-1.66	0.61 ^[a]	0.82 ^[a]
58	—	-1.90	0.59 ^[a]	—
76	-1.94	-1.64 ^[a]	0.45 ^[a]	0.66 ^[a]
82	—	-1.86 ^[a]	0.41 ^[a]	—

[a] Peakpotential eines irreversiblen Redoxprozesses.

In dem zugänglichen Potentialbereich konnten für alle Farbstoffe mit D-A-Struktur je eine Oxidations- und eine Reduktionswelle beobachtet werden. Die Farbstoffe **81** und **58** weisen dabei identische Oxidationspotentiale bei $E_{\text{Ox}1} = 0.59$ V auf, wohingegen beim Farbstoff **82** die Oxidationswelle zu kleineren Potentialen ($E_{\text{Ox}1} = 0.41$ V) verschoben ist. Die Reduktionspotentiale der D-A-Farbstoffe ($E_{\text{Red}1}$ zwischen -1.81 V und -1.90 V) zeigen dagegen keine systematische Abhängigkeit von der eingesetzten Donorkomponente. Im Gegensatz dazu weisen die D-A-D-Chromophore je zwei Oxidations- und Reduktionswellen auf. Die erste Oxidation der Tetrone ist gegenüber den entsprechenden D-A-Chromophoren um 20 – 50 mV zu positiven Potentialen verschoben (Tabelle 4). Dieser Befund ist angesichts des antizipierten Einsatzes dieser Farbstoffe in organischen Solarzellen vielversprechend, da die symmetrischen D-A-D-Farbstoffe vergleichbare Leerlaufspannungen wie die bereits für

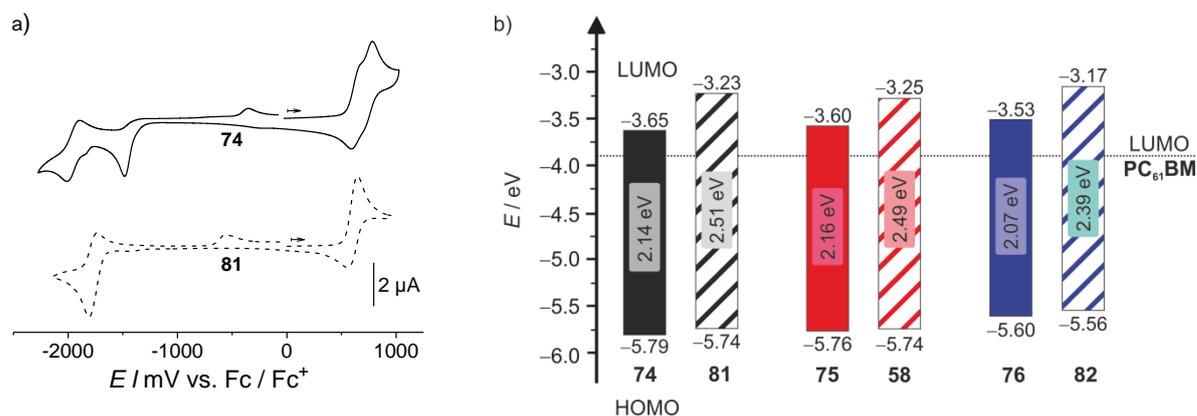


Abbildung 37. a) Cyclovoltammogramme der analogen D-A-D- und D-A-Farbstoffe **74** und **81** in Dichlormethan ($c \approx 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; NBu_4PF_6 (0.1 M)). b) FMO-Energieniveaus und Bandlücke der Farbstoffe **74-76**, **58**, **81** und **82** unter Angabe ihrer relativen Position zum LUMO-Energieniveau von PC_{61}BM . Die Grenzorbitalenergien wurden anhand der Gleichungen 11 und 12 bestimmt.

diese Anwendung etablierten, analogen D-A-Systeme ermöglichen sollten. Bemerkenswerterweise wird die erste Reduktionswelle der D-A-D-Farbstoffe bei deutlich höheren Potentialen im Vergleich zu den korrespondierenden D-A-Verbindungen beobachtet, wodurch eine Reduktion der Bandlücke im π -erweiterten D-A-D-System manifestiert wird. Der zweite, reversible Reduktionsprozess der D-A-D-Chromophore bei $E_{\text{Ox}2} \approx -1.94 \text{ V}$ zeigt praktisch keine Abhängigkeit von den eingebrachten Donorbausteinen und ist daher vermutlich der Reduktion der zentralen Indacentetron-Einheit zuzuschreiben. Für die verschiedenen Farbstoffe wurden die HOMO-Energieniveaus aus den ermittelten Oxidationspotentialen der Chromophore über Gleichung 11

$$E_{\text{HOMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Ox}1} \quad (11)$$

und die LUMO-Energieniveaus über die optische Bandlücke mittels Gleichung 12

$$E_{\text{LUMO}} = hc/\lambda_{\text{max}} + E_{\text{HOMO}} \quad (12)$$

bestimmt. Die energetische Lage der FMOs, entsprechend dieser Auswertung, ist in Abbildung 37b wiedergegeben. Alle Farbstoffe der Serie besitzen gewünscht tiefliegende HOMO-Energieniveaus, so dass ihre Implementierung in BHJ-Bauelemente mit PC_{61}BM als Akzeptor zu hohen Leerlaufspannungen führen sollte.^[112] Vergleicht man die HOMO-Energieniveaus korrespondierender D-A-D- und D-A-Farbstoffe, so können lediglich vernachlässigbare Veränderungen festgestellt werden. Im Gegensatz dazu sind die LUMO-Energieniveaus der Tetrone deutlich gegenüber ihren D-A-Analoga stabilisiert, wodurch erstere eine merklich reduzierte Bandlücke besitzen. Die Absenkung der D-A-D-LUMO-Energien stellt hinsichtlich ihrer Anwendung in organischen BHJ-Solarzellen sogar einen Vorteil gegenüber den D-A-Chromophoren dar. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass ihre LUMOs einen

idealen Versatz von 0.3 – 0.4 eV zum LUMO-Energieniveau des Akzeptormoleküls PC₆₁BM (–3.91 eV)^[113] aufweisen, der als optimaler Kompromiss zwischen ausreichender Triebkraft und einem minimierten Energieverlust bei der Ladungsträgerseparation angesehen wird.^[57]

Um ein tieferes Verständnis über die Auswirkungen der Änderung des Molekülgerüsts von einem D-A- hin zu einem symmetrischen D-A-D-System auf die elektronischen Eigenschaften der Moleküle zu erlangen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In Abbildung 38 sind die Elektronendichteverteilungen der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale exemplarisch für die korrespondierenden Farbstoffe **74** und **81** dargestellt. Die Elektronendichteverteilungen der HOMOs beider Farbstoffe sind überwiegend auf der Donorkomponente lokalisiert, wodurch sich die energetische Lage der HOMOs als weitgehend unabhängig von der eingesetzten Akzeptoreinheit erweist. Andererseits ist die Elektronendichte in den LUMOs der Farbstoffe über das gesamte Molekülgerüst verteilt. Infolgedessen, sollte das vergrößerte Molekülrückgrat in den D-A-D-Systemen zu einer verbesserten Delokalisierung und dementsprechend zu einer Stabilisierung des LUMOs führen, was experimentell auch beobachtet wird. Demnach sind die durchgeführten DFT-Rechnungen in vollem Einklang mit den experimentellen Resultaten und bestätigen die Auswirkungen der Änderung des Molekülgerüsts auf die energetische Lage der Grenzorbitale.

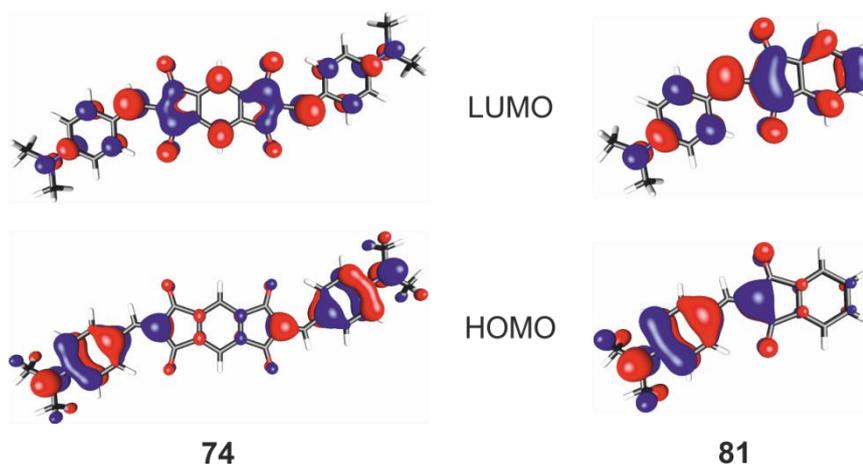


Abbildung 38. Darstellung der quantenmechanisch berechneten Elektronendichteverteilung (Turbomole V5.10; RI-DFT/B3LYP; Basissätze: TZVP/TZV) im HOMO und LUMO der Farbstoffe **74** und **81**. Zur Vereinfachung wurden die endständigen Butylketten durch Methylgruppen ersetzt.

3.2.1.2 Farbstoffe mit dicyanovinylsubstituierten Indacen-/Indanakzeptoren

Analog zu den im vorherigen Unterkapitel beschriebenen Untersuchungen wurden für die dicyanovinylsubstituierten D-A-D- (**77-80**) bzw. D-A-Farbstoffderivate (**MD376**,^[78a] **EL86**^[13a]) die optischen und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt. Die Molekülstrukturen der in diesen Studien untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 39 dargestellt.

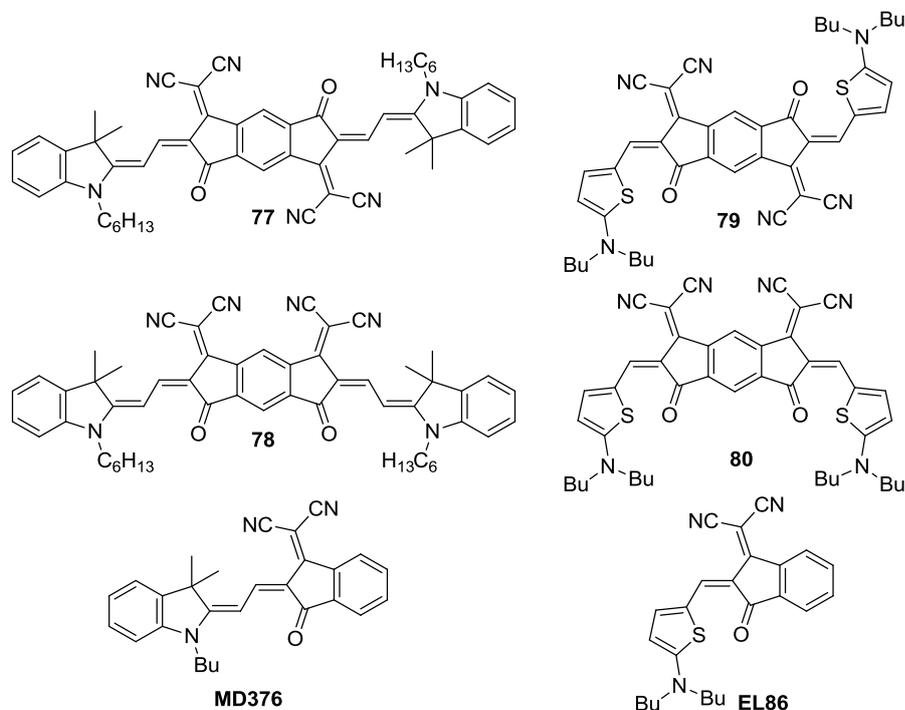


Abbildung 39. Molekülstrukturen der im Folgenden studierten dicyanovinylsubstituierten D-A-D- (**77-80**) und D-A-Farbstoffe (**MD376**, **EL86**).

Wie aus den in Tabelle 5 zusammengefassten optischen Daten und den UV/Vis-Spektren der Verbindungen in Dichlormethan (Abbildung 40) hervorgeht, zeigen sich beim Vergleich der Absorptionseigenschaften analoger D-A- (**MD376**, **EL86**) und D-A-D-Verbindungen (**77-80**) mehrere offensichtliche Unterschiede. Bei den C_{2v} -symmetrischen, *cis*-disubstituierten Verbindungen **78** ($\lambda_{\max} = 624$ nm) und **80** ($\lambda_{\max} = 632$ nm) resultiert die Erweiterung des π -Gerüsts im Vergleich zu den Referenzfarbstoffen **MD376** ($\lambda_{\max} = 576$ nm) und **EL86** ($\lambda_{\max} = 580$ nm) in einem um etwa 50 nm bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum. Dagegen weisen die C_{2h} -symmetrischen, *trans*-disubstituierten Derivate **77** ($\lambda_{\max} = 574$ nm) und **79** ($\lambda_{\max} = 597$ nm) eine signifikant abgeschwächte Rotverschiebung auf. Im Falle von **79** beträgt diese 17 nm gegenüber **EL86**, für **77** wird sogar ein um 2 nm hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum im Vergleich zu **MD376** beobachtet. Dabei werden für die *cis*-disubstituierten D-A-D-Verbindungen **78** und **80** typische, merocyaninartige Banden

Tabelle 5. Übersicht über die optischen Eigenschaften der untersuchten Farbstoffe **77-80**, **MD376** und **EL86** in Dichlormethan bei $T = 25\text{ °C}$.

Farbstoff	$\lambda_{\max} /$ nm	$\epsilon_{\max} /$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\mu_{\text{ag}}^2 \text{M}^{-1[\text{a}]} /$ $\text{D}^2 \text{mol g}^{-1}$
77	574	103000	0.26
78	624	156000	0.27
MD376	576	66000	0.23
79	597	130000	0.26
80	632	128000	0.28
EL86	580	66000	0.23

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente μ_{ag} erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande.

mit scharfen Absorptionskanten im langwelligen Spektralbereich beobachtet. Dagegen weisen die *trans*-disubstituierten D-A-D-Chromophore gänzlich untypische Absorptionsprofile mit breiten, bathochrom zum Absorptionsmaximum verschobenen Schultern auf, die sich bis in den NIR-Spektralbereich erstrecken. Ein zweiter augenfälliger Unterschied stellt die enorme Erhöhung der Extinktionskoeffizienten beim Übergang von den D-A- zu den D-A-D-Systemen dar. Beträgt der maximale molare Extinktionskoeffizient für **MD376** nur $\epsilon_{\max} = 66000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, so besitzen die entsprechenden D-A-D-Farbstoffe **77** ($\epsilon_{\max} = 103000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und **78** ($\epsilon_{\max} = 156000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) signifikant erhöhte Werte. Dieser Trend kann entsprechend auch für die Farbstoffserie mit Aminothiophen-Donoreinheiten beobachtet werden. Die ermittelten Absorptionsdichten der hier untersuchten D-A-D-Chromophore besitzen in Einklang mit diesen Beobachtungen etwa 20 % höhere Werte als die entsprechenden D-A-Systeme (siehe Tabelle 5).

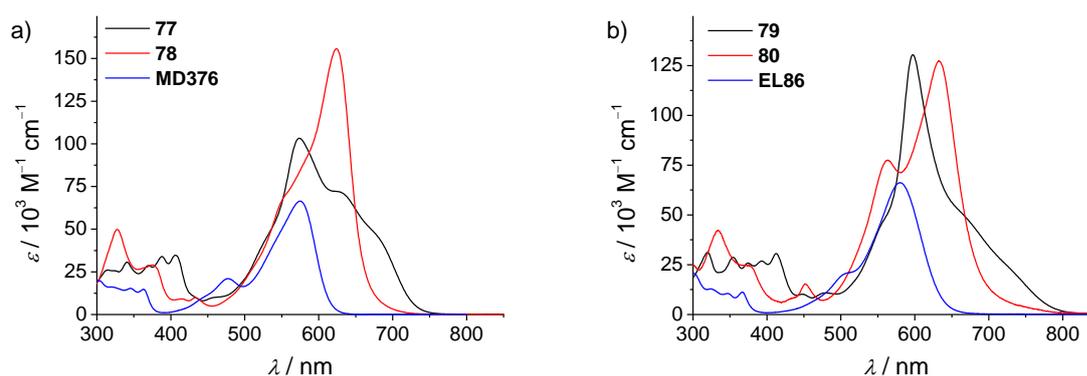


Abbildung 40. UV/Vis-Absorptionsspektren der Merocyaninfarbstoffe (a) **77** (schwarze Linie), **78** (rote Linie), **MD376** (blaue Linie) und (b) **79** (schwarze Linie) **80** (rote Linie) sowie **EL86** (blaue Linie) in Dichlormethan ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25\text{ °C}$).

Ein dritter, auffälliger Unterschied im Absorptionsverhalten der Farbstoffe stellt das Auftreten weiterer, hypsochrom verschobener Absorptionsbanden bei den D-A-D-Verbindungen im Spektralbereich zwischen 300 – 400 nm dar. Diese Absorptionen stammen vermutlich von den Indacenakzeptoren, die in diesem Spektralbereich bereits eine merkliche Absorption aufweisen sollten.

Im Gegensatz zu den unsubstituierten Tetronfarbstoffen **74-76** (Kapitel 3.2.1.1) weisen die hier vorgestellten Chromophore keine nachweisbare Emission auf. Diese Fluoreszenzlöschung sollte demnach auf die Einbringung der Dicyanovinylgruppen zurückzuführen sein, die vermutlich durch Torsionsschwingungen um die neu gebildeten C–C-Bindungen effiziente, strahlungslose Desaktivierungspfade eröffnen.^[111]

Neben den optischen Eigenschaften der Farbstoffe wurden auch ihre elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie in Dichlormethan/0.1 M NBu₄PF₆ untersucht. Die aufgenommenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 41 und die ermittelten Redoxpotentiale in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Übersicht über die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale der Farbstoffe **77-80**, **MD376** und **EL86** in CH₂Cl₂ ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; NBu₄PF₆ (0.1 M)).

Farbstoff	$E_{\text{Red3}} / \text{V}$	$E_{\text{Red2}} / \text{V}$	$E_{\text{Red1}} / \text{V}$	$E_{\text{Ox1}} / \text{V}$	$E_{\text{Ox2}} / \text{V}$
77	-2.09	-1.28	-1.17	0.71	0.86
78	-1.79	-1.48	-1.25	0.71	0.85
MD376	—	—	-1.53	0.65	—
79	-2.00	-1.24	-1.15	0.56	0.73
80	-1.70	-1.42	-1.21	0.56	0.72
EL86	—	—	-1.53 ^[a]	0.55	—

[a] Peakpotential eines irreversiblen Redoxprozesses.

Während für die Referenzfarbstoffe im zugänglichen Potentialfenster je ein Oxidations- und Reduktionsprozess beobachtet werden kann, weisen die D-A-D-Chromophore ein sehr interessantes elektrochemisches Verhalten mit jeweils zwei reversiblen Oxidationswellen und sogar drei reversiblen Reduktionswellen auf. Wie aus den Werten der Tabelle 6 entnommen werden kann, sind dabei die Oxidationspotentiale konstitutionsisomerer D-A-D-Farbstoffe nahezu identisch, weshalb vermutlich die Elektronendichte im HOMO überwiegend auf den Donorheterozyklen lokalisiert ist. Die bei nahezu gleichem Potential auftretende Oxidation der Referenzmerocyanine bekräftigt diese Annahme. Im Gegensatz dazu sind die Reduktionspotentiale der Farbstoffe stark von der eingesetzten Akzeptoreinheit abhängig, so dass die Elektronendichte im LUMO vermutlich über das gesamte Molekülgerüst verteilt ist. Der Reduktionsprozess kann für beide Referenzfarbstoffe bei $E_{\text{Red1}} = -1.53$ V beobachtet werden.

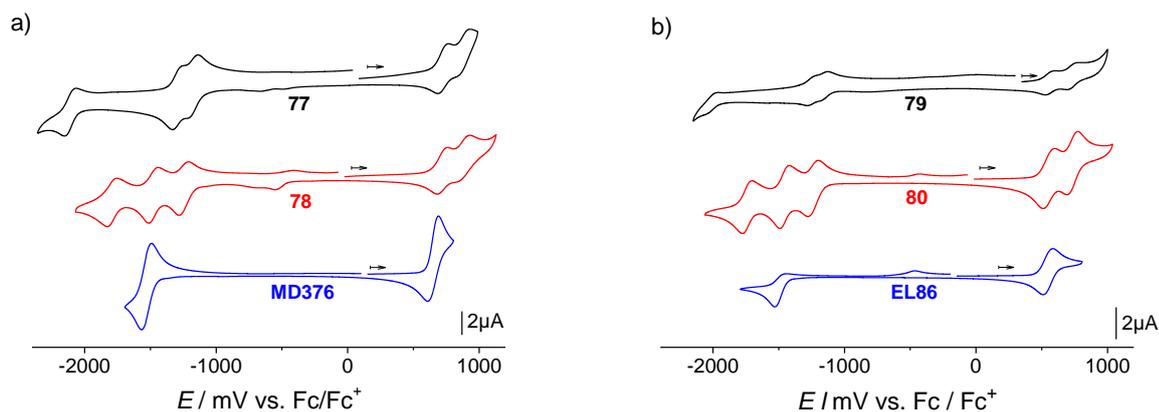


Abbildung 41. Cyclovoltammogramme (a) der Farbstoffe mit Indolenindonor **77**, **78**, **MD376** und (b) der Farbstoffe mit Aminothiophendonor **79**, **80**, **EL86** in Dichlormethan ($c \approx 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; NBu_4PF_6 (0.1 M)).

Die Verwendung der Indacenakzeptoren führt zu einer Verstärkung des elektronenakzeptierenden Charakters, der sich durch eine ausgeprägte Verschiebung der ersten Reduktion zu positiven Potentialen ausdrückt. Darüber hinaus besitzt das Substitutionsmuster an der Indaceneinheit offensichtlich einen signifikanten Einfluss auf die Lage der drei Reduktionswellen. Besitzen die *cis*-disubstituierten Farbstoffe annähernd äquidistante Abstände (0.20 – 0.30 V) zwischen den einzelnen Reduktionswellen, so sind für die *trans*-disubstituierten Chromophore die ersten beiden Reduktionen nur um 50 – 80 mV, die dritte Welle dagegen um etwa 0.80 V vom zweiten Reduktionsprozess getrennt.

Eine Interpretation der für die unterschiedlichen D-A-D-Isomere beobachteten optischen und elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere der Absorptionsprofile und der Lage der Reduktionspotentiale, erweist sich als äußerst schwierig. Um hierfür ein fundiertes Verständnis entwickeln zu können, müssten weiterführende, umfassende quantenchemische Rechnungen vorgenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies nicht durchgeführt, da sich die D-A-D-Farbstoffe **77-80** trotz ihrer ausgesprochen attraktiven Molekülstruktur für die angedachte Anwendung als p-Halbleitermaterialien in organischen Solarzellen als gänzlich ungeeignet erwiesen. Die Ursache für das Versagen dieser vielversprechenden Moleküle liegt in ihrer geringen Löslichkeit begründet, wodurch die für organische Solarzellen benötigte Prozessierung ausreichend dicker, homogener Dünnschichten nicht bewerkstelligt werden konnte. In gleicher Weise konnte eine Vakuumprozessierung nicht verwirklicht werden, da sich die Substanzen thermisch nicht verdampfen ließen. In Anbetracht dieser Defizite wurden keine weiteren Anstrengungen zur Erklärung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Materialien unternommen.

3.2.2 Einfluss der Variation der Polymethinkettenlänge

Um die Auswirkung einer Verlängerung der Polymethinkette auf die Absorptions- und Redoxeigenschaften der entsprechenden Farbstoffe zu erfassen, wurden die um zwei Methineinheiten erweiterten Farbstoffe **62-65** vergleichend zu ihren analogen, kürzeren Vinylogen **59, 83**,^[24] **84**^[13a] und **EL86** mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie in CH₂Cl₂ untersucht. Abbildung 42 gibt die molekulare Struktur aller in diesem Unterkapitel studierten Farbstoffe wieder.

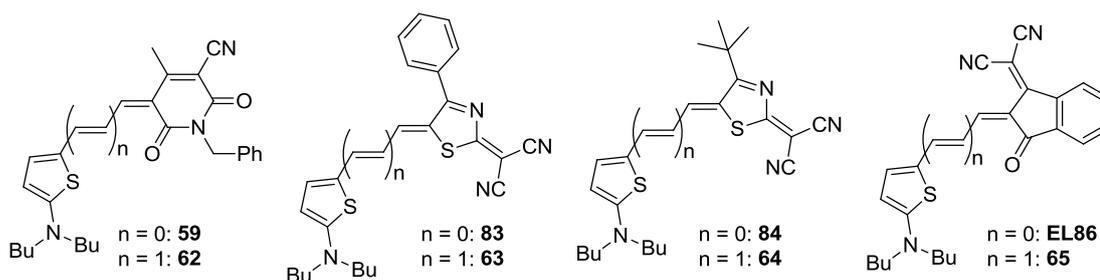


Abbildung 42. Molekülstrukturen der Merocyanine **59, 83, 84** und **EL86** mit kurzer ($n = 0$) sowie der Merocyanine **62-65** mit verlängerter ($n = 1$) Polymethinkette.

Wie in der Abbildung 43 zu erkennen ist, zeigen fast alle der untersuchten Merocyanine scharfe und intensive Absorptionsbanden. Lediglich für den Farbstoff **EL86** wird ein relativ breites Absorptionsprofil mit geringem molaren Extinktionskoeffizienten der Hauptabsorptionsbande von $\epsilon_{\max} = 66000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Vergleicht man beispielsweise die in Tabelle 7 wiedergegebenen Absorptionsmaxima der π -erweiterten Chromophore **62-65** miteinander, so lässt sich anschaulich der Einfluss der unterschiedlichen Akzeptorkomponenten beobachten. Liegt das Absorptionsmaximum von **62** (Pyridonakzeptor) noch bei $\lambda_{\max} = 656 \text{ nm}$, so führt die Verwendung eines dicyanovinylsubstituierten Indandionakzep-

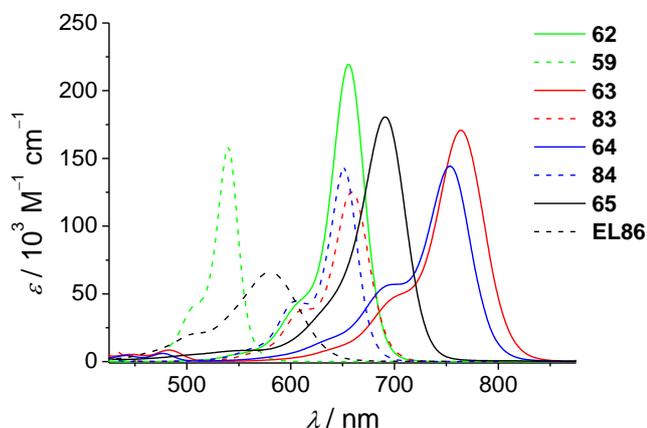


Abbildung 43. UV/Vis-Absorptionsspektren korrespondierender Merocyanine **62/59, 63/83, 64/84, und 65/EL86** in CH₂Cl₂ ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

tors bei **65** zu einer Rotverschiebung der Hauptabsorptionsbande um 35 nm auf $\lambda_{\max} = 691$ nm. Die Einbringung von Thiazolakzeptoren bei den Farbstoffen **63/64** resultiert schließlich in einer weiteren bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums in den NIR-Bereich auf bis zu $\lambda_{\max} = 764$ nm (**63**). Diese starke Rotverschiebung folgt aus einer bei den Thiazolakzeptoren um zwei CH-Einheiten verlängerten Polymethinkette, die eine erweiterte cyaninartige Konjugation im Vergleich zu den anderen Akzeptoren ermöglicht.

Vergleicht man die optischen Eigenschaften korrespondierender Vinyloger miteinander, so sind zwei augenscheinliche, zu erwartende Effekte erkennbar. Erstens führt die Verlängerung der Polymethinkette um zwei Methinkohlenstoffatome zu einer bathochromen Verschiebung der Hauptabsorptionsbande um mehr als 100 nm, so dass auch die höheren Vinyloge als nahezu cyaninartig angesehen werden können.^[22] Zweitens besitzen die höheren Homologen **62-65**, mit Ausnahme von **64**, im Absorptionsmaximum deutlich höhere molare Extinktionskoeffizienten als die Referenzfarbstoffe. Da die untersuchten Merocyanine, wie die ermittelten Halbwertsbreiten in Tabelle 7 zeigen, ähnlich scharfe Absorptionsprofile aufweisen, spiegelt sich die Erhöhung von ϵ_{\max} direkt in der Farbstärke der Moleküle wider, so dass die längeren Vinyloge merklich gesteigerte Absorptionsdichten besitzen, die vorteilhaft für photovoltaische Anwendungen sein sollten.

Um den Effekt der Kettenlängenvariation auf die Redox Eigenschaften der korrespondierenden Farbstoffe zu studieren, wurden abschließend die elektrochemischen Eigenschaften der Merocyanine mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Wie den in Abbildung 44a beispielhaft dargestellten Cyclovoltammogrammen der Vinyloge **62/59** und den für alle untersuchten Merocyanine in Tabelle 8 erfassten Oxidations- und Reduktionspotentialen zu entnehmen ist, weisen die Farbstoffe im zugänglichen Potentialfenster je eine reversible Oxidations- und

Tabelle 7. Übersicht über die optischen Eigenschaften der Farbstoffe **62-65** im Vergleich zu ihren Referenzen **59, 83, 84** und **EL86**.

Merocyanin	$\lambda_{\max} /$ nm	$\epsilon_{\max} /$ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\mu_{\text{ag}}^2 \text{ M}^{-1} \text{ [a]} /$ D ² mol g ⁻¹	FWHM ^[b] / cm ⁻¹
62	656	219000	0.31	875
59	540	159000	0.21	872
63	764	171000	0.33	1457
83	659	126000	0.23	941
64	753	144000	0.32	952
84	651	142000	0.24	794
65	691	181000	0.37	1079
EL86	580	66000	0.23	2202

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente μ_{ag} erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande.

[b] Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum).

eine irreversible Reduktionswelle auf. Die Oxidationswellen der π -erweiterten Farbstoffe **62-65** sind gegenüber den Referenzchromophoren um 0.20 – 0.28 V zu negativen Potentialen verschoben, wohingegen ihre Reduktionspotentiale einen entgegengesetzten Trend erfahren und um 0.15 – 0.30 V positivere Potentiale als ihre Referenzen aufweisen. Diese gegenläufigen Effekte führen im Einklang mit der bathochromen Verschiebung der Hauptabsorptionsbande zu einer deutlichen Verringerung der Bandlücke bei den π -erweiterten Merocyaninen **62-65**. Dies kann der Lage der FMO-Energieniveaus der untersuchten Farbstoffe in Abbildung 44b entnommen werden. Die Absenkung des Oxidationspotentials mit Verlängerung der Polymethinbrücke resultiert in einer Anhebung des HOMO-Energieniveaus um etwa 0.20 eV. Gleichzeitig wird durch die π -Erweiterung eine geringfügige energetische Stabilisierung des LUMO-Energieniveaus hervorgerufen.

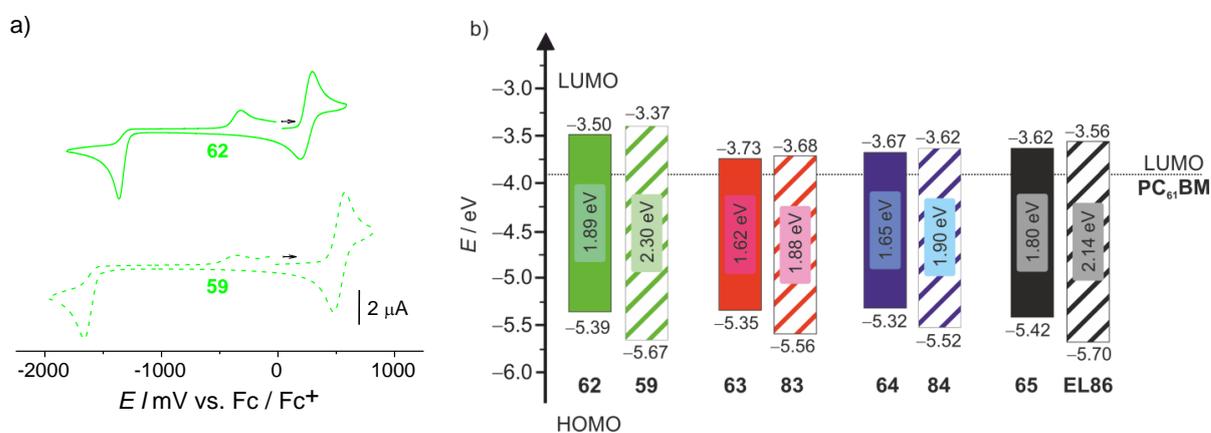


Abbildung 44. a) Cyclovoltammogramme der homologen Farbstoffe **62** und **59** in Dichlormethan ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; NBu₄PF₆ (0.1 M)); b) Schematische Darstellung der Auswirkung der Polymethinkettenlänge auf die FMO-Energieniveaus und Bandlücke der untersuchten Serie von Farbstoffen unter Angabe ihrer relativen Position zum LUMO-Energieniveau von PC₆₁BM. Die Grenzorbitalenergien wurden anhand der Gleichungen 11 und 12 bestimmt.

Tabelle 8. Übersicht über die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale der homologen Farbstoffe **62-65** sowie **59, 83, 84** und **EL86** in CH₂Cl₂ ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; NBu₄PF₆ (0.1 M)).

Merocyanin	$E_{\text{Red}} / \text{V}$	E_{Ox} / V
62	-1.36 ^[b]	0.24
59	-1.67 ^[b]	0.52
63	-1.13 ^[b]	0.20
83 ^[a]	-1.27 ^[b]	0.41
64	-1.22 ^[b]	0.17
84 ^[a]	-1.39 ^[b]	0.37
65	-1.32 ^[b]	0.27
EL86 ^[a]	-1.53 ^[b]	0.55

[a] Werte entnommen aus Ref.^[24]. [b] Peakpotential eines irreversiblen Redoxprozesses.

Ferner wurden für die π -erweiterten Merocyaninfarbstoffe **62-65** elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM)^[114] in Dioxan durchgeführt,⁵ um das Grundzustandsdipolmoment μ_g und die Dipolmomentsänderung bei der optischen Anregung $\Delta\mu = \mu_a - \mu_g$ dieser Chromophore zu bestimmen. Bei den EOAM-Experimenten wird der Einfluss eines externen elektrischen Feldes E^0 auf die optische Dichte einer Farbstofflösung bestimmt. Dazu werden Messungen für zwei verschiedene Polarisierungen des einfallenden Lichts, parallel ($\varphi = 0^\circ$) und senkrecht ($\varphi = 90^\circ$) zum angelegten elektrischen Feld, durchgeführt und deren Einfluss auf den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε bestimmt. Die Veränderung von ε wird dabei im Wesentlichen durch eine partielle Ausrichtung der dipolaren Farbstoffmoleküle sowie eine Verschiebung der Absorptionsbande aufgrund einer Ladungsumverteilung im elektrischen Feld verursacht. Eine quantitative Bestimmung dieser Auswirkungen kann mittels einer numerischen Bandenformanalyse durchgeführt werden, wodurch die gewünschten Dipolmomente des Grund- (μ_g) und des angeregten Zustands (μ_a) und damit auch die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ berechnet werden können. Die ermittelten $\Delta\mu$ -Werte können dann unter Einbeziehung des über die UV/Vis-Spektroskopie zugänglichen Übergangsdipolmoments μ_{ag} verwendet werden, um eine Klassifizierung der Farbstoffe anhand des Quadrats des Resonanzparameters c^2 in polyenartig ($c^2 \approx 0$; $\Delta\mu > 0$), cyaninartig ($c^2 \approx 0.5$; $\Delta\mu \approx 0$) oder betainartig ($c^2 \approx 1$; $\Delta\mu < 0$) vorzunehmen. Der Resonanzparameter c^2 lässt sich dabei nach Wortmann^[26d] mittels Gleichung 13 berechnen.

$$c^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta\mu}{\sqrt{4\mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2}} \right) \quad (13)$$

Dieser Parameter stellt ein Maß für den Ladungstransfer von der Donor- zur Akzeptoreinheit des Chromophores dar, der mit steigendem c^2 zunimmt.

Typische Spektren der für alle Farbstoffe in Dioxan durchgeführten UV/Vis- und EOAM-Experimente sind exemplarisch für den Farbstoff **62** in der Abbildung 45 wiedergegeben und die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 9 in Gegenüberstellung zu den Kenndaten kürzerer Vinyloger zusammengefasst. Wie dem elektrooptischen Absorptionsspektrum zu entnehmen ist, wird ein Anstieg der Absorption bei paralleler Polarisation ($\varphi = 0^\circ$) des einfallenden Lichtfeldes relativ zum angelegten externen elektrischen Feld beobachtet, wohingegen eine entsprechende Abnahme bei senkrechter Polarisation ($\varphi = 90^\circ$) auftritt. Dementsprechend zeigt der Farbstoff **62** eine positive Elektrochromie, die ebenso für die beiden anderen

⁵ Die hier beschriebenen EOAM wurden von Dr. Matthias Stolte durchgeführt.

untersuchten Chromophore **64** und **65** gefunden wird. Dieser Befund belegt, dass das Grundzustandsdipolmoment μ_g und das Übergangsdipolmoment μ_{ag} annähernd parallel zueinander orientiert sein müssen.^[26e] Wie aus dem Experiment zudem hervorgeht, ist das elektrooptische Absorptionsspektrum für parallel polarisiertes Licht ($\varphi = 0^\circ$) bathochrom gegenüber dem UV/Vis-Spektrum verschoben, so dass die optische Anregung mit einer Erhöhung des Dipolmoments ($\Delta\mu > 0$) einhergeht.

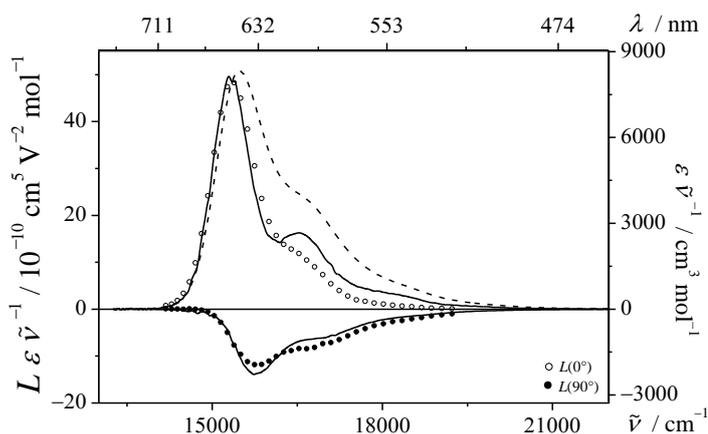


Abbildung 45. UV/Vis-Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und elektrooptische Absorptionsmessung des Merocyanins **62** in Dioxan bei $T = 25^\circ\text{C}$. Darstellung der elektrooptischen Messwerte und nichtlinearer Regressionskurven (durchgezogene Linien) für parallel polarisiertes ($\circ: \varphi = 0^\circ$) und senkrecht polarisiertes ($\bullet: \varphi = 90^\circ$) Licht relativ zum angelegten elektrischen Feld.

Eine Analyse der in Tabelle 9 zusammengefassten elektrooptischen Eigenschaften dokumentiert hohe Grundzustandsdipolmomente μ_g der neuen π -erweiterten Chromophore **62**, **64** und **65**, die im Bereich von 13 D (**62**, **64**) bzw. 9 D (**65**) liegen. In Einklang mit der bathochromen Verschiebung ihrer EOA- gegenüber ihrer UV/Vis-Spektren werden für die Chromophore hohe positive $\Delta\mu$ -Werte zwischen $\Delta\mu = 4.6$ D (**62**) bis $\Delta\mu = 8.7$ D (**64**) beobachtet. Diese hohen $\Delta\mu$ -Werte werden durch ein beträchtliches Dipolmoment des jeweiligen angeregten Zustands μ_a verursacht, welches bis zu $\mu_a = 22.0$ D (**64**) beträgt. Die Resonanzparameter c^2 dieser Merocyanine liegen mit 0.32 (**64**), 0.36 (**65**) und 0.40 (**62**) merklich unter dem *Cyaninlimit*, so dass den Chromophoren ein leicht polyenartiger Charakter zuzuschreiben ist.

Tabelle 9. Übersicht über die elektrooptischen Eigenschaften der Merocyanine **62**, **64**, **65**, **ATOP4**, **84** und **EL86** aus EOAM in Dioxan bei $T = 25$ °C.

Merocyanin	μ_{ag} / D	μ_g / D	μ_a / D	$\Delta\mu / D$	c^2
62	11.8	13.4	18.0	4.6	0.40
ATOP4 ^[a]	8.5	12.6	14.3	1.7	0.45
64	11.4	13.3	22.0	8.7	0.32
84 ^[a]	9.9	13.1	15.6	2.5	0.44
65	11.7	9.1	16.0	6.9	0.36
EL86 ^[a]	9.8	8.6	12.7	4.1	0.40

[a] Werte entnommen aus Ref.^[13a]

Abschließend ist ein Vergleich der hier ermittelten elektrooptischen Parameter mit den Kenndaten der korrespondierenden Referenzen **ATOP4**, **84** und **EL86** ausgesprochen interessant, um den Effekt der π -Erweiterung auf den Push-Pull-Charakter der Farbstoffe zu studieren. Als genereller Trend führt eine Verlängerung der konjugierten Brücke für ein gegebenes Donor-Akzeptor-Paar zu einem stärker polyenartigen Charakter und damit zu kleineren c^2 -Werten der Chromophore. Diesem Trend entsprechend offenbart ein Vergleich der c^2 -Resonanzparameter korrespondierender Chromophore deutlich kleinere Werte für die π -erweiterten Merocyanine. Vergleicht man die Grundzustandsdipolmomente μ_g der korrespondierenden Farbstoffe, so ist lediglich ein marginaler Anstieg von μ_g für die π -erweiterten Chromophore zu erkennen. Im Gegensatz dazu nimmt das Dipolmoment des angeregten Zustands μ_a mit der π -Verlängerung signifikant zu, wodurch ein starker Anstieg der $\Delta\mu$ -Werte resultiert.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die hier untersuchten Merocyanine ausnahmslos eine positive Elektrochromie aufweisen. Somit sind das Grundzustandsdipolmoment μ_g und das Übergangsdipolmoment μ_{ag} in diesen Molekülen nahezu parallel zueinander orientiert. Zudem resultiert eine Verlängerung der π -konjugierten Brücke für ein gegebenes Donor-Akzeptor-Paar in einer geringfügigen Erhöhung von μ_g , wohingegen $\Delta\mu$ aufgrund des merklichen Anstiegs von μ_a deutlich positiver wird. Damit konnte die im Zuge der π -Erweiterung erwartete Reduktion des c^2 -Resonanzparameters bestätigt werden.

3.2.3 Einfluss der Variation der Brückeneinheit

In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der monomeren Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe von der verwendeten Brückeneinheit mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie in CH_2Cl_2 untersucht werden. Die hieraus erhaltenen Daten können Erkenntnisse über intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den teilweise in enger Nachbarschaft um die Brückeneinheiten angeordneten Chromophoren im monomeren Farbstoff liefern. Da für die untersuchten Merocyanine in Verdünnungsstudien in CH_2Cl_2 mindestens bis zu einer Konzentration von $c = 10^{-3}$ M (10^{-5} M; **67f**) keine Veränderung in der Bandenform zu beobachten ist, können die im Folgenden illustrierten Absorptionsprofile als spezifisch für die monomeren Farbstoffe angesehen werden und daher auch als Referenzspektren für die in Kapitel 3.3 beschriebenen Selbstorganisationsstudien dienen. Zunächst sollen in Abschnitt 3.2.3.1 die experimentellen Daten für die IDOP- (**56**, **66a-f**) und ATOP-Farbstoffe (**59**, **67a-f**) vorgestellt werden, wonach sich in Abschnitt 3.2.3.2 die Präsentation der Ergebnisse für die IDTM- (**57**, **70a-c**, **72**) und ATTM-Farbstoffe (**83**, **71b,c**) anschließen soll.

3.2.3.1 Farbstoffe mit IDOP- bzw. ATOP-Chromophoren

In der Abbildung 46a,b sind die UV/Vis-Spektren der IDOP- (**56**, **66a-f**) bzw. ATOP-Farbstoffserien (**59**, **67a-f**) in Dichlormethan dargestellt. Wie aus den abgebildeten Absorptionsprofilen und den in Tabelle 10 zusammengefassten spektralen Eigenschaften dieser Merocyanine hervorgeht, hat die Anzahl der Chromophoreinheiten im Molekül praktisch keinen Einfluss auf die Lage des Hauptabsorptionsmaximums. Die Absorptionsmaxima der Referenzen **56** und **59** liegen bei $\lambda_{\text{max}} = 527$ nm bzw. $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm und dementsprechend weisen auch die komplexen Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe **66a-f** und

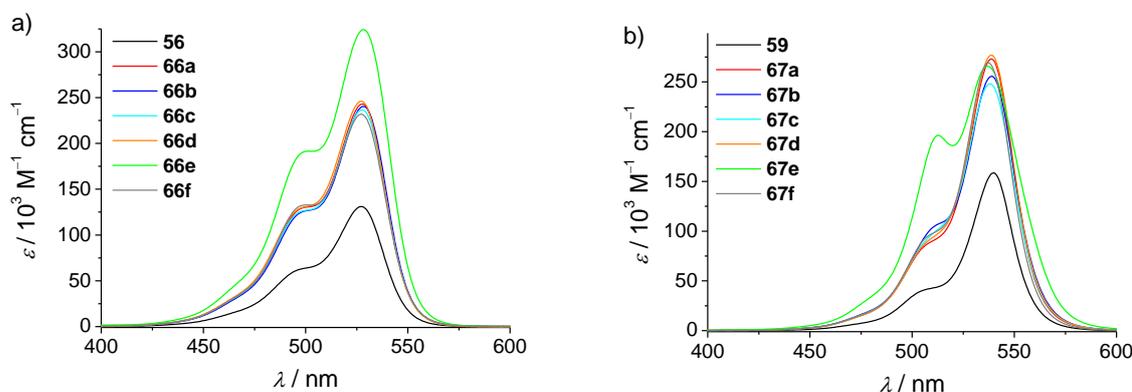


Abbildung 46. UV/Vis-Absorptionsspektren (a) der IDOP-Farbstoffe **56** und **66a-f** sowie (b) der ATOP-Farbstoffe **59** und **67a-f** in CH_2Cl_2 ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M; $T = 25$ °C).

67a-f nahezu dasselbe Absorptionsmaximum auf. Demgegenüber verursachen zusätzlich ins Molekülgerüst eingebrachte Chromophoreinheiten einen signifikanten Anstieg der molaren Extinktionskoeffizienten, die allerdings mit steigender Chromophoranzahl im Molekül keiner Verdopplung bzw. Verdreifachung von ϵ_{\max} verglichen mit den Mono(merocyaninen) entsprechen, da sich die Absorptionsbanden etwas verbreitern. Die Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten mit steigender Komplexität der Merocyanine führt jedoch zu keiner Steigerung der Farbstärke der Moleküle, da sich auch die molekulare Masse der Farbstoffe mit der Einbringung zusätzlicher Chromophoreinheiten erhöht. Diese Tatsache wird quantitativ anhand der sich nur geringfügig unterscheidenden Absorptionsdichten der Merocyanine wiedergegeben (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10. Übersicht über die mittels UV/Vis-Spektroskopie ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M; CH_2Cl_2 ; $T = 25$ °C) und Cyclovoltammetrie ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; NBu_4PF_6 (0.1 M)) bestimmten optischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Merocyanine **56**, **66a-f**, **59**, **67a-f** in CH_2Cl_2 .

Farbstoff	$\lambda_{\max} /$ nm	$\epsilon_{\max} /$ L mol cm^{-1}	$\mu_{\text{ag}}^2 \text{ M}^{-1} \text{ [a]} /$ $\text{D}^2 \text{ mol g}^{-1}$	$E_{\text{Red}} / \text{V}$	$E_{\text{Ox1}} /$ V	$E_{\text{Ox2}} /$ V
56	527	131000	0.22	-1.67	0.69	—
66a	528	243000	0.23	-1.68	0.69	—
66b	528	240000	0.23	-1.73 ^[b]	0.68	—
66c	528	237000	0.24	-1.73 ^[b]	0.72 ^[b]	—
66d	527	247000	0.24	-1.76 ^[b]	0.71 ^[b]	—
66e	528	324000	0.22	-1.74 ^[b]	0.65	—
66f	527	232000	0.19	-1.65	0.66	—
59	540	159000	0.21	-1.67 ^[b]	0.52	—
67a	539	273000	0.22	-1.61 ^[b]	0.53	—
67b	539	256000	0.22	-1.66 ^[b]	0.48	0.55
67c	538	248000	0.22	-1.68 ^[b]	0.44	0.55
67d	539	277000	0.23	-1.65 ^[b]	0.46	0.52
67e	537	266000	0.20	-1.74 ^[b]	0.51	—
67f	538	278000	0.18	-1.66 ^[b]	0.52	—

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande;

[b] Peakpotential eines irreversiblen Redoxprozesses.

Zeigen die IDOP-Farbstoffe mit steigender Anzahl von Chromophoreinheiten noch eine sukzessive Erhöhung der maximalen molaren Extinktionskoeffizienten (Abbildung 46a), so trifft dieser Trend nur für die Bis(ATOP)-Farbstoffe gleichermaßen zu. In Widerspruch dazu steht indes das Absorptionsprofil des Tris(ATOP)-Farbstoffes **67e**, der wie die Bis(ATOP)-Derivate **67a-d,f** einen maximalen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} \approx 270000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Neben dieser Hauptabsorptionsbande weist das Absorptionsspektrum von **67e** aber noch ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei

$\lambda = 513$ nm auf. Da das Absorptionsprofil zudem unabhängig von der Farbstoffkonzentration ist, kann die beobachtete blauverschobene Bande auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den ATOP-Chromophoren von **67e** zurückgeführt werden. Aufgrund der freidrehbaren Methylengruppen zwischen der Benzolbrücke und den Chromophoreinheiten sowie der räumlichen Nähe der Chromophore scheint **67e** im zeitlichen Mittel stets eine schwache Wechselwirkung zwischen zwei ATOP-Chromophoren einzugehen, welche als *H*-Dimer ($\lambda_{\text{max}} = 513$ nm) vorzuliegen scheinen. Diese Annahme wird durch die Tatsachen unterstützt, dass erstens bei den Bis(ATOP)-Farbstoffen **67b-d**, wie später in Kapitel 3.3.1 beschrieben, die intramolekulare Aggregation in unpolaren Medien gleichfalls zu *H*-Banden mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 513$ nm führt. Zweitens erweisen sich die Absorptionsbanden von **67e** selbst in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Dioxan als konzentrationsunabhängig, besitzen dabei ebenso ein Doppelmaximum wie in CH_2Cl_2 , wobei allerdings die Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 513$ nm die höchste Intensität aufweist. Somit kann eine intermolekulare Aggregation von **67e** ausgeschlossen werden, da bereits intramolekular eine weitgehende Annihilation der Grundzustandsdipolmomente vorliegt. Für den Tris(IDOP)-Farbstoff **66e** kann ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden. Dies ist auf die geringe Aggregationstendenz des IDOP-Chromophores zurückzuführen, der, wie von Würthner *et al.* beschrieben,^[29b] wegen des hohen sterischen Anspruchs seiner 3,3'-Dimethylmethyleneinheit nicht effektiv intermolekular wechselwirken kann. Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Verwendung verschiedener Brückeneinheiten bei den IDOP-Farbstoffen praktisch keinen Einfluss auf die resultierenden Absorptionsspektren hat. Dagegen steigt der Einfluss der Brückeneinheit bei den ATOP-Farbstoffen, da die Chromophore deutlich höhere Aggregationstendenz aufweisen.^[29b] Für die Bis(ATOP)-Farbstoffe führt eine Änderung der Brücke zu größeren Veränderungen im Absorptionsprofil im Vergleich zu den Bis(IDOP)-Farbstoffen, so dass für die ATOP-Derivate vermutlich bereits in Dichlormethan geringfügige intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoreinheiten auftreten.

Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Brückeneinheiten auf die optischen Eigenschaften wurde auch ihre Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften der hier vorgestellten Merocyanine bestimmt. Für die Reihe der IDOP-Farbstoffe wurde ein sehr ähnliches Redoxverhalten beobachtet. Der Referenz-IDOP-Farbstoff **56** konnte im zugänglichen Potentialfenster reversibel zum Radikalkation bei einem Halbstufenpotential von $E_{\text{Ox1}} = 0.69$ V oxidiert sowie ebenso reversibel zum Radikalanion bei $E_{\text{Red}} = -1.67$ V reduziert werden (Abbildung 47a). Für die komplexeren Bis-/Tris(IDOP)-Farbstoffe wurden ebenso jeweils ein

Oxidations- und ein Reduktionsprozess beobachtet, wobei die jeweiligen Redoxprozesse vergleichend zum Referenzfarbstoff nahezu bei identischen Potentialen ablaufen (vgl. Tabelle 10). Dieser Befund ist neben den oben diskutierten optischen Eigenschaften ein weiterer klarer Beleg für die Abwesenheit intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den

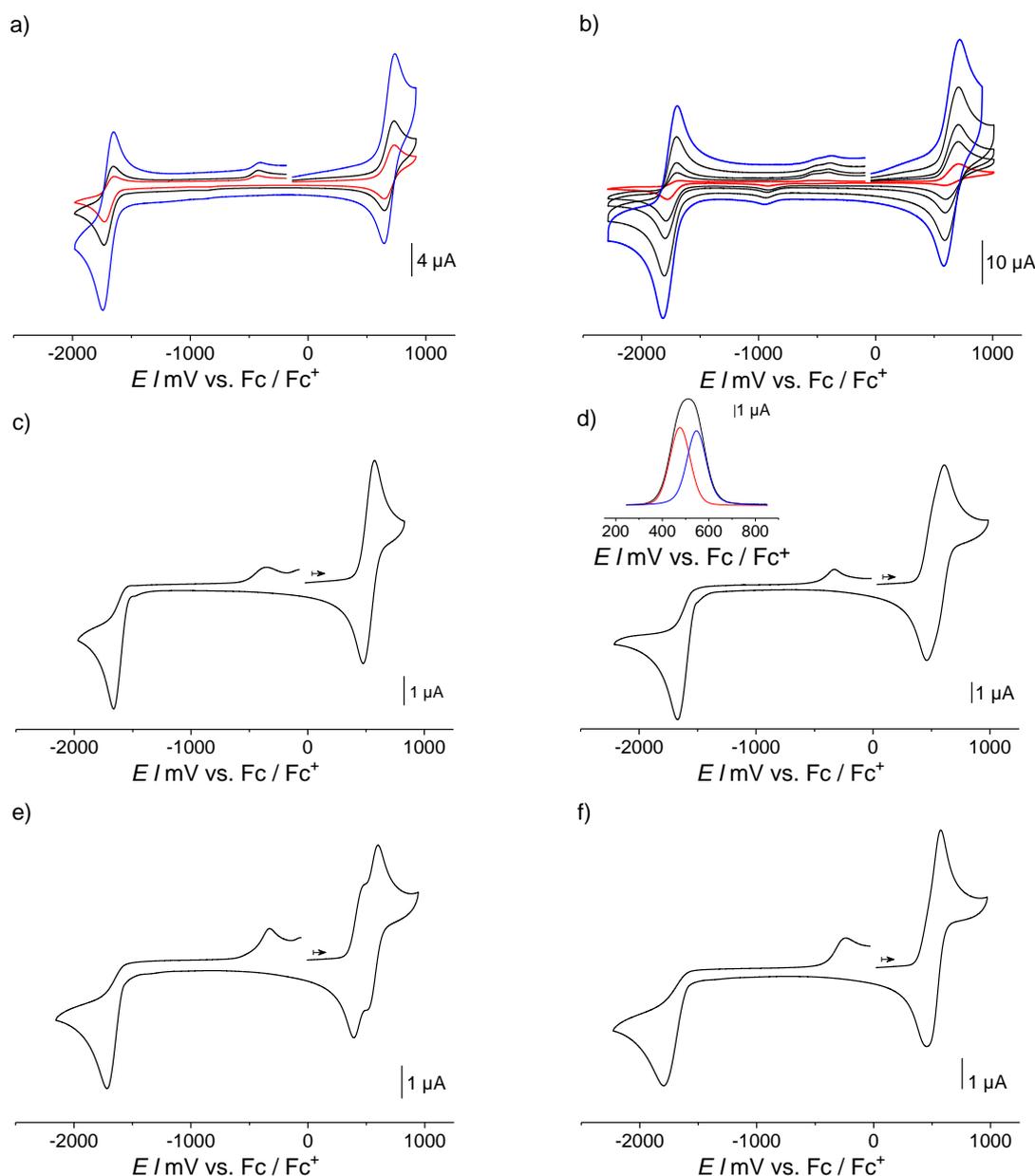


Abbildung 47. a) Cyclovoltammogramme des Referenz-IDOP-Farbstoffes **56** ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆) in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (0.1 V s⁻¹ (rote Linie) bis 1.0 V s⁻¹ (blaue Linie)). b) Cyclovoltammogramme des Bis(IDOP)-Farbstoffes **66d** ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆) in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (0.1 V s⁻¹ (rote Linie) bis 5.0 V s⁻¹ (blaue Linie)). c-f) Cyclovoltammogramme der ATOP-Farbstoffe **59** (c), **67b** (d), **67c** (e) und **67e** (f) in Dichlormethan ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 0.1 V s⁻¹; NBu₄PF₆(0.1 M)). Einsatz in (d): Zugehöriges Square Wave Voltammogramm (schwarze Linie) mit nichtlinearen Anpassungskurven (rote, blaue Linie) zur Auflösung der beiden überlappenden Oxidationswellen.

IDOP-Chromophoreinheiten, da andernfalls zusätzliche Redoxprozesse auftreten sollten. Die Serie der IDOP-Farbstoffe zeigt mit Ausnahme des Tris(IDOP)-Farbstoffes **66e**, der eine irreversible Reduktion aufweist, eine starke Abhängigkeit des Reduktionsprozesses von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit ν des Cyclovoltammogramms. Zeichnet sich der Reduktionsprozess für die Bis(IDOP)-Farbstoffe **66b-d,f** bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten $\nu \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$ noch durch ein Fehlen einer anodischen Welle beim Umkehrvorschub aus, so nimmt die Intensität derselben bei stufenweiser Erhöhung von ν sukzessive bis zu einem vollständigen Erscheinen der anodischen Welle bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 5 \text{ V s}^{-1}$) zu (siehe Abbildung 47b). Dieses Verhalten kann vermutlich durch einen Elektronentransfer-Folgereaktions-(EC)-Mechanismus^[115] erklärt werden, d.h. dem reversiblen Elektronentransfer ist eine chemische Reaktion nachgelagert. Bei kleinen ν tritt somit keine anodische Welle auf, da das beim Potentialhinlauf gebildete Radikalanion bereits zugunsten eines Folgeprodukts verbraucht ist. Im Gegensatz dazu ist bei hohen ν die Zeitspanne für die Aufnahme des Cyclovoltammogramms offensichtlich kleiner als die Lebensdauer des gebildeten Radikalanions, wodurch die Folgereaktion unterdrückt und daher das Auftreten der anodischen Welle beobachtet wird. Ein derartiges Verhalten ist auch für den Oxidationsprozess von **66d** zu beobachten (Abbildung 47b).

Die untersuchten ATOP-Farbstoffe besitzen dagegen in Abhängigkeit ihrer molekularen Struktur ein etwas komplexeres Redoxverhalten. Die Referenz **59** weist einen reversiblen Oxidationsprozess mit Halbstufenpotential von $E_{\text{Ox1}} = 0.52 \text{ V}$ und einen irreversiblen Reduktionsprozess mit Peakpotential von $E_{\text{Red}} = -1.67 \text{ V}$ auf (Abbildung 47c). Analog zum elektrochemischen Verhalten von **59** besitzen die Bis-/Tris(ATOP)-Farbstoffe jeweils einen irreversiblen Reduktionsprozess, der bei etwa gleichem Peakpotential auftritt (vgl. Tabelle 10). Das Oxidationsverhalten der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** ist dagegen nicht auf einen einzigen Oxidationsprozess beschränkt, sondern sie weisen zwei Oxidationswellen bei unterschiedlichen Potentialen auf, wie es in Abbildung 47d,e exemplarisch für **67b** und **67c** dargestellt ist. Verglichen mit der langsamen CV-Zeitskala scheint demnach für diese Farbstoffe nach erfolgter erster Oxidation rasch die Bildung von π -Dimeren^[116] durch ein Zusammenfallen der Chromophore aufzutreten. Die Stabilisierung des π -Dimers durch die Wechselwirkung zwischen zwei ATOP-Chromophoren resultiert in einer Erleichterung der ersten Oxidation verglichen zur Referenz **59**, wohingegen die Abgabe des zweiten Elektrons durch die repulsive Wechselwirkung zwischen gleichnamig geladenen π -Systemen eine Überspannung erfordert. Dabei ist die notwendige Überspannung im Falle von **67b** und **67d** zu klein (70 mV bzw. 60 mV), um im Cyclovoltammogramm getrennte Oxidationswellen zu

verursachen.^[115c] Stattdessen resultiert eine breite Welle mit großer Peakseparation ($\Delta E_p = 160$ mV, **67b**; $\Delta E_p = 123$ mV, **67d**) zwischen den durchlaufenen kathodischen und anodischen Spitzenpotentialen.^[115c] Das tatsächliche Auftreten zweier Oxidationswellen konnte bei diesen Farbstoffen durch zusätzliche Square Wave Voltammogramme und Dekonvolutionsanalyse mit Voigt-Anpassungsfunktionen, wie für **67b** im Einsatz der Abbildung 47d illustriert, bestätigt werden. Beim Farbstoff **67c** ist eine Überspannung von 110 mV für die zweite Oxidation erforderlich, so dass im Cyclovoltammogramm getrennte Oxidationswellen auftreten (Abbildung 47e). Im Widerspruch zu seinen optischen Eigenschaften zeigt der Tris(ATOP)-Farbstoff **67e** keine klaren Anzeichen auf eine zweite Oxidationswelle ($\Delta E_p \approx 90$ mV), sondern nur eine merklich verbreiterte Rücklaufwelle (Abbildung 47f). Ein Grund für die Abwesenheit der erwarteten zweiten Welle könnte ein zu geringer Unterschied zwischen den Halbstufenpotentialen der aufeinanderfolgenden Oxidationsprozesse im Bereich von ≤ 35 mV sein.^[115c] Die Cyclovoltammogramme der Merocyanine **67a,f**⁶ weisen lediglich eine Oxidationswelle auf, wie es für die räumlich durch die 2,7-Naphthalindimethylen- bzw. *p*-Phenylendimethylenbrücke getrennten und somit elektronisch nicht wechselwirkenden ATOP-Chromophore in **67a,f** zu erwarten ist.

⁶ Das Cyclovoltammogramm von **67f** wurde bei geringerer Konzentration von $c = 3 \times 10^{-5}$ M aufgenommen, um eine intermolekulare Aggregation auszuschließen.

3.2.3.2 Farbstoffe mit Thiazolakzeptoren

Die Absorptionsprofile der mit Thiazolyden-Malononitril-Akzeptoren versehenen IDTM- (**57**, **70a-c**, **72**) bzw. ATTM-Farbstoffe (**83**, **71b,c**) sind in der Abbildung 48a,b wiedergegeben und die relevanten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Ein signifikanter Unterschied in der Molekülstruktur dieser Merocyanine zu den im vorherigen Unterkapitel untersuchten Farbstoffen ist die Abwesenheit der gesättigten Methylengruppen zwischen der Brücke und den Chromophoreinheiten. Ihr Fehlen resultiert zum einen in einer gewissen Versteifung der Molekülstruktur aufgrund des Verlusts der freien Drehbarkeit um eine C–C-Bindung. Zum anderen ermöglicht das Fehlen des gesättigten, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms eine intramolekulare elektronische Kommunikation zwischen den Chromophoren über die Benzolbrücke. Vergleicht man die Hauptabsorptionsmaxima der IDTM-Farbstoffe untereinander, so ist in der Tat ein Einfluss der eingesetzten Brücke zu erkennen. Gegenüber dem Absorptionsmaximum des Referenz-(IDTM)-Farbstoffes **57** bei $\lambda_{\max} = 633$ nm weist das *para*-verbrückte Bis(merocyanin) **70a** ein um 11 nm bathochrom verschobenes, der *meta*-verbrückte Farbstoff **70b** dagegen ein um 7 nm hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf. Die Elektronendichteverteilung in diesen vollständig konjugierten Molekülen wird von der Struktur der Benzolbrücke marginal beeinflusst, wodurch die unterschiedlichen Absorptionsmaxima hervorgerufen werden. Die Benzolbrücke fungiert demnach als auxochrome Gruppe, die sich auf die Absorptionseigenschaften der IDTM-Farbstoffe auswirkt, wie es auch von Maeda *et al.* für Polysquaraine mit *para*- bzw. *meta*-Phenylenbrücken beschrieben wurde.^[117]

Das Absorptionsprofil von **70a** besitzt eine nur unmerkliche Schwingungsschulter, wohingegen **70b** eine relativ intensive, hypsochrom verschobene zweite Absorptionsbande bei $\lambda = 593$ nm aufweist, deren Ausbildung am Besten mit einer schwachen intramolekularen

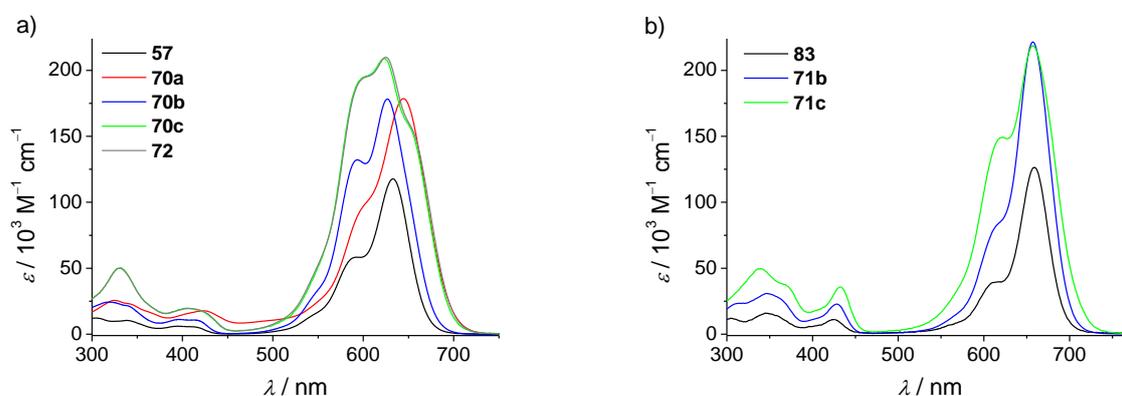


Abbildung 48. UV/Vis-Absorptionsspektren (a) der untersuchten IDTM-Farbstoffe **57**, **70a-c** und **72** sowie (b) der ATTM-Farbstoffe **83** und **71b,c** in CH_2Cl_2 ($c \approx 5 \times 10^{-6}$ M; $T = 25$ °C).

Tabelle 11. Übersicht über die optischen Eigenschaften der untersuchten IDTM- und ATTM-Farbstoffserien in CH₂Cl₂.

Farbstoff	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} / L mol cm ⁻¹	$\mu_{\text{ag}}^2 \text{ M}^{-1 [a]} /$ D ² mol g ⁻¹
57	633	118000	0.25
70a	644	179000	0.26
70b	626	178000	0.25
70c	623	209000	0.25
72	625	210000	0.24
83	659	126000	0.23
71b	657	222000	0.24
71c	657	219000	0.23

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande, im Falle des Farbstoffes **70a** für den Spektralbereich von 475 – 750 nm.

H-artigen exzitonischen Kopplung^[17c] zwischen den räumlich benachbarten Chromophoren zu erklären ist. Das beobachtete, sehr ungewöhnliche Absorptionsspektrum der Tris(IDTM)-Farbstoffe **70c** und **72** wird durch ein komplexes Zusammenspiel intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren sowie ihrer Konjugation über die Benzolbrücke hervorgerufen. Das Absorptionsmaximum von **70c** und **72** stimmt praktisch mit dem des *meta*-verknüpften Bis(IDTM)-Farbstoffes **70b** überein. Die hypsochrome Schulter bei $\lambda \approx 595$ nm steht in Übereinstimmung mit einer intramolekularen *H*-artigen exzitonischen Kopplung. Die bathochrome Schulter bei $\lambda \approx 650$ nm könnte durch elektronische Wechselwirkungen über die 1,3,5-Benzolbrücke hervorgerufen werden. Zuletzt bleibt festzuhalten, dass die Einbringung zusätzlicher Chromophoreinheiten in die molekulare Struktur keine auf die Molekülmasse bezogene Steigerung der Farbstärke der Merocyanine zur Folge hat, wie die berechneten Absorptionsdichten der Farbstoffe in Tabelle 11 zeigen.

Im Gegensatz zu den IDTM-Farbstoffen zeigen die ATTM-Derivate nur einen unwesentlichen Einfluss der Brückeneinheit auf die Lage ihres Absorptionsmaximums. Allerdings konnte ein Vergleich mit dem *para*-substituierten Bis(ATTM)-Farbstoff nicht vorgenommen werden, da sich diese Verbindung als instabil erwies und daher nicht isoliert werden konnte (siehe Kapitel 3.1.3.3.c)). Im Vergleich zur Referenz **83** weisen das 1,3-Bis(ATTM)- und 1,3,5-Tris(ATTM)-Derivat ein nur um 2 nm blauverschobenes Absorptionsmaximum auf. Die Einbringung einer zweiten Chromophoreinheit in die Molekülstruktur verursacht einen deutlichen Anstieg des Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 126000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**83**) auf $\epsilon_{\max} = 220000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**71b**). Die Einführung des dritten ATTM-Chromophores bei **71c** bewirkt allerdings keine weitere Steigerung von ϵ_{\max} ($219000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Stattdessen bildet sich eine zusätzliche, blauverschobene Absorptionsbande bei $\lambda = 620$ nm aus, die einer

auftretenden intramolekularen *H*-artigen exzitonischen Kopplung^[17c] zugeschrieben werden kann, wie es ebenso für den Tris(ATOP)-Farbstoff **67e** beobachtet wurde (Kapitel 3.2.3.1). Die mittels Cyclovoltammetrie in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ bestimmten und in Tabelle 12 erfassten Redoxpotentiale beider Farbstoffserien zeigen analog zu den optischen Absorptionsspektren eine deutliche Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, wie im Folgenden am Beispiel der IDTM-Farbstoffserie dargelegt werden soll. Eine Analyse der in Abbildung 49a dargestellten Cyclovoltammogramme offenbart, dass die IDTM-Farbstoffe unabhängig von ihrer Molekülstruktur einen Oxidationsprozess mit einem Peakpotential von etwa 0.50 V aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die Reduktion dieser Merocyanine stark vom Substitutionsmuster der zentralen Benzolbrücke abhängig. Die Referenz **57** zeigt einen irreversiblen, der *para*-substituierte Bis(IDTM)-Farbstoff **70a** dagegen einen reversiblen Reduktionsprozess. Die kaum wahrnehmbare Schulter beim Reduktionsprozess von **70a** bei $E \approx -1.35$ V könnte auf eine elektronische Wechselwirkung über die Benzolbrücke zurückzuführen sein. Wie aus den zusätzlich aufgenommenen Square Wave Voltammogrammen in Abbildung 49b überzeugend ersichtlich, treten dagegen für das *meta*-substituierte Derivat **70b** zwei quasi-reversible und für die 1,3,5-trisubstituierten IDTM-Farbstoffe **70c**, **72** je drei reversible Reduktionswellen auf.⁷ Dieser Befund deutet auf intramolekulare elektronische Wechselwirkungen zwischen den räumlich benachbarten Chromophoren in den Farbstoffen **70b,c** und **72** hin. Durch die Bildung des Radikalanions im ersten Reduktionsschritt wird die Aufnahme eines weiteren Elektrons durch die gegenseitige

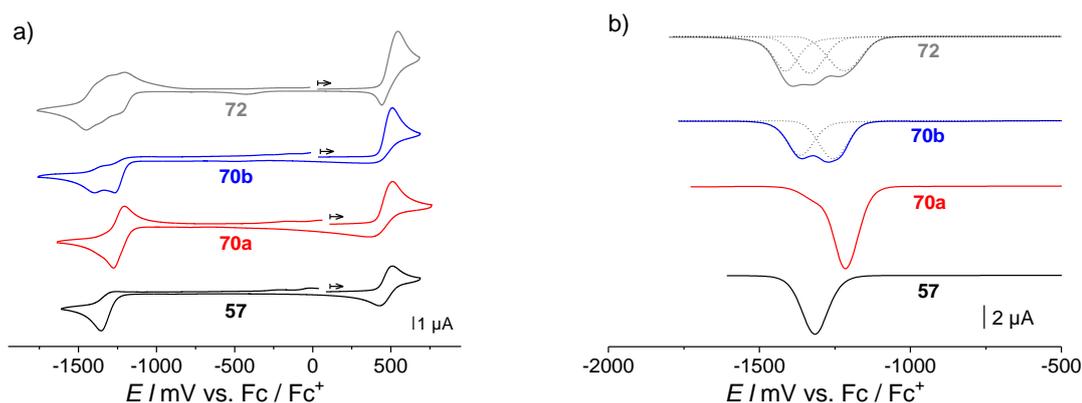


Abbildung 49. (a) Cyclovoltammogramme und (b) zugehörige Square Wave Voltammogramme der untersuchten IDTM-Farbstoffe **57**, **70a,b** und **72** in CH₂Cl₂ ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; NBu₄PF₆ (0.1 M)). Für die Farbstoffe **70b** und **72** sind in (b) nichtlineare Anpassungskurven (schwarze gestrichelte Linien) zur Auflösung der Reduktionsprozesse wiedergegeben.

⁷ Die Cyclovoltammogramme und Square Wave Voltammogramme von **70c** entsprechen qualitativ denen von Verbindung **72** und sind daher nicht in der Abbildung 49a,b wiedergegeben.

Abstoßung zweier negativer Ladungen erschwert, wodurch für die folgenden Reduktionsprozesse negativere Potentiale erforderlich werden. Im *para*-substituierten Bis(merocyanin)-Farbstoff **70a** sind die Chromophore räumlich getrennt, wodurch keine elektronische Wechselwirkung auftreten kann. Dies ist konsistent mit der Beobachtung eines einzigen Reduktionsprozesses.

Tabelle 12. Übersicht über die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale der vorgestellten Serien von IDTM-Farbstoffen **57**, **70a-c**, **72** und ATTM-Farbstoffen **83**, **71b,c** in CH_2Cl_2 ($c \approx 2.5 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; NBu_4PF_6 (0.1 M)).

Farbstoff	$E_{\text{Red}3} / \text{V}$	$E_{\text{Red}2} / \text{V}$	$E_{\text{Red}1} / \text{V}$	$E_{\text{Ox}1} / \text{V}$	$E_{\text{Ox}2} / \text{V}$
57	—	—	$-1.36^{[a]}$	0.47	—
70a	—	—	-1.27	$0.51^{[a]}$	—
70b	—	$-1.39^{[a]}$	$-1.31^{[a]}$	$0.51^{[a]}$	—
70c	-1.38	-1.30	-1.21	$0.53^{[a]}$	—
72	-1.39	-1.33	-1.24	$0.55^{[a]}$	—
83	—	—	$-1.28^{[a]}$	0.41	—
71b	—	$-1.37^{[a]}$	$-1.23^{[a]}$	0.41	—
71c	—	$-1.30^{[a]}$	$-1.20^{[a]}$	$0.45^{[a]}$	$0.66^{[a]}$

[a] Peakpotential eines irreversiblen Redoxprozesses.

Auch die ATTM-Farbstoffe weisen eine deutliche Abhängigkeit ihrer Redoxpotentiale von der Substitution der Benzolbrücke auf, jedoch gestaltet sich eine systematische Interpretation schwierig, da kein Vergleich zum *para*-substituierten Bis(ATTM)-Derivat gezogen werden kann. Die Referenz **83** verfügt im zugänglichen Potentialfenster über einen reversiblen Oxidations- ($E_{\text{Ox}1} = 0.41 \text{ V}$) und einen irreversiblen Reduktionsprozess ($E_{\text{Red}1} = -1.28 \text{ V}$). Der *meta*-substituierte Bis(ATTM)-Farbstoff **71b** wird bei gleichem Halbstufenpotential reversibel oxidiert und weist analog zu **70b** eine Aufspaltung der Reduktion in zwei Wellen mit Peakpotentialen von $E_{\text{Red}1} = -1.23 \text{ V}$ und $E_{\text{Red}2} = -1.37 \text{ V}$ auf. Entgegen der Erwartung einer auftretenden dritten Reduktionswelle weist **71c** ebenso nur zwei irreversible Reduktionsprozesse auf, dagegen kann vielmehr ein zusätzlicher Oxidationsprozess bei einem Peakpotential von $E_p = 0.66 \text{ V}$ beobachtet werden.

Um abschließend ein besseres Verständnis über die Auswirkung der fehlenden Methylengruppen zwischen Benzolbrücke und den Chromophoreinheiten auf die optischen und elektronischen Eigenschaften zu erlangen, wurden exemplarisch für die IDTM-Farbstoffe quantenchemische DFT-Rechnungen (B3LYP) durchgeführt. Hierbei wurden zur Vereinfachung die endständigen Alkylketten durch Methylgruppen ersetzt. Abbildung 50 zeigt die geometrieoptimierten Molekülstrukturen von **57** und **70a-c/72**, sowie die berechneten Elektronendichteverteilungen der HOMO- und LUMO-Grenzorbitale. Wie man deutlich in

der Abbildung 50 erkennen kann, ist die Elektronendichte im HOMO überwiegend auf einem der IDTM-Chromophore im Molekül lokalisiert und weist an der Phenylenbrücke keine nachweisbaren Orbitalkoeffizienten auf. Daher sollte das HOMO-Energieniveau der Farbstoffe weitgehend unabhängig von der eingesetzten Brückeneinheit sein, was sich derart auch experimentell im unveränderten Oxidationsverhalten der Farbstoffe widerspiegelt. Im Gegensatz dazu, ist die Elektronendichte in den LUMOs der Farbstoffe über die Phenylenbrücke delokalisiert und für **70a-c/72** über mehrere Chromophoreinheiten der Moleküle verteilt. Dies sollte im Allgemeinen bei den Bis-/Tris(IDTM)-Farbstoffen **70a-c/72** zu einer Stabilisierung deren LUMOs gegenüber dem LUMO des Referenzfarbstoffes **57** führen, was mit der zu positiverem Potential verschobenen ersten Reduktionswelle von **70a-c/72** im Vergleich zu **57** in Einklang steht.

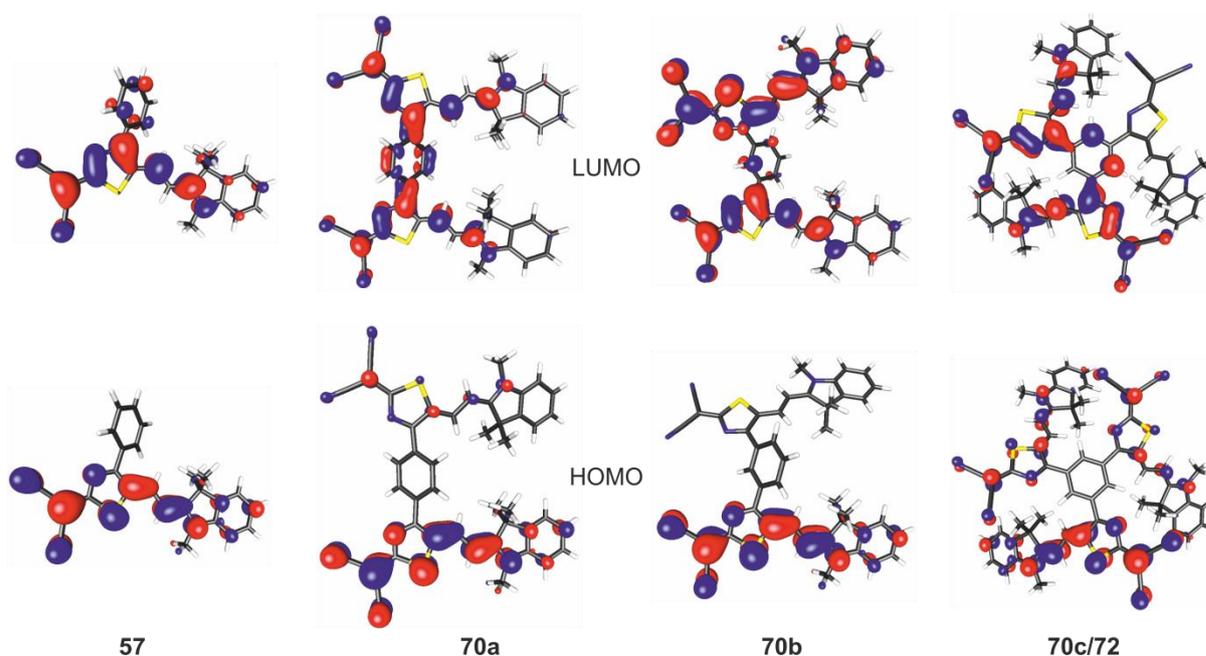


Abbildung 50. Darstellung der quantenmechanisch berechneten Elektronendichteverteilung (Turbomole V5.10; RI-DFT/B3LYP; Basissätze: TZVP/TZV) im HOMO und LUMO der Farbstoffe **57**, **70a**, **70b** und **70c/72**. Zur Vereinfachung wurden die endständigen Alkylketten durch Methylgruppen ersetzt.

3.3 Merocyanin-Farbstofforganisationsate

Das Selbstorganisationverhalten von Bis(merocyanin)-Farbstoffen ist, wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, sehr stark von der Geometrie und Größe der eingesetzten Brückeneinheit abhängig. Um ein detailliertes Verständnis des Aggregationsverhaltens der mit unterschiedlichen Brücken funktionalisierten Bis(merocyanin)-Farbstoffe **67a-d,f**, **68** und **69** zu erlangen, wurde deren Selbstorganisation in reinen Lösungsmitteln (Dioxan, Chlorbenzol, etc.) sowie in THF/MCH-Mischungen variierender Zusammensetzung untersucht. Letztere Gemische erlauben eine präzise Kontrolle der Lösungsmittelpermittivität von besonders unpolaren (MCH: $\epsilon_r = 2.02$) bis hin zu relativ polaren (THF: $\epsilon_r = 7.58$) Eigenschaften. Im Zuge dieser Studien konnte für die Farbstoffe **67a,f**, **68** und **69** ein gänzlich andersartiges Aggregationsverhalten als für die Farbstoffe **67b-d** beobachtet werden. Dementsprechend soll nachfolgend die Selbstorganisation der Bis(merocyanin)-Farbstoffe **67a,f**, **68**, **69** und diejenige von **67b-d** getrennt voneinander behandelt werden. Entsprechend wird im Kapitel 3.3.1 zunächst die Aufklärung des Selbstorganisationsverhaltens von **67b-d** vorgestellt. Das genaue Aggregationsverhalten der Bis(merocyanin)-Farbstoffe **67a,f**, **68** und **69** soll dann im Kapitel 3.3.2 diskutiert werden.

3.3.1 Supramolekularer Polymerisationspfad der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d**⁸

3.3.1.1 Faltung zu intramolekularen Dimeraggregaten

Untersucht man die optischen Eigenschaften des Referenzfarbstoffes **59** und der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** in polarem Dichlormethan, so werden für ATOP-Farbstoffe typische Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 539$ nm beobachtet, die eine vibronische Schulter im kurzwelligen Spektralbereich aufweisen (siehe Abbildung 51, schwarze Linien). Im Gegensatz dazu konnten, mit Ausnahme von **59**, in dem relativ unpolaren Lösungsmittel Dioxan signifikante Änderungen in der Bandenform beobachtet werden (Abbildung 51, rote Linien). Dabei zeigt sich für **67b-d** in Abhängigkeit der verwendeten Brückeneinheit eine stark unterschiedlich ausgeprägte Intensitätsabnahme der Monomerbande bei simultaner Intensitätszunahme einer hypsochrom verschobenen Aggregatbande bei $\lambda_{\max} \approx 515$ nm, die der Bildung eines exzitonic gekoppelten^[17c] Merocyanindimer-Aggregates^[15,29b,41,51,119]

⁸ Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeiten wurden teilweise publiziert:

[118] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2071–2075.

zugeordnet werden kann. Die Tendenz zur Ausbildung der Dimerbande nimmt für die Merocyanine in der Reihe von **67b** über **67c** nach **67d** ab.

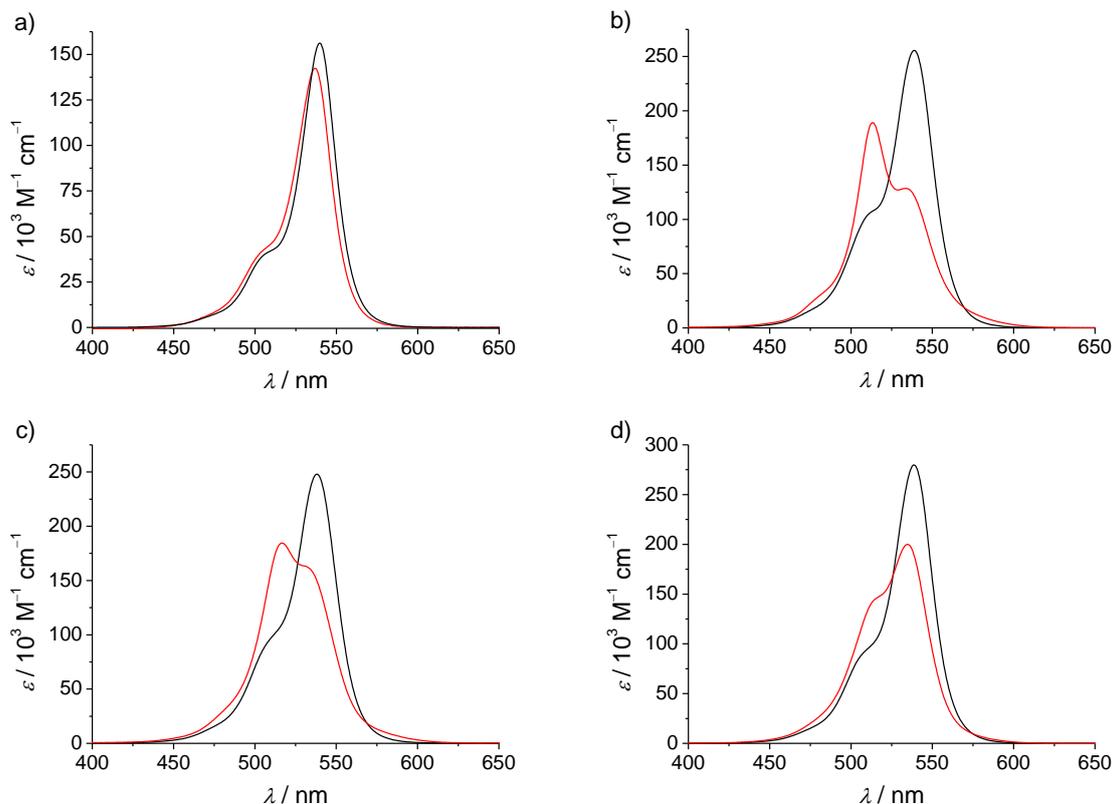


Abbildung 51. UV/Vis-Absorptionsspektren der ATOP-Farbstoffe in CH_2Cl_2 (schwarze Linien) und in Dioxan (rote Linien) bei $T = 25\text{ °C}$. (a) **59** [$c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 3.5 \times 10^{-6}\text{ M}$; $c(\text{Dioxan}) = 3.1 \times 10^{-5}\text{ M}$], (b) **67b** [$c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 4.9 \times 10^{-6}\text{ M}$; $c(\text{Dioxan}) = 1.2 \times 10^{-5}\text{ M}$], (c) **67c** [$c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 4.6 \times 10^{-6}\text{ M}$; $c(\text{Dioxan}) = 1.2 \times 10^{-6}\text{ M}$] und (d) **67d** [$c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1.8 \times 10^{-5}\text{ M}$; $c(\text{Dioxan}) = 1.4 \times 10^{-6}\text{ M}$].

Um einen detaillierteren Einblick in das Aggregationsverhalten der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** zu erhalten wurden im Folgenden konzentrations- und temperaturabhängige UV/Vis-Studien mit den Merocyaninen in Dioxan durchgeführt. Analysiert man die experimentell erhaltenen Spektren, so können keine nennenswerten Veränderungen in den Absorptionsprofilen wahrgenommen werden (Abbildung 52, schwarze Linien). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von früheren Ergebnissen zur intermolekularen Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen, die mit erheblichen spektralen Veränderungen der Absorptionsbande bei Variation der Konzentration bzw. Temperatur verbunden waren.^[15,29b] Ein Beispiel eines derartigen, mit zunehmender Konzentration in Dioxan stattfindenden, intermolekularen Dimerisierungsprozesses ist das Selbstorganisationsverhalten von **59**, welches in Abbildung 52a wiedergegeben ist (rote Linien). Da die beobachtete Bandenform der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** in unpolarem Dioxan jedoch charakteristisch für ein Merocyanin-Dimeraggregat ist, sowie ferner das Absorptionsmaximum der Aggregatbanden bei

$\lambda_{\max} \approx 515$ nm im Einklang mit der berechneten, allerdings experimentell nicht zugänglichen Lage der Dimerbande von **59** bei $\lambda_{\max} = 505$ nm (Abbildung 52a, rote gestrichelte Linie) steht, kann das Vorliegen von intramolekular gestapelten ATOP-Foldameren angenommen werden.

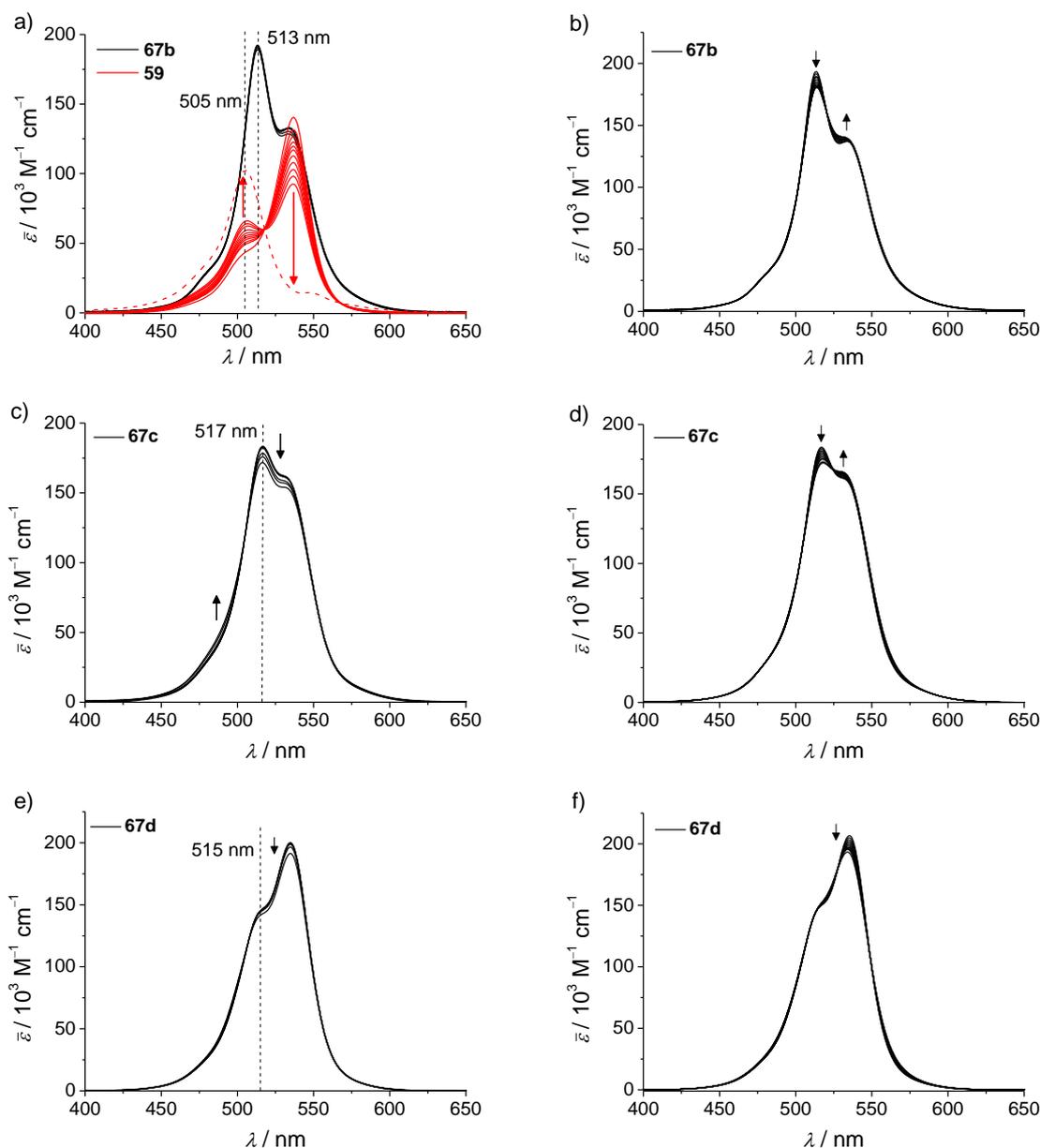


Abbildung 52. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der ATOP-Farbstoffe (a) **67b** ($1.2 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, schwarze Linien) sowie **59** ($3.7 \times 10^{-3} - 3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, rote Linien); (c) **67c** ($1.0 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$) und (e) **67d** ($9.7 \times 10^{-5} - 1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$) in Dioxan bei $T = 25$ °C. Die gestrichelte rote Linie in (a) entspricht dem berechneten Dimerenspektrum von **59** erhalten aus den Datenpunkten bei zwei verschiedenen Konzentrationen und der Dimerisierungskonstante. Die Pfeile in (a,c,e) kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit steigender Konzentration. Temperaturabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren in Dioxan: b) **67b**: $c = 1.5 \times 10^{-6} \text{ M}$; d) **67c**: $c = 4.7 \times 10^{-6} \text{ M}$; f) **67d**: $c = 4.9 \times 10^{-6} \text{ M}$; ($T = 25 - 70$ °C). Die Pfeile in (b,d,f) kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit steigender Temperatur.

Aufgrund der gefundenen, im Vergleich zu **59** weniger stark hypsochrom verschobenen Aggregatbande der Bis(ATOP)-Farbstoffe ist zudem entsprechend der Exzitonentheorie,^[17c] von keiner ideal zentrosymmetrischen Anordnung, sondern vielmehr von zueinander verdrehten Chromophoreinheiten im Foldamer auszugehen, die die weniger stark ausgeprägte Blauverschiebung der Bis(ATOP)-Aggregatbande erklärt. Analysiert man das berechnete, ideale Dimerspektrum von **59** in Dioxan (vgl. Abbildung 52a), so werden im Vergleich zum Monomerspektrum eine hypsochrom verschobene Bande bei $\lambda_{\max} = 505$ nm sowie eine weniger intensive bathochrom verschobene Bande bei $\lambda_{\max} = 547$ nm beobachtet. Unter der Annahme, dass es sich hierbei um einen *H*- bzw. *J*-Übergang handelt, sollte die Energiedifferenz zwischen diesen Aggregatbanden (1520 cm^{-1}) nach der Exzitonentheorie 2ε entsprechen. Um eine quantitative Berechnung des rotatorischen Versatzwinkels α zwischen den beiden ATOP-Chromophoreinheiten in den Foldameren **67b-d** entsprechend Gleichung 3 (siehe Kapitel 2.1) durchführen zu können, müssen die nachfolgend zusammengefassten Annahmen getroffen werden:

- (i) Für alle Foldamere, sowie für das intermolekulare Dimeraggregat von **59** sei der translatorische Versatzwinkel $\theta = 90^\circ$.
- (ii) Das Übergangsdipolmoment μ_{ag} der beteiligten Chromophore und der Abstand r_{AB} zwischen den wechselwirkenden Chromophoreinheiten seien für alle untersuchten Farbstoffe identisch.
- (iii) Für die experimentell nicht zugängliche spektrale Position der *J*-Bande wird für alle Foldamere **67b-d** der für die Dimerisierung von **59** gefundene Wert von 547 nm angenommen.
- (iv) Im Dimer von **59** sei der translatorische Versatzwinkel $\alpha = 0^\circ$.

Durch diese Annahmen ist der Vorfaktor in Gleichung 3 eine Konstante und der Term $3 \cos^2 \theta$ gleich null. Somit hängt die Größe der Exzitonenaufspaltungsenergie ε nur noch vom Kosinus des Winkels α ab. Das heißt, berechnet man die Energiedifferenz zwischen der *H*- und *J*-Bande der Foldamere, so erhält man einen Wert der dem x -fachen der exzitonischen Aufspaltung von **59** (1520 cm^{-1}) entspricht. Dieser Wert x ist identisch mit dem Kosinus von α , womit der Rotationswinkel α letztlich bestimmt werden kann. Für die Farbstoffe **67b**, **67c** und **67d** werden Energiedifferenzen von 1212 cm^{-1} ($x = 0.797$), 1061 cm^{-1} ($x = 0.698$) und 1136 cm^{-1} ($x = 0.747$) bestimmt. Rechnet man diese Werte in Rotationswinkel α um, so erhält man 37° (**67b**), 46° (**67c**) und 41° (**67d**).

Zur weiteren Untermauerung des vorgeschlagenen, intramolekularen Faltungsprozesses in Lösung wurden für **67b** ROESY-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Dioxan- d_8 und CD_2Cl_2 durchgeführt. In Dioxan wurde, wie in Abbildung 53b dargestellt, ein zusätzliches, klares Kreuzsignal zwischen dem Thiophen-Proton H8 und der Methylgruppe des Pyridonheterozyklus (H5) beobachtet (roter Kreis). Wegen der deutlichen, weit über die Sensitivitätsgrenze der ROESY-NMR-Methode gehenden, räumlichen Trennung dieser Protonen innerhalb der ATOP-Chromophoreinheit, kann dieses Kreuzsignal ausschließlich von der Wechselwirkung zweier unterschiedlicher ATOP-Chromophore hervorgerufen werden. Diese Annahme konnte durch Kontrollexperimente in CD_2Cl_2 verifiziert werden, indem das Molekül in nicht gefalteter Konformation vorliegt und dementsprechend das erwähnte Kreuzsignal nicht beobachtet werden konnte (Abbildung 53a).

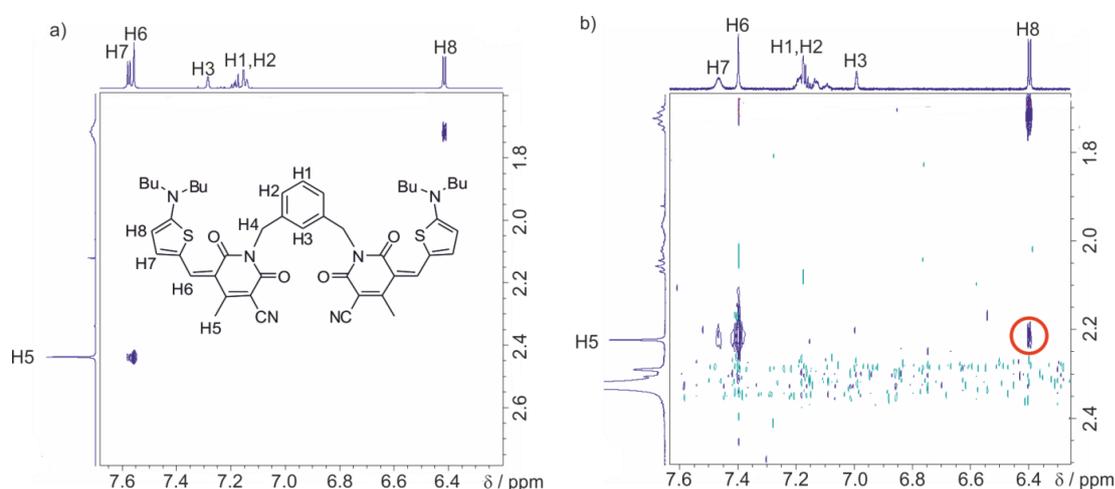


Abbildung 53. Ausschnitt aus dem 600 MHz ROESY-NMR-Spektrum des Bis(ATOP)-Farbstoffes **67b** in (a) CD_2Cl_2 ($c = 1.0 \times 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C) und (b) Dioxan- d_8 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M, $T = 50$ °C) und Zuordnung der relevanten Protonensignale anhand der in (a) gezeigten Molekülstruktur. Der rote Kreis kennzeichnet das durch die Faltung von **67b** in Dioxan- d_8 hervorgerufene intramolekulare ROESY-Kreuzsignal.

Der Nachweis für eine intramolekulare Faltung von **67b** und das Ausschließen einer denkbaren Selbstassoziation in oligomere Spezies wurde zusätzlich zu den bei Konzentrations- und Temperaturvariation ausbleibenden spektralen Veränderungen durch DOSY-Experimente erbracht (Abbildung 54). Mit dieser Methode kann die Größe der in Lösung vorliegenden Spezies über die Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt werden. In Dichlormethan wurde ein Diffusionskoeffizient von $D = 6.98 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ bestimmt, wohingegen in Dioxan ein Wert von $D = 4.40 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹ gefunden wurde. Basierend auf diesen Daten konnte der hydrodynamische Radius des in CD_2Cl_2 aufgefalteten vorliegenden **67b**-Konformers zu $R_0 = 7.59$ Å bzw. des in Dioxan- d_8 intramolekular gefaltetem Konformers zu $R_0 = 6.83$ Å berechnet werden. Diese Resultate schließen zum einen eine Oligomerisierung in Lösung

aus, zum anderen bekräftigen sie die Annahme eines kleineren hydrodynamischen Radius beim intramolekular gefalteten Konformer von **67b**.

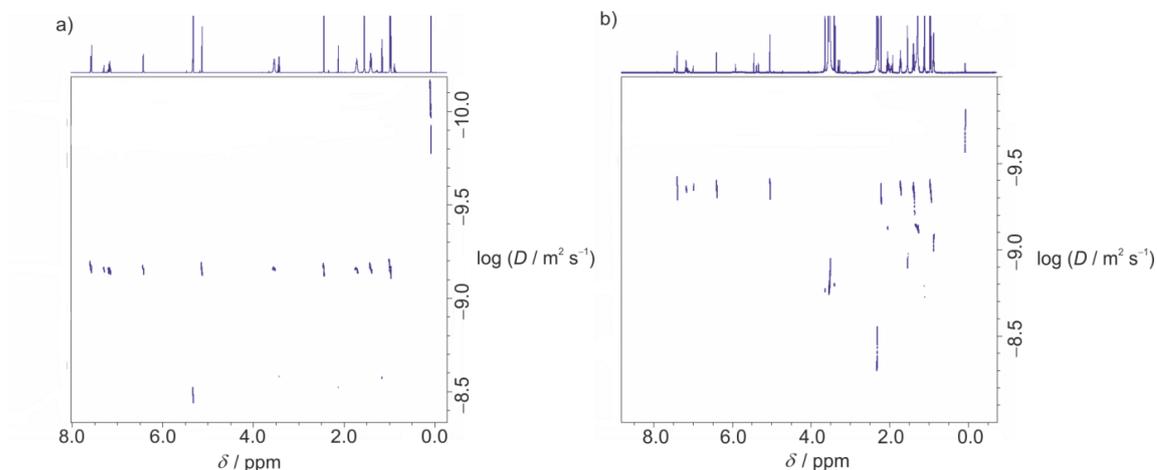


Abbildung 54. 600 MHz DOSY-NMR-Spektren des Bis(ATOP)-Farbstoffes **67b** in (a) CD_2Cl_2 ($c = 1.0 \times 10^{-3}$ M, $T = 25$ °C) und in (b) Dioxan- d_8 ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M, $T = 50$ °C). Die Diffusionskoeffizienten D (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) sind auf einer logarithmischen Skala gegen die chemische Verschiebung δ aufgetragen.

Um zu einem sinnvollen Strukturmodell für das intramolekular gefaltete **67b** zu gelangen, wurde eine computergestützte Modellierung der Aggregatstruktur (MacroModel, Kraftfeld: Amber) vorgenommen. Bei den durchgeführten Rechnungen erwies sich die in Abbildung 55 wiedergegebene Struktur als energetisch günstigste Anordnung. Dieses strukturoptimierte, gefaltete Konformer weist einen Abstand von 3.5 \AA zwischen den π -Flächen der ATOP-Chromophore und eine Verdrehung der Chromophore von 34° relativ zueinander auf, der sehr gut mit dem nach der Exzitonentheorie berechneten Winkel von 37° korreliert. Ferner befinden sich in diesem Strukturmodell das Proton H8 und die Methylgruppe des Pyridonheterozyklus (H5) zweier benachbarter ATOP-Chromophore in räumlicher Nähe, wodurch sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den ROESY-NMR-Daten ergibt.

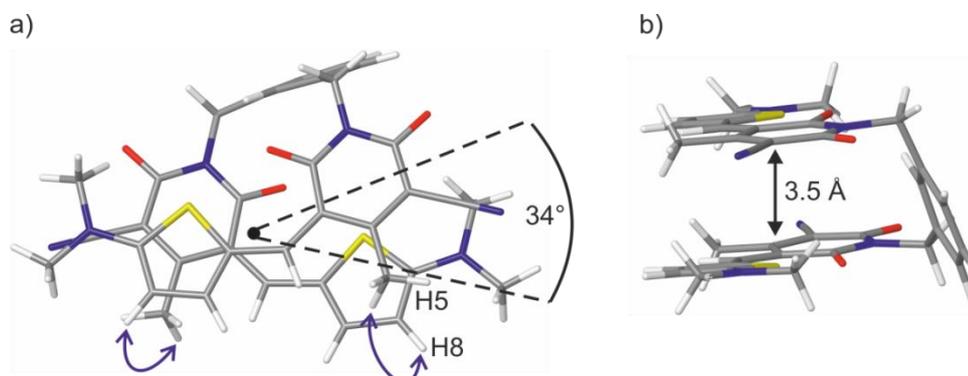


Abbildung 55. (a) Aufsicht bzw. (b) Seitenansicht der geometrieoptimierten Molekülstruktur von **67b** (die Butylseitenketten wurden durch Methylgruppen ersetzt; die blauen Doppelpfeile kennzeichnen die zusätzlich in Dioxan- d_8 auftretenden, intramolekularen Kreuzsignale des gefalteten **67b**-Konformers basierend auf ROESY-NMR-Spektroskopie).

3.3.1.2 Faltungsinduzierte supramolekulare Polymerisation

Neben den in reinen Lösungsmitteln aufgenommenen UV/Vis-Spektren wurde das Aggregationsverhalten der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** auch in THF/MCH-Lösungsmittelgemischen untersucht. Bei diesen Studien führt ein steigender MCH-Anteil zu einer Herabsetzung der Lösungsmittelpolarität, was mit stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren und damit einer höheren Aggregationstendenz verbunden ist.^[14,37] Zunächst wurde das Selbstorganisationsverhalten der drei Farbstoffe bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-6}$ M untersucht (Abbildung 56a,c,e). In reinem THF liegen die Farbstoffe hauptsächlich in einem aufgefalteten Zustand vor, so dass scharfe und für ATOP-Monomere typische^[93b] Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 536$ nm beobachtet werden. Mit steigendem Anteil an unpolarem MCH ist eine Abnahme der Intensität der Monomerbande bei gleichzeitigem Erscheinen einer Aggregatbande bei $\lambda_{\max} = 513$ nm zu beobachten, die auf die zunehmende intramolekulare Faltung der Farbstoffe zurückzuführen ist. Das Auftreten mehrerer, klarer isosbestischer Punkte unter anderem bei $\lambda = 522$ nm belegt eine Koexistenz des aufgefalteten und gefalteten Zustandes in einem Gleichgewicht zweier Spezies. Des Weiteren kann sehr prägnant die unterschiedlich ausgeprägte Affinität der einzelnen Farbstoffe zur intramolekularen Faltung beobachtet werden. Während für **67b** in dem unpolarsten THF/MCH-Gemisch (10:90) die Aggregatbande sogar einen höheren Absorptionskoeffizienten als die Monomerbande in reinem THF aufweist, zeigen die Farbstoffe **67c** und **67d** in diesem Lösungsmittelgemisch bei $\lambda_{\max} = 513$ nm deutlich kleinere Extinktionskoeffizienten. Übereinstimmend mit den Ergebnissen in Dioxan nimmt deshalb die Aggregationsneigung in der Reihe von **67b** nach **67d** ab.

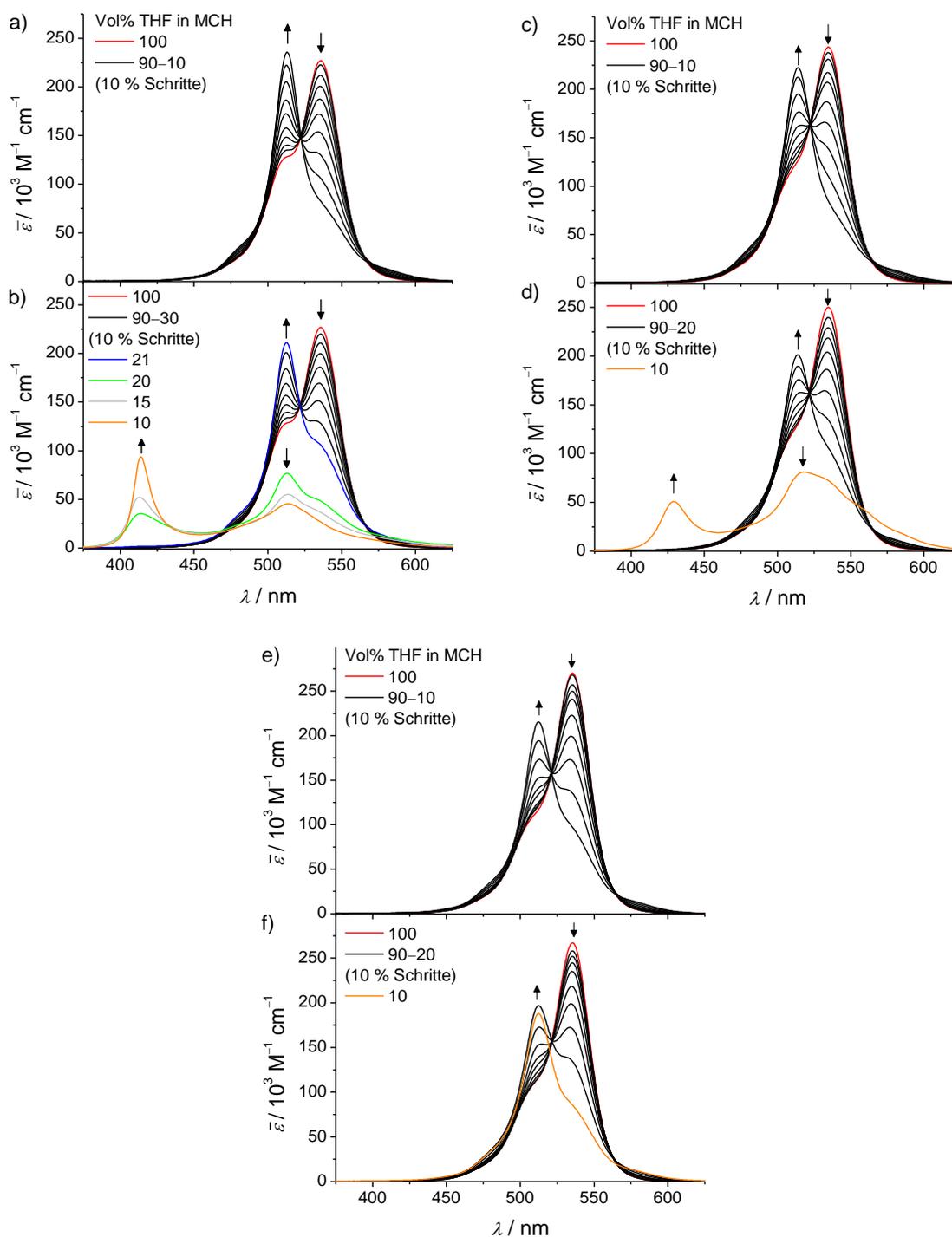
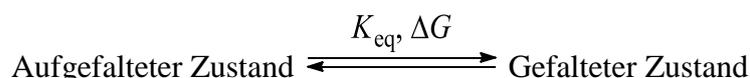


Abbildung 56. Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b** (a,b), **67c** (c,d) und **67d** (e,f) in THF/MCH-Mischungen bei den Konzentrationen von $c = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ (a,c,e) bzw. $c = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (b,d,f) und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgehend von reinem THF (rote Linien) und folgender schrittweiser Erhöhung des MCH-Volumenanteils. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit zunehmendem MCH-Anteil. $\bar{\epsilon}$ bezeichnet den gemittelten (sichtbaren) Absorptionskoeffizienten bei der entsprechenden Konzentration und Lösungsmittelzusammensetzung.

Um eine quantitative Aussage über die thermodynamische Triebkraft der Faltung in dem zwei Komponenten-Gleichgewicht der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d**



zu erhalten, wurden die lösungsmittelabhängigen UV/Vis-Daten bei $c = 1 \times 10^{-6}$ M nach einem von Moore und Ray für Foldamere entwickelten Verfahren^[120] analysiert.

Zur Bestimmung dieser thermodynamischen Daten müssen zunächst zwei Annahmen gemacht werden. Erstens werden die in reinem THF erhaltenen Extinktionswerte ε_A der Farbstoffe mit den idealen Spektren des aufgefalteten Zustandes gleichgesetzt. Zweitens wird zumindest für **67b** angenommen, dass im unpolarsten Lösungsmittelgemisch (THF/MCH = 10:90) die Extinktionswerte ε_G mit den idealen Spektren des gefalteten Konformers übereinstimmen. Für die Farbstoffe **67c,d** ist eine derartige Annahme wegen der deutlich geringeren Aggregationstendenz allerdings vermutlich nicht stimmig. Deshalb wird für diese Merocyanine in einer angemessenen Näherung der Extinktionswert ε_G des ideal gefalteten Zustands bei $\lambda_{\text{max}} = 513$ nm gleich dem Extinktionswert ε_A des aufgefalteten Zustands in reinem THF bei $\lambda_{\text{max}} = 536$ nm gesetzt. Damit lässt sich der Molenbruch der Farbstoffe im aufgefalteten Zustand $\alpha_{\text{aufgefaltet}}$ bei der Wellenlänge $\lambda = 513$ nm für alle Lösungsmittelzusammensetzungen mit den jeweils zugehörigen Extinktionswerten ε nach Gleichung 14 berechnen:

$$\alpha_{\text{aufgefaltet}} = \frac{\varepsilon_G - \varepsilon}{\varepsilon_G - \varepsilon_A} \quad (14)$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} und entsprechenden Änderungen der freien Energien ΔG des Faltungsprozesses können dann für alle Lösungsmittelzusammensetzungen entsprechend den Gleichungen 15 und 16 berechnet werden.

$$K_{\text{eq}} = \frac{\alpha_{\text{gefaltet}}}{\alpha_{\text{aufgefaltet}}} = \frac{1 - \alpha_{\text{aufgefaltet}}}{\alpha_{\text{aufgefaltet}}} \quad (15)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (16)$$

Die anhand dieser Methode erhaltenen Daten bei der untersuchten Wellenlänge von $\lambda = 513$ nm sind in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Für die Abhängigkeit des Konformationswechsels zwischen beiden Zuständen wird ein linearer Zusammenhang mit der Lösungsmittelzusammensetzung in Analogie zur lösungsvermittelten Proteindenaturierung^[121] angenommen. Unter dieser Annahme kann die Ände-

rung der freien Energie für reines MCH durch lineare Regressionsanalyse der experimentellen Datenpunkte nach Gleichung 17 extrapoliert werden.

$$\Delta G = \Delta G(\text{MCH}) - m[\text{THF}] \quad (17)$$

Entsprechend Gleichung 17 wurden zur Analyse der Messdaten die freien Energieänderungen ΔG der Übergangsregion zwischen den beiden Zuständen, also der Lösungsmittelgemische mit 20 – 90 Vol% THF herangezogen. Diese Datenpunkte sind in Abbildung 57 wiedergegeben und weisen in der Tat einen linearen Zusammenhang mit der Lösungsmittelzusammensetzung auf. Führt man eine lineare Regressionsanalyse durch, so lassen sich die ΔG -Werte für reines MCH extrapolieren. Dabei konnten freie Energieänderungen von $\Delta G = -7.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**67b**), $\Delta G = -5.3 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**67c**) und $\Delta G = -2.4 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**67d**) bestimmt werden. Diese Daten belegen eindrucksvoll die in MCH stattfindende, intramolekulare Faltung der Farbstoffe **67b-d**. Überdies spiegeln sie die vorab bereits diskutierte, empirisch beobachtete Abstufung der Aggregationstendenz in quantitativer Weise wider. Diese beobachtete Abstufung der Faltungsneigung resultiert aus der unterschiedlichen Natur der Brückeneinheiten. Die *m*-Phenylendimethylenbrücke von **67b** ist besser präorganisiert, da nur vier frei drehbare Bindungen im Vergleich zu sechs bei **67c** (Diethyletherbrücke) und **67d** (Pentylbrücke) vorliegen. Somit müssen bei **67b** nur vier Rotationsfreiheitsgrade um C–C-Bindungen ausgefroren werden, bei **67c,d** dagegen sechs, weshalb die Faltung von **67b** entropisch begünstigt ist.^[122] Für **67c,d** sind bei gleicher entropischer Situation vermutlich energetische Faktoren für die stärkere Faltungsneigung von **67c** verantwortlich.

Tabelle 13. Thermodynamische Daten $\alpha_{\text{aufgefaltet}}$, K_{eq} und ΔG für die lösungsmittelabhängige Faltung der Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** bei $\lambda = 513 \text{ nm}$ und $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF/MCH-Mischungen.

Vol% THF in MCH	67b			67c			67d		
	$\alpha_{\text{aufgefaltet}}$	K_{eq}	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\alpha_{\text{aufgefaltet}}$	K_{eq}	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\alpha_{\text{aufgefaltet}}$	K_{eq}	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$
0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
10	0.00	–	–	0.18	4.59	–	0.36	1.76	–
20	0.13	6.85	–4.77	0.26	2.86	–2.60	0.50	1.00	0.01
30	0.29	2.47	–2.24	0.41	1.45	–0.93	0.64	0.56	1.42
40	0.46	1.16	–0.38	0.57	0.76	0.67	0.77	0.29	3.04
50	0.59	0.68	0.95	0.69	0.44	2.02	0.85	0.18	4.21
60	0.73	0.37	2.44	0.78	0.28	3.12	0.89	0.12	5.18
70	0.82	0.23	3.68	0.87	0.15	4.74	0.95	0.05	7.20
80	0.89	0.12	5.18	0.92	0.09	5.95	0.96	0.04	8.08
90	0.94	0.07	6.67	0.96	0.04	7.89	0.97	0.03	8.94
100	1.00	–	–	1.00	–	–	1.00	–	–

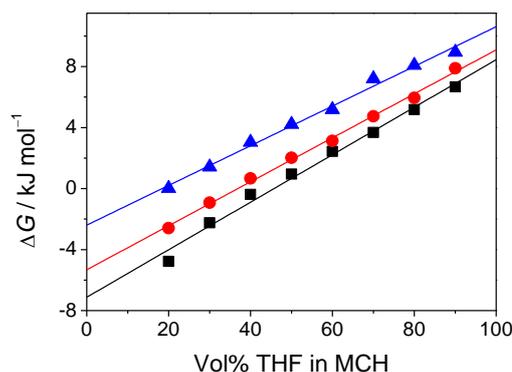


Abbildung 57. Auftragung der ΔG -Werte des Faltungsprozesses für die Farbstoffe **67b** (■), **67c** (●) und **67d** (▲) gegen den Volumenanteil von THF in MCH erhalten aus den spektralen Veränderungen im Absorptionsmaximum der Aggregatbande bei $\lambda = 513$ nm. Die durchgezogenen Linien stellen die durch lineare Regressionsanalyse ermittelten Anpassungskurven dar: **67b**, schwarze Linie; **67c**, rote Linie; **67d**, blaue Linie.

Eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration auf $c = 5 \times 10^{-6}$ M (siehe Abbildung 56b,d,f) resultiert bei allen Farbstoffen bis zu einer kritischen Lösungsmittelzusammensetzung in keiner Veränderung der Absorptionsprofile. Diese Beobachtung belegt, dass das Gleichgewicht zwischen aufgefaltetem und gefaltetem Zustand ausschließlich von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist und, wie für intramolekulare Aggregationsprozesse anzunehmen, keine Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Beim Überschreiten der farbstoffspezifischen, kritischen Polarität tritt jedoch bei **67b** und **67c** schlagartig eine scharfe, stark hypsochrom verschobene *H*-Bande auf, die auf eine weitere Aggregation der intramolekularen Dimere zu thermodynamisch stabileren, ausgedehnten π -Stapeln hindeutet. Die Blauverschiebung der Bande von über 100 nm stellt ein typisches Merkmal für ein ausgedehntes *H*-Aggregat dar,^[41] dessen Ausbildung durch supramolekulare Polymerisation^[123] der intramolekularen Dimere zudem von der beobachteten Reversibilität bei Temperaturvariation untermauert wird (siehe Abbildung 58 am Beispiel von **67b**). Die Ausbildung des *H*-Aggregats kann für **67b**

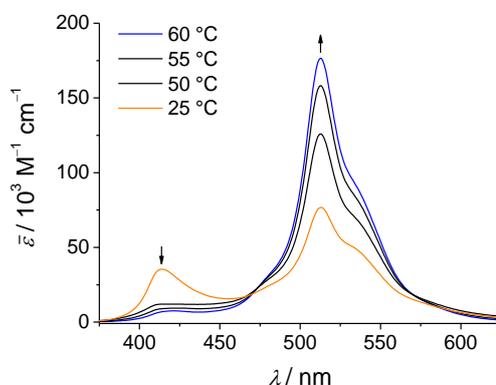


Abbildung 58. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren des Farbstoffes **67b** in einem THF/MCH-Gemisch (20:80) bei $c = 5 \times 10^{-6}$ M.

bereits bei 80 Vol% MCH, für **67c** dagegen erst bei einem höherem MCH-Anteil von 90 Vol% beobachtet werden. Der die niedrigste Aggregationsneigung aufweisende Farbstoff **67d** bildet selbst bei noch höheren Konzentrationen von $c = 1 \times 10^{-5}$ M kein supramolekulares Polymer aus. Hier kann im unpolarsten Lösungsmittelgemisch lediglich ein Sinken des Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}$ festgestellt werden, was auf eine beginnende Präzipitation des Merocyanins hindeutet.

Basierend auf den hier vorgestellten Resultaten kann für die Farbstoffe **67b,c** der in Abbildung 59 dargestellte, hierarchische supramolekulare Polymerisationspfad vorgeschlagen werden. Der ablaufende Selbstorganisationsprozess weist eine hohe Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität auf. In polaren Solventien, wie CH_2Cl_2 oder THF, liegen die Bis(ATOP)-Farbstoffe in ihrer aufgefalteten Konformation vor. Eine Erniedrigung der Lösungsmittelpolarität führt zunächst in einem vorgelagerten, konzentrationsunabhängigen Gleichgewicht zur intramolekularen Faltung der Farbstoffe die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Bei einer Erhöhung der Farbstoffkonzentration in Lösungsmischungen mit hohen MCH-Volumenanteilen tritt schließlich spontan eine supramolekulare Polymerisation der intramolekular gefalteten Konformere ein. Dadurch wird ein kofacial gestapeltes, ausgedehntes *H*-Aggregat in Lösung ausgebildet. Für den Farbstoff **67d** konnte lediglich ein Gleichgewicht zwischen dem gefalteten und aufgefalteten Zustand in Lösung, jedoch nicht die supramolekulare Polymerisation zu einem ausgedehnten *H*-Aggregat beobachtet werden.

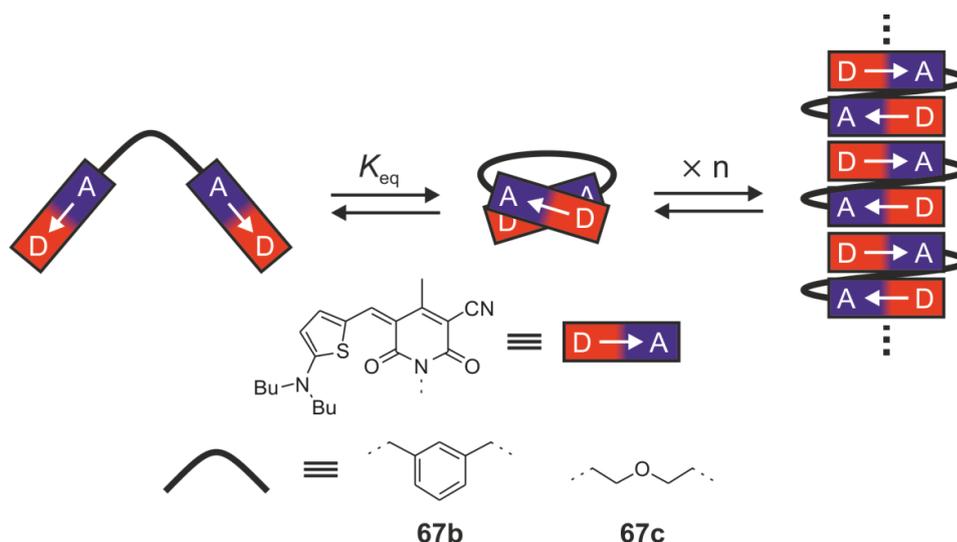


Abbildung 59. Konzept für einen hierarchischen supramolekularen Polymerisationspfad dipolarer Merocyanin-farbstoffe bestehend aus π -konjugierten Elektronendonator- (D) bzw. Elektronenakzeptoreinheiten (A) zu kofacial gestapelten *H*-Aggregaten.

3.3.2 Selbstorganisation von Merocyaninpinzetten

Das Selbstorganisationsverhalten von Merocyaninpinzetten mit 2,7-Naphthalindimethylen-Brücken und dem PYOP-Chromophor wurde von Lohr und Würthner bereits in einer früheren Arbeit^[15] eingehend untersucht, wie in Kapitel 2.2.2.3.a) beschrieben wurde. Die dabei gefundene, starke intermolekulare Aggregation dieser pinzettenartigen Moleküle wurde in der vorliegenden Arbeit als Triebfeder für weitergehende Untersuchungen aufgegriffen, wobei anstelle des für funktionale Anwendungen unbrauchbaren und zudem nur irreversibel oxidierbaren PYOP-Chromophors der vielversprechendere, reversibel oxidierbare ATOP-Chromophor bzw. dessen π -erweiterter Vinyloger eingesetzt wurde. Auf der Basis derartiger Merocyaninpinzetten sollten sodann die in der früheren Arbeit beobachtete Dimerisierung als auch der auf NMR-Studien sowie einer computergestützten Modellierung basierende Strukturvorschlag durch UV/Vis- und NMR-Spektroskopie in Lösung sowie durch zusätzliche Einkristallstrukturanalyse im Festkörper zweifelsfrei bestätigt werden. Ferner konnte auch für den eine *p*-Phenylendimethylen-Brücke aufweisenden Bis(ATOP)-Farbstoff **67a** eine intermolekulare Dimerisierung gefunden werden, weshalb dessen Aggregationsverhalten hier zusammen mit den 2,7-Naphthalindimethylen-verbrückten Pinzetten **67f**, **68** und **69** diskutiert werden soll. In den folgenden Unterkapiteln wird dementsprechend zunächst die Dimerisierung der dargestellten symmetrischen Pinzetten **67a,f**, **68** und der unsymmetrischen Pinzette **69** sowie die eindeutige Strukturaufklärung des **67f**-Dimeraggregates anhand einer Kristallstruktur vorgestellt. Danach schließen sich exemplarisch für **67f** Untersuchungen zur Abhängigkeit des Dimerisierungsvermögens von der Lösungsmittelpolarität und dem Einfluss der Aggregation auf das Redoxverhalten an.

3.3.2.1 Aggregationsstudien und Aufklärung der Aggregatstruktur

a) UV/Vis-Verdünnungsexperimente und Bestimmung des Aggregationsmechanismus

Um das Aggregationsverhalten der Merocyaninpinzetten **67f**, **68** und **69** detailliert zu studieren, wurden konzentrationsabhängige UV/Vis-Studien in Chlorbenzol durchgeführt. Dieses Lösungsmittel mittlerer Polarität ($\epsilon_r = 5.62$) erwies sich für die Aggregationsstudien dieser Farbstoffe als ideal, da die relevanten spektroskopischen Veränderungen in einem für die UV/Vis-Spektroskopie geeigneten Konzentrationsbereich von etwa $10^{-7} - 10^{-3}$ M auftreten. Für **67a** wurden die Verdünnungsstudien dagegen in Dioxan durchgeführt, da der Farbstoff in Chlorbenzol nicht ausreichend löslich war, um den Aggregationsprozess verfolgen zu können. Wie aus den aufgenommenen Absorptionsspektren in Abbildung 60

ersichtlich wird, beobachtet man mit steigender Konzentration für die Pinzetten eine Intensitätsabnahme der Monomerbande (M) während gleichzeitig eine blauverschobene Aggregatbande (D) an Intensität gewinnt. Diese beobachteten spektralen Veränderungen sind auf die Bildung von *H*-Aggregaten zurückzuführen. Für die Bis(ATOP)-Pinzetten **67a** und **67f** wird die Monomerbande bei $\lambda_{\max} = 536$ nm bzw. $\lambda_{\max} = 540$ nm beobachtet, welche mit steigender Konzentration auf Kosten der sich bei $\lambda_{\max} = 479$ nm bzw. $\lambda_{\max} = 490$ nm ausbildenden *H*-Aggregatbande abnimmt. Im Rahmen dieses Selbstorganisationsprozesses treten bei beiden Farbstoffen über den gesamten Konzentrationsbereich zwei wohldefinierte isosbestische Punkte auf (siehe Abbildung 60a,d), die ein klares Indiz für ein vorliegendes, thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei definierten Spezies, dem Monomer und dem *H*-Aggregat, darstellen. In analoger Weise findet man für die symmetrische Pinzette **68** mit π -erweitertem Chromophorgerüst das gleiche Selbstorganisationsverhalten. Bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration erfolgt ein Übergang von der monomeren Spezies ($\lambda_{\max} = 658$ nm) zum *H*-Aggregat ($\lambda_{\max} = 567$ nm), der wiederum mit dem Auftreten zweier isosbestischer Punkte bei $\lambda = 708$ nm und $\lambda = 605$ nm verbunden ist. Vergleicht man bei den symmetrischen Pinzetten die energetische Trennung zwischen der Monomer- und Aggregatbande, so fällt auf, dass die *H*-Bande von **68** mit $\Delta\tilde{\nu} = 2439$ cm⁻¹ stärker gegenüber der entsprechenden Monomerbande blauverschoben ist als diejenige von **67a** ($\Delta\tilde{\nu} = 2220$ cm⁻¹) und **67f** ($\Delta\tilde{\nu} = 1890$ cm⁻¹). Dieser Befund ist im Einklang mit der Exzitonentheorie, wonach die Erhöhung von μ_{ag} bei den π -erweiterten Chromophoren der Pinzette **68** (vgl. Kapitel 3.2.2) mit einer Steigerung der exzitonischen Kopplung $\Delta\tilde{\nu}$ einhergeht ($\Delta\tilde{\nu} \sim \mu_{\text{ag}}^2$).^[29b] Die Absorptionseigenschaften der unsymmetrischen Pinzette **69** bedürfen zur späteren Interpretation der möglichen Aggregatstruktur einer detaillierten Diskussion. Aufgrund der unterschiedlichen Chromophoreinheiten werden in verdünnter Lösung zwei intensive Absorptionsbanden beobachtet, die den einzelnen Subchromophoren zugeordnet werden können. Dabei sind die Absorptionsbanden im Maximum jeweils um 5 nm bathochrom gegenüber den Monomerspektren der symmetrischen Pinzetten in Chlorbenzol verschoben und besitzen zudem eine geringere Halbwertsbreite. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung der Subchromophore untereinander im monomeren Zustand vernachlässigbar ist. Eine Erhöhung der Konzentration resultiert in einem simultanen Intensitätsverlust beider, dem Monomer zuzuordnender Absorptionsbanden, während sich eine blauverschobene *H*-Aggregatbande bei $\lambda_{\max} = 510$ nm ausbildet. Im Gegensatz zu den symmetrischen Pinzetten weist das Aggregatspektrum von Pinzette **69**

aber eine zweite deutliche Absorptionsbande auf, deren Maximum bei $\lambda_{\max} = 673$ nm liegt. Der Aggregationsprozess von **69** ist zudem vom Auftreten von vier isosbestischen Punkten bei $\lambda = 687$ nm, $\lambda = 600$ nm, $\lambda = 564$ nm und $\lambda = 533$ nm begleitet.

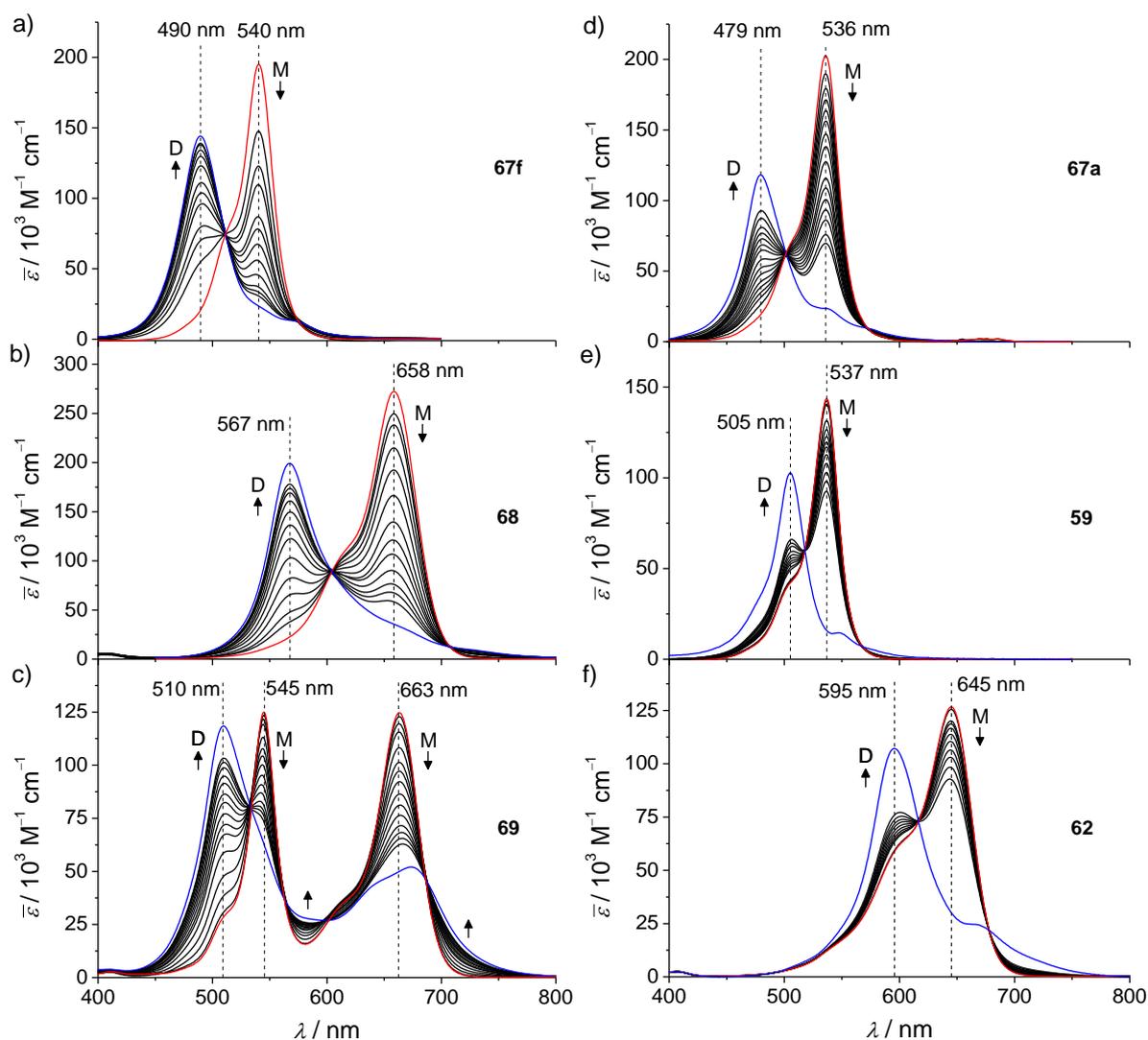


Abbildung 60. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der untersuchten Merocyanine bei $T = 25$ °C. Die Pfeile kennzeichnen den Intensitätsverlust der Monomerbande (M) und die Entwicklung der Dimerbande (D) mit steigender Konzentration. Die roten und blauen Linien entsprechen den aus der Dimerisierungskonstante und den spektralen Daten bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen berechneten idealen Spektren der monomeren bzw. dimeren Spezies. Die Zahlenangaben geben die Absorptionsmaxima der Monomer bzw. Aggregatbanden wieder. a) **67f** in PhCl ($c = 6.2 \times 10^{-7} - 4.5 \times 10^{-4}$ M); b) **68** in PhCl ($c = 9.7 \times 10^{-7} - 7.9 \times 10^{-4}$ M); c) **69** in PhCl ($c = 1.7 \times 10^{-7} - 2.6 \times 10^{-4}$ M); d) **67a** in Dioxan ($c = 8.5 \times 10^{-8} - 1.0 \times 10^{-5}$ M); **59** in Dioxan ($c = 3.1 \times 10^{-5} - 3.7 \times 10^{-3}$ M); e) **62** in Dioxan ($c = 4.0 \times 10^{-5} - 3.9 \times 10^{-3}$ M).

Neben der Aggregation der Merocyaninpinzetten wurde zur Referenzierung auch das Selbstorganisationsverhalten einfacher Mono(merocyanine) mit dem ATOP-Chromophor (**59**) bzw. dessen π -erweiterten Vinylgen (**62**) untersucht. Für diese Merocyanine konnten in Chlorbenzol selbst bei hoher Farbstoffkonzentration von $c = 1$ mM keine spektralen Verän-

derungen beobachtet werden. Um den Aggregationsprozess in dem für UV/Vis-Spektroskopie geeigneten Konzentrationsbereich beobachten zu können, musste daher, wie für **67a**, das sehr unpolare Lösungsmittel Dioxan ($\epsilon_r = 2.21$) eingesetzt werden, da mit kleinerer Lösungsmittelpermittivität das Monomer-Aggregat Gleichgewicht hin zur aggregierten Spezies verschoben ist.^[20] In Dioxan konnten bei Konzentrationsvariation für die Dimerisierung von Merocyaninen typische spektrale Veränderungen festgestellt werden, wobei die Aggregatbanden bei $\lambda_{\max} = 505$ nm (**59**) bzw. $\lambda_{\max} = 595$ nm (**62**) erwachsen und das Vorliegen eines Gleichgewichts zweier definierter Spezies durch das Auftreten jeweils zweier isosbestischer Punkte bestätigt wird.

Das durch die isosbestischen Punkte bewiesene Vorliegen eines chemischen Gleichgewichts zwischen monomeren und aggregierten Spezies ermöglicht eine thermodynamische Analyse des Selbstorganisationsprozesses. Dabei wurden zur quantitativen Beschreibung des Aggregationsprozesses zunächst die einfachsten mathematischen Modelle, das Dimerisierungs-^[29b,124] und das isodesmische Modell^[123-125] herangezogen, und eine darauf basierende nichtlineare Anpassung der experimentell erhaltenen Datenpunkte vorgenommen. Wie erwartet, konnten die spektralen Veränderungen lediglich mit dem Dimermodell überzeugend beschrieben werden. Zur mathematischen Ableitung dieses Modells wird von einem in Lösung vorliegenden Monomer-Dimer Gleichgewicht ($2 M \rightleftharpoons D$) ausgegangen, welches nach dem Massenwirkungsgesetz in den in Gleichung 18 wiedergegebenen mathematischen Zusammenhang gebracht werden kann:

$$K_{\text{dim}} = \frac{c_{\text{dim}}}{c_{\text{dim}}^2} = \frac{1 - \alpha_{\text{mon}}}{2\alpha_{\text{mon}}^2 c_0} \quad (18)$$

Hierin stellen c_{mon} und c_{dim} die Konzentrationen des Monomers und Dimers in Lösung sowie c_0 die Gesamtfarbstoffkonzentration in Lösung, K_{dim} die Dimerisierungskonstante und $\alpha_{\text{mon}} = c_{\text{mon}}/c_0$ den molaren Anteil an monomerer Spezies in Lösung dar. Löst man Gleichung 18, so lässt sich α_{mon} als Funktion von K_{dim} und c_0 beschreiben:

$$\alpha_{\text{mon}} = \frac{\sqrt{8K_{\text{dim}}c_0 + 1} - 1}{4K_{\text{dim}}c_0} \quad (19)$$

Anhand der Definition von α_{mon} , die in Gleichung 20 wiedergegeben ist,

$$\alpha_{\text{mon}} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{\text{dim}}}{\epsilon_{\text{mon}} - \epsilon_{\text{dim}}} \quad (20)$$

worin ϵ_{mon} und ϵ_{dim} die molaren Extinktionskoeffizienten der idealen monomeren bzw. dimerisierten Spezies und $\bar{\epsilon}$ den gemittelten, von der Konzentration c_0 abhängigen molaren

Extinktionskoeffizienten beschreiben, lassen sich durch Kombination der Gleichungen 19 und 20 die aufgenommenen Absorptionsspektren der Merocyanine mit dem mathematischen Dimerisierungsmodell nach Gleichung 21 auswerten:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sqrt{8K_{\text{dim}}c_0 + 1} - 1}{4K_{\text{dim}}c_0} (\varepsilon_{\text{mon}} - \varepsilon_{\text{dim}}) + \varepsilon_{\text{dim}} \quad (21)$$

Eine unter Verwendung der Gleichung 21 durchgeführte nichtlineare Regressionsanalyse der experimentell ermittelten Extinktionskoeffizienten als Funktion der Gesamtfarbstoffkonzentration c_0 bei bestimmten Wellenlängen liefert die Dimerisierungskonstanten K_{dim} der Merocyanine und ermöglicht die Berechnung der zugehörigen Gibbs-Dimerisierungsenergien

$$\Delta_{\text{dim}}G^0 = -RT \ln K_{\text{dim}}, \quad (22)$$

welche für die hier beschriebenen Merocyanine in Tabelle 14 aufgelistet sind. Die Abbildung 61 gibt den molaren Anteil an monomerer Spezies in Lösung für die untersuchten Farbstoffe als Funktion der Gesamtfarbstoffkonzentration sowie die aus nichtlinearer Regressionsanalyse nach dem Dimerisierungsmodell erhaltenen Bindungsisothermen in Chlorbenzol (**67f**, **68**, **69**) bzw. Dioxan (**67a**, **59**, **62**) wieder.

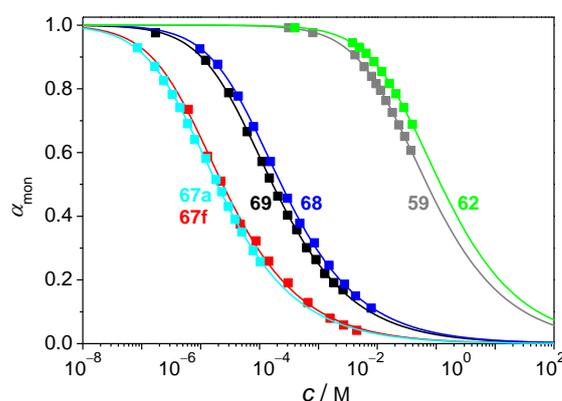


Abbildung 61. Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung α_{mon} als Funktion der Gesamtfarbstoffkonzentration berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem Dimerisierungsmodell für die Farbstoffe **67f** (541 nm; rot), **68** (658 nm; blau), **69** (510 nm; schwarz) in Chlorbenzol und **67a** (536 nm; cyan), **59** (537 nm; grau), **62** (640 nm; grün) in Dioxan.

Wie aus den in Abbildung 61 und Tabelle 14 zusammengefassten Ergebnissen hervorgeht, weisen die Merocyaninpinzetten eine starke Aggregationstendenz mit Dimerisierungskonstanten von $K_{\text{dim}} = 5.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (**68**), $K_{\text{dim}} = 6.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (**69**), $K_{\text{dim}} = 4.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ (**67f**) und $K_{\text{dim}} = 5.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ (**67a**) auf, die diejenigen der Referenzfarbstoffe ($K_{\text{dim}} = 1.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (**59**) bzw. $K_{\text{dim}} = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ (**62**)) bei weitem übertreffen. Für die 2,7-Naphthalindi-

methylen-verbrückten Pinzetten **67f**, **68** und **69** ist dieser Unterschied umso einschneidender, wenn man die Verwendung des, im Vergleich zu Dioxan, deutlich polarerer Lösungsmittels Chlorbenzol berücksichtigt. Nimmt man für die Referenzfarbstoffe an, dass in Chlorbenzol die experimentell mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht aufzulösende Dimerisierung bei einer Konzentration von $c > 1$ mM einsetzt, so lässt sich eine $K_{\text{dim}} < 1 \text{ M}^{-1}$ abschätzen. womit für die 2,7-Naphthalindimethylen-verbrückten Pinzetten **67f**, **68** und **69** um mindestens fünf Größenordnungen höhere Dimerisierungskonstanten resultieren. Die signifikant gesteigerten K_{dim} der Pinzetten gegenüber den Referenzen sind auf zusammenwirkende intermolekulare Wechselwirkungen in den vier Chromophore umfassenden Dimeraggregaten der Pinzetten zurückzuführen.^[15]

Tabelle 14. Überblick über die nach dem Dimerisierungsmodell bestimmten Dimerisierungskonstanten K_{dim} und zugehörige freie Standard-Gibbs-Dimerisierungsenergien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ sowie die spektralen Eigenschaften der Merocyaninpinzetten **67a,f**, **68**, **69** und Referenzfarbstoffe **59**, **62** bei $T = 25$ °C.

Farbstoff	Solvens	$K_{\text{dim}}^{[\text{a}]}$ / M^{-1}	$\Delta_{\text{dim}}G^0$ / kJ mol^{-1}	λ_{M} / nm	λ_{D} / nm	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{D-M}}$ / cm^{-1}
67f	PhCl	4.2×10^5	-32.1	540	490	1890
68	PhCl	5.1×10^4	-26.9	658	657	2439
69	PhCl	6.0×10^4	-27.3	663, 545	510	1259 ^[b]
67a	Dioxan	5.4×10^5	-32.7	536	479	2220
59	Dioxan	1.7×10^2	-12.4	537	505	1180
62	Dioxan	1.0×10^2	-11.4	645	595	1303

[a] Mittelwert aus einer multilinearen Regressionsanalyse für die Monomer- bzw. Dimerbande. [b] Wert ermittelt bezogen auf das kurzwellige Absorptionsmaximum des Monomers bei $\lambda_{\text{M}} = 545$ nm.

Vergleicht man die Dimerisierungskonstanten der Referenzfarbstoffe **59/62** und der symmetrischen, 2,7-Naphthalindimethylen-verbrückten Pinzetten **67f/68** miteinander, so beobachtet man ähnliche, jedoch für die ATOP-basierten Merocyanine **59** und **67f** geringfügig höhere K_{dim} . Wie in Kapitel 3.2.2 nachgewiesen, sind sowohl das Grundzustandsdipolmoment μ_{g} des π -erweiterten Chromophors als auch dessen Polarisierbarkeit größer als die entsprechenden Werte des ATOP-Chromophors. Folglich sollten für ersteren sowohl die elektrostatischen als auch die Dispersionswechselwirkungsenergien^[29b,126] größer sein, da sie unter Vernachlässigung ihrer Winkelabhängigkeit mit zunehmendem μ_{g}^2 bzw. μ_{ag}^2 steigen sollten. Da stattdessen für die ATOP-basierten Farbstoffe etwas höhere K_{dim} gefunden werden, muss davon ausgegangen werden, dass sich sterische Einflüsse negativ auf die Assoziation von **68** auswirken.

Basierend auf diesen Überlegungen und den im Rahmen des Aggregationsprozesses beobachteten spektralen Veränderungen kann, wie im Folgenden diskutiert, ein Schluss auf

die vermutlich ausgebildete Aggregatstruktur der unsymmetrischen Pinzette **69** gezogen werden. Zunächst muss für die Pinzette **69** aufgrund der hohen und betragsmäßig mit denen der symmetrischen Analoga **67f** und **68** vergleichbaren K_{dim} als auch dem nicht erfolgreichen Versuch, die Aggregation durch ein isodesmisches Modell zu beschreiben, von der Bildung eines vier Chromophoreinheiten umfassenden Dimeraggregates ausgegangen werden. Für die Ausbildung eines derartigen Dimeraggregates sind drei verschiedene Strukturen $\mathbf{69}_{\text{RBBR}}$, $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ und $\mathbf{69}_{\text{BBRR}}$ denkbar, wie in Abbildung 62 illustriert. Eine Analyse der exzitonischen Kopplungen im Aggregatspektrum der Pinzette **69** lässt dabei allein die Struktur $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ plausibel erscheinen. Das Hauptabsorptionsmaximum der Dimerbande von **69** liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 510$ nm, so dass folglich eine exzitonische Kopplung zwischen zwei ATOP-Chromophoren im Aggregat anzunehmen ist. Dies kann durch einen Vergleich zur Lage der Dimerbande der Referenz **59** ($\lambda_{\text{max}} = 505$ nm), bei der zwei ATOP-Chromophore, und der Dimerbande der Pinzetten **67a** ($\lambda_{\text{max}} = 479$ nm) und **67f** ($\lambda_{\text{max}} = 490$ nm), bei der vier ATOP-Chromophore, exzitonisch koppeln, abgeleitet werden. Demzufolge sollte die Existenz von $\mathbf{69}_{\text{RBBR}}$ ausgeschlossen werden können, da in dieser Aggregatstruktur die ATOP-Chromophore nicht exzitonisch koppeln könnten. Überdies kann im Dimerspektrum von **69** nicht die Bildung einer Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 600$ nm beobachtet werden, wie es entsprechend der Dimerbande der Referenz **62** für zwei exzitonisch koppelnde π -erweiterte Chromophore zu

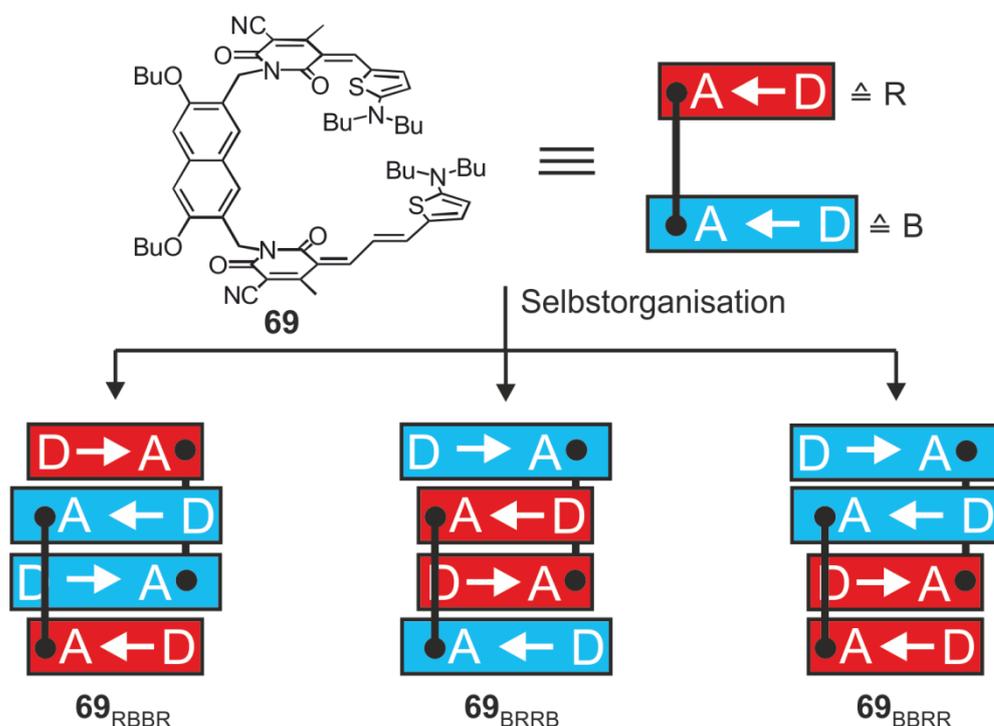


Abbildung 62. Überblick über die drei denkbaren Aggregatstrukturen $\mathbf{69}_{\text{RBBR}}$, $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ und $\mathbf{69}_{\text{BBRR}}$ der aus der Selbstorganisation der unsymmetrischen Pinzette **69** resultierenden Dimere.

erwarten wäre. Somit ist das Auftreten von Dimeraggregaten mit benachbarten, π -erweiterten Chromophoren vermutlich auszuschließen, wie es in den Strukturen **69**_{RBBR} und **69**_{BBRR} der Fall wäre. Entsprechend der Exzitonentheorie ist für das Dimerspektrum somit **69**_{BRRB} die plausibelste Anordnung. Auch die Existenz der bathochromen Absorptionsbande bei $\lambda = 673$ nm im Dimerspektrum der unsymmetrischen Pinzette ließe sich mit dem Strukturmodell **69**_{BRRB} und der Exzitonentheorie vereinbaren. Diese Bande wäre demnach dem π -erweiterten Chromophor zuzuordnen. Aufgrund dessen Wechselwirkung mit dem benachbarten ATOP- π -Elektronensystem könnte der Intensitätsverlust dieser langwelligen Bande gegenüber dem Monomerspektrum erklärt werden. Zudem könnte das Ausbleiben einer spektralen Verschiebung der langwelligen Bande im Zuge der Dimerisierung auf die merklich voneinander abweichenden Energieniveaus der unterschiedlichen Chromophore zurückgeführt werden, die somit nach der Exzitonentheorie nicht effektiv exzitonisch wechselwirken könnten. Die vorgeschlagene Aggregatstruktur **69**_{BRRB} wäre auch in Übereinstimmung mit den stets etwas höheren K_{dim} für die ATOP-basierten Farbstoffe. Demnach wäre die minimal höhere Aggregationstendenz des ATOP-Chromophors die Triebfeder der Bildung von **69**_{BRRB}. Diese anhand der optischen Spektren anzunehmende Aggregatstruktur konnte allerdings weder durch eine Einkristallstrukturanalyse im Festkörper, noch durch ROESY-NMR-Spektroskopie in Lösung bestätigt werden. Ein Vorschlag für die Abwesenheit signifikanter, intermolekularer ROESY-Kreuzsignale sowie eine Diskussion der entsprechend den NMR-Studien in Lösung vorliegenden Aggregatstrukturen soll im folgenden Unterkapitel 3.3.2.1.b) diskutiert werden.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die für die Merocyaninpinzetten **67a,f**, **68** und **69** durchgeführten UV/Vis-Verdünnungsexperimente einen klaren Hinweis auf die Bildung bimolekularer Aggregate mit hohen Dimerisierungskonstanten und einer π -Stapelung von vier Chromophoreinheiten liefern.

b) Aufklärung der Aggregatstruktur in Lösung mittels NMR-Spektroskopie

Die Struktur der Dimeraggregate in Lösung konnte exemplarisch für die Farbstoffe **67f** und **69** mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Für die Pinzetten **67a** und **68** gelang es dagegen aufgrund ihrer deutlich reduzierten Löslichkeit in aggregationsfördernden, unpolaren bis mittelpolaren Lösungsmitteln nicht, hinreichende Bedingungen für die NMR-Spektroskopie zu finden, um eine Aufklärung der Aggregatstruktur in Lösung zu ermöglichen.

Die Vorstellung der erhaltenen Ergebnisse, die durch umfassende ein- (^1H , ^{13}C) und zweidimensionale (HSQC-, HMBC-, ROESY-) NMR-spektroskopische Messungen eine eindeutige und vollständige Zuordnung aller Protonensignale sowie die Ermittlung intermolekularer Kreuzsignale im Aggregat ermöglicht, soll zunächst für die symmetrische Pinzette **67f** erfolgen. Zur Strukturaufklärung des Dimeraggregates von **67f** wurden 600 MHz NMR-Experimente in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ ($c = 1 \text{ mM}$, $T = 282 \text{ K}$), in dem **67f** fast ausschließlich dimerisiert vorliegt, und zur Kontrolle in CD_2Cl_2 ($c = 1 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$), in dem der Farbstoff hauptsächlich als monomere Spezies vorliegt, durchgeführt. In der Abbildung 63a,b sind relevante Ausschnitte aus den ^1H NMR-Spektren von **67f** in den beiden Lösungsmitteln dargestellt. Wie in der früheren Arbeit in analoger Weise für strukturverwandte Merocyaninpinzetten mit dem PYOP-Chromophor beobachtet,^[15] zeigt das ^1H NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 einen einfachen Satz an Protonensignalen, so dass beide Molekülhälften (Protonen mit und ohne Strich in Abbildung 63c) im monomeren Farbstoff chemisch äquivalent sind und das Molekül auf der NMR-Zeitskala C_{2v} -Symmetrie aufweist. Im Gegensatz dazu wird durch die Dimerbildung in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ die chemische Äquivalenz der Molekülhälften annulliert, wodurch ein komplexeres ^1H NMR-Spektrum resultiert. Die Aufspaltung der Monomer-Signale wird durch die genaue Zuordnung aller Resonanzen im Aggregatspektrum anhand der Verbindungslinien in Abbildung 63a,b dokumentiert. Entsprechend der Literatur^[15] sind im Dimerspektrum die Methylenbrückenprotonen H3 und H3' diastereotop, wodurch zwei Sätze geminal koppelter Resonanzen beobachtet werden. Dies ist auf eine eingeschränkte Rotation dieser Struktureinheiten in der versteiften Aggregatstruktur sowie auf eine unterschiedliche magnetische Umgebung jedes dieser vier Methylenprotonen im Aggregat zurückzuführen. Wie in den ^1H NMR-Spektren weiterhin zu erkennen ist, wird durch die Dimerisierung eine deutliche Hochfeldverschiebung der Protonensignale H1, H7, H8 und H9 beobachtet, während für die Protonen H2 und H3 eine merkliche Tieffeldverschiebung der Signale zu verzeichnen ist. Die Protonen H5 und H6 weisen im Dimeraggregat bezüglich der monomeren Spezies je eine hoch- und eine tieffeldverschobene Resonanz auf. Die im Kontext der Selbstorganisation auftretenden

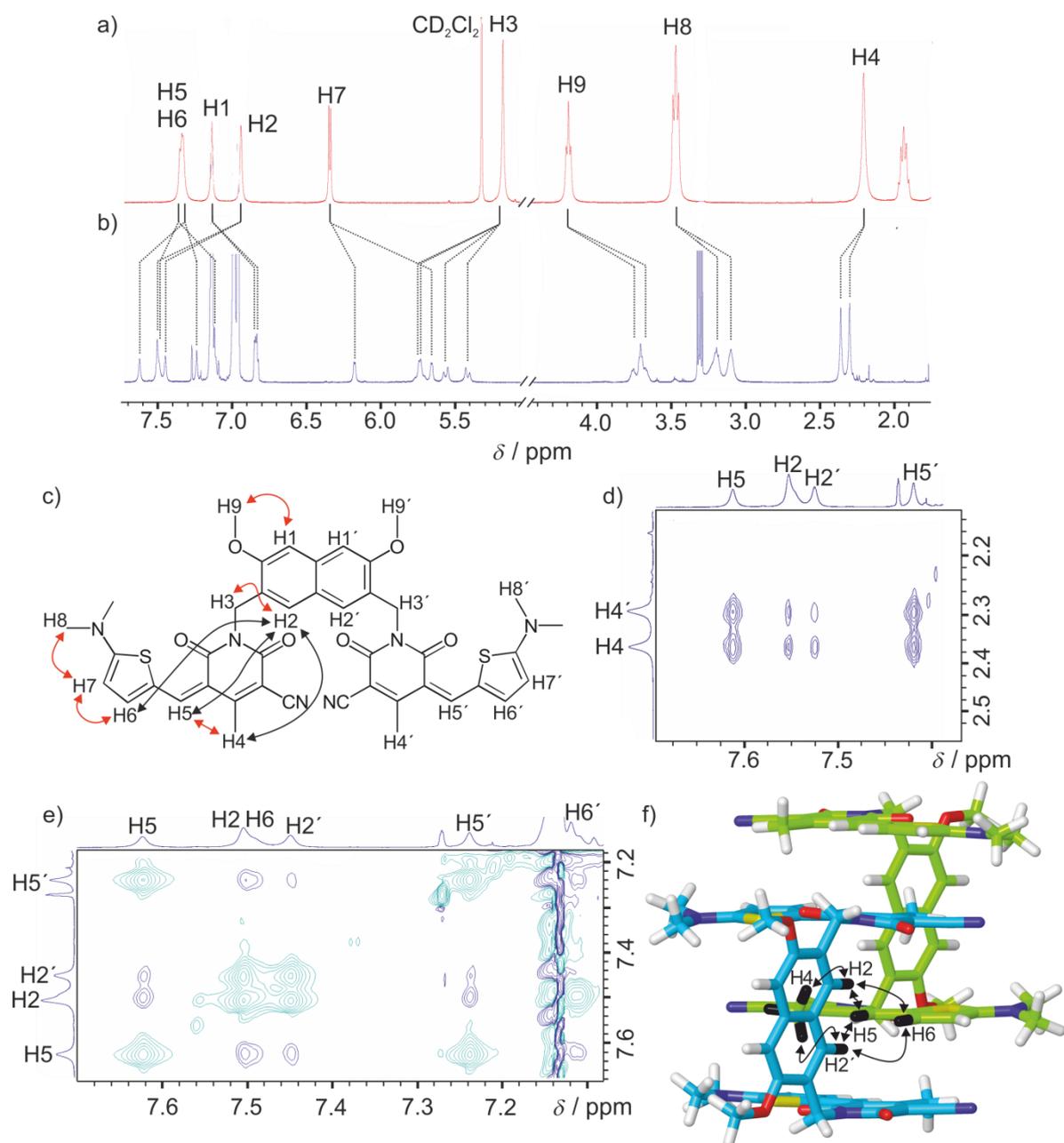


Abbildung 63. Relevante Ausschnitte aus den ^1H NMR-Spektren der Pinzette **67f** in a) CD_2Cl_2 ($c = 1 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$) und in b) $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ ($c = 1 \text{ mM}$, $T = 282 \text{ K}$). Die Verbindungslinien verdeutlichen die Aufspaltung der Protonensignale des Monomers im Zuge der Aggregatbildung. c) Molekülstruktur von **67f** (Butylgruppen sind durch Methylgruppen ersetzt) und Zuordnung der Protonensignale. Die roten Doppelpfeile kennzeichnen die auftretenden intramolekularen ROESY-Kreuzsignale in CD_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, wohingegen die schwarzen Doppelpfeile zusätzlich beobachtete intermolekulare ROESY-Kreuzsignale in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ dokumentieren. d,e) Ausgewählte Ausschnitte des ROESY-Spektrums von **67f** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ bei einer Mischzeit von 200 ms. Positive und negative Signale sind in blau bzw. grün wiedergegeben. f) Illustration der mit den NMR-Studien vereinbaren Struktur des zentrosymmetrischen Dimers von **67f**, die aus Einkristallstrukturdaten entnommen wurde. Die schwarzen Doppelpfeile kennzeichnen die beobachteten, intermolekularen Kreuzkopplungen im Aggregat zwischen räumlich benachbarten, schwarz hervorgehobenen Protonen. Die graphische Bearbeitung des Dimers wurde mit MacroModel erzeugt. Die Butylseitenketten wurden zur Übersichtlichkeit durch Methylgruppen ersetzt.

Verschiebungen der Protonensignale geben erste Hinweise auf die gebildete Aggregatstruktur. So sollte die Hochfeldverschiebung von H1, H7, H8 und H9 durch eine Abschirmung dieser Protonen durch anisotrope Beiträge der aromatischen Chromophore und der Naphthalinbrücken verursacht werden, wohingegen der Tieffeldverschiebung von H2 und H3 eine entsprechende Entschirmung zugrunde liegen sollte. Dementsprechend sind für diese Protonen unterschiedliche Umgebungen in der Aggregatstruktur anzunehmen, wie im Folgenden bestätigt wird. In dem dicht gepackten Dimer sollten zwischen räumlich benachbarten Protonen der beiden Farbstoffmoleküle intermolekulare Kopplungen durch den Raum vorliegen, die mittels ROESY-NMR untersucht wurden. Neben den intramolekularen Kreuzsignalen, die sowohl in CD_2Cl_2 als auch in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ beobachtet werden konnten und in Abbildung 63c durch rote Doppelpfeile hervorgehoben sind, konnten für das Dimeraggregat in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ zusätzlich Kreuzsignale für die Protonenpaare H2 und H4, H2 und H5 sowie H2 und H6, wie den relevanten Ausschnitten des ROESY-Spektrums in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ in Abbildung 63d,e zu entnehmen ist, nachgewiesen werden. Der mit den ROESY-Ergebnissen übereinstimmende Strukturvorschlag des Dimers von **67f** (Abbildung 63f) weist für diese Protonenpaare kleine intermolekulare Abstände von 2.6 – 3.2 Å auf. Da andererseits die intramolekularen Abstände der Protonen H2/H4, H2/H5 bzw. H2/H6 (5.4 – 7.1 Å) in der Molekülstruktur von **67f** größer sind als die Sensitivitätsgrenze der ROESY-NMR-Spektroskopie von 5 Å, muss es sich definitiv um intermolekulare Kreuzsignale handeln. Von höchster Bedeutung ist zusätzlich die Tatsache, dass im ROESY-Spektrum von **67f** außerdem Kreuzsignale zwischen Protonen beider Molekülhälften (Protonen gekennzeichnet mit und ohne Strich) beobachtet werden können (siehe Abbildung 63d,e). Damit muss ein supramolekularer Austausch zwischen den beiden unterschiedlichen Molekülhälften auf der Zeitskala des ROESY-NMR-Experiments (Mischzeit = 200 ms) stattfinden.^[15] Dieses Resultat beweist, dass ein dynamisches System unter thermodynamischer Kontrolle und keine kinetische Hemmung für die Bildung bzw. Disassemblierung des Dimeraggregates vorliegt. Ein zusätzlich aufgenommenes DOSY-NMR-Spektrum in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ ergab einen Diffusionskoeffizienten von $D = 2.03 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Basierend auf diesem Wert konnte der hydrodynamische Radius des Aggregates mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung zu $R_0 = 9.56 \text{ Å}$ bestimmt werden, womit die Bildung größerer oligomerer Spezies ausgeschlossen werden kann. Zusammenfassend bleibt somit festzuhalten, dass die hier beschriebenen, umfassenden NMR-Studien die Bildung zentrosymmetrischer, bimolekularer **67f**-Aggregate in Lösung belegen.

Im Gegensatz zu **67f** erwies sich die unsymmetrische Pinzette **69** in C_6D_5Cl als nicht hinreichend löslich, um entsprechende NMR-spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können. Daher wurden die NMR-Studien für **69** in $CDCl_3$ durchgeführt, worin der Farbstoff mit bis zu $c = 20$ mM eine ausreichende Löslichkeit aufweist. Da die Dimerisierungskonstante von **69** in Chloroform bei $T = 295$ K allerdings nur $K_{dim} = 3.6 \times 10^3 M^{-1}$ beträgt, musste dabei ein geringer Anteil an monomeren Spezies ($\alpha_{mon} \approx 10\%$) akzeptiert werden, da eine weitere Konzentrationserhöhung zur Präzipitation führte. Um das Monomer- und Dimerspektrum miteinander vergleichen zu können, wurden NMR-Spektren in CD_2Cl_2 ($c = 1$ mM; $T = 298$ K), worin fast ausschließlich monomere Spezies vorliegt, und $CDCl_3$ ($c = 18$ mM; $T = 303$ K; $\alpha_{mon} \approx 10\%$) gemessen. Aufgrund der im Molekül vorliegenden, unterschiedlichen Chromophoreinheiten weist die Pinzette **69** im monomeren Zustand C_1 -Symmetrie auf. Diese Tatsache verursacht ein 1H NMR-Spektrum des Monomers in CD_2Cl_2 (siehe Abbildung 64a), welches für die beiden unterschiedlichen Molekülhälften differierende Protonensignale aufweist. Dabei ist besonders auffällig, dass die Protonensignale der Molekülhälfte mit dem ATOP-Chromophor im Vergleich zu korrespondierenden Protonenresonanzen der anderen Molekülhälfte stets leicht tieffeldverschoben sind, wie es sehr deutlich an den Protonenpaaren H6/H12, H9/H17 und H10/H18 ersichtlich ist. Analysiert man dann das 1H NMR-Spektrum des Dimeraggregates in $CDCl_3$ (siehe Abbildung 64b), so ist keine Aufspaltung in ein komplexeres Spektrum wie für die Pinzette **67f** zu beobachten, stattdessen resonieren einige vorher bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auftretende, korrespondierende Protonenpaare (z.B. H9/H17 und H10/H18) im Aggregat bei nahezu gleichem Feld. Auffallend ist dabei nur eine Ausnahme, die Aufspaltung des Singulets für die beiden Methylen-Protonensignale H5 und H11 in zwei Singulets, die zwei unterschiedliche Umgebungen dieser Protonen im Aggregat offenbaren. Somit deuten die im Rahmen der Dimerisierung beobachteten Veränderungen auf ein zentrosymmetrisches Dimeraggregat hin, solange die Spektren bei Raumtemperatur oder darüber aufgenommen werden. Um die angestrebte, exakte Strukturaufklärung zu ermöglichen, wurden mehrere ROESY-Spektren in $CDCl_3$ bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen ($c = 7$ mM, $T = 276$ K sowie $T = 243$ K; $c = 18$ mM, $T = 303$ K) aufgenommen und auf signifikante, intermolekulare Kreuzsignale untersucht. Im aromatischen Bereich konnten aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen der Protonen H3, H4, H7, H8, H13, H15 und H16 nicht die dort zu erwartenden, relevanten Kreuzsignale zwischen diesen Protonen beobachtet werden. Somit ist eine genaue Strukturaufklärung in Lösung

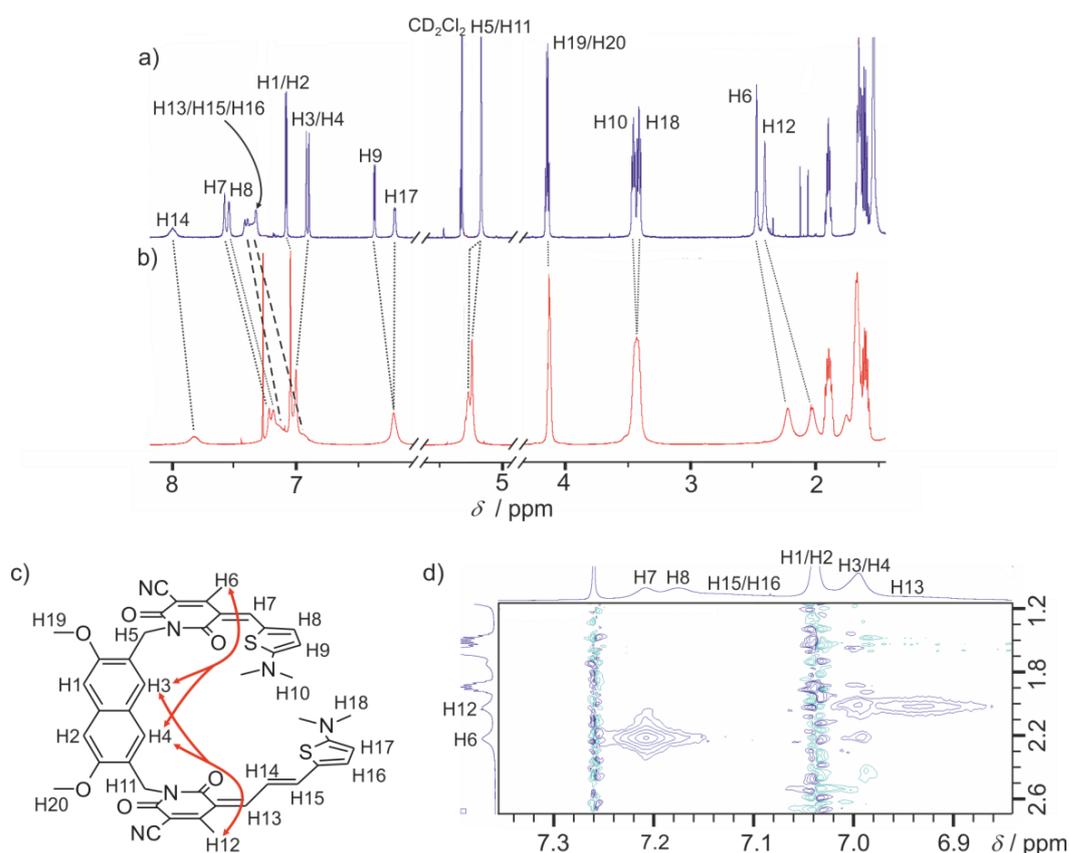


Abbildung 64. Relevante Ausschnitte aus den 600 MHz ^1H NMR-Spektren der Pinzette **69** in a) CD_2Cl_2 ($c = 1 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$) und in b) CDCl_3 ($c \approx 18 \text{ mM}$, $T = 303 \text{ K}$). Die Verbindungslinien in (a,b) geben die Zuordnung der Protonensignale im Dimeraggregat wieder. c) Molekülstruktur von **69** (Butylgruppen sind durch Methylgruppen ersetzt) mit Zuordnung der Protonensignale. Die roten Doppelpfeile kennzeichnen in CDCl_3 auftretende, intermolekulare ROESY-Kreuzsignale. d) Ausschnitt aus dem 600 MHz ROESY-Spektrum von **69** ($c \approx 18 \text{ mM}$, $T = 303 \text{ K}$).

nicht möglich. Dennoch konnten für das aufgenommene Spektrum bei $c = 18 \text{ mM}$ und $T = 303 \text{ K}$ ROESY-Kreuzsignale zwischen den inneren Naphthalin-Protonen H3/H4 und den Pyridon-Methylgruppen H6 und H12 beobachtet werden (siehe Abbildung 64d). Diese belegen die Existenz eines bimolekularen Aggregates, in dem die vier Chromophore übereinander gestapelt sind. Durch die enorme Verbreiterung der Signale H6 und H12 bei Reduzierung der Temperatur (Abbildung 65), konnten diese relevanten Kreuzsignale nur für das ROESY-Spektrum bei $T = 303 \text{ K}$ beobachtet werden. Das Auftreten von Kreuzsignalen zu beiden Pyridon-Methylgruppen H6 und H12 ist analog zu **67f** ein Nachweis für einen supramolekularen Austausch der unterschiedlichen Molekülhälften auf der langsamen Zeitskala des ROESY-Experiments (Mischzeit: 100 ms). Dies deutet an, dass alle drei denkbaren Aggregatstrukturen **69**_{RBBR}, **69**_{BRRB} und **69**_{BBRR} (siehe Abbildung 62) im zeitlichen Mittel koexistieren. Hinweise darauf geben auch temperaturabhängige ^1H NMR-Spektren in CDCl_3 (Abbildung 65). Dabei kann beim schrittweisen Übergang von $T = 298 \text{ K}$ auf $T = 230 \text{ K}$ eine

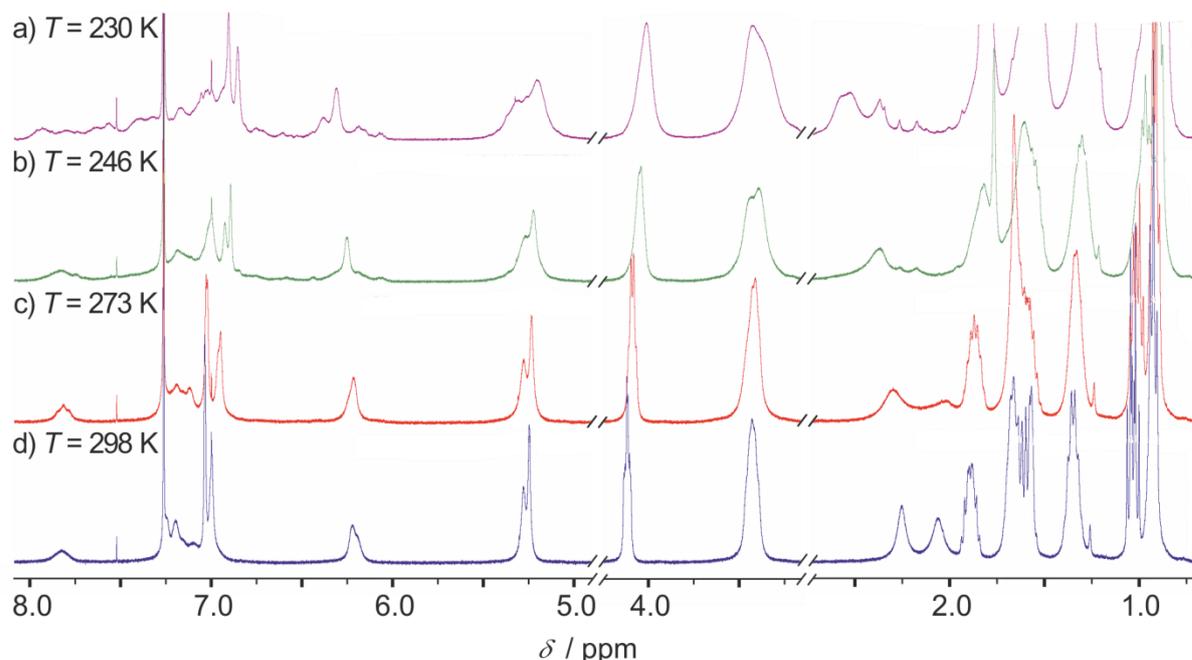


Abbildung 65. Relevante Ausschnitte aus den temperaturabhängigen ^1H NMR-Spektren der Pinzette **69** in CDCl_3 bei einer Konzentration von $c = 7$ mM.

sukzessive Verbreiterung der Protonensignale und bei der tiefsten Temperatur schließlich ein deutlich komplexeres Spektrum beobachtet werden. Das komplizierte Tieftemperatur-spektrum bei $T = 230$ K könnte durch eine Einschränkung des supramolekularen Austauschs zwischen den Molekülhälften hervorgerufen werden, was für die Koexistenz aller drei denkbaren Dimeraggregate $\mathbf{69}_{\text{RBBR}}$, $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ und $\mathbf{69}_{\text{BBRR}}$ spricht.

Zusammenfassend vermag die NMR-Spektroskopie nicht die anhand der optischen Spektren von **69** angenommene Bildung des $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ -Dimeraggregates als plausibelste Anordnung zu bestätigen. Sie deutet vielmehr darauf hin, dass mehrere Spezies, die drei denkbaren Dimeraggregate sowie die monomere Spezies ($\alpha_{\text{mon}} \approx 10\%$) miteinander im Gleichgewicht stehen, da ein supramolekularer Austausch der unterschiedlichen Molekülhälften von **69** auf der NMR-Zeitskala zu beobachten ist. Dieser Befund ist insofern plausibel, als dass die Aggregationskonstanten für alle drei Dimeraggregate $\mathbf{69}_{\text{RBBR}}$, $\mathbf{69}_{\text{BRRB}}$ und $\mathbf{69}_{\text{BBRR}}$ die gleiche Größenordnung besitzen sollten und offensichtlich auch keine kinetische Hemmung für die Bildung bzw. Disassemblierung der Dimere vorliegt.

c) Aufklärung der Aggregatstruktur von 67f im Festkörper mittels Einkristallstrukturanalyse

Neben den NMR-Studien zur Strukturaufklärung des Farbstofforganisations in Lösung wurde ferner eine zusätzliche Bestätigung der Aggregatstruktur im Festkörper durch eine Einkristallstrukturanalyse angestrebt. Für alle Merocyaninpinzetten wurden demzufolge zahlreiche Kristallzuchtexperimente durchgeführt. Dazu wurde der jeweilige Farbstoff in einem gut solubilisierenden Lösungsmittel gelöst und ein zweites Solvens mit geringerem Lösungsvermögen eindiffundiert. Bei den Pinzetten **67a**, **68** und **69** konnte trotz intensiver Anstrengungen und Variation des Primär- und Sekundärlösungsmittels kein Kristallisationsprozess ausgelöst werden. Stattdessen wurde stets die Präzipitation eines amorphen Feststoffes beobachtet. Erfreulicherweise konnte dagegen für die Pinzette **67f** ein für die Kristallstrukturanalyse geeigneter, rot gefärbter Einkristall durch Eindiffundieren von Methanol in eine Chloroform-Lösung des Farbstoffes erhalten werden. Der erhaltene quaderförmige Kristall erwies sich in Lösung als stabil, zersetzte sich allerdings im Trockenen langsam unter Umgebungsbedingungen durch den Verlust von Lösungsmittelschlüssen. Trotzdem konnte letztlich durch eine Tieftemperaturmessung bei $T = 100$ K ein guter Datensatz generiert werden der nach Strukturverfeinerung eine einwandfreie Kristallstruktur von **67f** ergab, die einen finalen Beweis für das vorgeschlagene, zentrosymmetrische Dimeraggregat liefert.

Die Merocyaninpinzette **67f** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, wobei in der Elementarzelle neben zwei Molekülen des Farbstoffes sechs Moleküle Chloroform und zwei Moleküle Methanol vorhanden sind. Bei der Analyse der Molekülstruktur von **67f** im Kristall ist festzustellen, dass die π -Flächen der beiden ATOP-Chromophore ein im Wesentlichen planares π -konjugiertes System besitzen, worin die gemittelten Ebenen der Pyridon- bzw. Thiophen-Heterozyklen unwesentlich um 4.8° (peripherer Chromophor im Dimeraggregat) bzw. 8.7° (zentraler Chromophor im Dimeraggregat) aus der Planarität verdreht sind (Abbildung 66a). Ferner weisen die ATOP- π -Systeme im Molekül, wie bereits in früheren kristallographischen Untersuchungen an diesem Chromophorgrundkörper^[93b] beobachtet, nahezu gleiche Bindungslängen entlang der konjugierten Kette auf, wodurch der cyaninartige Charakter dieser Chromophore bestätigt wird. Bezüglich der Naphthalinbrücke sind die ATOP-Chromophore annähernd orthogonal angeordnet und weisen zu dieser Diederwinkel von 83.1° bzw. 84.1° auf. Die beiden ATOP-Chromophore sind zudem, wie in Abbildung 66b zu erkennen ist, zueinander um etwa 16° verdreht. Die Packung von **67f** im Festkörper wird aufgrund fehlender Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen lediglich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Dispersionskräfte bestimmt. Das hohe

Dipolmoment des ATOP-Chromophors von 13 D ist dementsprechend die entscheidende, strukturgebende Triebkraft, die zur Organisation zweier Moleküle in einem vier Chromophore umfassenden, zentrosymmetrischen π -Stapel führt, wie in Abbildung 66c,d dargestellt. In diesem zentralen Strukturmotiv, das als supramolekulares Synthon^[127] bezeichnet werden kann, sind benachbarte ATOP-Chromophore antiparallel zueinander angeordnet, so dass ihre Grundzustandsdipolmomente μ_g ebenso antiparallel ausgerichtet sind und eine Annihilation der μ_g auf supramolekularer Ebene resultiert. Es ist anzunehmen, dass der im Kristall als supramolekulares Synthon gefundene Dimerstapel, wie zudem die NMR-Studien untermauern, auch in Lösung als beständige Struktureinheit ausgebildet und über die verschiedenen Stadien des kinetischen Kristallisationsprozesses konserviert wird. In dem gefundenen, dicht gepackten Dimeraggregat weisen die Chromophore für wechselwirkende π -Systeme typische Abstände von 3.63 Å zwischen den beiden zentralen Chromophoren und 3.51 Å zwischen den zentralen und peripheren Chromophoren auf. Die Naphthalinbrücken der individuellen Moleküle im Dimerstapel weisen einen Versatz von 4.86 Å auf.

Neben den strukturgebenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Merocyaninpinzetten, die die Ursache für die Ausbildung des Dimerstapels in der Kristallstruktur sind, können aufgrund der im Kristall eingeschlossenen Wasserstoffbrücken-donierenden Lösungsmittel Methanol und Chloroform weitere gerichtete, nichtkovalente Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Diese ermöglichen letztlich erst die makroskopische Kristallisation von **67f**. Wie in Abbildung 66e dargestellt ist, weisen die acht in der Elementarzelle vorhandenen Solvensmoleküle ein komplexes Netzwerk von acht intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auf, von denen je vier kongruent, invers zueinander ausgebildet sind. So treten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Pyridon-Carbonylsauerstoffatomen zu benachbarten Methanol- bzw. Chloroform-Molekülen für O5•••H10 und O6•••H91 mit Abständen von 1.96 Å bzw. 2.20 Å auf, die deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von 2.72 Å sind. Weiterhin werden Wasserstoffbrücken zwischen der Pyridon-Nitrilgruppe und einem Chloroform-Molekül (N2•••H92) mit Abstand von 2.31 Å (die Summe der van-der-Waals Radien beträgt 2.75 Å) und zwischen einem Methanol- und Chloroformmolekül (O10•••H90) mit Abstand von 2.23 Å gefunden. Die Tatsache, dass nur zwei der sechs Chloroform Moleküle fehlgeordnet sind, ist ein weiteres klares Indiz für die Ausbildung gerichteter Wasserstoffbrückenbindungen.

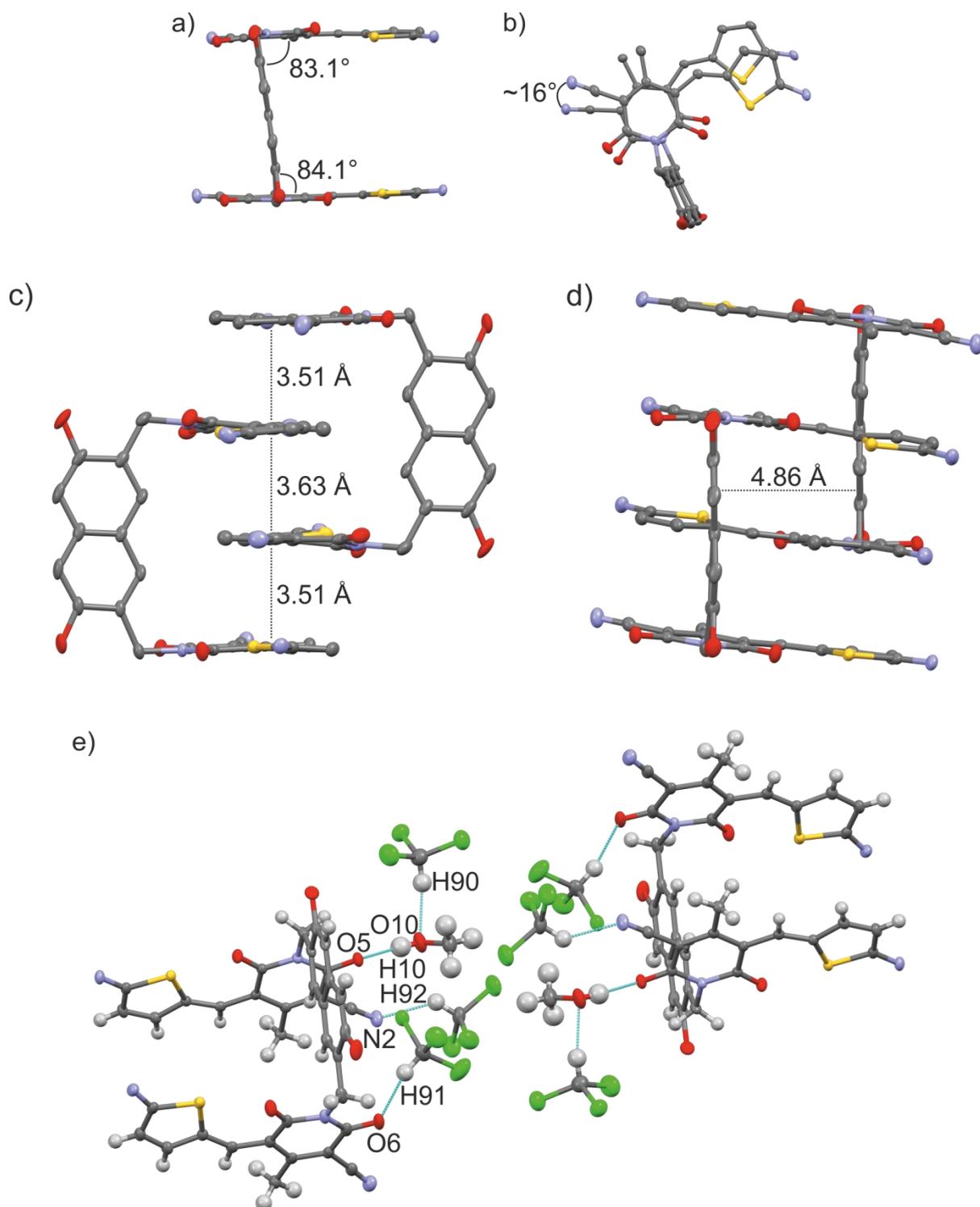


Abbildung 66. a) Seitenansicht und b) Aufsicht auf die Molekülstruktur der Merocyaninpinzette **67f**. c,d) Seitenansichten des gefundenen Dimerstapels als zentrales supramolekulares Motiv der Kristallstruktur. e) Illustration der in der Kristallstruktur auftretenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (blaue gepunktete Linien) zwischen eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen und den Merocyaninpinzetteneinheiten als zweite strukturgebende supramolekulare Wechselwirkung. Die an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome sind mit ihrer Atomnummer gekennzeichnet (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome (in a-d), die Fehlordnung zweier CHCl_3 -Moleküle (in e) und die Butylseitenketten der Merocyaninpinzette sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; dunkelgrau: C, hellgrau: H, grün: Cl, blau: N, rot: O, gelb: S).

Die Packung der Moleküle im Kristallgitter wird demnach hauptsächlich von zwei verschiedenen strukturgebenden Faktoren bestimmt. Erstens dem gefundenen Dimerstapel, der aus den gerichteten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Merocyaninpinzetten als supramolekulares Syntheton resultiert und zweitens, dem Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den im Kristallgitter eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen, woraus die in der Abbildung 67a,b gezeigte Packung der Moleküle im Kristallgitter hervorgeht. Entlang der *ab*-Ebene (Abbildung 67a) ordnen sich die Dimerstapel in eindimensionalen Säulen an. Bemerkenswerterweise ist dabei der Abstand zwischen den ATOP-Chromophoren angrenzender Dimerstapel mit 3.47 Å sogar kleiner als die Abstände zwischen den π -Flächen der Chromophore innerhalb des Dimeraggregates. Untersucht man die räumliche Anordnung der Moleküle entlang der *ac*-Ebene (Abbildung 67b) so ist eine alternierende Abfolge von Schichten festzustellen, die zum einen lediglich Farbstoffmoleküle und zum anderen alleinig Lösungsmittelmoleküle enthalten. Dadurch, dass die Solvensmoleküle perfekt den Raum zwischen den Farbstoffschichten einnehmen, geht eine sehr dichte Packung mit einer berechneten Packungsdichte von $\rho_{\text{cal}} = 1.381 \text{ g cm}^{-3}$ hervor. Abschließend bleibt somit festzuhalten, dass die beobachtete, alternierende Schichtenabfolge eine Erklärung für den Zerfall des Kristalls unter Umgebungsbedingungen ist.

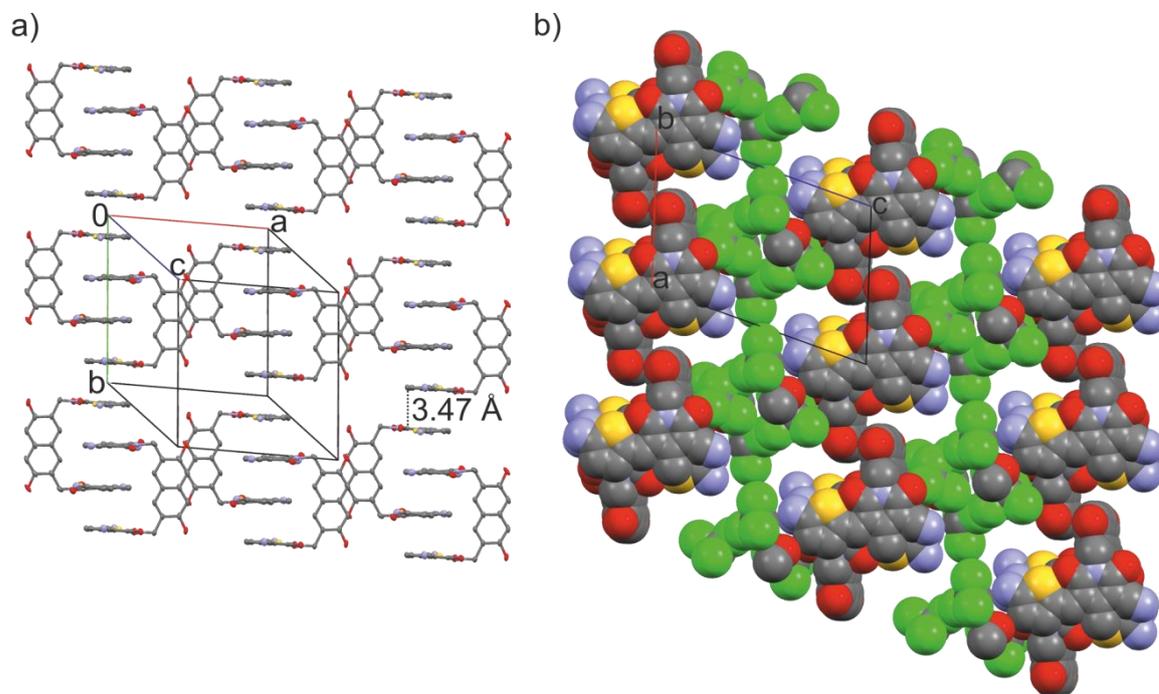


Abbildung 67. Räumliche Anordnung der Merocyaninpinzette **67f** im Kristallgitter. a) Anordnung der Moleküle entlang der *ab*-Ebene (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit). b) Kalottenmodell der Anordnung der Moleküle entlang der *ac*-Ebene. (H-Atome sowie die Butylseitenketten der Merocyaninpinzetten sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; dunkelgrau: C, grün: Cl, blau: N, rot: O, gelb: S).

3.3.2.2 Lösungsmittelabhängigkeit der Aggregation

Neben den für alle Merocyaninpinzetten durchgeführten Selbstorganisationsstudien in Chlorbenzol bzw. Dioxan wurde exemplarisch für die Pinzette **67f** in diversen, einen breiten Polaritätsbereich umfassenden Lösungsmitteln das Aggregationsverhalten durch Verdünnungsexperimente untersucht. Diesen Untersuchungen lag als Arbeitshypothese die Annahme zugrunde, dass der diskrete Dimerstapel wegen den starken, gerichteten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren eine hohe thermodynamische Stabilität über einen ausgedehnten Bereich verschiedener Solventien besitzen sollte. In der Abbildung 68a-j sind die konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren der Pinzette **67f** in zehn verschiedenen, von ausgesprochen unpolaren (Dioxan, Toluol) bis stark polaren (DMF, DMSO) Lösungsmitteln dargestellt. Zudem findet sich in Tabelle 15 eine Zusammenfassung der thermodynamischen und spektralen Kenndaten basierend auf dem Dimerisierungsmodell. Die in Abhängigkeit des eingesetzten Solvens erhaltenen optischen Daten bekräftigen eindeutig die Bildung eines isostrukturellen Dimeraggregates über den gesamten untersuchten Polaritätsbereich. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass sowohl das Aggregationsverhalten in allen Lösungsmitteln mit dem mathematischen Dimerisierungsmodell überzeugend beschrieben werden kann (siehe Abbildung 68k) als auch die Absorptionsmaxima der Aggregatbanden, trotz der verschiedenen Solventien, in einem bemerkenswert kleinen Fenster zwischen $\lambda = 485 \pm 5$ nm liegen.

Tabelle 15. Überblick über die in Abhängigkeit des eingesetzten Lösungsmittels bestimmten Dimerisierungskonstanten K_{dim} und zugehörigen freien Standard-Gibbs-Dimerisierungsenergien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ sowie die spektralen Eigenschaften der Merocyaninpinzette **67f** bei $T = 25$ °C.

Solvens	$K_{\text{dim}}^{[\text{a}]} / \text{M}^{-1}$	$\Delta_{\text{dim}}G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{M}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{D}} / \text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{D-M}} / \text{cm}^{-1}$
Dioxan	7.8×10^7	-45.0	535	483	2012
Toluol	1.3×10^7	-40.6	537	488	1870
CHCl_3	9.6×10^3	-22.7	541	484	2177
PhCl	4.2×10^5	-32.1	540	489	1931
THF	1.1×10^5	-28.8	535	483	2012
CH_2Cl_2	6.3×10^2	-16.0	538	485	2031
Aceton	2.0×10^4	-24.5	530	481	1922
DMF	3.6×10^2	-14.6	532	492	1528
MeCN	5.5×10^4	-27.0	528	482	1807
DMSO	6.9×10^3	-21.9	534	490	1682

[a] Mittelwert aus einer multilinearen Regressionsanalyse um das Absorptionsmaximum der Monomer- ($\lambda_{\text{M}} \pm 10$ nm) bzw. Dimerbande ($\lambda_{\text{D}} \pm 10$ nm; Dioxan, Toluol).

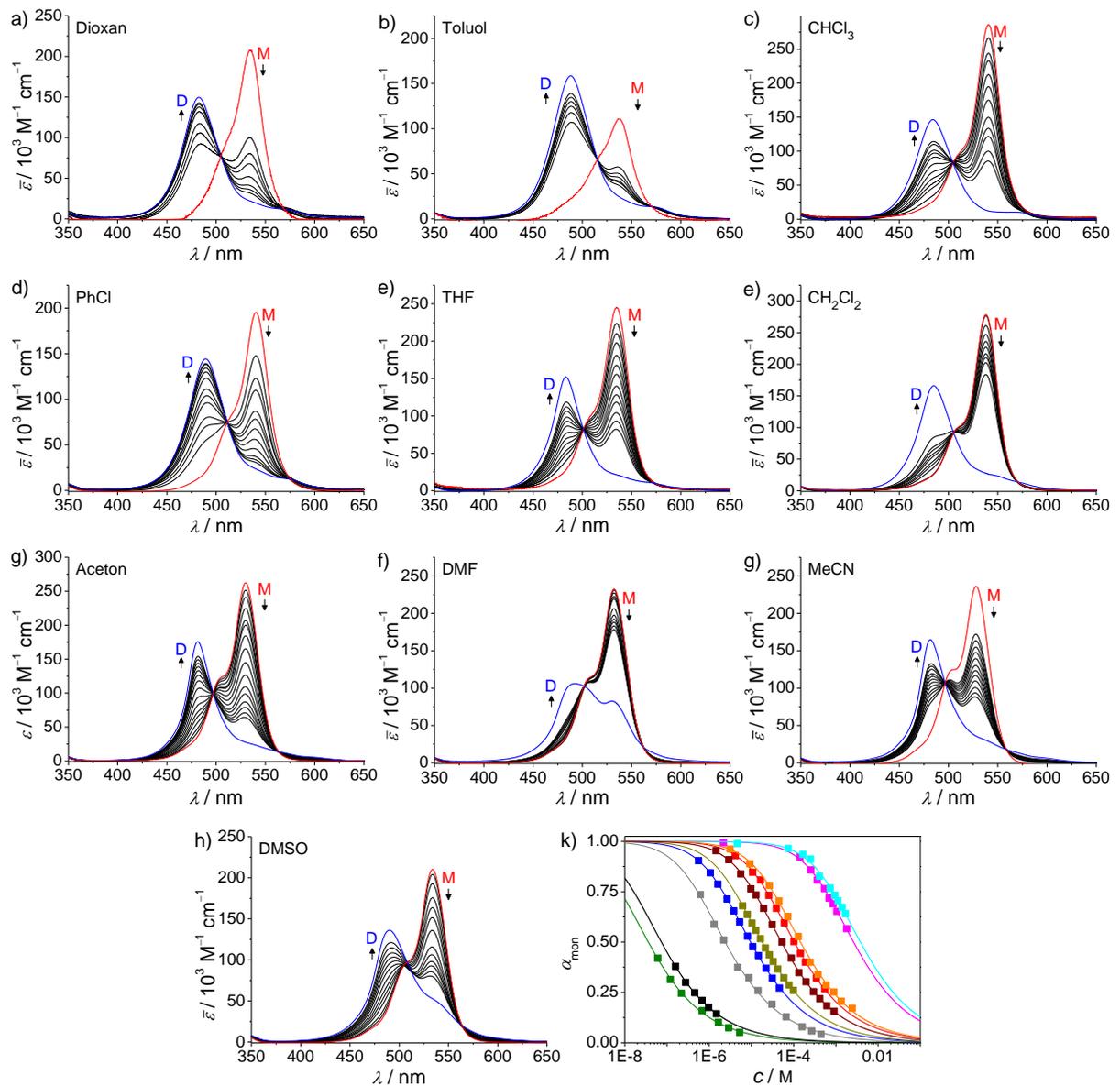


Abbildung 68. Konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der Pinzette **67f** in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei $T = 25\text{ °C}$. Die Pfeile kennzeichnen den Intensitätsverlust der Monomerbande (M) und das Erwachen der Dimerbande (D) mit steigender Konzentration. Die roten und blauen Linien entsprechen den aus der Dimerisierungskonstante und den spektralen Daten bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen berechneten idealen Spektren der monomeren bzw. dimeren Spezies. a) Dioxan ($c = 6.0 \times 10^{-8} - 5.3 \times 10^{-6}\text{ M}$); b) Toluol ($c = 1.6 \times 10^{-7} - 1.5 \times 10^{-6}\text{ M}$); c) CHCl_3 ($c = 4.2 \times 10^{-6} - 5.5 \times 10^{-4}\text{ M}$); d) PhCl ($c = 6.2 \times 10^{-7} - 4.5 \times 10^{-4}\text{ M}$); e) THF ($c = 5.7 \times 10^{-7} - 4.7 \times 10^{-5}\text{ M}$); f) CH_2Cl_2 ($c = 4.0 \times 10^{-5} - 3.9 \times 10^{-3}\text{ M}$); g) Aceton ($c = 1.5 \times 10^{-6} - 9.1 \times 10^{-4}\text{ M}$); h) DMF ($c = 4.6 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-3}\text{ M}$); i) MeCN ($c = 6.1 \times 10^{-6} - 9.7 \times 10^{-5}\text{ M}$); j) DMSO ($c = 9.2 \times 10^{-6} - 2.4 \times 10^{-3}\text{ M}$). k) Auftragung des molaren Anteils an monomerer Spezies in Lösung α_{mon} als Funktion der Gesamtfarbstoffkonzentration, berechnet aus UV/Vis-Daten bei einer bestimmten Wellenlänge, und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem Dimerisierungsmodell für Dioxan (535 nm; grün), Toluol (488 nm; schwarz), CHCl_3 (540 nm; rot), PhCl (541 nm; grau), THF (535 nm; blau), CH_2Cl_2 (538 nm; magenta), Aceton (530 nm, braun), DMF (534 nm; cyan), MeCN (528 nm; dunkelgelb) und DMSO (534 nm; orange).

Die ermittelten, solvensabhängigen freien Gibbs-Energien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ für die Dimerisierung der Pinzette **67f** wurden anhand linearer freier Energiebeziehungen mit gängigen Parametern der Lösungsmittelpolarität evaluiert. Eine derartige LFER-Analyse erlaubt die Abschätzung der Bindungskonstanten in Lösungsmitteln, in denen eine experimentelle Bestimmung der K_{dim} nicht möglich ist.^[48] Gründe hierfür können beispielweise zu geringe Löslichkeit oder zu große bzw. kleine Bindungskonstanten sein, die eine Untersuchung des Aggregationsprozesses im Sensitivitätsbereich der gewählten spektroskopischen Methode impraktikabel machen. Zudem ermöglicht die LFER-Analyse im Idealfall eine Abschätzung des Einflusses verschiedener intermolekularer Wechselwirkungen auf den Aggregationsprozess, weshalb sich lineare freie Energiebeziehungen als durchaus wertvoll erweisen.

Zunächst wurden für die untersuchte Pinzette **67f** analog zu den früheren Arbeiten am PYOP-Chromophor^[29] (siehe Kapitel 2.2.2.1) die $\Delta_{\text{dim}}G^0$ -Werte mit der Kirkwood-Onsager-Funktion und der relativen Permittivität ϵ_r in Beziehung gebracht, die beide lediglich elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigen (Abbildung 69).^[31] Dabei konnte mit der Kirkwood-Onsager-Funktion ein sehr guter, linearer Zusammenhang für die Lösungsmittel Dioxan, Toluol, CHCl_3 und CH_2Cl_2 beobachtet werden (Abbildung 69a, $r^2 = 0.993$), wenn die polareren Lösungsmittel PhCl, THF, Aceton, DMSO, MeCN sowie DMF nicht zur linearen Anpassung herangezogen wurden. Mit steigenden Werten der Kirkwood-Onsager-Funktion ist dabei eine Zunahme der $\Delta_{\text{dim}}G^0$ -Werte zu beobachten, so dass elektrostatische Wechselwirkungen nachweislich eine entscheidende Rolle bei der Dimerisierung von **67f** spielen. Beim Versuch die Datenpunkte mit der relativen Permittivität ϵ_r nach Gleichung 5 (siehe Kapitel 2.2.2.1) zu korrelieren (Abbildung 69b), konnte unter Verwendung der

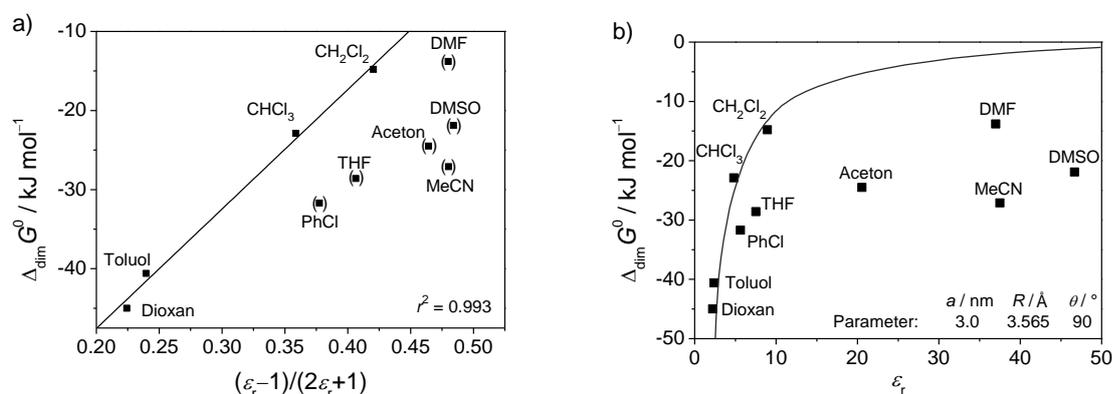


Abbildung 69. Abhängigkeit der Gibbs-Dimerisierungsenergie $\Delta_{\text{dim}}G^0$ für **67f** von der (a) Kirkwood-Onsager-Funktion des Lösungsmittels (Korrelationskoeffizient $r^2 = 0.993$) bzw. (b) von der relativen Permittivität ϵ_r . Die nichtlineare Regression in (b) wurde basierend auf Gleichung 5 durchgeführt. Die in Klammern dargestellten Datenpunkte in (a) wurden nicht zur Bestimmung der Anpassungskurve (durchgezogene Linie) herangezogen.

67f-Kristallstrukturparameter ($R = 3.565 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$) und einem empirischen Onsager-Radius von $a = 3.0 \text{ nm}$ für die gleichen unpolaren Solventien ($\varepsilon_r < 10$) eine brauchbare Anpassung erzielt werden. Da in den früheren Arbeiten zur Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen^[29] die Bindungskonstanten in polaren Lösungsmitteln ($\varepsilon_r > 10$) nicht bestimmt wurden, blieb das Unvermögen von Gleichung 5, die K_{dim} in diesen Solventien treffend zu beschreiben unentdeckt. Somit zeigen die hier erhaltenen Ergebnisse, dass elektrostatische Kräfte allein nicht zur Beschreibung der Dimerisierung von Merocyaninfarbstoffen ausreichend sind. Dieser Befund ist in Einklang mit Berechnungen von Grimme,^[126] der die Anteile von elektrostatischen und Dispersionswechselwirkungen auf die Stabilisierung von Merocyanin-Dimeren mit DFT-D-Methoden evaluierte, wobei für die Dispersion ein höherer stabilisierender Beitrag resultierte.

Um elektrostatische und Dispersionswechselwirkungen gleichermaßen für die Dimerisierung von **67f** in einer vernünftigen Weise zu berücksichtigen, wurden zur Analyse der linearen freien Energiebeziehungen in einem zweiten Schritt die empirischen Lösungsmittelskalen $E_{\text{T}}(30)$,^[31] π^* ^[32] und χ_{R} ^[128] eingesetzt. Da diese Skalen auf dem Solvatochromismus eines speziellen Chromophores bzw. bei π^* einer Gruppe von Chromophoren beruhen,^[30] besitzen sie unterschiedliche, von der Natur des jeweiligen Referenzfarbstoffes abhängige Sensitivität für verschiedene Wechselwirkungen zwischen Probe und Lösungsmittel.

Die durchgeführten Analysen zeigen deutlich, dass für die empirischen Lösungsmittelparameter π^* und χ_{R} keine brauchbaren linearen freien Energiebeziehungen aufgestellt werden können (Abbildung 70a,b), solange nicht mehrere der eingesetzten Lösungsmittel für die lineare Regression ausgeschlossen werden. Diese Situation ändert sich bei Benutzung der $E_{\text{T}}(30)$ -Skala. Hier kann für zumindest acht der zehn eingesetzten Lösungsmittel ein sehr guter linearer Zusammenhang hergestellt werden, der zwei Regime des Aggregationsverhaltens offenbart (Abbildung 70c). Lediglich Dioxan und Aceton mussten aufgrund deutlich zu negativer $\Delta_{\text{dim}}G^0$ -Werte von der linearen Anpassung ausgeschlossen werden. Im Allgemeinen kann ausgehend von unpolaren Lösungsmitteln zunächst eine Abnahme der Bindungskonstanten bis zu einem Bereich mittlerer Lösungsmittelpolarität beobachtet werden, dem sich dann bei weiterer Erhöhung der Polarität eine Steigerung der Aggregationskonstanten anschließt. Das geringste Aggregationsvermögen wird für $E_{\text{T}}(30)$ -Werte von etwa $42.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ beobachtet. Die Auftragung in Abbildung 70c zeigt deutlich, dass entgegen der früheren Annahme neben den elektrostatischen Wechselwirkungen, die das Aggregationsverhalten bei geringer Lösungsmittelpolarität treffend wiedergeben, weitere intermolekulare Kräfte (Dispersion, solvophobe Effekte) zur Beschreibung der Dimerisierung

von Merocyaninen berücksichtigt werden müssen. Offensichtlich gewinnen demnach vor allem solvophobe Effekte bei polaren Solventien an Einfluss, die zu einer merklichen Erhöhung der Bindungskonstanten gegenüber den Vorhersagen eines rein elektrostatischen Modells nach Gleichung 5 führen.

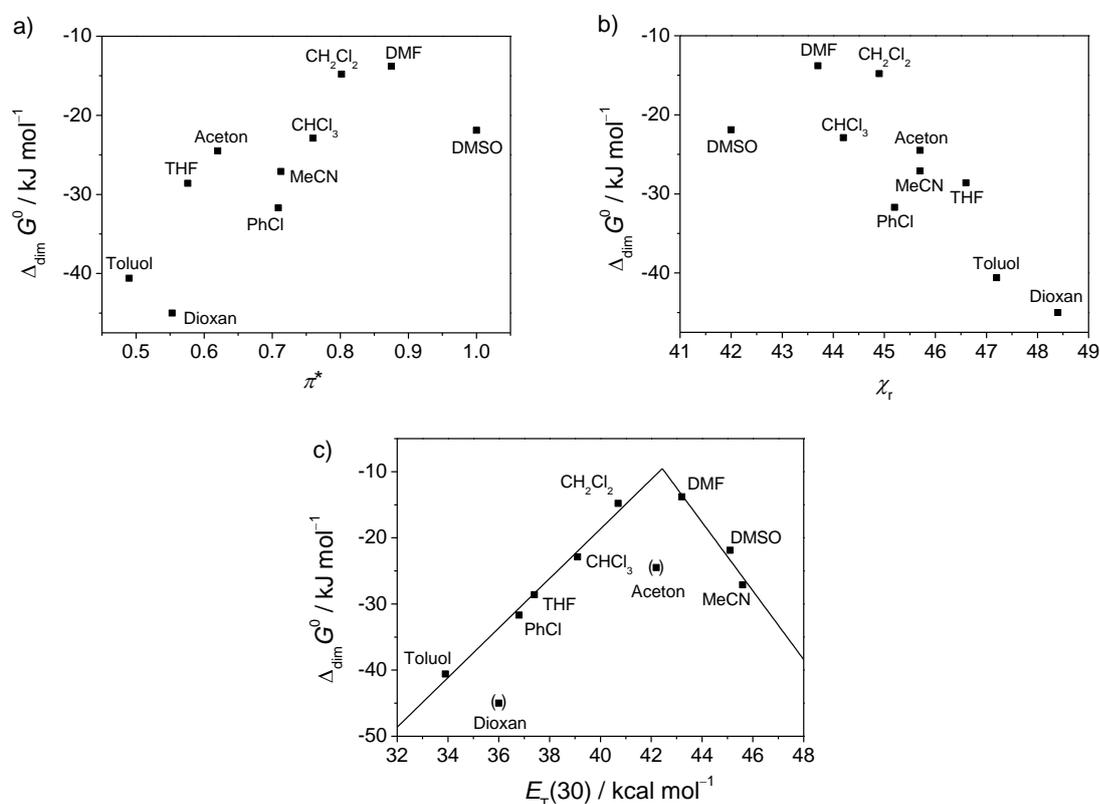


Abbildung 70. Auftragung der $\Delta_{\text{dim}}G^0$ -Werte von **67f** gegen die empirischen Lösungsmittelskalen (a) π^* , (b) χ_R und (c) $E_T(30)$. Die durchgezogenen Linien in (c) entsprechen linearen Regressionen durch die experimentellen Datenpunkte für Toluol, PhCl, THF, CHCl_3 und CH_2Cl_2 ($r^2 = 0.985$) bzw. DMF, DMSO und MeCN ($r^2 = 0.921$). Die in Klammern dargestellten Datenpunkte in Dioxan und Aceton wurden nicht zur Bestimmung der Regressionsgeraden herangezogen.

Die in diesem Unterkapitel beschriebene LFER-Analyse der Standard-Gibbs-Dimerisierungsenergien $\Delta_{\text{dim}}G^0$ von **67f** in zehn verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Polarisierbarkeit erlaubt die Falsifizierung der früheren Annahme, dass die Triebkräfte für die Dimerisierung von Merocyaninen rein auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen.^[29] Diese erlauben zwar für unpolare bis mittelpolare Lösungsmittel eine treffende Beschreibung, können jedoch den durch solvophobe Effekte hervorgerufenen, erneuten Anstieg der K_{dim} für polare Solventien nicht erklären.

Der in Abbildung 70c durch LFER-Analyse mit der empirischen $E_T(30)$ -Lösungsmittelskala erzielte Befund, dass die Gibbs-Dimerisierungsenergien von **67f** ein zweiphasiges Verhalten

aufweisen, konnte bereits in analoger Weise von Chen *et al.* für die π - π -Stapelung von Perylenbisimid-Farbstoffen belegt werden.^[129] In dieser 2012 veröffentlichten Arbeit, berichteten die Autoren von einem vergleichbaren zweiphasigen Verhalten der solvensabhängigen freien Gibbs-Aggregationsenergien basierend auf der empirischen Lösungsmittelskala χ_R . Jedoch konnte in dieser Arbeit nicht, wie hier für **67f** beschrieben, der gesamte Polaritätsbereich der Lösungsmittelskala χ_R durch einen einzigen Farbstoff abgedeckt werden, sondern die Analyse wurde auf Basis zweier Farbstoffe mit unterschiedlichen Imidsubstituenten durchgeführt. Die Studien an den Perylenbisimid-Farbstoffen zeigten, dass die Selbstorganisation dieser Chromophore in unpolaren bis mittelpolaren Medien durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert wird, weshalb beim Übergang von aliphatischen zu mittelpolaren Solventien (THF, Toluol) mit steigender Lösungsmittelpolarität ein Abfall der Aggregationskonstanten zu beobachten war. Bei weiterer Erhöhung der Lösungsmittelpolarität erfolgte dann ein erneuter Anstieg der Bindungskonstanten, welcher auf die gegenseitige Anziehung der Chromophore durch Dispersionswechselwirkungen zurückgeführt werden konnte.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass sich die Merocyaninpinzette **67f** als überaus geeignet für das Studium der lösungsmittelabhängigen Gibbs-Dimerisierungsenergien erwies, da sie eine deutlich höhere Neigung zur Dimerisierung als die in den früheren Arbeiten^[29] untersuchten Mono(merocyanin)-Farbstoffe aufweist und zugleich hinreichende Löslichkeit in einer Vielzahl unterschiedlicher Solventien besitzt.

3.3.2.3 Einfluss der Aggregation von **67f** auf das Redoxverhalten

Das Selbstorganisationsverhalten der Pinzette **67f** hat, wie im Folgenden dargestellt werden soll, einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des Farbstoffes. Untersucht man das Oxidationsverhalten des Farbstoffes in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ bei geringer Farbstoffkonzentration ($c = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\alpha_{\text{mon}} \approx 0.99$), so kann lediglich eine Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.52 \text{ V}$ beobachtet werden (Abbildung 71a, rote Linie). Entsprechend tritt bei der monomeren Spezies keine elektronische Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen Chromophoreinheiten des Moleküls auf. Eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration auf $c = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ resultiert in einem Anstieg des molaren Anteils der in Lösung vorliegenden aggregierten Spezies ($\alpha_{\text{mon}} \approx 0.89$). Ermittelt man unter diesen veränderten Messbedingungen das Cyclovoltammogramm von **67f**, so kann eine Aufspaltung der Oxidationswelle bei $E \approx 0.50 \text{ V}$ beobachtet werden, die auf die partielle Aggregation des Farbstoffes zurückzuführen ist. Die Oxidation der monomeren Spezies wird dann bei $E_{1/2} = 0.50 \text{ V}$ beobachtet, woran sich eine zweite, schwach ausgeprägte Oxidation des Dimeraggregates bei $E_{1/2} \approx 0.58 \text{ V}$ anschließt. Die bei $E_p \approx 1.00 \text{ V}$ auftretende, irreversible Oxidation ist der 2,7-Dibutoxynaphthalin-Brücke zuzuordnen, wie durch Kontrollexperimente mit 2,7-Dimethoxynaphthalin nachgewiesen wurde. Neben dem Lösungsmittel Dichlormethan, welches standardmäßig zur Bestimmung des Redoxverhaltens von Merocyaninen Einsatz findet, eignet sich insbesondere auch Acetonitril um das Redoxverhalten dieser Farbstoffe zu untersuchen. In diesem Solvens aggregiert die Pinzette **67f**, wie in Kapitel 3.3.2.2 beschrieben, mit einer Dimerisierungskonstante von $K_{\text{dim}} \approx 5.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ deutlich stärker als in Dichlormethan ($K_{\text{dim}} \approx 6.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$). Da die Zugabe vom Leitsalz NBu_4PF_6 , wie durch Kontrollexperimente bestätigt, keine merklichen Veränderungen der Dimerisierungskonstanten in beiden Solventien verursacht, stellt $\text{MeCN}/0.05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ ein ideales Lösungsmittel/Leitsalz-Gemisch zur detaillierten Untersuchung des Dimer-Oxidationsverhaltens dar. Um den Einfluss der Aggregation auf das Redoxverhalten der Pinzette **67f** in $\text{MeCN}/0.05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ studieren zu können, mussten jedoch zunächst die Messbedingungen optimiert werden. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit des Farbstoffes ($c \approx 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) wurde das Cyclovoltammogramm bei tiefer Temperatur ($T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgenommen, um einen möglichst geringen molaren Anteil an monomerer Spezies in Lösung zu gewährleisten ($\alpha_{\text{mon}} < 0.10$).

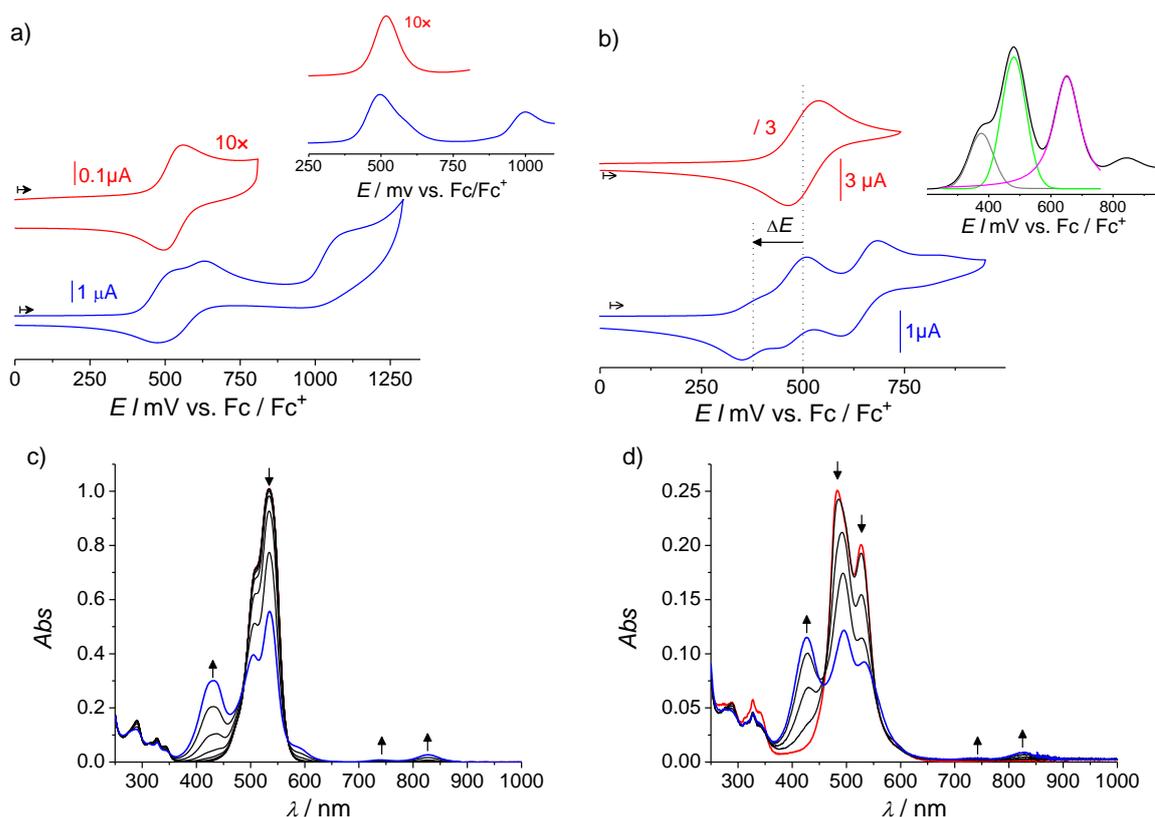


Abbildung 71. a) Konzentrationsabhängige Cyclovoltammogramme des Farbstoffes **67f** in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ und zugehörige Square Wave Voltammogramme als Einsatz ($c = 3.0 \times 10^{-5}$ M: rote Linien; $c = 2.5 \times 10^{-4}$ M: blaue Linien; $T = 25$ °C; vs. Fc/Fc⁺). b) Cyclovoltammogramme der Farbstoffe **59** ($c = 4.0 \times 10^{-4}$ M: rote Linie; $T = 25$ °C) und **67f** ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M: blaue Linie; $T = -20$ °C) in MeCN/0.05 M NBu₄PF₆ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ (vs. Fc/Fc⁺). Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Lage der Halbstufenpotentiale E_{Ox1} beider Farbstoffe an. Einsatz: Zugehöriges Square Wave Voltammogramm von **67f** (schwarze Linie) und Dekonvolutionsanalyse der ersten drei Oxidationswellen mittels Voigt-Anpassungsfunktionen. (c) SEC der Pinzette **67f** in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C). Rote Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 825 mV. (d) SEC der Pinzette **67f** in MeCN/0.05 M NBu₄PF₆ ($c = 2.0 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C). Rote Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 1000 mV. Die Pfeile in (c,d) deuten die spektralen Veränderungen bei steigendem Potential an.

Unter diesen Bedingungen konnten die CV-Messungen nur in einem kurzen Zeitfenster durchgeführt werden, da bereits nach wenigen Minuten die Präzipitation von **67f** einsetzte. Das aufgenommene Cyclovoltammogramm (Abbildung 71b, blaue Linie) weist vier aufeinanderfolgende, verschieden stark ausgeprägte reversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2} = 0.38$ V, $E_{1/2} = 0.48$ V, $E_{1/2} = 0.65$ V und $E_{1/2} = 0.84$ V auf, deren Auftreten durch ein zusätzliches Square Wave Voltammogramm bestätigt wurde (Einsatz in Abbildung 71b). Diese Beobachtung scheint durchaus mit der Ausbildung des vier Chromophore umfassenden

Dimerstapels in Einklang zu stehen, in dem alle Chromophore durch ihre räumliche Nähe miteinander elektronisch wechselwirken können. Die gefundene Reversibilität der einzelnen Oxidationsprozesse von **67f** in MeCN/0.05 M NBu₄PF₆ ist ein zweifelsfreier Nachweis für die Stabilität des oxidierten Dimeraggregates. Eine denkbare und bewiesenermaßen kinetisch nicht gehemmte Dissoziation der Dimer-Radikalkationen/Dikationen sollte sonst auf der langsamen CV-Zeitskala beim Potentialrücklauf zu einer einzigen kathodischen Welle führen, wie es für das **67f**-Monomer in CH₂Cl₂/0.1 M NBu₄PF₆ beobachtet wird. Um einen generellen Einfluss des Lösungsmittels auf das Redoxverhalten der ATOP-Farbstoffe auszuschließen, wurde als Kontrollexperiment von der Referenz **59** ($c = 4.0 \times 10^{-4}$ M; $\alpha_{\text{mon}} = 1$) ein Cyclovoltammogramm in MeCN/0.05 M NBu₄PF₆ aufgenommen. Wie in Abbildung 71b (rote Linie) zu erkennen ist, weist diese Modellverbindung aber lediglich eine einzige Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.50$ V auf. Dementsprechend ist anzunehmen, dass für das **67f**-Monomer aufgrund fehlender elektronischer Wechselwirkung zwischen den räumlich getrennten ATOP-Chromophoren eine Entartung der HOMO-Energieniveaus vorliegt. Diese wird allerdings im Zuge der Dimerisierung aufgehoben und verursacht ein deutlich komplexeres Oxidationsverhalten. Der erste Oxidationsprozess vom **67f**-Dimer ($E_{1/2} = 0.38$ V) läuft dabei bei kleinerem Potential als derjenige der Referenz **59** ($\Delta E = 0.12$ V; vgl. Abbildung 71b) bzw. des **67f**-Monomers in CH₂Cl₂ ($\Delta E = 0.14$ V) ab. Somit bewirkt die Aggregation eine Destabilisierung des HOMO-Energieniveaus, so dass folglich auch die Selbstorganisation von Merocyaninen im Blend organischer Solarzellen kleinere maximale V_{OC} -Werte hervorrufen sollte. Auch der zweite Oxidationsprozess im **67f**-Dimer ($E_{1/2} = 0.48$ V) tritt noch bei kleinerem Potential als die Oxidation des **67f**-Monomers bzw. der Referenz **59** auf, wohingegen der dritte ($E_{1/2} = 0.65$ V) und vierte ($E_{1/2} = 0.84$ V) Oxidationsprozess bei höheren Potentialen ablaufen.

Ähnliche Resultate wurden auch bei elektrochemischen Studien an konjugierten Oligothiophenen gefunden.^[130] Hierbei wird die Aufspaltung der Redoxprozesse im Allgemeinen durch die Bildung von π -Dimeren^[116] erklärt, wobei eine Bindung zwischen den π -Systemen wechselwirkender Oligothiophen-Radikalkationen gebildet wird und die Elektronen über die wechselwirkenden π -Flächen delokalisiert sind. Durch die π -Dimerisierung wird ein gebildetes Radikalkation stabilisiert, weshalb die erste Oxidation gegenüber Referenzsystemen, die keine π -Dimerisierung eingehen, typischerweise erleichtert wird. Dagegen erschwert sich die Abgabe des zweiten Elektrons durch die Coulomb-Abstoßung zwischen gleichnamig geladenen π -Systemen. Möglicherweise kann das experimentell beobachtete komplexe Oxidationsverhalten des **67f**-Dimeraggregates in vergleichbarer Weise erklärt

werden. Da man hierbei aber die Wechselwirkung zwischen vier übereinandergestapelten ATOP-Chromophoren berücksichtigen muss, gestaltet sich eine Übertragung des Modells der π -Dimere auf das hier untersuchte System als äußerst schwierig, weshalb an dieser Stelle keine verlässlichen Schlussfolgerungen aufgestellt werden konnten.

Ein Einfluss der Dimerisierung auf das Reduktionsverhalten von **67f** konnte nicht nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Irreversibilität des Reduktionsprozesses begründet.

Beim Studium der Oxidationsprozesse von **67f** mit der Spektroelektrochemie (SEC) treten in den gemessenen Absorptionsspektren sowohl in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ als auch in $\text{MeCN}/0.05 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ signifikante spektrale Veränderungen auf (Abbildung 71c,d). Betrachtet man die jeweils in rot dargestellten Ausgangsspektren bei einem Potential von 0 mV, so ist festzustellen, dass in Dichlormethan unter den Messbedingungen hauptsächlich Monomer mit Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$, in MeCN-Lösung dagegen überwiegend das Dimeraggregat mit $\lambda_{\text{max}} = 483 \text{ nm}$ vorliegt. Bei der Erhöhung des Potentials von 0 mV auf 825 mV (CH_2Cl_2) bzw. 1000 mV (MeCN) ist in beiden Lösungsmitteln ein Intensitätsverlust der **67f**-Absorptionsbanden und das simultane Erwachsen einer hypsochrom verschobenen Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 430 \text{ nm}$ und einer stark bathochrom verschobenen Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 825 \text{ nm}$ zu beobachten. Aufgrund ihres nahezu identischen Absorptionsprofils - den Spektralbereich zwischen 480 – 550 nm ausgenommen - können die jeweils in blau wiedergegebenen Spektren vermutlich der gleichen Spezies zugeordnet werden, wobei die im Molekül enthaltenen ATOP-Chromophore zum Radikalkation oxidiert sind. Da der Oxidationsprozess in beiden Fällen nicht vollständig ist, sind die Spektren von der verbleibenden Absorption des neutralen ATOP-Chromophors zwischen 480 – 550 nm überlagert. Führt man das Potential ausgehend von 825 mV (CH_2Cl_2) bzw. 1000 mV (MeCN) direkt zurück, so wird das ursprüngliche Absorptionsspektrum bei 0 mV zurückerhalten, wodurch die Reversibilität des Prozesses bestätigt wird. Dagegen resultiert eine Erhöhung der Potentiale über die angegebenen Werte hinaus in einer irreversiblen Zersetzung des Farbstoffes, so dass das Ausgangsspektrum nicht wieder erhalten werden kann.

3.3.3 Supramolekulare Polymerisation des Farbstoffes 72

Ein erster Hinweis auf das Vorliegen aggregierter Spezies konnte durch UV/Vis-Spektroskopie in THF/MCH-Lösungsmittelgemischen gefunden werden. Abbildung 72a zeigt die direkt nach der Probenpräparation aufgenommenen, nicht äquilibrierten Spektren des Farbstoffes 72 in THF/MCH-Mischungen mit THF-Volumenanteilen von 100 – 30 %. In reinem THF wird, wie auch in CH₂Cl₂ (siehe Abbildung 48a), eine sehr breite Absorptionsbande beobachtet, die dem monomeren Farbstoff zugeordnet werden kann. Ein zunehmender MCH-Anteil verursacht zunächst kaum spektrale Veränderungen. Erst ab über 50 Vol% MCH tritt merklich die Selbstorganisation von 72 ein, die mit einem Intensitätsverlust der Monomerbande ($\lambda_{\max} = 621 \text{ nm}$) und einem gleichzeitigen Anstieg der Absorbanz bei $\lambda_{\max} = 658 \text{ nm}$ einhergeht. Diese für Merocyanine äußerst ungewöhnlichen spektralen Veränderungen sind vermutlich auf die Bildung von *J*-artigen Aggregaten zurückzuführen. Ferner wurde im Rahmen der zuvor beschriebenen Experimente eine merkliche Farbänderung beim Altern der THF/MCH = 40:60-Probe festgestellt. Diese Beobachtung motivierte die Kinetik der Aggregatbildung detailliert zu untersuchen. Für diese Studien wurde die Bildung des Farbstofforganisations nach der MCH-Zugabe über einen Zeitraum von 30 h spektroskopisch verfolgt (Abbildung 72b). Dabei kam eine THF/MCH-Mischung mit Volumenanteilen von 42.5:57.5 zum Einsatz, da sich die Aggregatbildung in diesem Gemisch über einen Zeitraum von mehreren Stunden erstreckt. Im zeitlichen Verlauf des Experiments nimmt die Intensität der Monomerbande ab, während sich die bathochrom verschobene *J*-Bande ausbildet. Die Umwandlung der monomeren in die aggregierte Spezies ist dabei von der Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei $\lambda = 642 \text{ nm}$ begleitet, der allerdings nicht ideal definiert ist. Auch im Bereich von 300 – 450 nm sind merkliche spektrale Veränderungen erkennbar, welche durch die Aggregation des Farbstoffes verursacht werden. Erstaunlicherweise ist die zur kinetischen Untersuchung verwendete Lösung über mehr als zwei Tage stabil, sobald man die Probe aber schüttelt, tritt eine sofortige Präzipitation der Aggregate auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich in Lösung lange faserförmige Aggregate bilden, die durch den externen Reiz des Schüttelns miteinander vernetzen und so bereits für das bloße Auge sichtbare Aggregate bilden (vergleiche AFM/SEM-Studien, Abbildung 74).

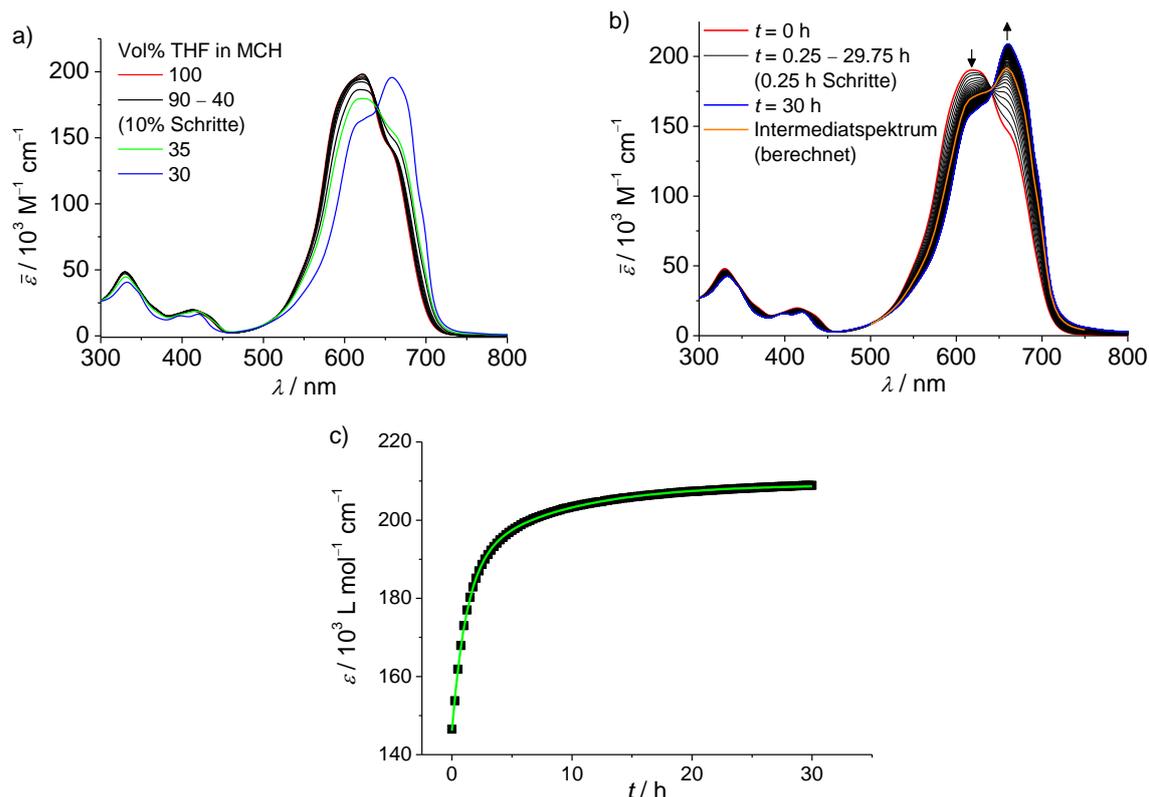


Abbildung 72. a) Lösungsmittelabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren des Farbstoffes **72** in THF/MCH-Mischungen ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$). b) Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren von **72** in THF/MCH (42.5:57.5) in einem Zeitraum von 0 – 30 h nach der Zugabe von MCH (Zeitintervall: 15 min; $c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Das rote Spektrum entspricht der monomeren Spezies, das blaue Spektrum entspricht der aggregierten Spezies und die, für den Spektralbereich von 500 – 750 nm durch multilineare Anpassung der Datenpunkte nach Gleichung 26 berechnete, orange Linie entspricht dem Spektrum des Intermediates. Die Pfeile kennzeichnen die spektralen Veränderungen mit zunehmender Zeit. c) Auftragung der Extinktionswerte bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ gegen die Zeit (\blacksquare) sowie Darstellung der nichtlinearen Regressionskurve (grüne Linie) basierend auf zwei aufeinanderfolgenden, irreversiblen Prozessen mit Kinetik erster Ordnung (Gleichung 26).

Unter Annahme zweier aufeinanderfolgender irreversibler Prozesse 1. Ordnung lässt sich die Kinetik der Aggregatbildung in ausgezeichneter Weise beschreiben (Abbildung 72c). Die Bildung des finalen Aggregates (*Agg*) ausgehend vom monomeren Farbstoff (*Mon*) könnte demnach über ein Intermediat (*Int*), entsprechend der in Gleichung 23 wiedergegebenen Reaktionsfolge verlaufen, wodurch auch das Fehlen eines exakten isosbestischen Punktes erklärt wird.



Dabei bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Intermediat- bzw. der Aggregatbildung. Zu der Zeit $t = 0$ sind die Anfangskonzentrationen der drei Spezies $c_{\text{Mon}} = c_T$ bzw. $c_{\text{Int}} = 0$, $c_{\text{Agg}} = 0$ und die Konzentrationen zur Zeit t sind c_{Mon} , c_{Int} und c_{Agg} .

Geht man nun für die Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeiten aller beteiligten Spezies von irreversiblen kinetischen Prozessen 1. Ordnung aus, so lässt sich das Problem mathematisch lösen. Die Absorption aller beteiligten Spezies zu der Zeit t ist gleich der Summe der Absorptionen von Monomer, Intermediat und finalem Aggregat entsprechend Gleichung 24.

$$Abs(t) = \varepsilon_{\text{Mon}} \cdot d \cdot c_{\text{Mon}} + \varepsilon_{\text{Int}} \cdot d \cdot c_{\text{Int}} + \varepsilon_{\text{Agg}} \cdot d \cdot c_{\text{Agg}} \quad (24)$$

Dabei bedeuten ε_{Mon} , ε_{Int} und ε_{Agg} die normierten Extinktionskoeffizienten der beteiligten Spezies sowie d die Schichtdicke der verwendeten Küvette. Bezieht man die Ratengleichungen für die Konzentrationsänderungen der drei Spezies in Abhängigkeit von der Zeit ein, deren Herleitung in der Literatur^[131] beschrieben ist, so erhält man Gleichung 25.

$$Abs(t) = d \cdot \left(\varepsilon_{\text{Mon}} \cdot c_{\text{T}} \cdot e^{-k_1 t} + \varepsilon_{\text{Int}} \cdot \left[\frac{k_1 c_{\text{T}}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] + \varepsilon_{\text{Agg}} \cdot \left[c_{\text{T}} - \frac{c_{\text{T}} k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{c_{\text{T}} k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \right) \quad (25)$$

Ausklammern von c_{T} (Gesamtfarbstoffkonzentration), Umrechnung auf die Extinktionswerte und zusammenfassen gleicher Exponentialterme ergibt die Gleichung 26.

$$\varepsilon(t) = \frac{Abs(t)}{c_{\text{T}} \cdot d} = \varepsilon_{\text{Agg}} + \left(\varepsilon_{\text{Mon}} + \varepsilon_{\text{Int}} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} - \varepsilon_{\text{Agg}} \cdot \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right) \cdot e^{-k_1 t} + \left(-\varepsilon_{\text{Int}} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} + \varepsilon_{\text{Agg}} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot e^{-k_2 t} = \varepsilon_{\text{Agg}} + A_1 \cdot e^{-k_1 t} + A_2 \cdot e^{-k_2 t} \quad (26)$$

Trägt man die gemessenen Extinktionswerte $\varepsilon(t)$ bei $\lambda = 660$ nm gegen die Zeit auf (Abbildung 72c), so kann ein exponentieller Kurvenverlauf beobachtet werden. Eine Anpassung dieser Daten mit der Gleichung 26 ergibt einen sehr guten Fit mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 > 0.999$. Ferner liefert die Anpassung zwei verschiedene Ratenkonstanten, $k_1 = 0.61 \pm 0.17 \text{ h}^{-1}$ für die Bildung des Intermediats und $k_2 = 0.10 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$ für die Bildung des finalen Aggregates.⁹ Vertauscht man die k_1 - und k_2 -Anpassungsparameter, so wird die identische nichtlineare Regressionskurve erhalten (vgl. Gleichung 26). Somit gibt es zwei mathematische Lösungen zur Anpassung der experimentellen Datenpunkte von denen allerdings nur eine, wie nachfolgend erklärt, physikalisch sinnvoll ist. Die richtige Zuordnung der Raten k_1 und k_2 ist durch den Anpassungsparameter ε_{Int} möglich. Für die oben angegebene Zuordnung der Ratenkonstanten, mit einem um etwa den Faktor sechs schnelleren Bildungsprozess des Intermediats, werden sinnvolle ε_{Int} -Werte erhalten. Für die

⁹ Die angegebenen Ratenkonstanten k_1 und k_2 stellen einen Mittelwert aus 47 nichtlinearen Regressionsanalysen im Spektralbereich von 500 – 750 nm (5 nm Intervalle) dar (für Details, siehe Experimentalteil).

Anpassung bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ ergibt sich beispielsweise $\varepsilon_{\text{Int}} = 191600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wohingegen das Vertauschen von k_1 und k_2 einen abwegigen Wert von $\varepsilon_{\text{Int}} = 449500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liefert. Führt man nun die Regressionsanalyse bei verschiedenen Wellenlängen durch, so lässt sich das Spektrum des Intermediats berechnen, welches in der Abbildung 72b als orange Linie für den Spektralbereich von 500 – 750 nm wiedergegeben ist.

Basierend auf den ermittelten Ratenkonstanten ist es zudem möglich, die zeitabhängige Entwicklung der Konzentrationen der drei beteiligten Spezies zu berechnen. Dafür werden k_1 , k_2 und c_T in die Ratengleichung für die einzelnen Spezies (vgl. Gleichung 25)^[131] eingesetzt und die erhaltenen Werte gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 73). Durch das k_1/k_2 -Verhältnis von ungefähr sechs, wird die Konzentration des Monomers rasch abgebaut und das Intermediat tritt zwischenzeitlich mit verhältnismäßig hoher Konzentration auf. Sein Maximum erreicht c_{Int} mit $7.1 \times 10^{-6} \text{ M}$ nach $t = 3.5 \text{ h}$. Im weiteren Verlauf des Aggregationsprozesses nimmt c_{Int} wieder merklich auf Kosten der Bildung der finalen Aggregate ab. Die Konzentration $c_{\text{Agg}}(t)$ weist einen sigmoidalen Kurvenverlauf auf, wie er bei kooperativen kinetischen Prozessen beobachtet wird.^[132]

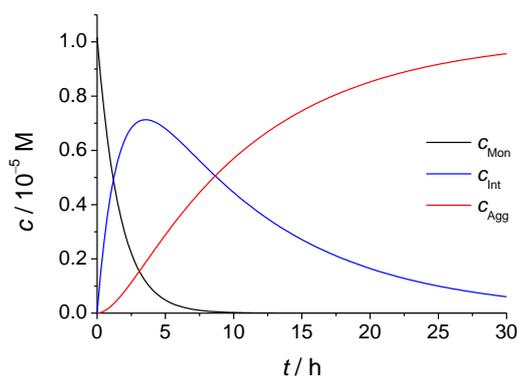


Abbildung 73. Zeitabhängigkeit der Konzentrationen c_{Mon} des Monomers, c_{Int} des Intermediats und c_{Agg} des finalen Aggregates berechnet nach einem Modell zweier aufeinanderfolgender irreversibler Reaktionen erster Ordnung ($c_T = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; $k_1 = 0.61 \text{ h}^{-1}$, $k_2 = 0.10 \text{ h}^{-1}$) für den Farbstoff **72** in THF/MCH (42.5:57.5) bei $T = 20 \text{ °C}$.

Da die Farbstofforganisate durch externe Reize schon bei Konzentrationen von $c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ präzipitieren, konnte ihre genaue Struktur in Lösung nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Aus dem gleichen Grund erwies sich die Bestimmung thermodynamischer Kenndaten für den Aggregationsprozess durch konzentrationsabhängige UV/Vis-Experimente als nicht praktikabel. Ebenso vermochten temperaturabhängige UV/Vis-Messungen keinen Aufschluss über die Thermodynamik des Aggregationsprozesses zu liefern, da sich die gebildeten Farbstofforganisate selbst bei einer Erwärmung auf bis zu $T = 65 \text{ °C}$ als stabil erwiesen, so dass keine Dissoziation in Monomere zu beobachten war.

Die Struktur der Farbstofforganisations konnte dagegen auf HOPG- und SiO_x-Substraten durch rasterkraftmikroskopische (AFM) bzw. rasterelektronenmikroskopische (SEM) Messungen¹⁰ visualisiert werden (Abbildung 74). Hierzu wurden 10⁻⁵-molare Lösungen von **72** in THF/MCH-Mischungen durch Rotations- oder Tropfbeschichtung auf HOPG- bzw. Siliziumwafer-Oberflächen aufgebracht. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden dabei zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Probenpräparation angefertigt, um den kinetischen Verlauf der Aggregatbildung studieren zu können. Bereits die zehn Minuten nach Probenpräparation aufgenommenen AFM-Bilder (Abbildung 74a-c) zeigen neben den Adsorptionsschichten monomerer Spezies isolierte faserförmige Farbstofforganisations, die eine Länge von etwa 100 – 500 nm aufweisen. Die Dicke der Monomer-Adsorptionsschichten beträgt 4 – 6 Å, wohingegen die Aggregatfasern Höhen von 2.6 – 3.2 nm besitzen, welche ungefähr einem Moleküldurchmesser von **72** entsprechen. Die vier Stunden nach Probenpräparation aufgenommenen Bilder (Abbildung 74d-f) zeigen kaum noch Adsorptionsschichten des monomeren Farbstoffs, dagegen wird eine Verflechtung der dünnen eindimensionalen Fasern zu größeren Aggregaten beobachtet, die Höhen von etwa 10 – 50 nm und Längen von mehreren Mikrometern aufweisen. Vergleichbare Resultate wurden auf Siliziumwafern mittels SEM-Messungen erhalten. Dabei zeigen die zehn Minuten nach Probenpräparation erzeugten Aufnahmen (Abbildung 74g) isolierte faserförmige Aggregate mit Durchmessern von 4 – 5 nm, so dass von der Zusammenlagerung mindestens zweier Molekülstränge auszugehen ist, was womöglich durch die Probenpräparation (Tropfbeschichtung) hervorgerufen wird. Führt man die SEM-Studien mit äquilibrierten Lösungen (24 h nach der Probenpräparation) durch (Abbildung 74h), so kann man analog zu den AFM-Bildern in Abbildung 74d-f stark vernetzte, lange Farbstofforganisations beobachten. Um einen Einblick in die mögliche Struktur der Farbstofforganisations zu erlangen, wurde eine computergestützte Modellierung der Aggregatstruktur vorgenommen (Abbildung 75). Dabei können zwei verschiedenartig aufgebaute Dimerbausteine ausgemacht werden. Betrachtet man den in Abbildung 75a wiedergegebenen dicht gepackten Dimerbaustein, so ist festzustellen, dass alle drei Chromophore einer Monomereinheit in jeweils antiparalleler Packung zu den Chromophoren des Nachbarmoleküls ausgerichtet sind. Aus sterischen Gründen vermögen diese jedoch nicht eine perfekt zentrosymmetrische Anordnung einzunehmen, stattdessen weisen sie einen erheblichen translatorischen Versatz zueinander auf. Im Rahmen der Exzitonentheorie würde diese Struktur in einer *J*-artigen Kopplung

¹⁰ Die hier beschriebenen AFM/SEM-Messungen wurden von Dr. Vladimir Stepanenko durchgeführt.

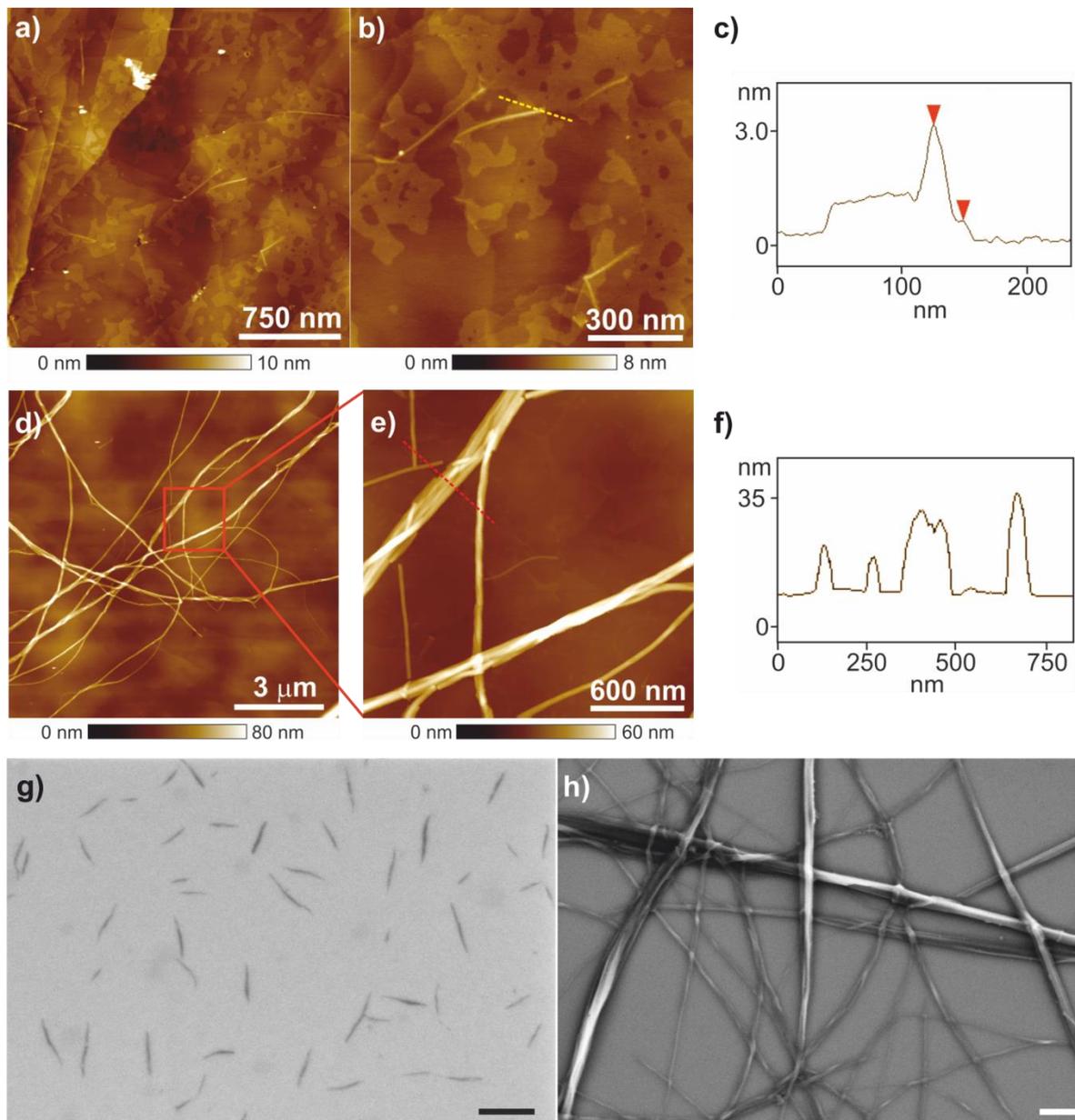


Abbildung 74. (a-f) Zeitabhängige rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des Farbstoffes **72** auf HOPG, erhalten durch Rotationsbeschichtung aus einer THF/MCH-Lösung (42.5:57.5; $c = 1 \times 10^{-5}$ M; 500 rpm). (a-c) Aufnahmen 10 min nach Probenpräparation; (d-f) Aufnahmen 4 h nach Probenpräparation. (a,b,d,e) Höhenbilder; (c) Querschnittsanalyse entlang der gelben Linie in (b). (f) Querschnittsanalyse entlang der roten Linie in (e). (g) SEM-Aufnahme einer aus THF/MCH-Lösung (42.5:57.5; $c = 1 \times 10^{-5}$ M; 10 min nach Probenpräparation) mittels Tropfbeschichtung abgeschiedenen Probe des Tris(IDTM)-Farbstoffes **72** auf SiO_x . (h) SEM-Bild einer aus THF/MCH-Lösung (47.5:52.5; $c = 1 \times 10^{-5}$ M; 24 h nach Probenpräparation) mittels Tropfbeschichtung abgeschiedenen Probe des Farbstoffes **72** auf SiO_x . Die Aufnahmen in (g,h) wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV erzeugt. Die Balken in (g,h) entsprechen einer Länge von 400 nm.

resultieren, was in völliger Übereinstimmung mit dem beobachteten Aggregatspektrum steht. In gleicher Weise ist die verhältnismäßig geringe bathochrome Verschiebung der Aggregatbande mit dem Strukturmodell vereinbar. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass

die miteinander wechselwirkenden Chromophore keine ideale Kopf-Schwanz-artige Anordnung mit $\theta = 0^\circ$ (vergleiche Kapitel 2.1), sondern vielmehr einen Winkel von $\theta \approx 35^\circ$ zueinander einnehmen, wodurch nach Abbildung 3 eine kleinere exzitonische Aufspaltung resultiert. In diesem dicht gepackten Dimer sind ferner die Schwefelatome interagierender Chromophore räumlich eng benachbart, was womöglich zusätzlich zur Stabilisierung dieser Baueinheit beiträgt. Um über den kompakten Dimerbaustein hinaus einen ausgedehnten Aggregatstrang mit jeweils antiparalleler Orientierung wechselwirkender Chromophore aufzubauen, ist eine Verzahnung der Indolenindonoren notwendig, wie in der Abbildung 75b dargestellt, die in einem etwas loser gepackten Dimer resultiert. In diesem Dimerbaustein sind die Chromophore aus sterischen Gründen sowohl translatorisch als auch rotatorisch gegeneinander versetzt. Basierend auf dieser zweiten Wechselwirkung könnte die im UV/Vis-Spektrum des Farbstofforganisations beobachtete, hypsochrome Schulter bei $\lambda \approx 625$ nm erklärt werden. Zuletzt ist in Abbildung 75c ein Kalottenmodell für einen vier Moleküle umfassenden Strukturausschnitt einer eindimensionalen Aggregatfaser gezeigt. Ein wichtiges Strukturmerkmal des geometrieoptimierten Modells stellen die peripher um den Farbstoffstrang angeordneten Alkylseitenketten an den Indolenindonoren dar. Diese sorgen für eine ausreichende Löslichkeit des Farbstofforganisations und ermöglichen die experimentell beobachtete Vernetzung der einzelnen Stränge durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten.

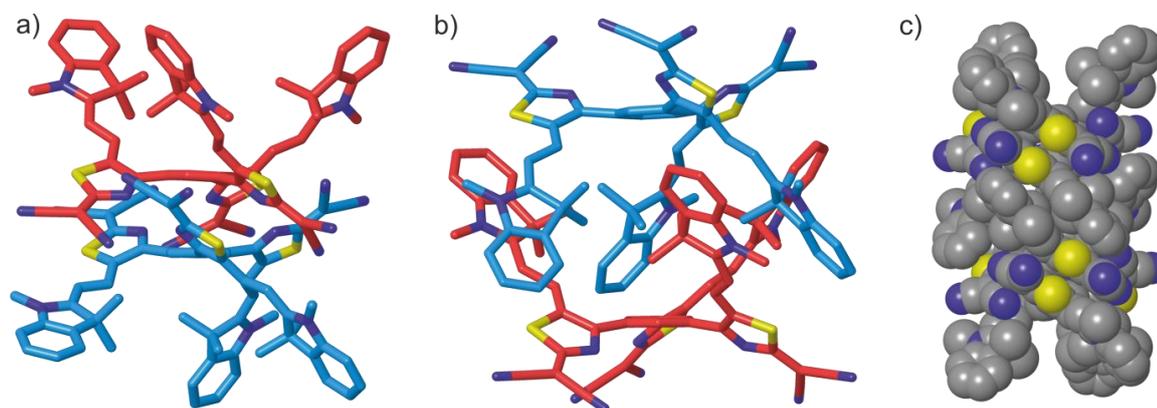


Abbildung 75. Seitenansicht der (a) dicht gepackten bzw. (b) loser gepackten, geometrieoptimierten Dimereinheit des Farbstoffs **72** mit jeweils antiparalleler Anordnung miteinander wechselwirkender Chromophore. (c) Vier Moleküle umfassender Ausschnitt aus dem geometrieoptimierten, eindimensionalen Aggregatstrang. Die Strukturoptimierungen wurden mit MacroModel anhand von Kraftfeldrechnungen (Amber) durchgeführt. Zur Übersichtlichkeit wurden die Alkylseitenketten am Indolenindonor durch Methylgruppen ersetzt und die Wasserstoffatome nicht wiedergegeben.

Auf den zuvor diskutierten Ergebnissen fußend kann ein zweistufiger Aggregationsprozess für den Tris(IDTM)-Farbstoff **72** vorgeschlagen werden (Abbildung 76). Die Moleküle, welche einen Durchmesser von etwa 3.0 nm besitzen, lagern sich womöglich zunächst mit einer Rate von $k_1 = 0.61 \text{ h}^{-1}$ zu eindimensionalen Fasern durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren zusammen. Diese isolierten fibrillären Farbstofforganismate könnten nachfolgend in einem etwas langsameren Prozess ($k_2 = 0.10 \text{ h}^{-1}$) durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen ihren nach außen gerichteten Alkylketten miteinander verflechten und damit mesoskopische Strukturen bilden.

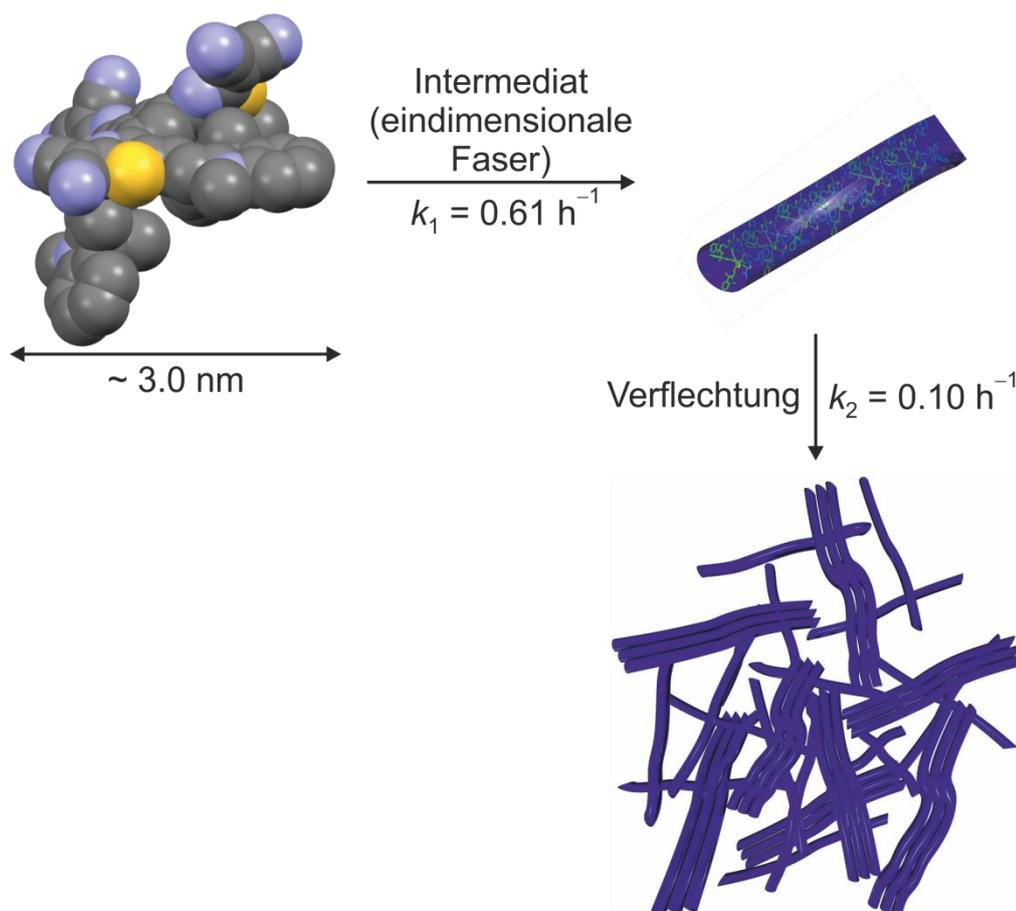


Abbildung 76. Vorschlag für einen zweistufigen Aggregationsprozess des Tris(IDTM)-Farbstoffs **72**. Schematische Illustration der Bildung eindimensionaler Fasern als intermediäre Spezies ausgehend vom monomeren Farbstoff (Ratenkonstante $k_1 = 0.61 \text{ h}^{-1}$) durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren. Verflechtung der Fasern durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den nach außen gerichteten Alkylketten unter Bildung großer supramolekularer Polymerstränge (Ratenkonstante $k_2 = 0.10 \text{ h}^{-1}$).

3.4 Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen¹¹

3.4.1 Einfluss der hierarchischen supramolekularen Polymerisation von **67b** auf den Wirkungsgrad¹²

Der Einfluss der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen, intramolekularen Faltung und der sich anschließenden supramolekularen Polymerisation des Bis(ATOP)-Farbstoffes **67b** auf sein Potential zur Erzeugung von Photostrom wurde in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen untersucht. Dazu wurde **67b** als Donorkomponente gemeinsam mit dem Akzeptor PC₆₁BM in Bauteile mit der allgemeinen Struktur Glas/ITO/PEDOT:PSS/**67b**:PC₆₁BM (50 nm)/Al eingebracht. Zur Referenzierung dienten **ATOP4**:PC₆₁BM-BHJ-Solarzellen, die bezüglich der Zusammensetzung der aktiven Schicht optimiert wurden. Die Referenz **ATOP4** kann keine Faltung bzw. supramolekulare Polymerisation eingehen, sie dimerisiert lediglich in unpolaren Lösungsmitteln mit geringen Bindungskonstanten ($K_{\text{dim}} = 43 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ in Dioxan). Deshalb werden wahrscheinlich bei der schnellen Rotationsbeschichtung einer **ATOP4**/PC₆₁BM-Mischung keine definierten Farbstoffaggregate in der aktiven Schicht gebildet. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass sehr hohe Konzentrationen ($c \approx 10 \text{ mM}$) zur Prozessierung der aktiven Schicht der BHJ-Solarzellen zwingend erforderlich sind, um die gewünschte Schichtdicke von $d > 50 \text{ nm}$ zu erreichen. In Entsprechung zu den Löslichkeitseigenschaften der eingesetzten Fullerene werden daher überwiegend chlorierte Lösungsmittel zur Herstellung der aktiven organischen Schicht in BHJ-Solarzellen eingesetzt.^[12,133] In den durchgeführten Experimenten wurde die Farbstoff:PC₆₁BM-Schicht aus Chloroform ($\epsilon_r = 4.89$) abgetrennt, wobei die Selbstorganisation der Merocyaninfarbstoffe in den dünnen Filmen durch die Zugabe von 20 Vol% Toluol ($\epsilon_r = 2.38$) oder *o*-Xylol ($\epsilon_r = 2.6$) induziert wurde. In diesen speziell optimierten Lösungsmittelgemischen, die eine hinreichend hohe Löslichkeit beider organischer Halbleitermaterialien gewährleisten, liegt der Bis(ATOP)-Farbstoff **67b** zunächst hauptsächlich im aufgefalteten Zustand vor. Die Selbstorganisation von **67b** wird erst bei der Rotationsbeschichtung des ITO/PEDOT:PSS-Substrates durch die raschere Verdampfung des leichtflüchtigeren Chloroforms und der daraus resultierenden Anreicherung des unpolaren Sekundärlösungsmittels im Laufe des etwa 10 – 20 Sekunden dauernden Film-

¹¹ Die hier beschriebenen organischen Solarzellen wurden von Dipl.-Chem. Martin R. Lenze und M. Sc. Tobias Schnier an der Universität Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Meerholz hergestellt und charakterisiert.

¹² Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeiten wurden publiziert:

[118] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2071–2075.

bildungsprozesses hervorgerufen. Die Absorptionsspektren der aus den verschiedenen Lösungsmittelgemischen prozessierten **67b**:PC₆₁BM-Dünnschichten sind in Abbildung 77a dargestellt. Die Absorptionsbande des aus reinem Chloroform abgeschiedenen Films besitzt ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm und weist ferner eine hypsochrom verschobene Schulter bei $\lambda = 520$ nm auf. Somit wird impliziert, dass im Dünnschicht aufgefaltete und gefaltete Konformere von **67b** koexistieren. Im Gegensatz dazu erwächst bei den aus CHCl₃/Toluol (80:20) bzw. CHCl₃/*o*-Xylol (80:20) präparierten Schichten eine neue *H*-Aggregatbande bei $\lambda_{\text{max}} = 446$ nm, wobei gleichzeitig ein Intensitätsverlust der, dem gefalteten **67b**-Konformer zugeschriebenen, Schulter bei $\lambda = 520$ nm beobachtet wird. Diese experimentellen Befunde deuten darauf hin, dass das gefaltete **67b**-Konformer entsprechend dem in Lösung vorgeschlagenen hierarchischen supramolekularen Polymerisationspfad (siehe Kapitel 3.3.1) intermolekular zu ausgedehnten *H*-Aggregaten aggregiert. Dagegen bleiben die aufgefalteten Konformere ($\lambda = 560$ nm) unberührt. Die langsamere Verdampfung der höher siedenden aromatischen Lösungsmittel resultiert in einem verzögerten Schichtbildungsprozess und ermöglicht damit eine stärkere intermolekulare Aggregation. Deshalb weist der aus CHCl₃/*o*-Xylol (80:20) hergestellte Schicht die intensivste *H*-Bande auf.

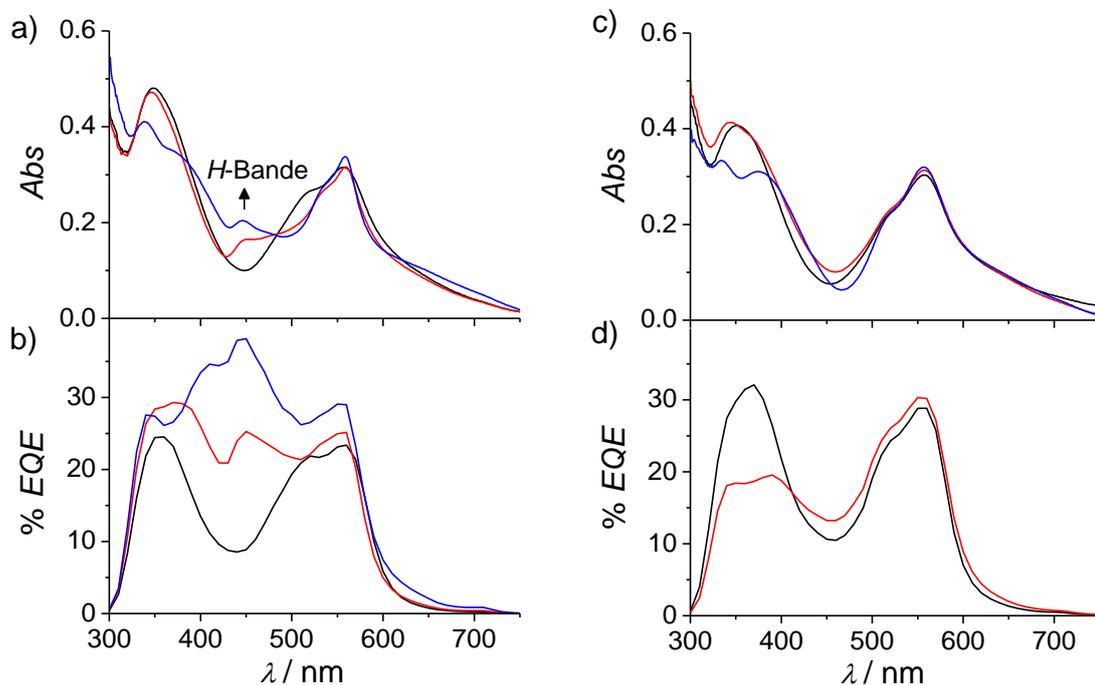


Abbildung 77. (a,c) UV/Vis-Dünnschichtabsorptions- und (b,d) EQE-Spektren von (a,b) **67b**:PC₆₁BM (30:70) und (c,d) **ATOP4**:PC₆₁BM (30:70) BJJ-Solarzellen in Abhängigkeit des zur Prozessierung eingesetzten Lösungsmittelgemischs CHCl₃ (schwarze Linie), CHCl₃/Toluol (80:20; rote Linie) und CHCl₃/*o*-Xylol (80:20; blaue Linie). Der Pfeil in (a) deutet die Entstehung der *H*-Aggregatbande an.

Beachtlicherweise verursachen Lösungsmittelzusätze mit einer höheren Polarität als CHCl_3 , wie Chlorbenzol ($\epsilon_r = 5.62$) oder *o*-Dichlorbenzol ($\epsilon_r = 9.93$), nicht die Ausbildung einer *H*-Aggregatbande (Abbildung 78). Gleichmaßen weisen die Absorptionsspektren von **ATOP4**:PC₆₁BM-Dünnschichten, die aus CHCl_3 /Toluol- (80:20) bzw. CHCl_3 /*o*-Xylol-Lösungsmittelgemischen (80:20) prozessiert wurden, keine beträchtlichen Änderungen zu den aus reinem CHCl_3 präparierten Filmen auf (Abbildung 77c), womit die enorme Bedeutung des Faltungsprozesses für die Ausbildung der *H*-Aggregatbande in **67b**:PC₆₁BM-Solarzellen untermauert wird.

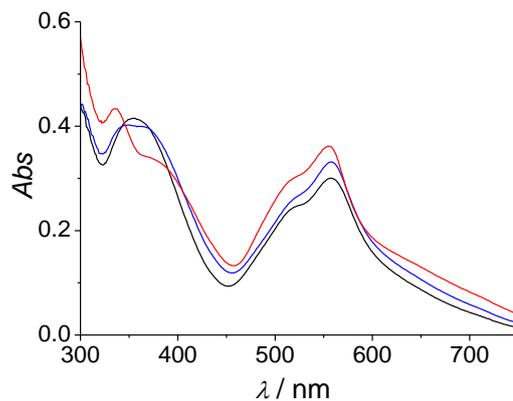


Abbildung 78. UV/Vis-Dünnschichtabsorptionsspektren von **67b**:PC₆₁BM (30:70) BJJ-Solarzellen in Abhängigkeit des zur Prozessierung eingesetzten Lösungsmittelgemischs: CHCl_3 (schwarze Linie), CHCl_3 /Chlorbenzol (80:20; blaue Linie) und CHCl_3 /*o*-Dichlorbenzol (80:20; rote Linie).

Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, resultierten die variierenden Prozessierungsbedingungen für **67b**:PC₆₁BM-Bauteile in modifizierten photovoltaischen Kennzahlen, wohingegen für **ATOP4**:PC₆₁BM-Zellen nur marginale Änderungen auftreten. Am auffälligsten ist die annähernde Verdopplung der J_{SC} -Werte, die nach Zusatz von unpolarem *o*-Xylol als Lösungsmitteladditiv bei **67b**:PC₆₁BM-Zellen beobachtet wird. Messungen der externen Quanteneffizienz zeigen, dass dieser Anstieg des Photostroms allein durch die *H*-aggregierten Farbstoffe hervorgerufen wird (Abbildung 77b). Folglich führt die Entstehung des *H*-Aggregates in den mit CHCl_3 /Toluol- beziehungsweise CHCl_3 /*o*-Xylol-Lösungen prozessierten Bauteilen zu einem substanziellen Anstieg der EQE -Werte zwischen 400 – 500 nm, da zumal die aus reinem CHCl_3 hergestellten Zellen in diesem Spektralbereich nur einen sehr kleinen Beitrag ($EQE < 10\%$ im Minimum bei $\lambda = 440$ nm) zum Photostrom leisten. Die Bauteile, deren aktive Schicht aus CHCl_3 /*o*-Xylol abgeschieden wurde, zeigten im Spektralbereich von 400 – 500 nm nahezu eine Verdreifachung des berechneten $J_{\text{SC}}(EQE)$ verglichen mit den aus reinem CHCl_3 erhaltenen Zellen. Die theoretischen $J_{\text{SC}}(EQE)$ -Werte wurden dafür mittels Integration unter Verwendung der Gleichung 10 (siehe Kapitel 2.3.2)

berechnet. In der Tat liefert die $\text{CHCl}_3/o\text{-Xylol}$ -Zelle zwischen 400 – 500 nm sogar den größten Beitrag zum gesamten Photostrom mit einem Maximum der *EQE*-Kurve von 38 % bei $\lambda = 450$ nm (Abbildung 77b), so dass im Vergleich zur korrespondierenden, aus CHCl_3 hergestellten Zelle eine Vervielfachung des *EQE*-Wertes bei $\lambda = 450$ nm beobachtet wird. Dieser Anstieg des Photostroms könnte durch eine Verbesserung des Exzitonen- und Ladungsträgertransports in den systematischer geordneten Domänen des *H*-Aggregates ($\lambda_{\text{max}} = 450$ nm) verglichen zu den eher amorphen Regionen ($\lambda_{\text{max}} = 560$ nm) der monomeren Farbstoffe hervorgerufen werden, in denen die Merocyanine vielmehr zufällig gepackt sind und es daher zu einer ausgeprägten Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung kommt.^[73b]

Tabelle 16. Photovoltaische Kennzahlen der **67b**:PC₆₁BM (30:70)- und **ATOP4**:PC₆₁BM (30:70)-BHJ-Solarzellen in Abhängigkeit des zur Prozessierung verwendeten Lösungsmittelgemisches unter simulierter AM1.5G-Sonneneinstrahlung bei 100 mW cm⁻² Strahlungsintensität.

Farbstoff	Lösungsmittelgemisch (Vol%)	V_{OC} / V	FF	$J_{\text{SC}} / \text{mA cm}^{-2}$	$J_{\text{SC}}(\text{EQE}) / \text{mA cm}^{-2}$	$PCE / \%$
67b	CHCl_3	0.93	0.40	2.26	2.28	0.85
67b	$\text{CHCl}_3/\text{Toluol}$ (80:20)	0.74	0.48	2.95	2.96	1.05
67b	$\text{CHCl}_3/o\text{-Xylol}$ (80:20)	0.70	0.40	3.92	3.85	1.09
ATOP4	CHCl_3	0.83	0.34	2.58	2.72	0.73
ATOP4	$\text{CHCl}_3/\text{Toluol}$ (80:20)	0.78	0.34	2.72	2.87	0.73

Obleich des signifikanten Anstiegs des gesamten Photostroms (+ 73 %) durch die Nutzung der hochenergetischen solaren Photonen zwischen 400 – 500 nm mit dem *H*-aggregierten Bis(merocyanin)-Farbstoff **67b** zeigen die photovoltaischen Kennzahlen in Tabelle 16 einen geringeren Anstieg (+ 23 %) des Wirkungsgrades von **67b**:PC₆₁BM-Solarzellen von 0.85 % (CHCl_3) auf 1.09 % ($\text{CHCl}_3/o\text{-Xylol}$). Der Grund hierfür ist, dass neben der gesteigerten Umwandlungseffizienz von Photonen in elektrischen Strom (höherer J_{SC}) ein Abfall der Leerlaufspannung um etwa 200 mV zu verzeichnen ist. Offensichtlich steht die Abnahme der Leerlaufspannung in direktem Zusammenhang mit der Anwesenheit des *H*-aggregierten Farbstoffes **67b** (siehe Daten in Tabelle 16), womit die Annahme bestätigt wird, dass die FMO-Niveaus von Merocyaninfarbstoffen durch ihre Selbstorganisation signifikant beeinflusst werden.^[78a]

3.4.2 Einfluss der Variation des Molekülgerüsts (D-A vs. D-A-D) auf den Wirkungsgrad¹³

Um die Auswirkung eines Molekülgerüstwechsels auf die photovoltaische Leistungsfähigkeit zu evaluieren, wurden die korrespondierenden D-A- (**58**, **81**, **82**) und D-A-D-Farbstoffe (**74-76**) als Elektronendonorkomponente in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen untersucht. Der Einsatz zwei verschiedener Fullerenakzeptoren, PC₆₁BM und PC₇₁BM, sowie zwei unterschiedlicher Lochsammelkontakte (HCC), PEDOT:PSS und MoO₃, lieferte dabei vier Serien organischer Solarzellen mit der allgemeinen Zellarchitektur Glas/ITO/HCC/aktive Schicht/Ca/Ag. Die Bauteile wurden durch Anpassung der Dicke und der Farbstoff:Fulleren-Gewichtsanteile der aktiven Schicht optimiert. Dabei wurden für Schichtdicken von ca. 50 nm mit Fulleren-Gewichtsanteilen von etwa 70 % die besten Solarzellen erhalten. Eine Ausnahme stellt Farbstoff **76** dar, der die höchste Effizienz bei einem geringeren Fulleren-Gewichtsanteil (50 %) der aktiven Schicht aufweist.

Die charakteristischen photovoltaischen Kennzahlen der vier Serien von Solarzellen sind in Tabelle 17 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen resultiert die Verwendung von MoO₃ als HCC anstelle von PEDOT:PSS in einer Erhöhung der Leerlaufspannung und des Füllfaktors, wobei die Kurzschlussstromdichte unsystematisch variiert. Diese Ergebnisse werden gemeinhin einer günstigeren energetischen Anordnung zwischen den tief liegenden Farbstoff-HOMO-Niveaus und der hohen Austrittsarbeit von MoO₃ sowie einem reduzierten Kontaktwiderstand zugeschrieben.^[134] In ähnlicher Weise führt die Verwendung von PC₇₁BM anstelle von PC₆₁BM in der Regel zu einer Erhöhung der J_{SC} , während die V_{OC} - und FF -Werte kaum beeinflusst werden, was auf den höheren Absorptionskoeffizienten von PC₇₁BM zurückzuführen ist.^[113]

Vergleicht man die photovoltaischen Eigenschaften korrespondierender D-A- und D-A-D-Farbstoffe miteinander (siehe Tabelle 17), so werden für letztere durchweg um das zwei- bis vierfache effizientere Bauteile erhalten. Diese verbesserte Leistungsfähigkeit entspringt einer signifikanten Steigerung der J_{SC} -Werte als auch verbesserten Füllfaktoren (eine Ausnahme stellt das **74**:PC₇₁BM-Bauteil dar, worauf später gesondert eingegangen wird). Der starke Anstieg der J_{SC} von Bauteilen mit den Tetron-Donormaterialien **74-76** kann auf die folgenden Aspekte zurückgeführt werden:

¹³ Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeiten wurden publiziert:

[105] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, T. Schnier, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, angenommen.

Tabelle 17. Photovoltaische Kennzahlen der mit D-A-D-Farbstoffen **74-76** bzw. ihren entsprechenden D-A-Chromophoren **81, 58, 82** hergestellten, lösungsprozessierten Farbstoff:PC_xBM-BHJ-Solarzellen unter simulierter AM1.5G-Sonneneinstrahlung bei 100 mW cm⁻² Strahlungsintensität.

Farbstoff	wt% PC _x BM	HCC	V _{OC} / V	J _{SC} / mA cm ⁻²	FF	PCE / %
74	75 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.64	3.62	0.57	1.32
81	70 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.53	2.13	0.26	0.29
75	70 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.68	5.32	0.35	1.27
58	70 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.67	2.16	0.29	0.41
76	50 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.69	5.14	0.36	1.28
82	70 (X = 61)	PEDOT:PSS	0.61	2.36	0.32	0.45
74	75 (X = 61)	MoO ₃	0.89	3.16	0.67	1.87
81	70 (X = 61)	MoO ₃	0.83	2.96	0.34	0.85
75	70 (X = 61)	MoO ₃	0.95	5.75	0.42	2.30
58	70 (X = 61)	MoO ₃	0.75	2.50	0.32	0.60
76	50 (X = 61)	MoO ₃	0.83	5.61	0.47	2.21
82	70 (X = 61)	MoO ₃	0.74	2.50	0.36	0.66
74	75 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.34	2.39	0.31	0.25
81	70 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.54	2.51	0.24	0.33
75	70 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.67	6.09	0.33	1.35
58	70 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.68	2.82	0.28	0.54
76	50 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.71	5.72	0.37	1.49
82	70 (X = 71)	PEDOT:PSS	0.63	3.61	0.30	0.69
74	75 (X = 71)	MoO ₃	0.28	2.75	0.28	0.22
81	70 (X = 71)	MoO ₃	0.80	3.82	0.33	1.00
75	70 (X = 71)	MoO ₃	0.94	7.16	0.41	2.81
58	70 (X = 71)	MoO ₃	0.77	3.41	0.32	0.83
76	50 (X = 71)	MoO ₃	0.84	6.39	0.49	2.61
82	70 (X = 71)	MoO ₃	0.74	4.00	0.39	1.15

- (i) Die Absorption der Tetronefarbstoffe **74-76** ist deutlich höher als diejenige der entsprechenden Referenzfarbstoffe **58, 81** und **82** (vgl. Kapitel 3.2.1.1; Abbildung 36).
- (ii) Die bathochrome Verschiebung des D-A-D-Absorptionsmaximums führt zu einer verbesserten spektralen Überlappung mit dem solaren Photonenfluss, der bei etwa 700 nm kulminiert,^[79] und steigert daher die Nutzung solarer Photonen.
- (iii) Aufgrund des reduzierten dipolaren Charakters der Tetrone **74-76** sollten die Ladungsträgermobilitäten von Elektronen und Löchern in den Bauteilen der D-A-D-Donormaterialien besser zueinander angeglichen sein.
- (iv) Die D-A-D-Farbstoffe **74-76** weisen allgemein verbesserte Filmbildungseigenschaften als ihre Referenzen **58, 81** und **82** auf, wodurch neben J_{SC} auch die Füllfaktoren geringfügig gesteigert werden. **74:PC₆₁BM**-Bauteile weisen wegen einer sehr günstigen Morphologie der aktiven Schicht außergewöhnlich hohe FF von 0.57 und sogar 0.67 auf PEDOT:PSS bzw. MoO₃ auf. Dagegen resultiert die Verwendung von PC₇₁BM-

Fulleren in Kombination mit dem Donor **74** in einer sehr groben Trennung der Phasen, so dass die Leistung dieser Bauteile deutlich reduziert wird.

Die *UI*-Kennlinien der optimierten BHJ-Solarzellen mit den Donormaterialien **74-76** und **58, 81, 82** sind in der Abbildung 79a,c dargestellt. Für das optimierte Bauteil des Donors **76** wird ein deutlich höherer Wirkungsgrad von 2.61 % verglichen mit der Referenz **82** (1.15 %; Tabelle 17) beobachtet. Das Bauteil mit dem Farbstoff **75** weist eine noch höhere Effizienz von 2.81 % (Referenz **58**: 0.83 %) auf. Solarzellen des Farbstoffes **74** zeigen verbesserte V_{OC} - und FF -Werte von 0.89 V bzw. 0.67, allerdings begleitet von einer Reduktion des J_{SC} auf 3.16 mA cm^{-2} , womit ein Wirkungsgrad von lediglich 1.87 % resultiert (im Vergleich zu einem PCE von 0.85 % für die Referenz **81** unter identischen Bedingungen). Die *EQE*-Spektren der optimierten Solarzellen sind in Abbildung 79b,d wiedergegeben. Die Bauteile von **75** und **76** weisen eine effiziente Photokonversion ($EQE > 20 \%$) über den gesamten sichtbaren Spektralbereich mit Maxima von 30 % (380 nm) und 49 % (630 nm) bei

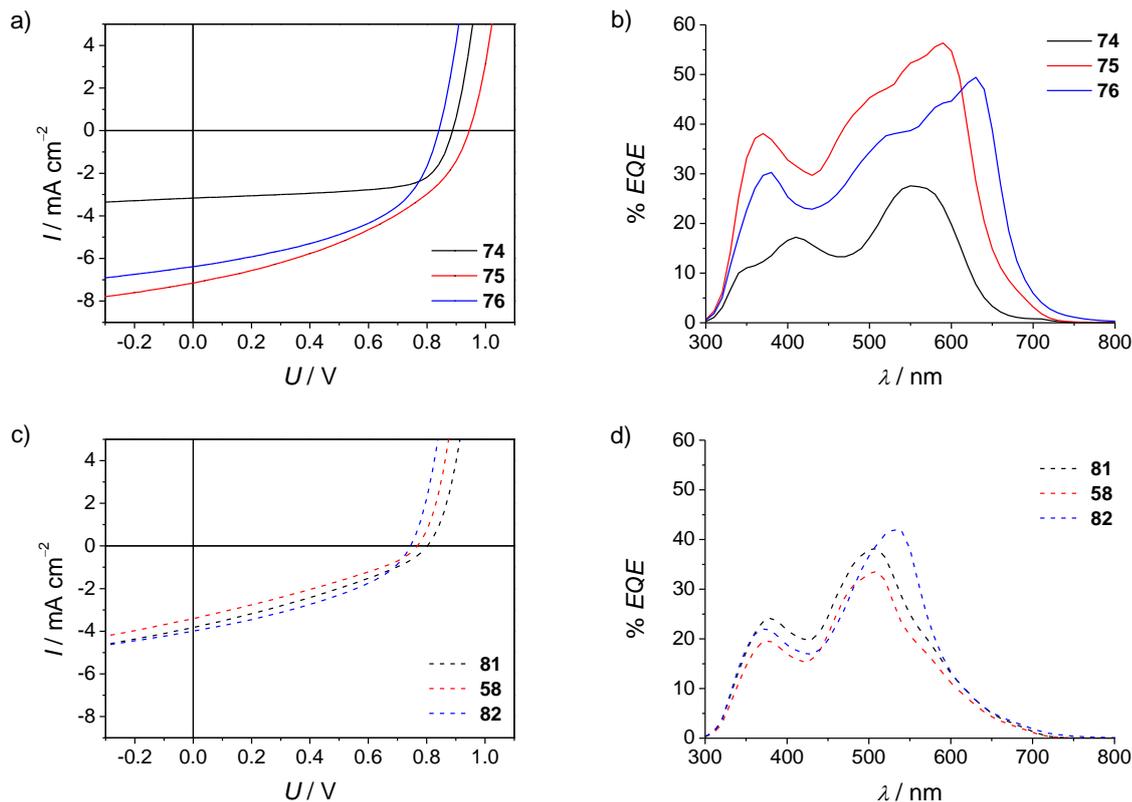


Abbildung 79. (a,c) *UI*-Kennlinien und (b,d) *EQE*-Spektren der optimierten BHJ-Solarzellen basierend auf den D-A-D-Farbstoffen **74-76** (a,b) und den zugehörigen D-A-Referenzen **58, 81, 82** (c,d) bestimmt unter simulierter AM1.5G-Sonneneinstrahlung (100 mW cm^{-2}): **74** (schwarze durchgezogene Linien, 75 wt% PC_{61}BM), **75** (rote durchgezogene Linien, 70 wt% PC_{71}BM), **76** (blaue durchgezogene Linien, 50 wt% PC_{71}BM), **81** (schwarze gestrichelte Linien, 70 wt% PC_{71}BM), **58** (rote gestrichelte Linien, 70 wt% PC_{71}BM), **82** (blaue gestrichelte Linien, 70 wt% PC_{71}BM).

76:PC₇₁BM-Zellen sowie 38 % (370 nm) und 56 % (590 nm) bei **75:PC₇₁BM**-Zellen auf, die die Absorptionsmaxima des Fullerenes und des jeweiligen D-A-D-Farbstoffes widerspiegeln. Wegen der Abwesenheit von PC₇₁BM und der inhärent geringeren Kurzschlussstromdichte mit PC₆₁BM besitzen die optimierten Bauteile des Farbstoffes **74** vergleichsweise geringe *EQE*-Werte mit einem Maximum von 28 % (550 nm).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Modifikation des Molekülgerüsts von einem D-A- zu einem D-A-D-System kaum Einfluss auf die Leerlaufspannungen resultierender BHJ-Solarzellen hat. Dagegen sind die Kurzschlussstromdichten und Füllfaktoren von Bauteilen mit den D-A-D-Farbstoffen im Vergleich zu denen der D-A-Referenzen merklich gesteigert, was auf die vorteilhafte, bathochrom verschobene Absorption und die verbesserten Filmbildungseigenschaften ersterer zurückzuführen ist. Somit vermögen die Solarzellen mit den D-A-D-Donormaterialien niederenergetische, solare Photonen bis zu $\lambda = 700$ nm zu nutzen (Abbildung 79b). Summa summarum konnte dadurch eine bis zu vierfache Steigerung der Wirkungsgrade für D-A-D:PC_xBM- gegenüber korrespondierenden D-A:PC_xBM-Solarzellen erzielt werden. Dabei wies das **75:PC₇₁BM**-Bauteil den höchsten Wirkungsgrad von 2.81 % auf. Die Studien brachten somit hervor, dass eine Abänderung des Molekülgerüsts von einem D-A- zu einem D-A-D-System ein vielversprechendes Konzept zur Verbesserung der Halbleiternatureigenschaften für photovoltaische Anwendungen darstellt.

3.4.3 Einfluss der Polymethinkettenlänge auf den Wirkungsgrad

Neben den im vorangegangenen Unterkapitel diskutierten Auswirkungen einer Modifikation des Molekülgerüsts der Elektronendonoren auf den Wirkungsgrad von BHJ-Solarzellen, ist die Untersuchung des Effekts einer Erweiterung der Polymethinkette auf die Effizienz ausgesprochen interessant. Derartige π -verlängerte Merocyanine könnten in Tandemzellarchitekturen als NIR-Absorbermaterialien komplementär zu entsprechenden kürzeren, im sichtbaren Bereich absorbierenden Vinylogen eingesetzt werden.

Die Serie π -erweiterter Mono(merocyanin)-Farbstoffe **62-65** stellt perfekte Ausgangsverbindungen zur Untersuchung des Einflusses der Polymethinkettenlänge sowie der verwendeten Akzeptoreinheit auf die photovoltaischen Eigenschaften bereit. Um eine Einschätzung über die Eignung der Farbstoffe **62-65** als Elektronendonormaterialien in BHJ-Solarzellen treffen zu können, wurden Solarzellen mit **62-65** als Donor und PC₆₁BM als Akzeptor hergestellt und mit denen analoger Referenzmerocyanine (**59**, **83**, **84** und **EL86**) verglichen. Für diese Experimente wurde die allgemeine Zellarchitektur Glas/ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/Farbstoff:PC₆₁BM (~50 nm)/Ca (4 nm)/Ag (150 nm) verwendet. In Abbildung 80 sind die *UI*-Kennlinien der auf ein ideales Farbstoff:PC₆₁BM-Verhältnis optimierten Solarzellen dargestellt. Tabelle 18 gibt die zugehörigen Kennzahlen der BHJ-Bauteile der π -erweiterten Merocyanine sowie deren Referenzen wieder. Vergleicht man die Ergebnisse für die einzelnen π -verlängerten Farbstoffe miteinander, so weisen die Chromophore mit Thiazolakzeptoren (**63**, **64**) relativ niedrige Wirkungsgrade von 0.46 % und 0.45 % auf, die ihren Ursprung in niedrigen V_{OC} - (0.53 V bzw. 0.51 V) und J_{SC} -Werten (2.20 mA cm⁻² bzw. 2.96 mA cm⁻²) haben. Die Verwendung eines Pyridonakzeptors (**62**) bewirkt eine leichte

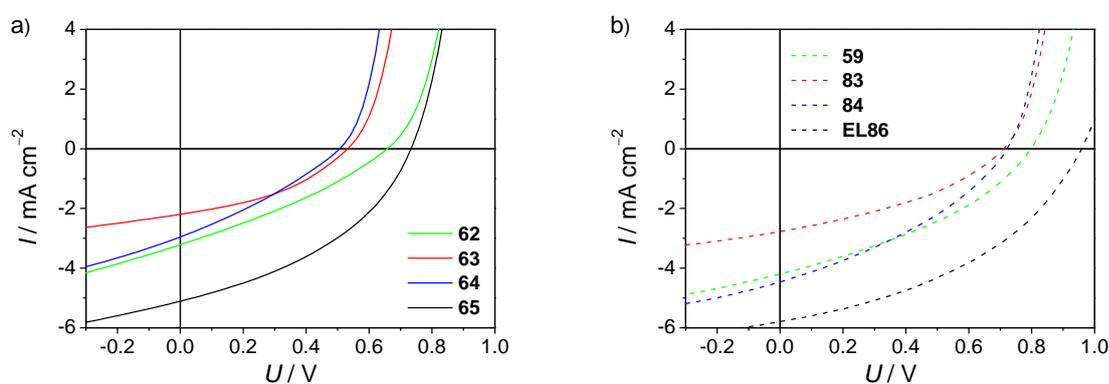


Abbildung 80. *UI*-Kennlinien der auf ideales Merocyanin:PC₆₁BM-Verhältnis optimierten BHJ-Solarzellen mit den (a) π -erweiterten Donoren **62** (60 wt% PC₆₁BM), **63** (50 wt% PC₆₁BM), **64** (70 wt% PC₆₁BM) und **65** (50 wt% PC₆₁BM) sowie (b) den analogen Referenzfarbstoffen **59** (70 wt% PC₆₁BM), **83** (50 wt% PC₆₁BM), **84** (75 wt% PC₆₁BM) und **EL86** (60 wt% PC₆₁BM).

Verbesserung des Wirkungsgrads auf 0.66 %. Die erzielte Effizienzsteigerung fußt dabei hauptsächlich auf der Zunahme des V_{OC} auf 0.66 V sowie einem leichten Anstieg der J_{SC} auf 3.21 mA cm^{-2} . Als deutlich beste Solarzelle der Serie kristallisierte sich jedoch das Bauteil mit dem Farbstoff **65** mit dicyanovinylsubstituiertem Indandionakzeptor heraus, welches eine Effizienz von 1.50 % erreicht. Dabei ist vor allem die höhere Kurzschlussstromdichte von $J_{SC} = 5.11 \text{ mA cm}^{-2}$ für diesen gesteigerten Wirkungsgrad verantwortlich. Der Einsatz von MoO_3 und PC_{71}BM ermöglichen eine weitere Verbesserung der organischen Solarzellen. Durch diese Optimierungen wurden mit den Donoren **64** und **65** Effizienzen von bis zu 1.40 % und 2.34 % erzielt (Tabelle 18).

Im Standardzellaufbau (HCC: PEDOT:PSS; Akzeptor: PC_{61}BM) besitzen Bauteile π -verlängerter Merocyanine stets deutlich geringere Wirkungsgrade als vergleichbare Zellen mit den Referenzen **59**, **83**, **84** und **EL86** (siehe Tabelle 18). Dieser Befund lässt sich auf mehrere Faktoren zurückführen. Einerseits führt die Verlängerung der Polymethinkette um eine Dimethineinheit, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, zu einer Anhebung des HOMO-Energieniveaus um etwa 0.20 eV. Die hieraus resultierende kleinere Bandlücke zwischen HOMO des Farbstoffes und dem LUMO-Niveau von PC_{61}BM führt zu einer verringerten, maximal erreichbaren V_{OC} , was sich bei allen vier Paaren widerspiegelt (Tabelle 18). Die durch die Verlängerung der Polymethinkette induzierte energetische Anhebung der HOMO-Niveaus schlägt sich somit unmittelbar in einer um etwa 0.20 V reduzierten

Tabelle 18. Absorptionseigenschaften im Dünnschicht und photovoltaische Kennzahlen der mit den π -verlängerten Farbstoffen **62-65** bzw. ihren Referenzen **59**, **83**, **84** und **EL86** hergestellten, lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen (Allgemeine Zellarchitektur: Glas/ITO/PEDOT:PSS/Farbstoff: PC_XBM /Ca/Ag; Standard-AM1.5G-Sonneneinstrahlung der Intensität 100 mW cm^{-2}).

Farbstoff	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ (Dünnschicht)	wt% PC_XBM	V_{OC} / V	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	FF	$PCE / \%$
62	691	60 (X = 61)	0.66	3.21	0.31	0.66
59	558	70 (X = 61)	0.80	4.19	0.36	1.22
63	796	50 (X = 61)	0.53	2.20	0.39	0.46
83 ^[a]	691	50 (X = 61)	0.71	2.8	0.37	0.7
64	794	70 (X = 61)	0.51	2.96	0.30	0.45
84 ^[b]	682	75 (X = 61)	0.72	4.5	0.35	1.1
65	742	50 (X = 61)	0.73	5.11	0.42	1.50
EL86 ^[b]	595	60 (X = 61)	0.96	5.8	0.41	2.3
64 ^[c]	800	70 (X = 71)	0.62	5.59	0.41	1.40
65 ^[c]	743	70 (X = 71)	0.74	6.65	0.47	2.34

[a] Zellen mit Aluminiumelektrode (120 nm); Werte entnommen aus Ref.^[24] [b] Zellen mit Aluminiumelektrode (120 nm); Werte entnommen aus Ref.^[13a] [c] Zellen mit MoO_3 -Lochsammelkontakt anstelle von PEDOT:PSS.

Leerlaufspannung der Solarzellen mit den π -erweiterten Farbstoffen nieder. Neben der Leerlaufspannung wird die Kurzschlussstromdichte als weitere effizienzbestimmende, photovoltaische Kennzahl merklich von der Polymethinkettenlänge beeinflusst. Die Kurzschlussstromdichten, die signifikant mit dem Vermögen von Farbstoffen, Licht zu absorbieren und die dabei generierten Exzitonen zur Heterogrenzfläche bzw. die nach Ladungstrennung separierten Ladungsträger zu den Elektroden zu transportieren korrelieren, weisen trotz der in Lösung gefundenen höheren Absorptionsdichten π -verlängerter Farbstoffe (vgl. Kapitel 3.2.2) deutlich schlechtere J_{SC} -Werte für diese Farbstoffe auf. Dies steht sowohl in einem deutlichen Widerspruch zu dem gesteigerten Absorptionsvermögen als auch zu dem verbesserten Überlapp der bathochrom verschobenen Absorptionsbanden längerer Vinyloger mit dem Maximum des solaren Photonenflusses bei $\lambda \approx 700$ nm.^[79] Die Ursache der reduzierten J_{SC} -Werte sollte auch nicht auf einer fehlenden Triebkraft zur Ladungsträgerseparation an der Heterogrenzfläche beruhen, da die LUMO-Niveaus der Farbstoffe im Bereich der antizipierten, für Ladungstrennung nötigen 0.3 – 0.4 eV^[57] über dem LUMO-Niveau von PC₆₁BM liegen. Des Weiteren sind die LUMOs der längeren Vinylogen nur um etwa 0.05 eV gegenüber den LUMOs der Referenzen stabilisiert (siehe Kapitel 3.2.2), so dass für analoge Farbstoffe eine vergleichbare Triebkraft zur Ladungsträgerseparation vorhanden sein sollte. Daher scheint die Reduzierung der J_{SC} -Werte hauptsächlich auf eine Verschlechterung der Ladungstransporteigenschaften in den Domänen der π -erweiterten Merocyanine zurückzuführen zu sein.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Anordnung der Merocyanine im Festkörper untersucht. Eine dichte Packung der Chromophore, die in einem starken Überlapp benachbarter π -Systeme resultiert, sollte die Bildung effizienter Perkolationspfade ermöglichen und somit vielversprechend für gute Exzitonen- und Ladungsträgertransporteigenschaften sein. Somit wurden für eine vergleichende Studie exemplarisch Einkristalle der korrespondierenden Homologe **59** und **62** sowie **EL86**¹⁴ und **65** durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in CH₂Cl₂- bzw. CHCl₃-Lösungen der Farbstoffe hergestellt und deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Die Molekülstrukturen der π -erweiterten Farbstoffe **62** und **65** weisen ein typisches, hochgradig konjugiertes π -System auf, wie es analog für die Referenzfarbstoffe **59** und **EL86** gefunden wird (Abbildung 81). Dies wird durch einen Bindungslängenausgleich innerhalb der Polymethinkette deutlich. Des Weiteren zeichnen

¹⁴ Die Kristalle des Merocyanins **EL86** wurden von Dr. H. Bürckstümmer hergestellt und von Dr. M. Gsänger gemessen und gelöst. Die Kristallstruktur von **EL86** wurde bereits in Ref.^[13a] veröffentlicht.

sich die Chromophore durch ein nahezu koplanares π -System aus. So sind die Ebenen der Thiophendonoren und der Akzeptorheterozyklen lediglich um 8° (**62**) bzw. 13° (**65**) gegeneinander verdreht sind.

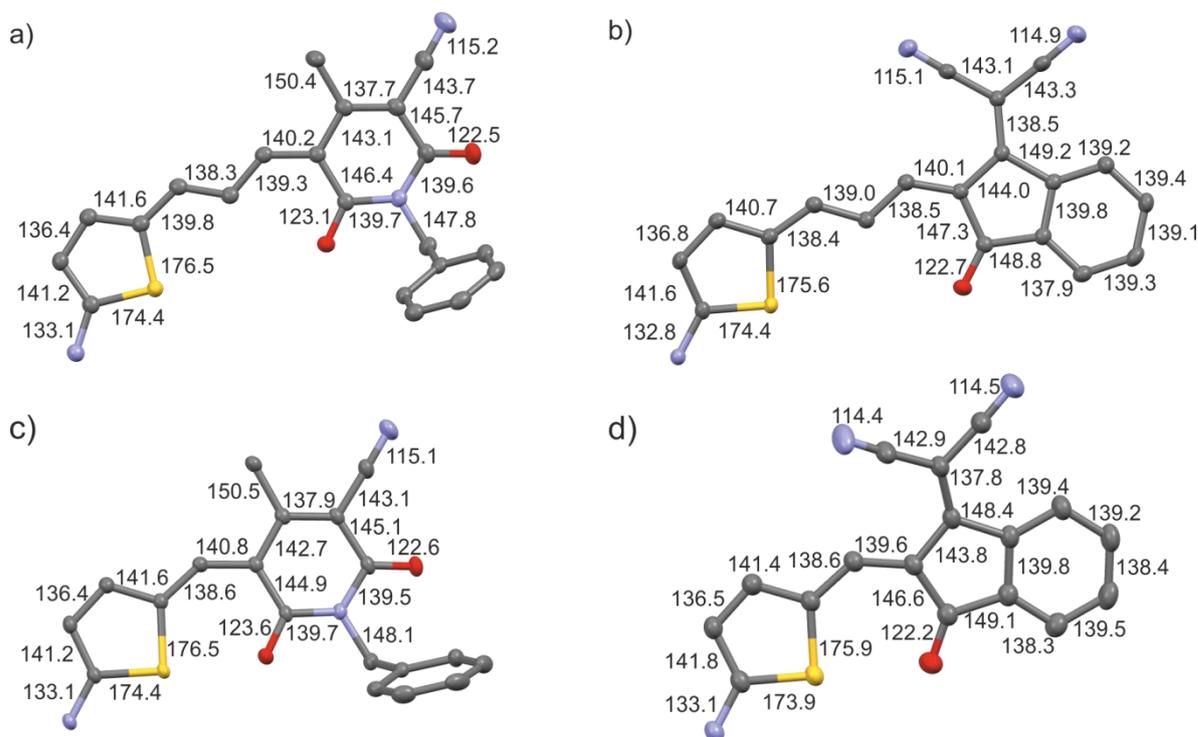


Abbildung 81. Aufsicht auf die Molekülstrukturen der Merocyanine (a) **62**, (b) **65**, (c) **59** und (d) **EL86** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome und die Butylseitenketten am Amino-thiophendonor sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb: S).

Als allgemeines Strukturmotiv in der Packung dieser Merocyanine findet man einen antiparallel angeordneten Dimerbaustein, der sich aufgrund starker, gerichteter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen ausbildet und somit als supramolekulares Synthon dieser Kristallstrukturen definiert werden kann. In der Abbildung 82 und 83 sind diese Dimerbausteine sowie die darüber hinaus gehende π -Stapelung der Moleküle für die korrespondierenden Merocyanine **62/59** und **65/EL86** gegenübergestellt. Im Kristallgitter stapeln die Moleküle in zueinander parallelen Ebenen, wobei ein Stapel zueinander versetzter Dimere resultiert. Dabei besitzt jeder Chromophor einen nahen und fernen, antiparallel angeordneten Nachbar, so dass im Stapel zentrosymmetrische Dimere mit unterschiedlichen zwischenmolekularen Abständen auftreten. Betrachtet man die Dimereinheiten mit der größeren π - π -Kontaktfläche (Abbildung 82a,d und 83a,d), so ist für die π -erweiterten Merocyanine **62** und **65** im Vergleich zu den Referenz-Farbstoffen **59** und **EL86** ein deutlich größerer gegenseitiger Versatz zu beobachten. Der zwischenmolekulare Abstand der π -Ebenen in diesen Dimereinheiten ist für die höheren Homologe mit 3.49 \AA (**62**) bzw.

3.27 Å (**65**) vermutlich wegen des geringeren π - π -Kontakts kleiner als für die Referenzfarbstoffe, die π -Abstände von 3.52 Å (**59**) und 3.48 Å (**EL86**) aufweisen. Ferner fällt auf, dass für die kürzeren Homologen nahezu äquidistante Abstände zwischen den unterschiedlichen Dimereinheiten auftreten. Hieraus resultiert für diese Merocyanine ein kompakter π -Stapel dicht gepackter Chromophore mit einer großen Kontaktfläche benachbarter π -Systeme, da nur ein kleiner longitudinaler Versatz der Chromophore

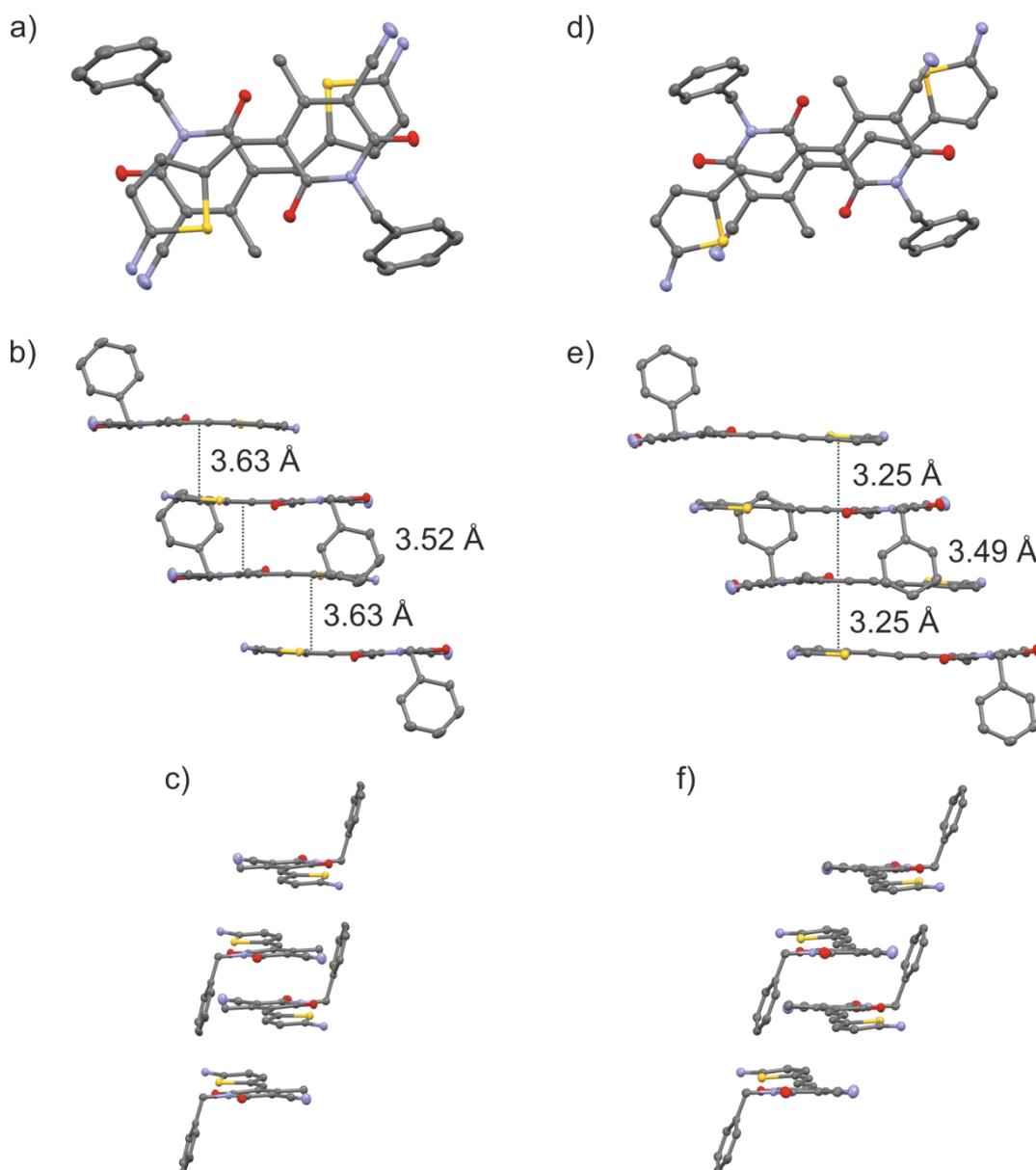


Abbildung 82. Oben: Aufsicht auf die eng benachbarten Dimere im π -Stapel der homologen Merocyanine (a) **59** und (d) **62** im Kristallgitter; Mitte, Unten: Seitenansichten des π -Stapels von (b,c) **59** und (e,f) **62** mit antiparalleler Anordnung der Chromophore (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome und die Butylseitenketten am Aminothiophendonator sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb: S).

zueinander beobachtet wird. Für die π -erweiterten Merocyanine wird dagegen ein größerer transversaler Versatz zum nächsten Dimersyphon beobachtet, wodurch der π - π -Kontakt zwischen benachbarten Molekülen trotz kurzem Abstand signifikant herabgesetzt ist. Zusammenfassend können also die kürzeren Merocyanine durch ihre bessere π - π -Stapelung im Festkörper mit geringerem longitudinalen und transversalen Versatz zwischen benachbarten Chromophoren eine größere π - π -Kontaktfläche und somit effizientere Perkulationspfade im organischen Material ausbilden. Dieses Resultat ist in Einklang mit den beobachteten, höheren Kurzschlussstromdichten der Merocyanine **59** und **EL86** gegenüber ihren π -erweiterten Homologen **62** und **65**.

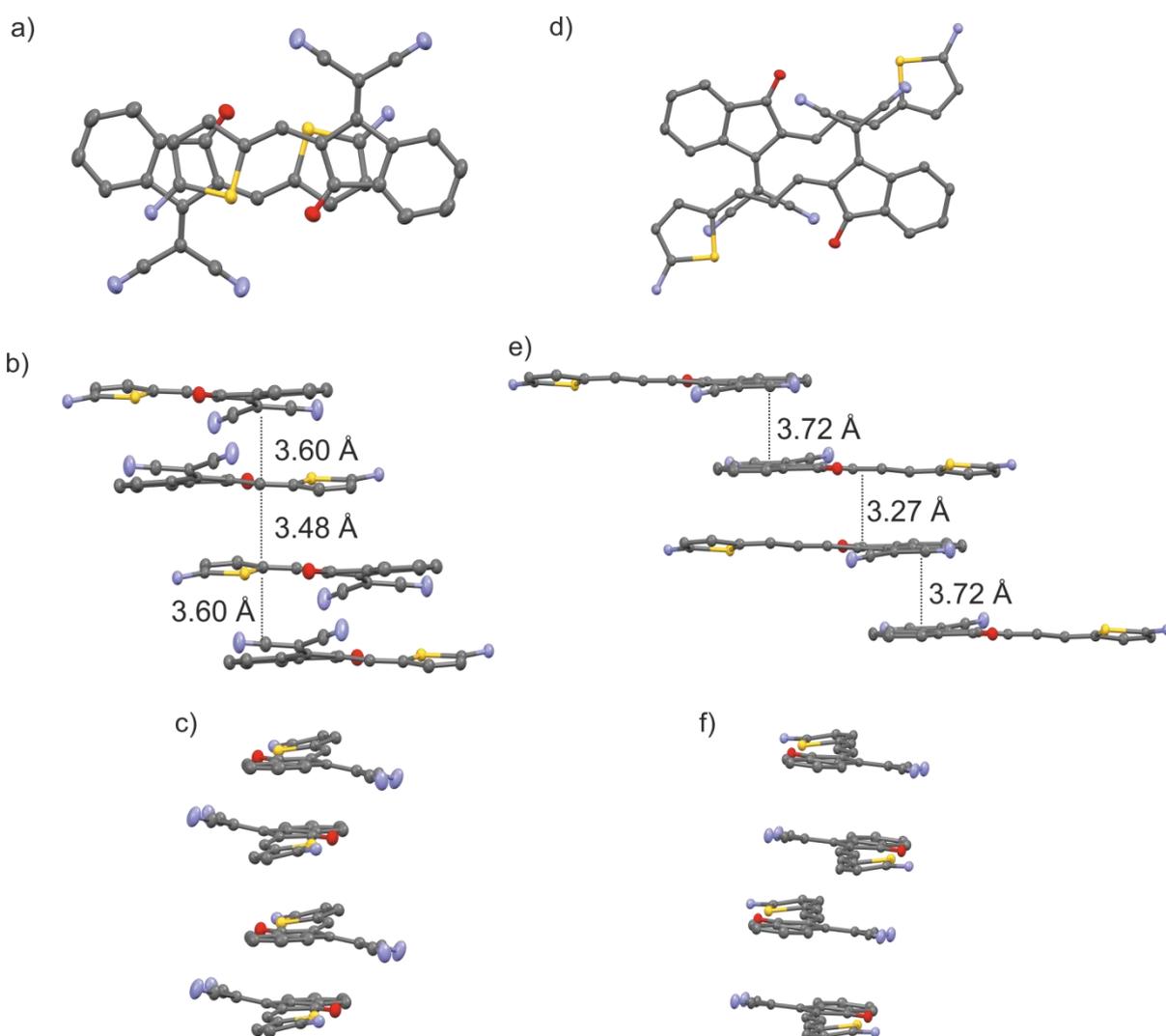


Abbildung 83. Oben: Aufsicht auf die eng benachbarten Dimere im π -Stapel der homologen Merocyanine (a) **EL86** und (d) **65** im Kristallgitter; Mitte, Unten: Seitenansichten des π -Stapels von (b,c) **EL86** und (e,f) **65** mit antiparalleler Anordnung der Chromophore (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome und die Butylseitenketten am Aminothiophendonator sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb: S).

Dagegen beeinflusste die Erweiterung der Polymethinkettenlänge den Füllfaktor resultierender Solarzellen nur marginal und ohne einen systematischen Trend. Somit erweist sich eine Diskussion für diesen Zellparameter als schwierig und soll daher nicht detailliert ausgeführt werden. Zusammenfassend erscheinen die neuen π -erweiterten Farbstoffe für photovoltaische Anwendungen zwar weniger effizient als ihre kürzeren Vinylogen, sie könnten jedoch durch die Ausdehnung ihrer Absorption in den NIR-Spektralbereich vielversprechende Kandidaten für Tandemsolarzellen sein.

Kapitel 4

—

Zusammenfassung

Analog zu den auf hochgeordneten Farbstoffarchitekturen in den biologischen Photosyntheseapparaten basierenden Energiekonversionssystemen sollte die exakte Einstellung zwischenmolekularer Wechselwirkungen auch in künstlichen Halbleitern eine entscheidende Rolle für die Weiterentwicklung organischer Elektronikmaterialien spielen. Für eine derartige, präzise Steuerung der nanoskaligen Anordnung in organischen Materialien erscheinen Merocyaninfarbstoffe wegen ihrer hochgerichteten, dipolaren Aggregation äußerst aussichtsreich. In diesem Zusammenhang war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Ausnutzung funktionaler, stark selbstorganisierender Merocyanine, um eine gezielte Beeinflussung der Morphologie in der aktiven Schicht von BHJ-Solarzellen zu erreichen. Hierzu sollte zunächst eine umfangreiche Serie komplexer Merocyanine synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Im Folgenden wurde angestrebt, die optischen und elektrochemischen Eigenschaften der molekular gelösten Farbstoffe zu bestimmen und für ausgewählte, geeignete Strukturen das Selbstorganisationsverhalten im Detail zu studieren. Zuletzt sollte durch eine sorgfältige Optimierung der Prozessierungsbedingungen ein Transfer der in Lösung gefundenen, supramolekularen Strukturen in den Blend lösungsprozessierter BHJ-Solarzellen erreicht werden. Die organischen Elektronikbauteile wurden dabei im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Meerholz (Universität Köln) gefertigt und charakterisiert. Die im Rahmen dieser Dissertation erzielten Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst.

In **Kapitel 2** werden zunächst die Grundlagen der molekularen Exzitonentheorie ausführlich erläutert. Daran schließt sich ein umfassender Literaturüberblick über das Selbstorganisationsverhalten von Merocyaninen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen an. Ferner wird ein Einblick in die Funktionsweise, Zellarchitektur und Charakterisierung organischer Solarzellen sowie ein vollständiger Rückblick auf Mero-

cyanin-basierte organische Solarzellen gegeben. Anschließend erfolgt eine kurze Vorstellung der aktuell in Photovoltaikanwendungen effizientesten niedermolekularen p-Halbleitermaterialien.

In **Kapitel 3** werden die erzielten eigenen Ergebnisse vorgestellt und erörtert. Das Kapitel 3.1 umfasst die Synthese literaturunbekannter Verbindungen. Dabei wird zunächst die Darstellung der eingesetzten Donorbausteine und akzeptorsubstituierten Brückeneinheiten beschrieben. Das molekulare Design der in dieser Arbeit angestrebten Bis-/Tris(merocyanine) basiert auf einer direkten Anbindung der Akzeptorheterozyklen an die Brückeneinheiten. Dieser Strukturaufbau stellte sich als überaus passend heraus, da die resultierenden Farbstoffe im Allgemeinen eine deutlich bessere Löslichkeit aufweisen als bei einer umgekehrten Anknüpfung der Donor- und Akzeptoreinheiten. Über dieses grundlegende Aufbauprinzip konnten Bis(merocyanine) mit bis zu fünf unterschiedlichen Brückeneinheiten und verschiedene Tris(merocyanine) mit einer 1,3,5-trisubstituierten Benzolbrücke synthetisiert werden. Zudem gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung auf einer Indacenbrücke beruhender Farbstoffe mit einem vollständig konjugierten D-A-D-Molekülgerüst.

Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit den optischen und elektrochemischen Eigenschaften der Farbstoffe in Lösung, wobei der Einfluss der Variation des Molekülgerüsts (D-A gegenüber D-A-D), der Polymethinkettenlänge bzw. der eingesetzten Brückeneinheit detailliert studiert wird. Die symmetrischen D-A-D-Systeme zeigen dabei im Vergleich zu analogen D-A-Farbstoffen eine deutliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von etwa 70 nm. Die damit einhergehende Verringerung der Bandlücke ist einer energetischen Stabilisierung des LUMOs bei nahezu unveränderter HOMO-Energie zuzuschreiben, wie durch Cyclovoltammetrie und quantenchemische DFT-Rechnungen dokumentiert wird. Ferner weisen die D-A-D-Farbstoffe **74-76** in unpolaren Lösungsmitteln herausragende Fluoreszenzeigenschaften mit Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_{em} = 1$ auf.

Bei der Verlängerung der Polymethinkette um zwei Methinkohlenstoffatome beobachtet man erwartungsgemäß eine spektrale Rotverschiebung der Absorptionsmaxima um etwa 100 nm gegenüber kürzeren Homologen. Die Verkleinerung der Bandlücke resultiert dabei aus einer Anhebung der HOMO- und simultaner Absenkung der LUMO-Energieniveaus. Ferner konnte anhand von elektrooptischen Absorptionsmessungen nachgewiesen werden, dass die Größe des Grundzustandsdipolmoments μ_g kaum von der Polymethinkettenlänge beeinflusst wird. Andererseits bewirkt die π -Erweiterung eine merkliche Erhöhung der Dipolmomentsänderung $\Delta\mu$, wodurch die neuartigen, π -verlängerten Farbstoffe einen stärker polyenartigen Charakter als ihre kürzeren Homologen besitzen.

Die Bis-/Tris(IDOP)-Farbstoffe weisen praktisch identische Redox Eigenschaften auf, wodurch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophoren ausgeschlossen werden können. Dagegen werden derartige Wechselwirkungen bei den Bis(ATOP)-Farbstoffen **67b-d** und dem Tris(ATOP)-Farbstoff **67e** durch untypische Absorptionsprofile (**67e**) und das Auftreten zweier Oxidationswellen (**67b-d**) dokumentiert. Die Bis-/Tris(merocyanin)-Farbstoffe mit Thiazolakzeptor **70-72** besitzen wegen der fehlenden Methylengruppen zwischen Brücke und den Chromophoren ein vollständig konjugiertes Molekülgerüst, wodurch die Chromophore nicht nur über den Raum, sondern auch über Bindungen intramolekular wechselwirken können. Auf dieser Grundlage können die merklich differierenden Absorptionsmaxima von **70a** und **70b**, das breite Absorptionsprofil der Tris(IDTM)-Farbstoffe **70c** bzw. **72** sowie die Aufspaltung der Reduktion dieser Farbstoffe in bis zu drei Wellen erklärt werden.

Kapitel 3.3.1 deckt für die Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d** einen supramolekularen Polymerisationspfad (Abbildung 84) in THF/MCH-Mischungen auf. Bei hohen THF-Volumenanteilen findet man zunächst ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen einem aufgefalteten und einem intramolekular gefalteten Konformer der Farbstoffe. Die thermodynamische Triebkraft der intramolekularen Faltung kann durch Bestimmung der freien Energieänderung ΔG für reines MCH abgeschätzt werden. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Faltungstendenz von **67b** ($\Delta G = -7.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) über **67c** ($\Delta G = -5.3 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) nach **67d** ($\Delta G = -2.4 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich abnimmt. Dem vorgelagerten Gleichgewicht schließt sich bei Erhöhung des MCH-Volumenanteils nach Überschreitung einer farbstoffspezifischen und konzentrationsabhängigen, kritischen Lösungsmittelpolarität schlagartig eine supramolekulare Polymerisation zu einem ausgedehnten *H*-Aggregat mit 120 nm hypsochrom verschobenem Absorptionsmaximum an. Die Tendenz zur Ausbildung der

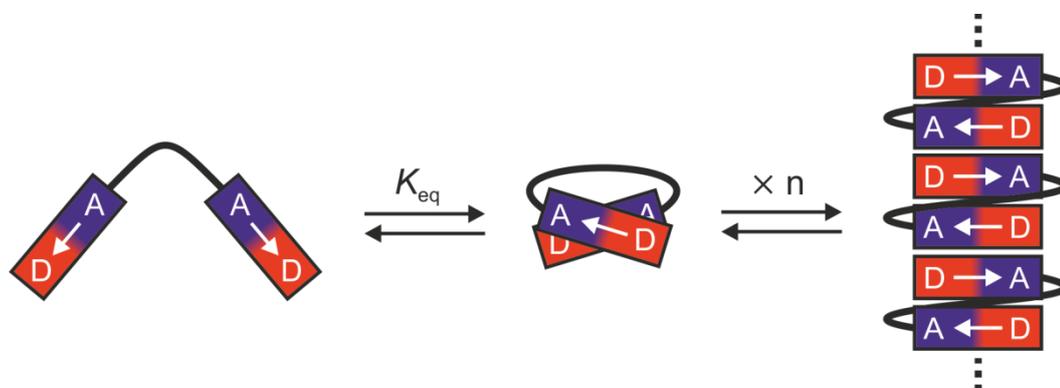


Abbildung 84. Konzeptionelle Darstellung des hierarchischen, supramolekularen Polymerisationspfades der dipolaren Bis(ATOP)-Farbstoffe **67b-d**.

H-aggregierten Spezies nimmt dabei analog zur Faltungstendenz in der Reihe von **67b** nach **67d** ab, so dass für **67d** unter den angewandten Messbedingungen diese supramolekulare Polymerisation nicht beobachtet werden konnte.

Kapitel 3.3.2 weist zunächst für die vier Merocyaninpinzetten **67a,f**, **68** und **69** anhand von UV/Vis-Studien eine rein thermodynamisch kontrollierte, intermolekulare Dimerisierung mit hohen Bindungskonstanten nach. Anschließend konnte für **67f** mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 85) zweifelsfrei die Bildung eines zentrosymmetrischen Dimeraggregates in Lösung sowie im Festkörper bestätigt werden. Anhand der gefundenen ROESY-Kreuzsignale gelang es zudem, in Lösung einen supramolekularen Austausch beider Molekülhälften während der Mischzeit des ROESY-Experiments zu belegen. Dieses Resultat wurde auch für die unsymmetrische Pinzette **69** gefunden, so dass in Lösung vermutlich alle drei denkbaren Dimeraggregat-Strukturen dieser Pinzette koexistieren. Mit der Pinzette **67f** konnte durch Bestimmung der Dimerisierungskonstanten in zehn verschiedenen Lösungsmitteln dokumentiert werden, dass die Aggregation von Merocyaninen bei geringer Lösungsmittelpolarität durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, bei hochpolaren Solventien dagegen durch solvophobe Effekte getrieben ist. Ferner wurde für **67f** mittels CV-Experimenten in Acetonitril/0.1 M NBu₄PF₆ auch ein signifikanter Einfluss der Dimerisierung auf das Oxidationsverhalten nachgewiesen. Dabei spaltet im Zuge der Aggregation die für den monomeren Farbstoff bei gleichem Potential auftretende Oxidationswelle der ATOP-Chromophore in vier sukzessiv ablaufende, reversible Oxidationswellen auf. Die Reversibilität der Oxidationsprozesse im Dimer verifiziert daneben die Stabilität des Aggregates im oxidierten Zustand.

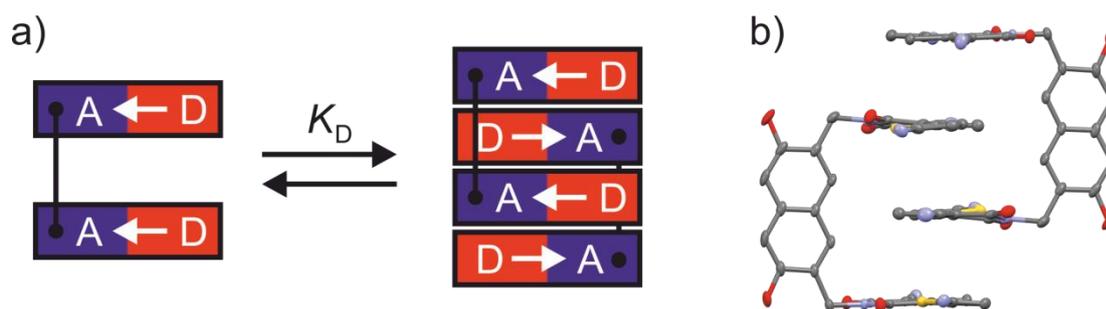


Abbildung 85. a) Schematische Darstellung der nachgewiesenen Dimerisierung von Merocyanin-Pinzetten in zentrosymmetrische Dimeraggregate. b) Struktur des Dimers von **67f** im Einkristall. (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome und die Butylseitenketten von **67f** sind zur Übersichtlichkeit nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb: S).

Kapitel 3.3.3 belegt durch AFM/SEM-Studien die supramolekulare Polymerisation des Tris(IDTM)-Farbstoffs **72**, welcher faserförmige Aggregate von mehreren μm Länge ausbildet. Spektroskopisch zeigen die Farbstofforganistrate eine leicht rotverschobene, *J*-artige Absorptionsbande, deren Ausbildung sich in ausgewählten THF/MCH-Gemischen über einen Zeitraum von einigen Stunden verfolgen lässt. Die zeitlichen, spektralen Veränderungen konnten dabei durch ein Modell zweier irreversibler Folgereaktionen mit Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden. Demzufolge wurde ein zweistufiger Prozess für die Bildung der Farbstofforganistrate vorgeschlagen, der zunächst die Bildung eindimensionaler Fasern mit der Rate $k_1 = 0.61 \pm 0.17 \text{ h}^{-1}$ und anschließend eine langsamer stattfindende Verflechtung dieser zu größeren Aggregaten mit einer Zeitkonstante von $k_2 = 0.10 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$ annimmt.

Kapitel 3.4 bietet einen Überblick über die hergestellten organischen Solarzellen. Dabei wird zunächst dargelegt, dass durch eine sorgfältige Einstellung der Prozessierungsbedingungen, die in Lösung gefundene *H*-aggregierte Spezies von **67b** auch im Blend mit PC₆₁BM erzeugt werden kann. Die Implementierung dieser *H*-Aggregate in BHJ-Solarzellen resultierte in einer ausgeprägten Zunahme des Photostroms, was auf die verbesserten Perkolationspfade für Exzitonen und freie Ladungsträger in den systematischer geordneten Domänen des *H*-Aggregates zurückgeführt wurde (Kapitel 3.4.1). Eine detaillierte Untersuchung zum Einfluss des Molekülaufbaus (D-A gegenüber D-A-D) auf den Wirkungsgrad wurde im Kapitel 3.4.2 beschrieben. Die neuartigen, symmetrischen D-A-D-Systeme zeigten dabei merklich bessere photovoltaische Aktivität, was im Vergleich zu analogen D-A-Farbstoffen primär auf ihre vorteilhaften Absorptionseigenschaften zurückgeführt werden konnte. Dies äußerte sich in signifikant erhöhten Stromdichten J_{SC} , leicht gesteigerten Füllfaktoren und gleichzeitig nahezu unveränderten Leerlaufspannungen. Somit gelang es, die Abänderung des Molekülgerüsts von einem D-A- zu einem D-A-D-Gerüst als ein vielversprechendes Konzept zur Verbesserung der Materialeigenschaften für photovoltaische Anwendungen zu identifizieren. Überdies wurde in Kapitel 3.4.3 der Einfluss der Polymethinkettenlänge auf den Wirkungsgrad studiert. Dabei erzielten Solarzellen mit den π -erweiterten Vinylogen trotz ihrer formal besseren Absorptionseigenschaften deutlich geringere Effizienzen. Dieses Resultat konnte einerseits auf eine Anhebung ihrer HOMO-Energien und einer damit verbundenen Reduzierung der Leerlaufspannungen sowie andererseits einer loserer Packung der Moleküle im Festkörper zurückgeführt werden, die als Ursache für die geringeren Kurzschlussstromdichten dieser Bauteile angenommen werden.

Zusammenfassend zeichnet die vorliegende Arbeit ein umfassendes Bild von der Synthese funktionaler Merocyanine, dem Studium ihrer molekularen und Selbstorganisationseigen-

schaften sowie ihrer Anwendung als p-Halbleitermaterialien in organischen Solarzellen. Der komplexe Molekülaufbau der dargestellten Farbstoffe führte dabei zur Ausbildung verschiedener Farbstofforganistrate, deren Struktur sowohl in Lösung als auch teilweise im Festkörper aufgeklärt werden konnte. Die erfolgreiche Implementierung von *H*-aggregierten Spezies der Verbindung **67b** in die aktive Schicht organischer BHJ-Solarzellen resultierte in der Bildung effizienter Perkulationspfade für Exzitonen und freie Ladungsträger, wodurch diese Bauteile merklich höhere Stromdichten generieren konnten und gegenüber Zellen ohne *H*-Spezies über 20 % gesteigerte Effizienz aufwiesen. Diese Befunde verifizieren die in Kapitel 1 postulierte Hypothese, dass eine gezielte Einstellung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei organischen Halbleitern zu einer Optimierung der Funktionalität organischer Elektronikmaterialien beitragen kann.

Kapitel 5

—

Summary

Similar to the highly ordered dye assemblies in biological photosynthetic energy conversion systems, the exact setting of noncovalent interactions in artificial semiconductor materials could also be of crucial importance for further advancements of organic electronic materials. For such a precise control of the nanoscale arrangement in organic materials, merocyanine dyes appear extremely promising due to their highly directional, dipolar aggregation. In this context, the objective of this work was the use of functional, intensely self-organizing merocyanine dyes to specifically influence the active layer morphology of BHJ solar cells. For this purpose, first of all a comprehensive series of complex merocyanine dyes should be synthesized and fully characterized. In the following, the optical and electrochemical properties of the molecularly dissolved dyes should be determined and the aggregation behavior of selected suitable structures should be in-depth analyzed. Finally, a transfer of the supramolecular structures formed in solution into the blend of solution-processed BHJ solar cells should be accomplished by careful optimization of the processing conditions. In the course of this, the organic solar cell devices were fabricated and characterized in the group of Prof. Dr. Klaus Meerholz (University of Cologne). The results obtained in this thesis are summarized below.

At the beginning of **Chapter 2**, the basics of the molecular exciton theory are explained in detail. This is followed by a comprehensive literature survey on the self-assembly behavior of merocyanine dyes driven by dipole-dipole interactions and hydrogen bonds. Moreover, an insight into the functioning, cell architecture and characterization of organic solar cells and a complete review of merocyanine-based organic solar cells is given. Finally, the currently most efficient discrete p-type organic semiconductor materials for photovoltaic applications are briefly introduced.

In **Chapter 3**, the obtained results are presented and discussed. Section 3.1 includes the synthesis of literature unknown compounds. Initially, the synthesis of the donor moieties and the acceptor-substituted spacer units is described. In consequence, the molecular design of the aspired bis-/tris(merocyanine) dyes is based on a direct connection of the acceptor heterocycles to the spacer units. This structural design proved to be eminently suited, as the resulting dyes generally possess much better solubility than in case of a reverse linkage of the donor and acceptor moieties. According to this basic design principle bis(merocyanine) dyes with up to five different spacer units and various tris(merocyanine) dyes with a 1,3,5-trisubstituted benzene spacer could be synthesized. In addition, several dyes with a fully conjugated D-A-D molecular framework based on an indacene spacer unit could be synthesized and thoroughly characterized.

Section 3.2 deals with the optical and electrochemical properties of the dyes in solution. In that course the influence of scaffold variation from D-A to D-A-D structure, of the polymethine chain length or of the used spacer unit was studied in detail. A distinct bathochromic shift of the absorption maximum of about 70 nm could be detected for π -enlarged D-A-D systems compared to analogous push-pull dyes. The concomitant reduction of the band gap could be attributed to an energetic stabilization of the LUMO and nearly unchanged HOMO energies, as demonstrated by cyclic voltammetry and quantum chemical DFT calculations. Furthermore, for the D-A-D dyes **74-76** outstanding emission properties in nonpolar solvents were discovered, reaching fluorescence quantum yields up to $\Phi_{em} = 1$.

For the elongation of the polymethine chain length by two methine carbon atoms the expected spectral red shift of the absorption maxima of about 100 nm compared to shorter homologues could be confirmed. In this case, the reduction of the band gap arises from elevated HOMO and simultaneously stabilized LUMO energy levels. Furthermore, it could be demonstrated by electro-optical absorption measurements that the magnitude of the ground state dipole moment μ_g is barely influenced by the polymethine chain length. On the other hand, the π -extension causes a noticeable increase in the dipole moment change $\Delta\mu$, resulting in a more polyene-type character of the novel π -enlarged dyes compared with their shorter homologues.

The bis-/tris(IDOP) dyes showed virtually identical redox properties. Thus, intramolecular interactions between the individual chromophores could be excluded. However, for the bis(ATOP) dyes **67b-d** and the tris(ATOP) dye **67e** anomalous absorption profiles (**67e**) and the occurrence of two oxidation waves (**67b-d**) document such interactions. The bis-/tris(merocyanine) dyes with thiazole acceptor units **70-72** lack the methylene groups between

spacer and chromophores and therefore possess a completely conjugated molecular framework. Thus, the chromophores can interact intramolecularly not only through space but also over bonds. On this basis, the significantly differing absorption maxima of **70a** and **70b**, the exceptionally broad absorption profile of the tris(IDTM) dyes **70c** and **72**, respectively, and the splitting of the reduction of these dyes in up to three waves could be explained.

In Section 3.3.1, a supramolecular polymerization pathway (Figure 84) for the bis(ATOP) dyes **67b-d** in THF/MCH-mixtures could be disclosed. At high THF contents, a preceding equilibrium between an unfolded and an intramolecularly folded conformer of the dyes prevails. The thermodynamic driving force for the intramolecular folding could be estimated by determination of the free energy change ΔG in pure MCH. Based on this assessment, it could be shown that the tendency of folding is significantly decreased from **67b** ($\Delta G = -7.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) via **67c** ($\Delta G = -5.3 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) to **67d** ($\Delta G = -7.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). After exceeding a dye-specific and concentration-dependent critical solvent polarity, an increase of the MCH content abruptly results in a supramolecular polymerization of the intramolecular foldamers into extended *H*-aggregates with 120 nm hypsochromically shifted absorption maximum. The tendency for the formation of the *H*-aggregated species analogously decreases compared with the folding affinity of the dyes in the sequence from **67b** to **67d**. Thus, under the applied measurement conditions no supramolecular polymerization could even be observed for **67d**.

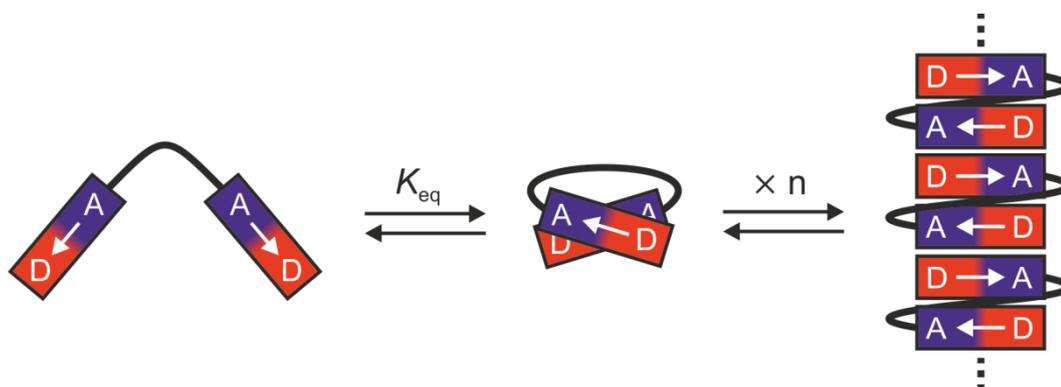


Figure 84. Concept of a hierarchical supramolecular polymerization path for the dipolar bis(merocyanine) dyes **67b-d**.

At the beginning of Section 3.3.2, a thermodynamically controlled intermolecular dimerization with high binding constants could be verified for the merocyanine tweezers **67a,f**, **68** and **69** by means of UV/Vis dilution studies. For **67f** the formation of a centrosymmetric dimer aggregate could be unequivocally confirmed in solution and in the solid state by NMR spectroscopy and X-ray crystal structure analysis (Figure 85). On the basis of the observed

ROESY cross-peaks, in addition a supramolecular exchange between both halves of the molecule within the mixing time of the ROESY experiment could be demonstrated in solution. This result was also found for the unsymmetrical tweezer **69**, which is suggestive of a coexistence of all three possible dimer aggregate structures in solution. For the tweezer **67f** it could be shown by determination of the dimerization constants in ten different solvents that the merocyanine aggregation is driven by dipole-dipole interactions in solvents of low to medium polarity, whereas in highly polar solvents the self-assembly is driven by solvophobic effects. CV measurements in acetonitrile/0.1 M NBu₄PF₆ also revealed a significant impact of the dimerization on the oxidation behavior of **67f**. In contrast to only one oxidation process for the monomeric species, a splitting into four successive, reversible oxidation waves was observed upon aggregation. Thereby the reversibility of the processes also verifies the stability of the dimer aggregate in the oxidized state.

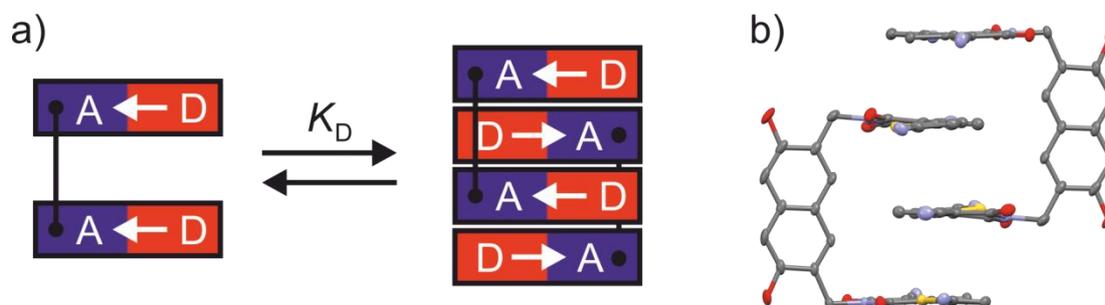


Figure 85. a) Schematic representation of the detected dimerization of merocyanine tweezers into centrosymmetric dimer aggregates. b) Structure of the **67f** dimer determined by X-ray analysis (thermal ellipsoids at the 50 % probability level, H atoms and butyl side chains are omitted for clarity; grey: C, blue: N, red: O, yellow: S).

In Section 3.3.3 AFM and SEM studies revealed the supramolecular polymerization of tris(IDTM) dye **72**, which forms fibrillar aggregates with lengths of up to several microns. Spectroscopically, these aggregates show a slightly red-shifted, *J*-type absorption band, whose evolution can be followed over a period of several hours in adjusted THF/MCH mixtures. The occurring spectral changes with time could be well fitted by using a model of two consecutive, irreversible reactions with first-order kinetic rate laws. Accordingly, a two-step process for the formation of the dye assemblies was proposed, which assumes firstly the formation of one-dimensional fibers with a rate constant of $k_1 = 0.61 \pm 0.17 \text{ h}^{-1}$ and a subsequent slower entanglement of those into larger aggregates with a time constant of $k_2 = 0.10 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$.

Section 3.4 provided an overview of the fabricated organic solar cells. Thereby, it was initially demonstrated that by careful adjustment of the processing conditions, the *H*-aggregated species of **67b** formed in solution can also be generated in the blend with PC₆₁BM fullerene. The implementation of these *H*-aggregates into BHJ solar cells afforded a pronounced increase of photocurrent, which was attributed to improved percolation pathways for excitons and charge carriers in the *H*-aggregated dye manifold (Section 3.4.1). A detailed study on the influence of the molecular structure (D-A versus D-A-D) on the power conversion efficiency was described in Section 3.4.2. Thereby, the novel D-A-D systems showed a distinctly higher photovoltaic performance than analogous push-pull dyes, which could be primarily attributed to their advantageous absorption properties. This was manifested in significantly increased current densities J_{SC} , slightly higher fill factors and concurrently virtually unchanged open circuit voltages. Thus, the alteration of the molecular structure from a push-pull to a symmetrical D-A-D system could be identified as a promising concept to improve the material properties for photovoltaic applications. Moreover, in Section 3.4.3 the influence of the polymethine chain length on the power conversion efficiency was studied. Thereby, BHJ solar cell devices with the π -enlarged homologues evinced substantially lower efficiencies despite of their formally better absorption properties. This result could be attributed on the one hand to an increase of the HOMO energies that induces a reduction of the V_{OC} values and on the other hand to a looser packing of the π -extended dyes in the solid state, which was estimated to account for the lower current densities of these compounds.

In summary, the present thesis draws a comprehensive picture of the synthesis of functional merocyanine dyes, the detailed study of their molecular and self-organization properties as well as their application as p-type semiconductor materials in organic photovoltaics. The complex nature of the synthesized dyes led to the formation of various dye assemblies, whose structure could be elucidated in solution as well as partially in the solid state. The successful implementation of *H*-aggregated species in the active layer of organic BHJ solar cells resulted in the creation of efficient percolation paths for excitons and charge carriers, whereby such devices generated remarkably higher current densities and revealed more than 20 % higher efficiencies compared to cells without *H*-species. Based on this finding, the initially in chapter 1 postulated hypothesis that an exact setting of intermolecular interactions in organic semiconductors can help to optimize the functionality of organic electronic materials, indeed could be verified.

Kapitel 6



Experimententeil

6.1 Verwendete Materialien und Methoden

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 950, einem Perkin Elmer Lambda 40P, einem Perkin Elmer Lambda 35 oder einem JASCO V-670 Spektrometer in herkömmlichen Quartzglasküvetten (Hellma) mit Ganglängen von 0.05 mm, 0.1 mm, 0.3 mm, 1 mm, 2 mm, 5 mm, 1 cm, 2 cm, 5 cm und 10 cm aufgenommen. Temperaturkontrolle erfolgte über ein Perkin Elmer PTP-1+1 Peltier System bzw. einen NCP-706 Thermostaten. Die verwendeten Lösungsmittel waren von spektroskopischer Reinheit und wurden in erhaltener Qualität eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 oder einem Bruker DMX 600 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der aufgezeichneten Spektren sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf das entsprechende Lösungsmittelsignal als internen Standard. Multiplizitäten sind als s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), q (Quartett) und m (Multipllett) am jeweiligen Signalschwerpunkt angegeben.

Stationäre Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem PTI QM-4/2003 Fluoreszenzspektrometer in Quartzglasküvetten der Ganglänge 1 cm aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren sind gegen die Detektorsensitivität und die Lampenintensität korrigiert. Die verwendeten Lösungsmittel waren von spektroskopischer Reinheit und wurden in erhaltener Qualität eingesetzt. Die

Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über die Hochverdünnungsmethode ($OD < 0.05$) und als Mittelwert für drei unterschiedliche Anregungswellenlängen bestimmt.^[135] Als Standards wurden *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxypyrylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ($\Phi_{fl} = 0.96$ in Chloroform)^[108] und *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimid ($\Phi_{fl} = 1.00$ in Chloroform)^[109] eingesetzt.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste ESI-TOF-Massenspektren wurden mit einem micrOTOF focus (Bruker Daltonik GmbH) aufgenommen. MALDI-TOF-Experimente wurden mit einem autoflex II (Bruker Daltonik GmbH) durchgeführt. Als Matrix für die MALDI-Messungen wurde *trans*-2-[3-(*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-prpenylyden]malononitril (DCTB) verwendet. EI-Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 90 aufgenommen.

Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Messungen wurden unter Verwendung eines Veeco MultiModeTM Nanoscope[®] IV im *tapping*-Modus durchgeführt. Es wurden Silizium-Cantilever (Olympus, Japan) mit Resonanzfrequenz von ~ 300 kHz und Federkonstante von 40 N m^{-1} verwendet.

Chromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel (Acros bzw. Merck, Korngröße 35-70 μm) als stationäre Phase in herkömmlichen Glassäulen unterschiedlicher Größe durchgeführt. Die als Laufmittel verwendeten Lösungsmittel wurden in käuflicher Qualität eingesetzt. Dichlormethan und Chloroform wurden vor dem Gebrauch destilliert. Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelplatten (Merck, 60 F₂₅₄) durchgeführt.

Die Gelpermeationschromatographie wurde auf einem Shimadzu Recycling GPC-System (LC-20AD Prominence Pump; SPDMA20A Prominence Dioden Array Detektor) durchgeführt. Dieses System wurde mit präparativen Säulen der Firma Japan Analytical Industries Co., Ltd. (JAIGEL-1H, JAIGEL-2H und JAIGEL-2.5H) mit CHCl_3 (HPLC Grad, stabilisiert mit 0.1 % Ethanol) betrieben. Die Aufreinigung mittels Recycling-HPLC (JAI LC9105) wurde mit einer handelsüblichen Säule (Normal-Phase, VP 250/21 NUCLEOSIL 100-7) und den angegebenen Lösungsmitteln (HPLC-Reinheitsgrad) durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem Olympus BX41 Polarisationsmikroskop bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wurde mit einer computergesteuerten, elektrochemischen Arbeitsstation (EC Epsilon; BAS Instruments, UK) in einer Dreielektrodenzelle unter Argon durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde über Calciumhydrid getrocknetes und vor dem Gebrauch entgastes Dichlormethan (HPLC Reinheitsstufe) eingesetzt. Der Hilfselektrolyt Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (NBu₄PF₆) wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert,^[136] aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die Messungen wurden bei einer Konzentration von etwa 2.5×10^{-4} M gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar als internen Standard durchgeführt. Arbeitselektrode: Platindisk; Referenzelektrode: Ag/AgCl; Hilfselektrode: Platindraht.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit einem vario MICRO cube der Firma Elementar durchgeführt und sind in Massenprozent angegeben.

Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturdaten von **67f** und **78** wurden mit einem Bruker FR591 Diffraktometer (APEX II CCD Flächendetektor; Mo_{Kα}-Strahlung), alle anderen mit einem Bruker D8 Quest Diffraktometer (Photon 100 CMOS APS Detektor; Cu_{Kα}-Strahlung) gemessen. Die Strukturen wurden durch Anwendung direkter Methoden gelöst, mit dem SHELX Softwarepaket verfeinert und mittels Fouriertechniken entwickelt.^[137] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet und in die Berechnung der Strukturdaten einbezogen.

Verwendete Chemikalien

3-(Aminomethyl)benzylamin (Aldrich)

4-(Aminomethyl)benzylamin (Merck)

Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid (Merck)

5-Bromthiophen-2-carboxaldehyd (VWR)

Cyanessigsäuremethylester (Merck)

Deuteriochlorbenzol (Deutero GmbH)

Deuteriochloroform (euriso-top)

Deuterodichlormethan (Deutero GmbH)

Deuterodimethylsulfoxid (Deutero GmbH)

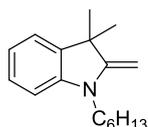
Deuteromethanol (Deutero GmbH)
1,3-Diacetylbenzol (Aldrich)
1,4-Diacetylbenzol (Aldrich)
1,5-Diaminopentan (Acros)
Dibutylamin (VWR)
4-Dibutylaminobenzaldehyd (Aldrich)
[(1,3-Dioxolan-2-yl)-methyl]-triphenylphosphoniumbromid (VWR)
2-Ethylhexyliodid (Aldrich)
1,3-Indandion (Fisher)
1-Iodhexan (VWR)
Kalium-*tert*-butanolat (Aldrich)
Malonsäuredinitril (Acros)
Natriumrhodanid (Acros)
2,2'-Oxybis(ethylamin) (TCI)
1,3,5-Triacetylbenzol (TCI)
2,3,3-Trimethylindolenin (Acros)
1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol (Aldrich)

Die Verbindung 1,1'-[(3,6-Dibutoxynaphthalin-2,7-diyl)bis(methylen)]bis(6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonitril) (**44f**) war im Arbeitskreis vorhanden und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Verbindungen 1-Hexyl-2,3,3-trimethylindoliniumiodid (**35a**),^[90a] 1-(2-Ethylhexyl)-2,3,3-trimethylindoliniumiodid (**35b**),^[90b] 5-(Dibutylamino)thiophen-2-carbaldehyd (**39**),^[93b] 1,3,5-Tris(azidomethyl)benzol,^[95a] 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol (**42e**),^[95b] Diamid **43a**,^[96a] Diamide **43b,d**,^[96b] 1,1'-(1,4-Phenylen)-bis(2-bromethanon) (**46a**),^[98] 1,1'-(1,3-Phenylen)-bis(2-bromethanon) (**46b**),^[99] 1,1',1''-(Benzol-1,3,5-triyl)-tris(2-bromethanon) (**46c**),^[138] *s*-Indacen-1,3,5,7-(2*H*,6*H*)-tetron (**50**),^[101] 1-Benzyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonitril (**53**),^[103] 2-(4-Phenyl-5*H*-thiazol-2-yliden)malononitril (**54**),^[100] 2-(4-*Tert*-butyl-5*H*-thiazol-2-yliden)malononitril (**60**)^[13a] und 2-(1,2-Dihydro-1-oxinden-3-yliden)malononitril (**61**)^[104] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. Alle weiteren Chemikalien wurden über die Chemikalienversorgung der Hochschule bezogen und falls nicht anders angegeben in erhaltener Qualität eingesetzt. Verwendete Lösungsmittel wurden bei Bedarf nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.^[139]

6.2 Synthesen

Synthese von 1-Hexyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin (**36a**) (analog Ref.^[91]):

In 350 mL 1 M KOH-Lösung wurden 34.1 g (92.0 mmol) 1-Hexyl-2,3,3-trimethylindoliniumiodid (**35a**)^[90a] suspendiert und bei 25 °C für 1 h gerührt. Das entstandene, gelbliche Öl wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Zielverbindung als rote, viskose Flüssigkeit isoliert.



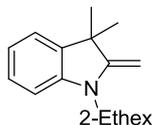
C₁₇H₂₅N (243.39)

Ausbeute: 21.9 g (90.2 mmol, 98 %), rote, viskose Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.27–7.19 (m, 2H), 6.91–6.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.98 (d, *J* = 16.6 Hz, 2H), 3.61 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.82–1.72 (m, 2H), 1.55–1.39 (m, 12H), 1.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 161.8, 146.2, 137.7, 127.6, 121.9, 118.2, 105.2, 72.9, 44.3, 42.5, 31.8, 30.2, 27.0, 26.2, 22.7, 14.2.

Synthese von 1-(2-Ethylhexyl)-3,3-dimethyl-2-methylenindolin (**36b**) (analog Ref.^[91]):

In 45 mL 1 M KOH-Lösung wurden 8.70 g (21.8 mmol) 1-(2-Ethylhexyl)-2,3,3-trimethylindoliniumiodid (**35b**) suspendiert und bei 25 °C für 1 h gerührt. Das entstandene, gelbliche Öl wurde mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 100:1 v/v) gereinigt.



C₁₉H₂₉N (271.44)

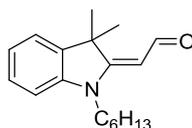
Ausbeute: 1.75 g (6.45 mmol, 30 %), gelb-braune, viskose Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.13–7.06 (m, 2H), 6.77–6.72 (m, 1H), 6.53 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.84 (d, *J* = 19.9 Hz, 2H), 3.36 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.94–1.84 (m, 1H), 1.43–1.23 (m, 8H), 1.33 (s, 6H), 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 162.6, 147.2, 137.9, 127.7, 122.0, 118.4, 105.8, 73.6, 47.3, 44.5, 37.5, 31.5,

30.33, 30.28, 29.3, 24.9, 23.5, 14.2, 11.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): m/z 272.2374 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{19}H_{30}N$: 272.2373.

Synthese von (*E*)-2-(1-Hexyl-3,3-dimethylindolin-2-yliden)acetaldehyd (**37a**) (analog Ref.^[92]):

Zu 4 mL Dimethylformamid wurden unter Kühlung 1.39 g (9.04 mmol) Phosphorylchlorid langsam zugetropft, so dass die Temperatur 5 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde eine Lösung von 2.00 g (8.22 mmol) 1-Hexyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin (**36a**) in 1 mL Dimethylformamid über 5 min zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rühren für 2 h auf 55 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und durch Zugabe von 300 mL 1 M NaOH-Lösung auf pH 10 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen mit CH_2Cl_2 (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Zielverbindung als rote, viskose Flüssigkeit isoliert.



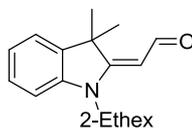
$C_{18}H_{25}NO$ (271.40)

Ausbeute: 2.10 g (7.74 mmol, 94 %), rote, viskose Flüssigkeit.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 9.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.26–7.19 (m, 2H), 7.05–6.99 (m, 1H), 6.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 3.63 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.70–1.61 (m, 1H), 1.64 (s, 6H), 1.39–1.21 (m, 6H), 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ): 186.7, 173.1, 143.2, 139.7, 128.1, 122.5, 121.9, 108.3, 98.9, 53.5, 47.6, 43.2, 31.6, 26.8, 26.2, 22.6, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril): m/z 272.2007 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{18}H_{26}NO$: 272.2009.

Synthese von (*E*)-2-[1-(2-Ethylhexyl)-3,3-dimethylindolin-2-yliden]acetaldehyd (**37b**) (analog Ref.^[92]):

Die Verbindung **37b** wurde ausgehend von 1.70 g (6.26 mmol) 1-(2-Ethylhexyl)-3,3-dimethyl-2-methylenindolin (**36b**) nach der oben beschriebenen Synthesevorschrift für Verbindung **37a** synthetisiert.



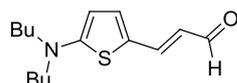
C₂₀H₂₉NO (299.45)

Ausbeute: 1.60 g (5.34 mmol, 85 %), rote, viskose Flüssigkeit.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 10.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.27–7.22 (m, 2H), 7.07–7.02 (m, 1H), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.42 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.00–1.90 (m, 1H), 1.66 (s, 6H), 1.40–1.20 (m, 8H), 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 186.8, 173.7, 143.9, 139.6, 128.0, 122.4, 121.9, 108.8, 99.7, 47.6, 37.0, 30.9, 29.9, 28.8, 24.4, 23.2, 23.1, 14.1, 11.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril): *m/z* 300.2321 [*M*+H]⁺, berechnet für C₂₀H₃₀NO: 300.2322.

Synthese von (*E*)-3-(5-(Dibutylamino)thiophen-2-yl)acrylaldehyd (**41**) (analog Ref.^[94]):

Zu einer im Eisbad gekühlten Suspension von 2.39 g (5.57 mmol) [(1,3-Dioxolan-2-yl)-methyl]-triphenylphosphoniumbromid (**40**) in 20 mL THF wurden unter Rühren 605 mg (5.39 mmol) Kalium-*tert*-butanolat gegeben. Nach 30 min wurde eine Lösung von 500 mg (2.09 mmol) 5-(Dibutylamino)thiophen-2-carbaldehyd (**39**)^[93b] in 50 mL THF über 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei 25 °C über Nacht gerührt und anschließend durch die Zugabe von 4 g Oxalsäure-Dihydrat in 40 mL Wasser hydrolysiert. Nach weiteren 24 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1 v/v) gereinigt.



C₁₅H₂₃NOS (265.41)

Ausbeute: 519 mg (1.96 mmol, 94 %), gelbes Öl.

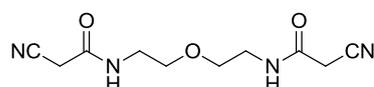
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 9.39 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H), 7.10 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 5.97 (dd, *J* = 14.8 Hz, *J* = 7.7 Hz, 1H), 5.85 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 3.31 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.68–1.59 (m, 4H), 1.42–1.32 (m, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 192.0, 163.8, 146.0, 137.4, 121.6, 119.7, 102.9, 53.8, 29.5, 20.6, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Aceton): *m/z* 264.1419 [*M*-H]⁺, berechnet für C₁₅H₂₂NOS: 264.1417.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der Amide 43c,e (analog Ref.^[96]):

Zu einem Äquivalent des entsprechenden Amins **42c,e** wurden 2.2 bzw. 3.3 Äquivalente Cyanessigsäuremethylester gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch bei 25 °C gerührt bis sich ein Feststoff bildete. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Synthese von 43c:

Verbindung **43c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 840 mg (8.07 mmol) Diamin **42c** und 1.76 g (17.7 mmol) Cyanessigsäuremethylester eingesetzt wurden.



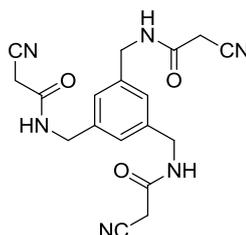
$C_{10}H_{14}N_4O_3$ (238.24)

Ausbeute: 1.70 g (7.14 mmol, 88 %), farbloser Feststoff.

Schmp. 87–88 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8.25 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.62 (s, 4H), 3.43 (t, $J = 5.5$ Hz, 4H), 3.24 (q, $J = 5.7$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 162.3, 116.2, 68.4, 39.0, 25.3. HRMS (EI): m/z 239.1140 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{10}H_{15}N_4O_3$: 239.1139.

Synthese von 43e:

Verbindung **43c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 200 mg (1.21 mmol) Triamin **42e** und 396 mg (3.99 mmol) Cyanessigsäuremethylester eingesetzt wurden.



$C_{18}H_{18}N_6O_3$ (366.37)

Ausbeute: 382 mg (1.04 mmol, 86 %), farbloser Feststoff.

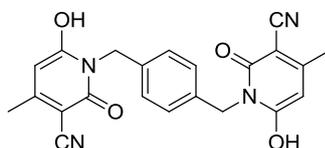
Schmp.: 212–214 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 8.73 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H), 7.06 (s, 3H), 4.26 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H), 3.70 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 162.2, 139.0, 125.1, 116.2, 42.6, 25.4. HRMS (EI): m/z 366.1428 [M] $^+$, berechnet für $C_{18}H_{18}N_6O_3$: 366.1435.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der Pyridone 44a-e:

Zu einer Suspension des entsprechenden Diamids **43a-e** in Piperidin wurde ein Überschuss Acetessigsäureethylester gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Synthese von 44a:

Verbindung **44a** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 1.50 g (5.55 mmol) Diamid **43a** und 4.33 g (33.3 mmol) Acetessigsäureethylester eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 4 h.



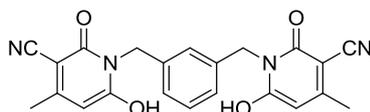
$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.40)

Ausbeute: 1.71 g (4.25 mmol, 77 %), ockerfarbener Feststoff.

Schmp.: > 340 °C (Zersetzung). 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 7.16 (s, 4H), 5.56 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 2.19 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 161.0, 160.8, 157.8, 136.0, 127.5, 117.9, 93.0, 87.1, 43.1, 20.6. HRMS (EI): m/z 402.1317 [M] $^+$, berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_4$: 402.1323. CHN (%): berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_4 \cdot H_2O$: C, 62.85; H, 4.79; N, 13.33; gefunden: C, 62.95; H, 4.98; N, 13.56.

Synthese von 44b:

Verbindung **44b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 12.1 g (44.8 mmol) Diamid **43b** und 35.0 g (269 mmol) Acetessigsäureethylester eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 2.5 h.



$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.40)

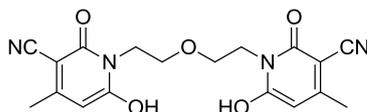
Ausbeute: 13.9 g (34.5 mmol, 77 %), farbloser Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (Zersetzung). 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 7.23 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.09 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H), 5.57 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 2.21 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 160.7, 160.6, 158.4, 137.0, 128.5, 126.2, 126.0,

117.6, 92.5, 88.1, 43.5, 20.7. HRMS (EI): m/z 402.1319 $[M]^+$, berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_4$: 402.1323.

Synthese von **44c**:

Verbindung **44c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 1.70 g (7.14 mmol) Diamid **43c** und 5.57 g (42.8 mmol) Acetessigsäureethylester eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 14 h.



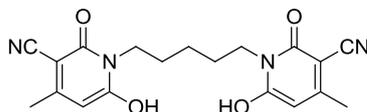
$C_{18}H_{18}N_4O_5$ (370.36)

Ausbeute: 2.04 g (5.51 mmol, 77 %), ockerfarbener Feststoff.

Schmp.: 238–239 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 5.52 (s, 2H), 4.03 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 3.53 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 2.18 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 160.65, 160.63, 158.0, 117.6, 92.4, 87.9, 66.6, 39.7, 20.6.

Synthese von **44d**:

Verbindung **44d** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 6.70 g (28.4 mmol) Diamid **43d** und 9.23 g (71.0 mmol) Acetessigsäureethylester eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 15 h.



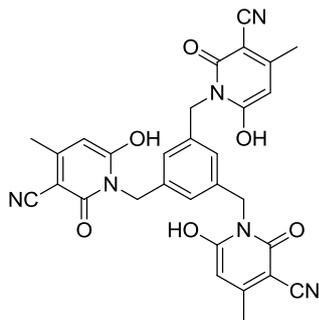
$C_{19}H_{20}N_4O_4$ (368.39)

Ausbeute: 7.70 g (20.9 mmol, 74 %), ockerfarbener Feststoff.

Schmp.: 268–270 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 5.61 (s, 2H), 3.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.20 (s, 6H), 1.59–1.50 (m, 4H), 1.30–1.20 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 160.6, 160.4, 158.0, 117.6, 92.3, 88.3, 40.4, 27.1, 23.7, 20.6. HRMS (EI): m/z 368.1474 $[M]^+$, berechnet für $C_{19}H_{20}N_4O_4$: 368.1479.

Synthese von **44e**:

Verbindung **44e** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 350 mg (0.96 mmol) Triamid **43e** und 1.24 g (9.55 mmol) Acetessigsäureethylester eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 17 h.



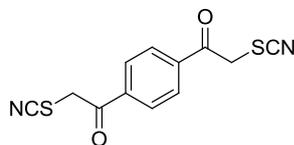
$C_{30}H_{24}N_6O_6$ (564.55)

Ausbeute: 403 mg (714 μ mol, 74 %), ockerfarbener Feststoff.

Schmp.: 262 °C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 6.87 (s, 3H), 5.53 (s, 3H), 5.00 (s, 6H), 2.21 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 161.0, 160.8, 157.5, 137.4, 124.4, 118.1, 93.1, 86.6, 43.1, 20.6.

Synthese von **47a**:

In 50 mL Ethanol wurde ein Gemisch aus 5.00 g (15.6 mmol) der Vorstufe **46a** und 2.78 g (34.4 mmol) Natriumthiocyanat für 20 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.



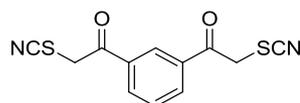
$C_{12}H_8N_2O_2S_2$ (276.33)

Ausbeute: 1.89 g (6.84 mmol, 44 %), gelbbrauner Feststoff.

Schmp.: 160 °C. 1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , δ): 8.26 (s, 4H), 5.14 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , δ): 192.2, 138.1, 129.0, 112.7, 41.8. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril): m/z 294.0365 [$M+NH_4$] $^+$, berechnet für $C_{12}H_{12}N_3O_2S_2$: 294.0365.

Synthese von **47b**:

In 100 mL Ethanol wurde ein Gemisch aus 9.00 g (28.1 mmol) der Vorstufe **46b** und 5.02 g (61.9 mmol) Natriumthiocyanat für 20 h zum Sieden erhitzt. Die entstandene Suspension wurde nach Abkühlen mit 100 mL Wasser und 300 mL Ethylacetat versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 15 mL Ethylacetat umkristallisiert. Der hellbraune Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 3 mL Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.



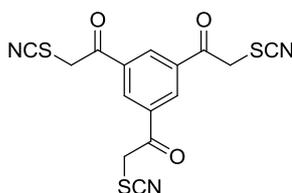
$C_{12}H_8N_2O_2S_2$ (276.33)

Ausbeute: 3.01 g (10.9 mmol, 39 %), hellbrauner Feststoff.

Schmp.: 127–129 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.50 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.75 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 190.5, 135.3, 134.3, 130.6, 128.6, 111.6, 42.8. HRMS (ESI, negativ, Acetonitril): m/z 274.9952 [$M-H$] $^-$, berechnet für $C_{12}H_7N_2O_2S_2$: 274.9954.

Synthese von **47c**:

In 100 mL Ethanol wurde ein Gemisch aus 7.24 g (16.4 mmol) der Vorstufe **46c** und 4.38 g (54.1 mmol) Natriumthiocyanat für 4 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde nach Abkühlen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.



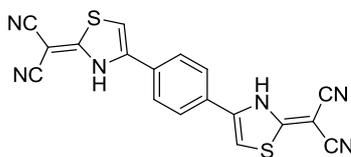
$C_{15}H_9N_3O_3S_3$ (375.45)

Ausbeute: 4.48 g (11.9 mmol, 73 %), gelbbrauner Feststoff.

Schmp.: > 205 °C (Zersetzung). 1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , δ): 8.97 (s, 3H), 5.23 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, Aceton- d_6 , δ): 191.6, 137.0, 133.8, 112.2, 42.9. HRMS (ESI, positiv, Aceton): m/z 375.9880 [$M+H$] $^+$, berechnet für $C_{15}H_{10}N_3O_3S_3$: 375.9879.

Synthese von **48a**:

In 20 mL Ethanol wurden 870 mg (3.15 mmol) der Vorstufe **47a** und 416 mg (6.30 mmol) Malonsäuredinitril suspendiert und auf 30 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 1.91 g (18.9 mmol) Triethylamin zugetropft. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 30 °C gerührt. Nach Abkühlen wurden 15 mL Wasser zugegeben und mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.



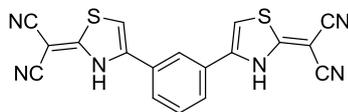
$C_{18}H_8N_6S_2$ (372.43)

Ausbeute: 1.11 g (2.98 mmol, 95 %), dunkelbrauner Feststoff.

Schmp.: > 145 °C (Zersetzung). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{MeOD-}d_4$, δ): 7.87 (s, 4H), 7.11 (s, 2H). MS (EI): m/z 372.1 $[\text{M}]^+$, berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_2$: 372.0.

Synthese von **48b**:

In 60 mL Ethanol wurde ein Gemisch aus 1.72 g (6.22 mmol) der Vorstufe **47b** und 0.82 g (12.4 mmol) Malonsäuredinitril vorgelegt. Unter Rühren wurden 3.76 g (37.2 mmol) Triethylamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 40 mL Wasser wurde mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.



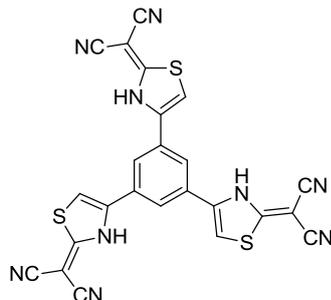
$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_2$ (372.43)

Ausbeute: 2.32 g (6.22 mmol, 99 %), dunkelbrauner Feststoff.

Schmp.: > 183 °C (Zersetzung). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, δ): 8.06 (s, 1H), 7.78 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.43 (s, 2H). MS (EI): m/z 300.0 $[\text{M}-\text{CN}_2\text{S}]^+$, berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$: 300.0.

Synthese von **48c**:

In 100 mL Ethanol wurden 4.00 g (10.6 mmol) der Vorstufe **47c** und 2.11 g (31.9 mmol) Malonsäuredinitril suspendiert und auf 30 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 9.70 g (95.9 mmol) Triethylamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 30 °C gerührt. Nach Abkühlen wurden 20 mL Wasser zugegeben und mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.



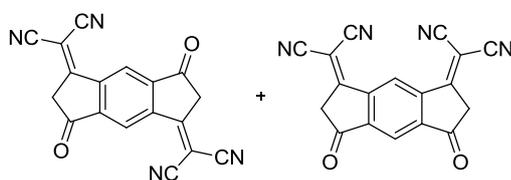
$\text{C}_{24}\text{H}_9\text{N}_9\text{S}_3$ (519.58)

Ausbeute: 5.51 g (10.6 mmol, 99 %), brauner Feststoff.

Schmp.: > 150 °C (Zersetzung). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 9.80 (bs, 3H), 8.09 (s, 3H), 7.50 (s, 3H). MS (MALDI): m/z 441.39 $[\text{M}-(\text{CN})_3]^+$, berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{N}_6\text{S}_3$: 441.01.

Synthese des Akzeptorgemischs **51/52**:

In 30 mL Ethanol wurden 750 mg (3.50 mmol) *s*-Indacen-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetron (**50**), 578 mg (8.75 mmol) Malonsäuredinitril und 859 mg (8.75 mmol) Kaliumacetat suspendiert, das erhaltene Reaktionsgemisch für 2.5 h bei 25 °C gerührt und anschließend weitere 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurden 20 mL Wasser zugegeben und mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wurde aufgrund seiner schlechten Löslichkeit ohne weitere Aufreinigung für die folgenden Merocyaninsynthesen eingesetzt.



$\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (310.27)

Ausbeute des Rohprodukts: 1.08 g (3.48 mmol, 99 %), brauner Feststoff.

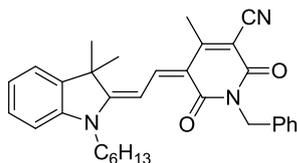
Eine zufriedenstellende Charakterisierung des Substanzgemisches war nicht möglich, da es sich, wie oben beschrieben, um ein Rohprodukt handelt. Im $^1\text{H NMR}$ -Spektrum des Gemisches in CD_3OD konnten mehrere Signale zwischen 7 – 9 ppm beobachtet werden, die vermutlich den Protonen in der 4- und 8-Position des Indacengerüsts zuzuordnen sind. Für die CH_2 -Protonen der 2- bzw. 6-Position des Indacengerüsts konnten allerdings keine Signale im zu erwartenden chemischen Verschiebungsbereich von etwa 4 ppm beobachtet werden, da die Moleküle vermutlich in ihrer Enol-Form vorliegen. Die Protonen der Hydroxygruppen können dann mit dem verwendeten Lösungsmittel (CD_3OD) austauschen und wären dadurch nicht zu beobachten.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der Mono(merocyanine) 56–59:

Ein Gemisch aus einem Äquivalent der entsprechenden Donoreinheit **37a** oder **39** und einem Äquivalent des jeweiligen Akzeptorbausteins **53**, **54** oder **55** in 1 – 2 mL Ac₂O wurde unter Rühren für 30 – 60 min auf 90 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurden Isopropanol und *n*-Hexan zugegeben, abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. Die Zielverbindungen wurden durch abschließende Umfällung aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch in Reinform isoliert.

Synthese von 56:

Verbindung **56** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 620 mg (2.58 mmol) Pyridon **53** und 700 mg (2.58 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:2 v/v) durchgeführt.



C₃₂H₃₅N₃O₂ (493.64)

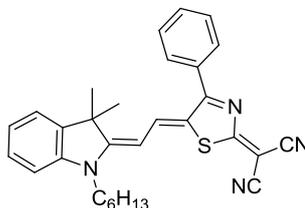
Ausbeute: 445 mg (901 μmol, 35 %), roter Feststoff.

Schmp.: 187–188 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.08 (d, *J* = 14.5 Hz 1H), 8.04 (d, *J* = 14.5 Hz 1H), 7.44–7.36 (m, 4H), 7.31–7.19 (m, 4H), 7.16–7.12 (m, 1H), 5.17 (s, 2H), 4.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.53 (s, 3H), 1.90–1.81 (m, 2H), 1.71 (s, 6H), 1.51–1.27 (m, 6H), 0.90 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 177.7, 164.0, 162.6, 158.4, 148.6, 142.5, 141.7, 138.6, 129.0, 128.6, 128.5, 127.3, 125.7, 122.6, 117.6, 111.2, 109.9, 101.4, 95.2, 49.7, 45.1, 43.0, 31.7, 29.0, 27.4, 27.0, 22.9, 19.1, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 493.2727 [*M*]⁺, berechnet für C₃₂H₃₅N₃O₂: 493.2724. UV–vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 527 nm (131000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHN (%): berechnet für C₃₂H₃₅N₃O₂: C, 77.86; H, 7.15; N, 8.51; gefunden: C, 78.04; H, 7.21; N, 8.73. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): *E*_{1/2}^{Red} = -1.67 V, *E*_{1/2}^{Ox} = 0.69 V.

Kristallstrukturdaten **56**: C₃₂H₃₅N₃O₂, *M*_r = 493.63, roter Block, 0.212×0.091×0.063 mm³, triklin Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 11.911(2) Å, *b* = 15.239(3) Å, *c* = 16.136(3) Å, α = 111.956(5)°, β = 97.479(6)°, γ = 96.098(6)°, *V* = 2654.9(8) Å³, *Z* = 4, ρ_{calcd} = 1.235 g cm⁻³, μ = 0.607 mm⁻¹, *F*(000) = 1056, *T* = 100(2) K, *R*₁ = 0.0453, *wR*² = 0.1118, 10359 unabhängige Reflexe [2θ ≤ 145.27°] und 675 Parameter.

Synthese von **57**:

Verbindung **57** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 451 mg (2.00 mmol) Thiazol **54** und 543 mg (2.00 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:1 v/v) durchgeführt.



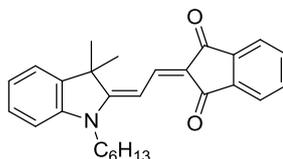
C₃₀H₃₀N₄S (478.65)

Ausbeute: 410 mg (857 μmol, 43 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 281–282 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.01 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 7.76–7.71 (m, 2H), 7.64–7.56 (m, 3H), 7.43–7.38 (m, 1H), 7.37–7.34 (m, 1H), 7.26 (td, *J* = 7.4 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 5.86 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 3.97 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.86–1.77 (m, 2H), 1.54 (s, 6H), 1.50–1.29 (m, 6H), 0.92 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 180.3, 174.34, 174.30, 142.4, 141.5, 141.1, 133.6, 131.4, 130.0, 129.3, 129.2, 127.2, 126.0, 122.7, 118.6, 116.3, 111.2, 101.0, 49.8, 45.0, 31.8, 28.0, 27.6, 27.0, 22.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 478.2186 [*M*]⁺, berechnet für C₃₀H₃₀N₄S: 478.2185. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 633 nm (118000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für C₃₀H₃₀N₄S: C, 75.28; H, 6.32; N, 11.71; S, 6.70; gefunden: C, 75.12; H, 6.47; N, 11.71; S, 6.70. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): *E*_p^{Red} = -1.36 V, *E*_{1/2}^{Ox} = 0.47 V.

Synthese von **58**:

Verbindung **58** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 500 mg (3.42 mmol) 1,3-Indandion **55** und 930 mg (3.42 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit Toluol/Ethylacetat (9:1 v/v) durchgeführt.



C₂₇H₂₉NO₂ (399.53)

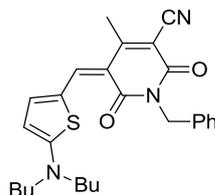
Ausbeute: 520 mg (1.30 mmol, 38 %), roter Feststoff.

Schmp.: 196–197 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.12 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 7.84–7.74 (m, 2H), 7.64–7.58 (m, 2H), 7.51 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 7.35–7.30 (m, 2H), 7.18–7.12 (m,

1H), 6.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.95 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.89–1.80 (m, 2H), 1.73 (s, 6H), 1.52–1.29 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 192.2, 191.2, 174.6, 143.1, 142.3, 142.0, 141.4, 140.7, 133.7, 133.4, 128.6, 124.1, 122.4, 121.8, 121.4, 117.1, 110.0, 96.8, 49.0, 44.3, 31.9, 29.0, 27.19, 27.16, 23.0, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 399.2189 [M] $^+$, berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_2$: 399.2193. UV–vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 497 nm ($114000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_2$: C, 81.17; H, 7.32; N, 3.51; gefunden: C, 81.47; H, 7.59; N, 3.53. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.90 \text{ V}$, $E_{\text{p}}^{\text{Ox}} = 0.59 \text{ V}$.

Synthese von **59**:

Verbindung **59** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 120 mg (499 μmol) Pyridon **53** und 120 mg (501 μmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:1 v/v) durchgeführt.



$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (461.62)

Ausbeute: 95 mg (206 μmol , 41 %), roter Feststoff.

Schmp.: 202–203 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.61 (s, 1H), 7.58 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 7.40–7.36 (m, 2H), 7.32–7.19 (m, 3H), 6.41 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 5.16 (s, 2H), 3.54 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 2.50 (s, 3H), 1.77–1.68 (m, 4H), 1.47–1.36 (m, 4H), 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 176.6, 163.7, 162.6, 158.7, 152.8, 142.4, 138.4, 128.60, 128.59, 127.4, 124.9, 117.7, 111.4, 107.2, 94.8, 54.3, 43.1, 29.7, 20.5, 19.1, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 462.2208 [$M+\text{H}$] $^+$, berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: 462.2210. UV–vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 540 nm ($159000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red}} = -1.66 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.52 \text{ V}$.

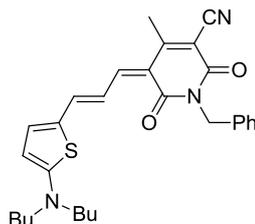
Kristallstrukturdaten für **59**: $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$, $M_r = 461.61$, roter Block, $0.372 \times 0.364 \times 0.169 \text{ mm}^3$, triklin Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.1665(12) \text{ \AA}$, $b = 11.6460(16) \text{ \AA}$, $c = 13.6587(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.664(5)^\circ$, $\beta = 102.114(6)^\circ$, $\gamma = 96.172(6)^\circ$, $V = 1189.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.289 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.437 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 492$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0408$, $wR^2 = 0.1026$, 4685 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 145.31^\circ$] und 302 Parameter.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der π -verlängerten Mono(merocyanine) **62–65**:

In 3 mL Essigsäureanhydrid wurde eine Mischung von 300 mg (1.13 mmol) (*E*)-3-(5-(Dibutylamino)thiophen-2-yl)acrylaldehyd (**41**) und 1.13 mmol des entsprechenden Akzeptorbausteins unter Rühren für 1 h auf 90 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 99:1 v/v) vorgereinigt. Die analysenreinen Zielverbindungen wurden nach Recycling-HPLC (Normal-Phase Säule, CH₂Cl₂/MeOH 99:1 v/v) und anschließender Umfällung aus einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch erhalten.

Synthese von **62**:

Verbindung **62** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 300 mg (1.13 mmol) des Donors **41** und 272 mg (1.13 mmol) des Akzeptorbausteins **53** in 3 mL Essigsäureanhydrid eingesetzt wurden.



C₂₉H₃₃N₃O₂S (487.66)

Ausbeute: 168 mg (344 μ mol, 30 %), blauer Feststoff.

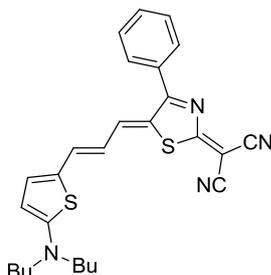
Schmp.: 209–210 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.04 (br, 1H), 7.48–7.43 (m, 2H), 7.40–7.26 (m, 5H), 7.23–7.18 (m, 1H), 6.15 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 3.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.47 (s, 3H), 1.75–1.66 (m, 4H), 1.46–1.36 (m, 4H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 171.5, 163.7, 162.6, 158.2, 152.2, 149.5, 144.8, 138.7, 128.6, 128.3, 127.3, 118.8, 117.7, 112.0, 110.2, 95.4, 55.0, 43.2, 29.6, 20.5, 19.0, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 487.2286 [M]⁺, berechnet für C₂₉H₃₃N₃O₂S: 487.2288. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 656 nm (219000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für C₂₉H₃₃N₃O₂S: C, 71.43; H, 6.82; N, 8.62; S, 6.58; gefunden: C, 71.81; H, 6.88; N, 8.71; S, 6.25. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): $E_p^{\text{Red}} = -1.36$ V, $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.24$ V.

Kristallstrukturdaten für **62**: C₂₉H₃₃N₃O₂S, $M_r = 487.64$, blaue Scheibe, 0.176×0.115×0.040 mm³, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.4959(4)$ Å, $b = 10.8732(5)$ Å, $c = 14.5478(6)$ Å, $\alpha = 98.914(2)^\circ$, $\beta = 103.321(2)^\circ$, $\gamma = 93.110(2)^\circ$, $V = 1286.27(10)$ Å³, $Z = 2$,

$\rho_{\text{calcd}} = 1.259 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.357 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 520$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0366$, $wR^2 = 0.0911$, 4880 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 146.55^\circ$] und 319 Parameter.

Synthese von **63**:

Verbindung **63** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 430 mg (1.62 mmol) des Donors **41** und 365 mg (1.62 mmol) des Akzeptorbausteins **54** in 3.5 mL Essigsäureanhydrid eingesetzt wurden.



$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2(472.67)$

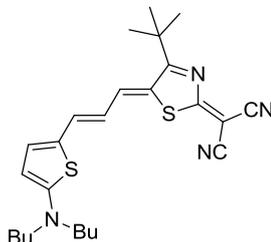
Ausbeute: 148 mg (313 μmol , 19 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 238–240 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.71–7.67 (m, 2H), 7.54–7.45 (m, 3H), 7.36 (d, $J = 12.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.32 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.22 (d, $J = 13.3 \text{ Hz}$, 1H), 6.23 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 1H), 6.23 (dd, $J = 13.3 \text{ Hz}$, $J = 12.7 \text{ Hz}$, 1H), 3.49 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H), 1.78–1.68 (m, 4H), 1.48–1.38 (m, 4H), 1.01 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 178.8, 172.4, 171.2, 145.5, 144.3, 142.5, 133.9, 130.8, 130.2, 129.1, 128.7, 128.2, 119.42, 119.39, 117.1, 112.1, 55.5, 29.6, 20.5, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 472.1749 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$: 472.1750. UV-vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 764 \text{ nm}$ ($171000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$: C, 68.61; H, 5.97; N, 11.85; S, 13.57; gefunden: C, 68.91; H, 6.02; N, 11.77; S, 13.23. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red}} = -1.13 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.20 \text{ V}$.

Kristallstrukturdaten für **63**: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_2$, $M_r = 472.65$, rote Platte, $0.44 \times 0.215 \times 0.186 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.4548(4) \text{ \AA}$, $b = 15.4722(6) \text{ \AA}$, $c = 16.3199(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.955(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2561.97(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.225 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.042 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1000$, $T = 200(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0565$, $wR^2 = 0.1441$, 4805 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 145.7^\circ$] und 301 Parameter.

Synthese von **64**:

Verbindung **64** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 300 mg (1.13 mmol) des Donors **41** und 232 mg (1.13 mmol) des Akzeptorbausteins **60** in 3.5 mL Essigsäureanhydrid eingesetzt wurden.



$C_{25}H_{32}N_4S_2$ (452.68)

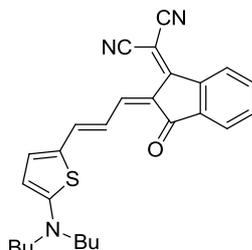
Ausbeute: 125 mg (276 μ mol, 25 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 208–211 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.69 (d, $J = 13.0$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 6.18 (t, $J = 12.8$ Hz, 1H), 6.17 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 3.46 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.75–1.66 (m, 4H), 1.49 (s, 9H), 1.46–1.36 (m, 4H), 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 184.4, 178.9, 169.9, 143.5, 140.8, 128.8, 127.0, 118.5, 118.1, 116.2, 109.4, 101.4, 55.0, 38.4, 31.5, 29.6, 29.0, 20.5, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 452.2065 [M] $^+$, berechnet für $C_{25}H_{32}N_4S_2$: 452.2063. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 753 nm (144000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu $_4$ PF $_6$, Fc/Fc $^+$): $E_p^{Red} = -1.22$ V, $E_{1/2}^{Ox} = 0.17$ V.

Kristallstrukturdaten für **64**: $C_{25}H_{32}N_4S_2 \cdot 0.25 CH_2Cl_2$, $M_r = 473.90$, grün-metallisch glänzender Block, 0.302×0.202×0.192 mm 3 , monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.2242(2)$ Å, $b = 14.9196(4)$ Å, $c = 22.7088(6)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 100.1740(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2742.60(12)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{calcd} = 1.148$ g cm $^{-3}$, $\mu = 2.340$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1010$, $T = 200(2)$ K, $R_1 = 0.0844$, $wR^2 = 0.2120$, 5385 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 145.7^\circ$] und 352 Parameter.

Synthese von **65**:

Verbindung **65** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 300 mg (1.13 mmol) des Donors **41** und 220 mg (1.13 mmol) des Akzeptorbausteins **61** in 3 mL Essigsäureanhydrid eingesetzt wurden. Zur Säulenchromatographie wurde ein CH₂Cl₂/*n*-Hexan (9:1 v/v) und zur Recycling-HPLC ein CH₂Cl₂/*n*-Hexan (3:1 v/v) Laufmittelgemisch eingesetzt.



C₂₇H₂₇N₃OS (441.59)

Ausbeute: 160 mg (362 μmol, 32 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 203–205 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.51–8.48 (m, 1H), 8.32 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H), 8.05 (t, *J* = 12.2 Hz, 1H), 7.70–7.66 (m, 1H), 7.63–7.54 (m, 2H), 7.47 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 7.38 (br, 1H), 6.21 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 3.48 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.76–1.67 (m, 4H), 1.47–1.37 (m, 4H), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 190.3, 170.6, 160.4, 148.1, 146.9, 144.3, 140.5, 137.5, 133.8, 133.1, 127.1, 124.5, 122.4, 117.7, 117.21, 117.17, 109.6, 61.9, 54.9, 29.6, 20.5, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 441.1866 [*M*]⁺, berechnet für C₂₇H₂₇N₃OS: 441.1869. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 691 nm (181000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für C₂₇H₂₇N₃OS: C, 73.44; H, 6.16; N, 9.52; S, 7.26; gefunden: C, 73.61; H, 6.19; N, 9.53; S, 7.00. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): *E*_p^{Red} = -1.32 V, *E*_{1/2}^{Ox} = 0.27 V.

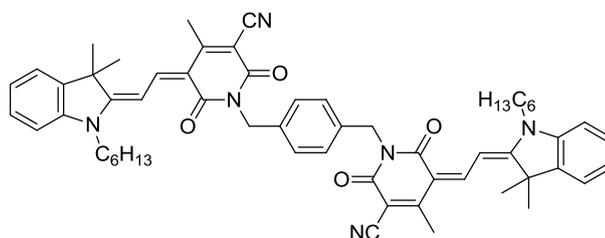
Kristallstrukturdaten für **65**: C₂₇H₂₇N₃OS, *M*_r = 441.58, grüner Block, 0.20×0.15×0.05 mm³, triklin Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 9.8153(3) Å, *b* = 10.5285(4) Å, *c* = 13.4153(5) Å, α = 70.6420(10)°, β = 69.2110(10)°, γ = 65.5950(10)°, *V* = 1152.13(7) Å³, *Z* = 2, ρ_{calcd} = 1.273 g cm⁻³, μ = 1.430 mm⁻¹, *F*(000) = 468, *T* = 100(2) K, *R*₁ = 0.0336, *wR*² = 0.0811, 4166 unabhängige Reflexe [2θ ≤ 136.5°] und 291 Parameter.

Allgemeine Synthesevorschrift für die IDOP-Farbstoffe 66a-f:

Ein Äquivalent des entsprechenden Pyridons **44a-f** wurde mit 2.2 (3.3; **44e**) Äquivalenten des Donors **37a** in 1 – 2 mL Ac₂O unter Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Die entstandene Suspension wurde mit Isopropanol versetzt, der Feststoff abfiltriert und mit Isopropanol gewaschen. Der Filtrerrückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Die jeweiligen Zielverbindungen wurden nach abschließender Umfällung aus einem CH₂Cl₂/Isopropanol bzw. CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch isoliert.

Synthese von 66a:

Verbindung **66a** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 195 mg (484 µmol) Bis-Pyridon **44a** und 289 mg (1.06 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:4 v/v) durchgeführt.



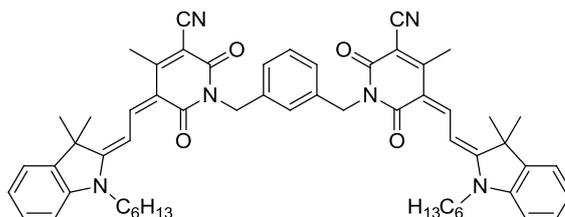
C₅₈H₆₄N₆O₄ (909.17)

Ausbeute: 288 mg (316 µmol, 66 %), roter Feststoff.

Schmp.: 312–313 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.03 (s, 4H), 7.42–7.37 (m, 4H), 7.31 (s, 4H), 7.28–7.24 (m, 2H), 7.14–7.10 (m, 2H), 5.12 (s, 4H), 4.03 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 2.50 (s, 6H), 1.89–1.80 (m, 4H), 1.69 (s, 12H), 1.50–1.25 (m, 12H), 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, δ): 177.5, 163.9, 162.5, 158.4, 148.6, 142.5, 141.7, 137.4, 129.0, 128.6, 125.6, 122.6, 117.6, 111.2, 110.0, 101.4, 95.3, 49.6, 45.1, 42.7, 31.7, 29.0, 27.4, 27.0, 22.9, 19.1, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 908.4979 [*M*]⁺, berechnet für C₅₈H₆₄N₆O₄: 908.4984. UV–vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 528 nm (243000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHN (%): berechnet für C₅₈H₆₄N₆O₄: C, 76.62; H, 7.10; N, 9.24; gefunden: C, 76.88; H, 7.48; N, 9.51. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): E_{1/2}^{Red} = -1.68 V, E_{1/2}^{Ox} = 0.69 V.

Synthese von 66b:

Verbindung **66b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 307 mg (763 µmol) Bis-Pyridon **44b** und 456 mg (1.68 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:5 v/v) durchgeführt.



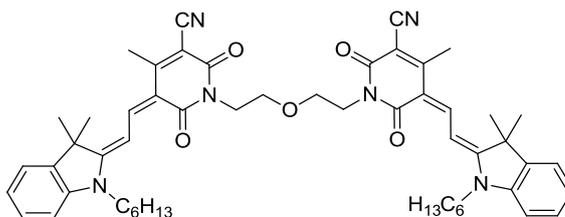
$C_{58}H_{64}N_6O_4$ (909.17)

Ausbeute: 380 mg (418 μ mol, 55 %), roter Feststoff.

Schmp.: 180–183 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.15–8.00 (m, 4H), 7.45–7.38 (m, 5H), 7.31–7.25 (m, 2H), 7.20–7.13 (m, 5H), 5.15 (s, 4H), 4.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.54 (s, 6H), 1.92–1.82 (m, 4H), 1.71 (s, 12H), 1.50–1.25 (m, 12H), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 177.7, 163.9, 162.6, 158.5, 148.7, 142.6, 141.8, 138.5, 129.0, 128.5, 127.9, 126.5, 125.6, 122.6, 117.7, 111.3, 109.9, 101.5, 95.2, 49.7, 45.2, 43.0, 31.8, 29.0, 27.4, 27.0, 22.9, 19.1, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 908.4982 $[M]^+$, berechnet für $C_{58}H_{64}N_6O_4$: 908.4984. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 528 nm (240000 $L mol^{-1} cm^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{Red} = -1.73$ V, $E_{1/2}^{Ox} = 0.68$ V.

Synthese von **66c**:

Verbindung **66c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 233 mg (0.63 mmol) Bis-Pyridon **44c** und 376 mg (1.39 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (100:4 v/v) durchgeführt.



$C_{54}H_{64}N_6O_5$ (877.12)

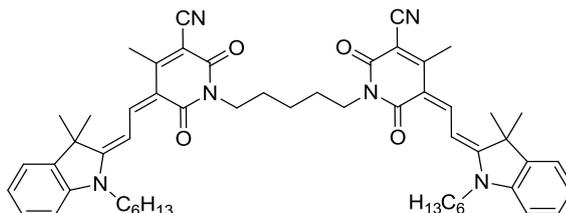
Ausbeute: 336 mg (383 μ mol, 61 %), roter Feststoff.

Schmp.: 264–265 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.05 (s, 4H), 7.43–7.37 (m, 4H), 7.29–7.24 (m, 2H), 7.15–7.11 (m, 2H), 4.16 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 4.07 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 3.66 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 2.52 (s, 6H), 1.91–1.82 (m, 4H), 1.71 (s, 12H), 1.50–1.25 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 177.5, 164.0, 162.5, 158.3, 148.6, 142.6, 141.7, 129.0, 125.5, 122.6, 117.7, 111.2, 110.0, 101.3, 95.3, 68.0, 49.6, 45.1, 39.0, 31.8, 29.1, 27.4, 27.0, 22.9, 19.1, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 876.4935 $[M]^+$, berechnet für $C_{54}H_{64}N_6O_5$: 876.4933. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 528 nm

(237000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHN (%): berechnet für C₅₄H₆₄N₆O₅: C, 73.94; H, 7.35; N, 9.58; gefunden: C, 73.52; H, 7.70; N, 9.22. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): $E_p^{\text{Red}} = -1.73$ V, $E_p^{\text{Ox}} = 0.72$ V.

Synthese von **66d**:

Verbindung **66d** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 259 mg (703 μmol) Bis-Pyridon **44d** und 400 mg (1.47 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:2 v/v) durchgeführt.



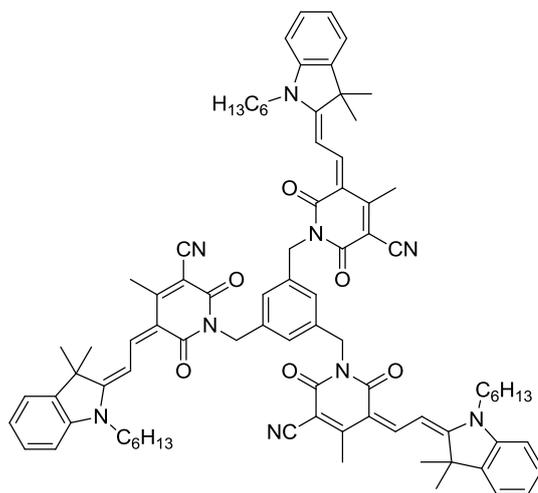
C₅₅H₆₆N₆O₄ (875.15)

Ausbeute: 402 mg (459 μmol, 66 %), roter Feststoff.

Schmp.: 263–264 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.10–7.92 (m, 4H), 7.41–7.36 (m, 4H), 7.27–7.22 (m, 2H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.06 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 2.51 (s, 6H), 1.92–1.82 (m, 4H), 1.73–1.62 (m, 16H), 1.50–1.24 (m, 14H), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ): 176.6, 163.9, 162.2, 157.5, 148.1, 142.3, 141.1, 128.8, 125.2, 122.3, 117.3, 110.7, 110.3, 100.8, 96.0, 49.1, 44.7, 39.9, 31.5, 29.0, 28.0, 27.2, 26.8, 24.9, 22.6, 18.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 874.5143 [*M*]⁺, berechnet für C₅₅H₆₆N₆O₄: 874.5140. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 527 nm (247000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHN (%): berechnet für C₅₅H₆₆N₆O₄: C, 75.48; H, 7.60; N, 9.60; gefunden: C, 75.64; H, 7.84; N, 9.57. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): $E_p^{\text{Red}} = -1.76$ V, $E_p^{\text{Ox}} = 0.71$ V.

Synthese von **66e**:

Verbindung **66e** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 395 mg (700 μmol) Tris-Pyridon **44e** and 684 mg (2.52 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CHCl₃/MeOH (100:4 v/v) durchgeführt. Die Zielverbindung wurde durch zusätzliche Aufreinigung mit Recycling-GPC erhalten.



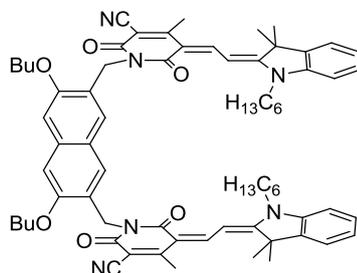
$C_{84}H_{93}N_9O_6$ (1324.69)

Ausbeute: 250 mg (189 μmol , 27 %), roter Feststoff.

Schmp.: 198–200 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.15–7.98 (m, 6H), 7.42–7.36 (m, 6H), 7.28–7.23 (m, 3H), 7.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 3H), 7.04 (s, 3H), 5.10 (s, 6H), 4.08 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 2.56 (s, 9H), 1.91–1.82 (m, 6H), 1.72 (s, 18H), 1.46–1.24 (m, 18H), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 177.6, 163.8, 162.5, 158.5, 148.7, 142.6, 141.8, 138.4, 128.9, 125.5, 124.7, 122.5, 117.8, 111.2, 109.8, 101.7, 94.8, 49.6, 45.1, 42.7, 31.8, 29.0, 27.4, 27.0, 22.8, 19.2, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1323.7246 $[M]^+$, berechnet für $C_{84}H_{93}N_9O_6$: 1323.7243. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 528 nm ($324000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{\text{Red}} = -1.74$ V, $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.65$ V.

Synthese von **66f**:

Verbindung **66f** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt, wobei 150 mg (251 μmol) Bis-Pyridon **44f** und 149 mg (549 μmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:2 v/v) durchgeführt.



$C_{70}H_{82}N_6O_6$ (1103.44)

Ausbeute: 72 mg (65.3 μmol , 26 %), roter Feststoff.

Schmp.: 296–298 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.09 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 14.1$ Hz, 2H), 7.40–7.35 (m, 4H), 7.27–7.23 (m, 2H), 7.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.07 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 5.20 (s, 4H), 4.14 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 3.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.57 (s, 6H), 1.93–1.85 (m, 4H), 1.81–1.73 (m, 4H), 1.70 (s, 12H), 1.65–1.55 (m, 4H), 1.41–1.20 (m, 12H), 1.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 177.6, 163.8, 162.8, 158.7, 155.6, 148.8, 142.5, 141.7, 134.1, 128.9, 125.6, 124.9, 123.5, 123.4, 122.6, 117.9, 111.2, 110.1, 105.0, 101.6, 95.1, 68.2, 49.6, 45.0, 39.2, 31.8, 31.7, 29.1, 27.4, 27.0, 22.8, 19.9, 19.2, 14.2, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1102.6300 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_6$: 1102.6290. UV–vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 527 nm ($232000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{70}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_6$: C, 76.19; H, 7.49; N, 7.62; gefunden: C, 75.98; H, 7.48; N, 7.69. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.65 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0.66 \text{ V}$.

Kristallstrukturdaten für **66f**: $\text{C}_{70}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_6$, $M_r = 1103.41$, roter Block, $0.306 \times 0.114 \times 0.114 \text{ mm}^3$, triklin Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.9320(7) \text{ \AA}$, $b = 15.4964(8) \text{ \AA}$, $c = 17.4819(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.211(2)^\circ$, $\beta = 84.017(3)^\circ$, $\gamma = 85.624(3)^\circ$, $V = 3209.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.142 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.574 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1184$, $T = 200(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0959$, $wR^2 = 0.1581$, 12962 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 149.3^\circ$] und 769 Parameter.

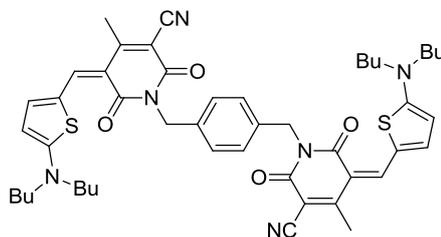
Allgemeine Synthesevorschrift für die ATOP-Farbstoffe **67a-f**:

Ein Äquivalent des entsprechenden Pyridons **44a-d,f** (**44e**) wurde mit 2.2 (3.3) Äquivalenten des Donors **39** in 2 – 6 mL Ac_2O unter Rühren für 1 h auf 90 °C erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wurde in Methanol/Ethanol aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Die Zielverbindungen wurden im Anschluss durch Umfällung aus Dichlormethan/*n*-Hexan isoliert.

Synthese von **67a**:

Verbindung **67a** wurde in einer Abwandlung der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 200 mg (497 μmol) des Bis-Pyridons **44a** und 262 mg (1.09 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit *n*-Hexan versetzt, abfiltriert und sukzessive mit *n*-Hexan, Isopropanol und Toluol gewaschen, wodurch 336 mg (398 μmol , 80 %) Rohprodukt erhalten wurde. Eine ^1H NMR-Analyse dieser Probe ergab, dass das Rohprodukt ≥ 80 % des gewünschten Produkts **67a** enthält. Daraus ergibt sich eine Ausbeute von ca. 64 % an **67a**. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **67a** in allen

getesteten Lösungsmitteln (außer DMSO) wurden nur geringe Mengen des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie (CHCl₃/MeOH = 100:5 v/v) zur Charakterisierung und für spektroskopische Untersuchungen des Produkts aufgereinigt.



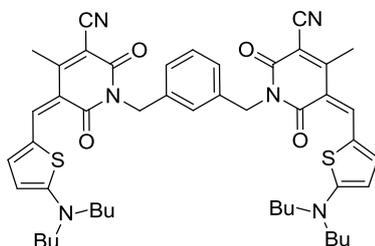
C₄₈H₅₆N₆O₄S₂ (845.13)

Ausbeute: 336 mg an Rohprodukt, welches laut ¹H NMR-Analyse zu ≥ 80 % aus **67a** besteht (entspricht 267 mg (316 μmol, 64 %) an **67a**), roter Feststoff.

Schmp.: 305–306 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.02 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.16 (s, 4H), 6.85 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.99 (s, 4H), 3.60–3.53 (m, 8H), 2.46 (s, 6H), 1.68–1.57 (m, 8H), 1.37–1.27 (m, 8H), 0.91 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 176.4, 162.3, 161.3, 158.5, 153.8, 141.6, 136.3, 127.2, 124.5, 117.2, 112.7, 110.8, 105.3, 91.3, 53.1, 41.5, 28.5, 19.1, 13.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril/Chloroform): *m/z* 844.3799 [*M*]⁺, berechnet für C₄₈H₅₆N₆O₄S₂: 844.3799. UV-vis (THF): λ_{max} (ε) = 536 nm (251000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für C₄₈H₅₆N₆O₄S₂: C, 68.22; H, 6.68; N, 9.94; S, 7.59; gefunden: C, 68.20; H, 6.76; N, 9.87; S, 7.36. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): *E*_p^{Red} = -1.61 V, *E*_{1/2}^{Ox} = 0.53 V.

Synthese von **67b**:

Verbindung **67b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 200 mg (497 μmol) des Bis-Pyridons **44b** und 262 mg (1.09 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit CH₂Cl₂/MeOH (100:1.5 v/v) durchgeführt.



C₄₈H₅₆N₆O₄S₂ (845.13)

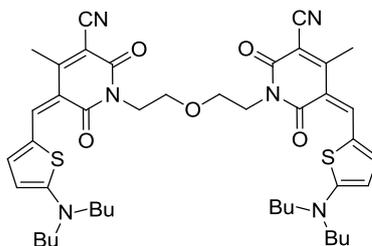
Ausbeute: 259 mg (306 μmol, 61 %), roter Feststoff.

Schmp.: 283 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.58 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.21–7.13 (m, 3H), 6.41 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 5.13 (s, 4H), 3.54 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H),

2.44 (s, 6H), 1.77–1.68 (m, 8H), 1.46–1.36 (m, 8H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 176.6, 163.6, 162.5, 158.6, 152.7, 142.2, 138.2, 128.4, 127.2, 126.4, 124.9, 117.8, 111.4, 107.0, 94.6, 54.3, 42.9, 29.6, 20.4, 19.0, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 844.3799 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$: 844.3799. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 539 nm ($256000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$: C, 68.22; H, 6.68; N, 9.94; S, 7.59; gefunden: C, 68.04; H, 6.64; N, 9.98; S, 7.78. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red}} = -1.66 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = 0.48 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox2}} = 0.55 \text{ V}$.

Synthese von **67c**:

Verbindung **67c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei 300 mg (810 μmol) Bis-Pyridon **44c** und 427 mg (1.78 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:7 v/v) durchgeführt.



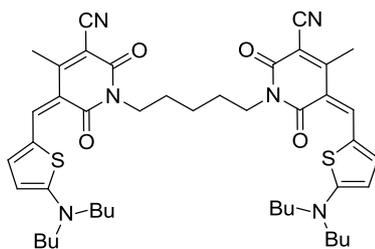
$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2$ (813.08)

Ausbeute: 532 mg (654 μmol , 81 %), roter Feststoff.

Schmp.: 215–216 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.50 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 6.35 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 4.21 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 3.76 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 3.54 (t, $J = 7.8$ Hz, 8H), 2.41 (s, 6H), 1.78–1.68 (m, 8H), 1.47–1.37 (m, 8H), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ): 176.1, 163.5, 162.4, 158.1, 152.1, 142.0, 124.7, 117.5, 110.7, 107.3, 94.8, 67.7, 53.9, 38.9, 29.5, 20.3, 18.9, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 812.3750 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2$: 812.3748. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 538 nm ($248000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2$: C, 65.00; H, 6.94; N, 10.34; S, 7.89; gefunden: C, 64.74; H, 7.30; N, 10.04; S, 7.60. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red}} = -1.68 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = 0.44 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox2}} = 0.55 \text{ V}$.

Synthese von **67d**:

Verbindung **67d** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 200 mg (543 μmol) Bis-Pyridon **44d** und 273 mg (1.14 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (100:2 v/v) durchgeführt.



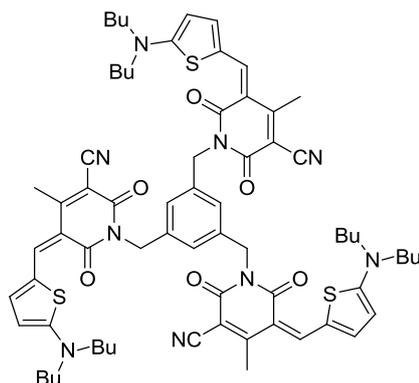
$C_{45}H_{58}N_6O_4S_2$ (811.11)

Ausbeute: 280 mg (345 μ mol, 64 %), roter Feststoff.

Schmp.: 171–172 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.56 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 6.40 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 3.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 2.44 (s, 6H), 1.81–1.61 (m, 12H), 1.47–1.36 (m, 10H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 176.4, 163.6, 162.5, 158.3, 152.6, 142.2, 124.7, 117.9, 111.2, 107.4, 94.8, 54.2, 39.9, 29.7, 28.2, 25.1, 20.5, 19.0, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 810.3963 [M] $^+$, berechnet für $C_{45}H_{58}N_6O_4S_2$: 810.3956. UV–vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 539 nm (277000 $L mol^{-1} cm^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $C_{45}H_{58}N_6O_4S_2$: C, 66.63; H, 7.21; N, 10.36; S, 7.91; gefunden: C, 66.39; H, 7.34; N, 10.29; S, 7.87. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{Red} = -1.65$ V, $E_{1/2}^{Ox} = 0.50$ V.

Synthese von **67e**:

Verbindung **67e** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 500 mg (886 μ mol) Tris-Pyridon **44e** und 700 mg (2.92 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (100:5 v/v) durchgeführt.



$C_{69}H_{81}N_9O_6S_3$ (1228.63)

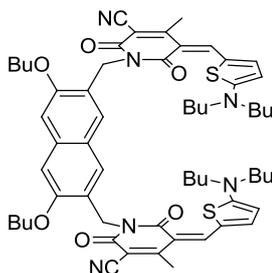
Ausbeute: 344 mg (280 μ mol, 32 %), roter Feststoff.

Schmp.: 199–200 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 3H), 7.30 (s, 3H), 7.14 (s, 3H), 6.46 (d, $J = 5.2$ Hz, 3H), 5.10 (s, 6H), 3.52 (t, $J = 7.8$ Hz, 12H), 2.22 (s, 9H), 1.77–1.66 (m, 12H), 1.45–1.33 (m, 12H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 176.9, 163.5, 162.4, 158.8, 152.7, 141.9, 138.2, 125.6, 125.1, 117.8, 111.7,

106.8, 94.0, 54.2, 42.8, 29.7, 20.5, 18.9, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1227.5464 $[M]^+$, berechnet für $C_{69}H_{81}N_9O_6S_3$: 1227.5466. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 537 nm ($266000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 513 nm ($196000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{Red} = -1.74 \text{ V}$, $E_{1/2}^{Ox} = 0.51 \text{ V}$.

Synthese von **67f**:

Verbindung **67f** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 150 mg (251 μmol) Bis-Pyridon **44f** und 132 mg (551 μmol) des Donors **39** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (100:2 v/v) durchgeführt.



$C_{60}H_{74}N_6O_6S_2$ (1039.40)

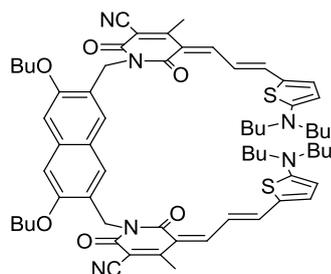
Ausbeute: 143 mg (138 μmol , 55 %), roter Feststoff.

Schmp.: 196–198 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.46 (m, 4H), 7.11 (s, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.36 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 5.18 (s, 4H), 4.17 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$, 4H), 3.46 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 8H), 2.35 (s, 6H), 1.92 (m, 4H), 1.73–1.56 (m, 12H), 1.42–1.28 (m, 8H), 1.04 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H), 0.92 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 177.2, 163.6, 162.3, 159.0, 155.7, 152.4, 141.4, 134.3, 125.2, 125.0, 123.3, 122.7, 117.6, 112.4, 106.6, 105.3, 94.2, 68.3, 54.2, 39.3, 31.9, 29.7, 20.5, 19.9, 19.2, 14.2, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1039.5177 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{60}H_{75}N_6O_6S_2$: 1039.5184. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 538 nm ($278000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHN (%): berechnet für $C_{60}H_{74}N_6O_6S_2$: C, 69.33; H, 7.18; N, 8.09; S, 6.17; gefunden: C, 69.02; H, 7.32; N, 8.16; S, 6.14. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{Red} = -1.66 \text{ V}$, $E_{1/2}^{Ox} = 0.52 \text{ V}$.

Kristallstrukturdaten für **67f**: $C_{60}H_{81}Cl_9N_6O_7S_2$, $M_r = 1429.52$, metallisch glänzender violett-blauer Block, $0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$, triklin Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.437(2) \text{ \AA}$, $b = 14.1187(19) \text{ \AA}$, $c = 19.899(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.010(5)^\circ$, $\beta = 71.294(3)^\circ$, $\gamma = 85.409(2)^\circ$, $V = 3437.3(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calcd} = 1.381 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.483 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1496$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0733$, $wR^2 = 0.1774$, 14145 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.88^\circ$] und 894 Parameter.

Synthese von Bis(merocyanin)-Farbstoff **68**:

Ein Gemisch aus 100 mg (168 μmol) Bis-Pyridon **44f** und 88.9 mg (335 μmol) des Donors **41** wurden in 2 mL Ac_2O unter Rühren für 1.5 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden Isopropanol und *n*-Hexan zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1 v/v) vorgereinigt und mittels Recycling-HPLC und anschließendem Umfällen aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch in reiner Form isoliert.



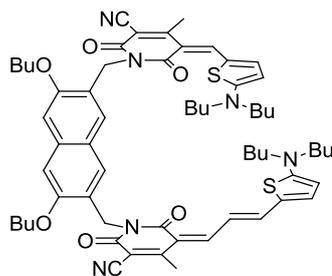
$\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (1091.47)

Ausbeute: 20 mg (18.3 μmol , 11 %), blauer Feststoff.

Schmp.: > 320 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.05–7.87 (br, 2H), 7.44–7.22 (br, 6H), 7.07 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 6.20 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 5.18 (s, 4H), 4.15 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 3.42 (t, $J = 7.8$ Hz, 8H), 2.37 (s, 6H), 1.94–1.86 (m, 4H), 1.71–1.56 (m, 12H), 1.41–1.30 (m, 8H), 1.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 0.93 (t, $J = 7.8$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 171.4, 163.5, 162.6, 158.3, 155.5, 152.1, 149.3, 144.6, 134.0, 127.5, 124.8, 123.3, 123.1, 119.1, 117.9, 111.9, 110.3, 104.9, 95.0, 68.0, 55.0, 39.2, 31.8, 29.5, 20.4, 19.9, 19.1, 14.2, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1090.5436 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$: 1090.5419. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 659 nm (378000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red}} = -1.32$ V, $E_{\text{p}}^{\text{Ox}} = 0.28$ V.

Synthese von Bis(merocyanin)-Farbstoff **69**:

Ein Gemisch aus 515 mg (863 μmol) Bis-Pyridon **44f**, 206 mg (861 μmol) Donor **39** und 229 mg (863 μmol) des Donors **41** wurden in 1 mL Ac_2O unter Rühren für 1 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das die Farbstoffe **67f**, **68** und **69** enthaltende Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1 v/v) aufgetrennt. Die einzeln isolierten Farbstoffe wurden nach Umfällen aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch in reiner Form erhalten (Ausbeute an Nebenprodukten: 212 mg (204 μmol , 24 %) **67f** und 60 mg (55.0 μmol , 6 %) **68**).



$C_{62}H_{76}N_6O_6S_2$ (1065.43)

Ausbeute: 152 mg (143 μ mol, 17 %), violetter Feststoff.

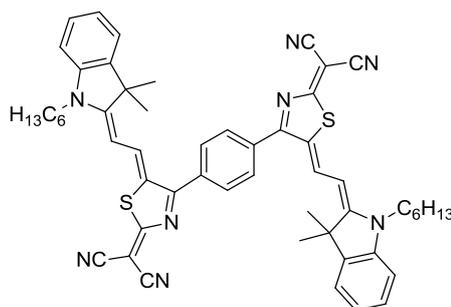
Schmp.: 192–194 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.91 (bs, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 7.34–7.14 (s, 3H), 7.10 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.33 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 6.21 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H), 5.17 (s, 4H), 4.16 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 3.45 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 3.41 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 2.34 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.96–1.87 (m, 4H), 1.72–1.56 (m, 12H), 1.40–1.28 (m, 8H), 1.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 176.8, 172.0, 163.7, 163.5, 162.5, 162.4, 158.9, 158.2, 155.7, 155.6, 152.5, 151.5, 148.7, 145.1, 142.0, 134.2, 127.9, 125.1, 125.0, 124.7, 123.3, 122.94, 122.91, 118.9, 117.8, 117.7, 111.8, 111.4, 106.9, 105.15, 105.13, 94.7, 94.5, 68.18, 68.16, 55.18, 55.16, 39.4, 39.2, 31.9, 29.7, 29.5, 20.5, 19.9, 19.2, 19.0, 14.20, 14.19, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1064.5271 [M] $^+$, berechnet für $C_{62}H_{76}N_6O_6S_2$: 1064.5262. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 658 nm (206000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 540 nm (165000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu $_4$ PF $_6$, Fc/Fc $^+$): $E_p^{Red2} = -1.64$ V, $E_p^{Red1} = -1.35$ V $E_p^{Ox1} = 0.27$ V, $E_{1/2}^{Ox2} = 0.50$ V.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Merocyaninfarbstoffe 70a-c:

Ein Gemisch aus einem Äquivalent des jeweiligen Akzeptorbausteins **48a,b** (**48c**) und 2.2 (3.3) Äquivalenten des Donors **37a** in 2 mL Ac_2O wurde unter Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde Isopropanol zugegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, $CH_2Cl_2/MeOH$ 100:2 v/v). Die Zielverbindungen wurden durch Umfällen aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch isoliert.

Synthese von **70a**:

Verbindung **70a** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 243 mg (652 μ mol) Bis-Thiazol **48a** und 375 mg (1.38 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Säulenchromatographie wurde mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (100:3 v/v) durchgeführt.



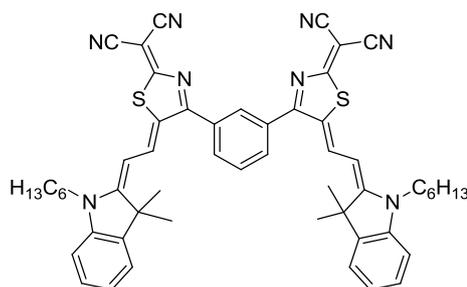
$C_{54}H_{54}N_8S_2$ (879.19)

Ausbeute: 285 mg (324 μ mol, 51 %), blauer Feststoff.

Schmp.: > 350 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.07 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 7.95 (s, 4H), 7.44–7.37 (m, 4H), 7.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.94 (d, $J = 13.9$ Hz, 2H), 4.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.89–1.80 (m, 4H), 1.59 (s, 12H), 1.49–1.33 (m, 12H), 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 179.9, 175.0, 172.3, 142.2, 141.3, 141.2, 136.0, 130.6, 129.2, 127.3, 126.4, 122.9, 118.6, 116.5, 111.5, 101.9, 50.1, 45.2, 31.8, 28.1, 27.7, 27.0, 22.9, 14.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 901.3804 $[M+Na]^+$, berechnet für $C_{54}H_{55}N_8S_2Na$: 901.3805. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 644 nm (179000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $C_{54}H_{54}N_8S_2$: C, 73.77; H, 6.19; N, 12.75; S, 7.29; gefunden: C, 73.81; H, 6.28; N, 12.80; S, 7.13. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc $^+$): $E_p^{Red} = -1.27$ V, $E_p^{Ox} = 0.51$ V.

Synthese von **70b**:

Verbindung **70b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 600 mg (1.61 mmol) Bis-Thiazol **48b** und 961 mg (3.54 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden.



$C_{54}H_{54}N_8S_2$ (879.19)

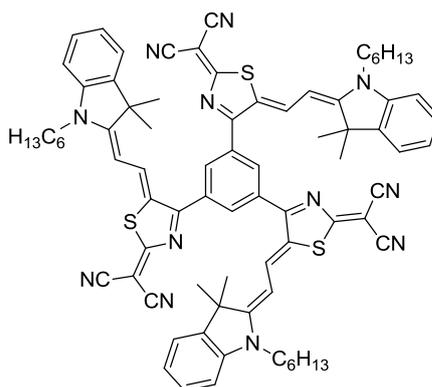
Ausbeute: 380 mg (432 μ mol, 30 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 295 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.05 (d, $J = 13.9$ Hz, 2H), 7.93–7.88 (m, 1H), 7.91 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.79 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.41 (td, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2H), 7.30 (td, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 5.92 (d, $J = 13.9$ Hz, 2H), 4.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.87–1.78 (m, 4H), 1.60

(s, 12H), 1.47–1.24 (m, 12H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 180.0, 175.6, 172.4, 142.1, 141.6, 141.6, 134.7, 132.3, 129.9, 129.8, 129.1, 127.1, 126.6, 123.2, 118.8, 116.9, 111.4, 101.8, 50.4, 45.3, 31.8, 28.1, 27.7, 27.0, 22.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 878.3910 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{S}_2$: 878.3907. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 626 nm ($178000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{S}_2$: C, 73.77; H, 6.19; N, 12.75; S, 7.29; gefunden: C, 73.41; H, 6.31; N, 12.53; S, 7.23. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{\text{p}}^{\text{Red2}} = -1.39$ V, $E_{\text{p}}^{\text{Red1}} = -1.31$ V, $E_{\text{p}}^{\text{Ox}} = 0.51$ V.

Synthese von **70c**:

Verbindung **70c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 500 mg (962 μmol) Tris-Thiazol **48c** und 784 mg (2.89 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Reinsubstanz wurde nach zusätzlicher Recycling-HPLC (Normal-Phase Säule, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1 v/v) erhalten.



$\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{S}_3$ (1279.73)

Ausbeute: 124 mg (96.9 μmol , 10 %), blauer Feststoff.

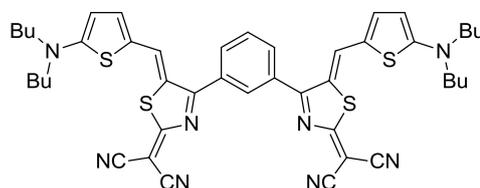
Schmp.: > 380 °C (Zersetzung). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.35 (s, 3H) 8.19 (d, $J = 14.0$ Hz, 3H), 7.51 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 3H), 7.43 (td, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 3H), 7.32 (td, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 3H), 7.18 (d, $J = 7.9$ Hz, 3H), 6.00 (d, $J = 14.0$ Hz, 3H), 4.06 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.90–1.80 (m, 6H), 1.63 (s, 18H), 1.50–1.30 (m, 18H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 179.6, 176.2, 170.1, 142.0, 141.9, 141.3, 135.4, 132.5, 129.2, 127.0, 126.9, 123.4, 118.9, 117.0, 111.7, 102.6, 50.7, 45.5, 31.8, 30.1, 28.2, 27.0, 22.9, 14.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1278.5625 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{S}_3$: 1278.5629. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 623 nm ($209000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{S}_3$: C, 73.21; H, 6.14; N, 13.13; S, 7.52; gefunden: C, 73.03; H, 6.27; N, 12.64; S, 7.17. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red3}} = -1.38$ V, $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1.30$ V, $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -1.21$ V, $E_{\text{p}}^{\text{Ox}} = 0.53$ V.

Allgemeine Synthesevorschrift der Merocyaninfarbstoffe 71b,c:

Ein Gemisch aus einem Äquivalent des jeweiligen Akzeptorbausteins **48b** (**48c**) und 2.2 (3.3) Äquivalenten des Donors **39** in 1.5 mL Ac₂O wurde unter Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde Isopropanol zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 100:3 v/v). Die Zielverbindungen wurden im Anschluss durch Umfällen aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch isoliert.

Synthese von 71b:

Verbindung **71b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 141 mg (379 µmol) Bis-Thiazol **48b** und 200 mg (835 µmol) des Donors **39** eingesetzt wurden.



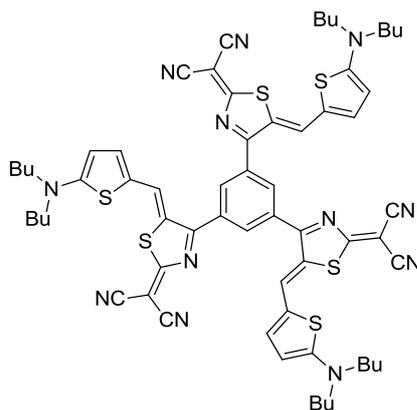
C₄₄H₄₆N₈S₄ (815.15)

Ausbeute: 76.4 mg (93.7 µmol, 25 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 316 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.96 (s, 1H), 7.89–7.85 (m, 4H), 7.70–7.65 (m, 3H), 6.44 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 1.80–1.70 (m, 8H), 1.40–1.48 (m, 8H), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 177.2, 176.0, 168.4, 150.8, 133.34, 133.31, 133.28, 131.3, 130.4, 129.1, 126.8, 120.9, 115.5, 54.7, 47.1, 28.6, 19.0, 13.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 815.2797 [*M*+H]⁺, berechnet für C₄₄H₄₇N₈S₄: 815.2801. UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 657 nm (222000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für C₄₄H₄₆N₈S₄: C, 64.83; H, 5.69; N, 13.75; S, 15.73; gefunden: C, 64.58; H, 6.15; N, 13.69; S, 15.87. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M NBu₄PF₆, Fc/Fc⁺): E_p^{Red2} = -1.37 V, E_p^{Red1} = -1.23 V, E_{1/2}^{Ox} = 0.41 V.

Synthese von 71c:

Verbindung **71c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 338 mg (651 µmol) Tris-Thiazol **48c** und 514 mg (2.15 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden.



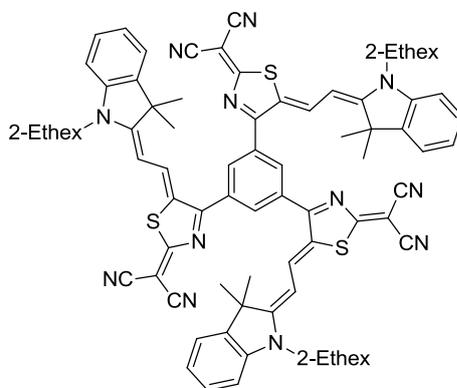
$C_{63}H_{66}N_{12}S_6$ (1183.67)

Ausbeute: 112 mg (94.6 μmol , 15 %), grüner Feststoff.

Schmp.: > 350 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMF-}d_7$, δ): 8.44–8.36 (br, 3H), 8.38 (s, 3H), 8.24–8.16 (br, 3H), 7.10–7.01 (br, 3H), 3.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.91–1.75 (br, 12H), 1.51–1.40 (m, 12H), 0.98 (t, $J = 7.1$ Hz, 18H). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1182.3846 $[M]^+$, berechnet für $C_{63}H_{66}N_{12}S_6$: 1182.3852. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 657 nm (219000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_p^{\text{Red2}} = -1.30$ V, $E_p^{\text{Red1}} = -1.20$ V, $E_p^{\text{Ox1}} = 0.45$ V, $E_p^{\text{Ox2}} = 0.66$ V.

Synthese von **72**:

In 2.5 mL Essigsäureanhydrid wurden 578 mg (1.11 mmol) des Tris-Thiazols **48c** und 1.00 g (3.34 mmol) des Donors **37b** unter Rühren für 1 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Isopropanol und *n*-Hexan versetzt, abfiltriert und mit Isopropanol, Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:2 v/v) aufgereinigt. Die Zielverbindung wurde im Anschluss durch Umfällung aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch isoliert.



$C_{84}H_{90}N_{12}S_3$ (1363.89)

Ausbeute: 215 mg (158 μmol , 14 %), blauer Feststoff.

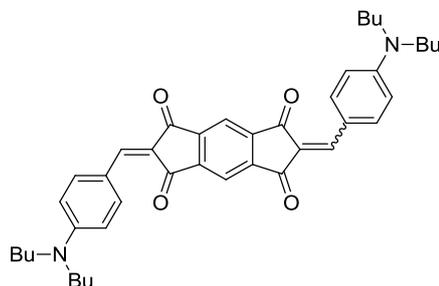
Schmp. > 320 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.34 (s, 3H), 8.18 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H), 7.51 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 3H), 7.41 (td, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 3H), 7.32 (td, $J = 7.5$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 3H), 7.17 (d, $J = 7.9$ Hz, 3H), 6.02 (d, $J = 13.9$ Hz, 3H), 3.96 (d, $J = 7.7$ Hz, 6H), 2.06–1.96 (m, 3H), 1.64 (s, 18H), 1.50–1.26 (m, 24H), 0.99 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 179.5, 176.7, 170.1, 142.5, 141.8, 141.1, 135.5, 132.4, 129.1, 127.2, 126.8, 123.3, 118.8, 117.0, 112.0, 103.1, 50.6, 49.4, 39.0, 31.2, 29.2, 28.3, 24.8, 23.4, 14.2, 11.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1362.6557 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{63}\text{H}_{66}\text{N}_{12}\text{S}_6$: 1362.6568. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 625 nm (210000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{S}_3$: C, 73.97; H, 6.65; N, 12.32; S, 7.05; gefunden: C, 73.86; H, 6.82; N, 12.21; S, 6.77. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red3}} = -1.39$ V, $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1.33$ V, $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -1.24$ V, $E_{\text{p}}^{\text{Ox}} = 0.55$ V.

Allgemeine Synthesevorschrift für die D-A-D-Farbstoffe 74, 75, 76:

Ein Gemisch aus einem Äquivalent des Akzeptors **50** und 2 Äquivalenten der jeweiligen Donoreinheit **37a**, **39**, **73** in 2 mL Ac_2O wurde unter Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden Isopropanol und *n*-Hexan zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Isopropanol, Toluol und *n*-Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:2 v/v) gereinigt. Die Zielverbindungen wurden nach Umfällung aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Isopropanol}/n\text{-Hexan}$ -Lösungsmittelgemisch in analysenreiner Form erhalten.

Synthese von 74:

Verbindung **74** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 428 mg (2.00 mmol) Indacentetron **50** und 933 mg (4.00 mmol) des Donors **73** eingesetzt wurden.



$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ (644.84)

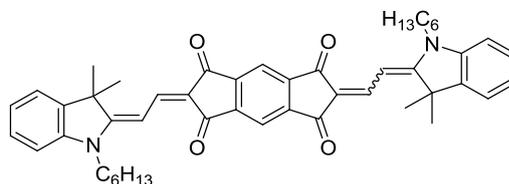
Ausbeute: 460 mg (713 μmol , 36 %), tiefroter Feststoff.

Schmp.: 346 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.55 (bs, 4H), 8.28–8.20 (m, 2H), 7.77 (s, 2H), 6.77 (d, $J = 9.4$ Hz, 4H), 3.45 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H), 1.72–1.62 (m, 8H), 1.47–1.36 (m, 8H),

1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 190.5, 190.4, 188.6, 188.5, 153.8, 148.3, 147.4, 147.1, 145.1, 144.8, 139.3, 122.8, 122.2, 116.2, 116.1, 116.0, 112.1, 51.6, 29.9, 20.7, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 644.3610 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$: 644.3609. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 576 nm ($215000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 78.23; H, 7.50; N, 4.34; gefunden: C, 77.96; H, 7.67; N, 4.46. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1.92 \text{ V}$, $E_{\text{p}}^{\text{Red1}} = -1.46 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = 0.64 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Ox2}} = 0.73 \text{ V}$.

Synthese von **75**:

Verbindung **75** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 400 mg (1.87 mmol) Indacentetron **50** und 1.02 g (3.74 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden.



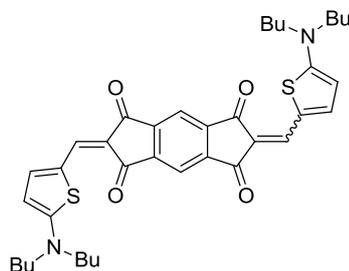
$\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$ (720.94)

Ausbeute: 403 mg (559 μmol , 56 %), roter Feststoff.

Schmp.: 326–328 °C. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.13 (d, $J = 14.2$ Hz, 2H), 8.02–7.96 (m, 2H), 7.56 (d, $J = 14.3$ Hz, 2H), 7.40–7.33 (m, 4H), 7.23–7.17 (m, 2H), 7.07 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.92–1.82 (m, 4H), 1.74 (s, 12H), 1.55–1.32 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 190.61, 190.55, 189.8, 189.7, 175.6, 146.7, 146.4, 145.1, 144.8, 142.7, 142.3, 141.4, 128.5, 124.6, 122.4, 117.1, 114.3, 113.9, 113.5, 110.3, 97.7, 49.2, 44.4, 31.7, 28.7, 27.2, 27.0, 22.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 720.3926 $[M]^+$, berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$: 720.3922. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 571 nm ($312000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 79.97; H, 7.27; N, 3.89; gefunden: C, 79.67; H, 7.33; N, 3.85. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1.94 \text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -1.66 \text{ V}$, $E_{\text{p}}^{\text{Ox1}} = 0.61 \text{ V}$, $E_{\text{p}}^{\text{Ox2}} = 0.82 \text{ V}$.

Synthese von **76**:

Verbindung **76** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 200 mg (935 μmol) Indacentetron **50** und 448 mg (1.87 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden.



$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (656.90)

Ausbeute: 189 mg (288 μmol , 31 %), blauer Feststoff.

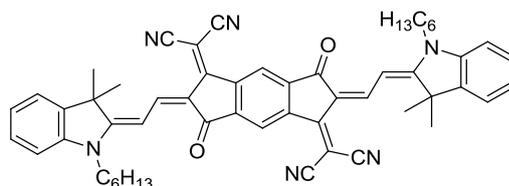
Schmp.: 253 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 7.95 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.62 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 6.28 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 3.53 (t, $J = 7.8$ Hz, 8H), 1.79–1.70 (m, 8H), 1.49–1.38 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 190.1, 190.0, 189.1, 189.0, 173.8, 150.4, 146.5, 146.3, 145.4, 145.2, 136.1, 123.5, 115.0, 114.2, 114.0, 113.8, 109.2, 54.3, 29.7, 20.6, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 656.2734 $[\text{M}]^+$, berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 656.2737. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 597 nm (280000 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$: C, 68.54; H, 6.81; N, 4.21; S, 9.63; gefunden: C, 68.42; H, 6.85; N, 4.22; S, 9.47. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1.94$ V, $E_p^{\text{Red1}} = -1.64$ V, $E_p^{\text{Ox1}} = 0.45$ V, $E_p^{\text{Ox2}} = 0.66$ V.

Allgemeine Synthesevorschrift für die D-A-D-Farbstoffe 77-80:

In 2 mL Essigsäureanhydrid wurde ein Äquivalent des Gemisches der Akzeptorbausteine **51/52** mit 2 Äquivalenten der jeweiligen Donorkomponente **37a** bzw. **39** unter Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1 v/v) gereinigt. Nach anschließender Umfällung aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch wurden die gewünschten Zielverbindungen als Reinsubstanzen erhalten.

Synthese von **77**:

Verbindung **77** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 1.09 g (3.51 mmol) des Akzeptorgemischs **51/52** und 1.91 g (7.04 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 2 h.



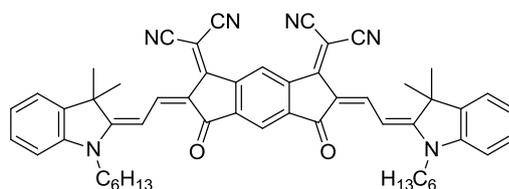
$C_{54}H_{52}N_6O_2$ (817.03)

Ausbeute: 401 mg (490 μ mol, 14 %), blauer Feststoff.

Schmp.: > 330 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 9.05 (d, $J = 14.0$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.17 (d, $J = 14.0$ Hz, 2H), 7.44–7.39 (m, 4H), 7.32–7.27 (m, 2H), 7.17 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 1.96–1.87 (m, 4H), 1.81 (s, 12H), 1.56–1.30 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 188.9, 178.0, 159.8, 144.0, 143.5, 142.5, 142.4, 141.8, 128.9, 126.1, 122.8, 117.9, 117.4, 117.0, 115.4, 111.5, 101.4, 61.7, 50.1, 45.4, 31.8, 27.7, 27.6, 27.1, 22.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 817.4221 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{54}H_{53}N_6O_2$, 817.4225. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 574 nm (103000 $L mol^{-1} cm^{-1}$). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{Red3} = -2.09$ V, $E_{1/2}^{Red2} = -1.28$ V, $E_{1/2}^{Red1} = -1.17$ V, $E_{1/2}^{Ox1} = 0.71$ V, $E_{1/2}^{Ox2} = 0.86$ V.

Synthese von **78**:

Verbindung **78** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 1.09 g (3.51 mmol) des Akzeptorgemischs **51/52** und 1.91 g (7.04 mmol) des Donors **37a** eingesetzt wurden. Die Reaktionsdauer betrug 2 h.



$C_{54}H_{52}N_6O_2$ (817.03)

Ausbeute: 599 mg (733 μ mol, 21 %), blauer Feststoff.

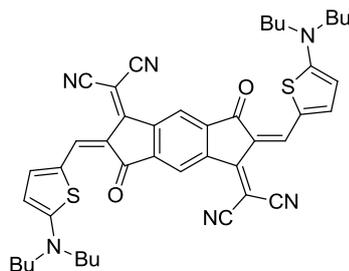
Schmp.: > 350 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 9.41 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 9.06 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J = 13.8$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 7.44–7.38 (m, 4H), 7.32–7.27 (m, 2H), 7.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.95–1.86 (m, 4H), 1.81 (s, 12H), 1.56–1.30 (m, 12H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 188.6, 177.9, 160.1, 144.4, 143.5, 142.5, 142.4, 141.7, 128.9, 126.0, 122.8, 119.2, 118.1, 116.3, 115.6, 114.9, 111.3, 101.1, 62.4, 50.0, 45.2, 31.8, 27.64, 27.61, 27.1, 22.9, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 817.4223 $[M+H]^+$, berechnet für $C_{54}H_{53}N_6O_2$: 817.4225. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 624 nm (156000 $L mol^{-1} cm^{-1}$). CHN

(%): berechnet für $C_{54}H_{52}N_6O_2$: C, 79.38; H, 6.42; N, 10.29; gefunden: C, 79.08; H, 6.45; N, 10.31. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{Red3} = -1.79$ V, $E_{1/2}^{Red2} = -1.48$ V, $E_{1/2}^{Red1} = -1.25$ V, $E_{1/2}^{Ox1} = 0.71$ V, $E_{1/2}^{Ox2} = 0.85$ V.

Kristallstrukturdaten für **78**: $C_{54}H_{52}N_6O_2$, $M_r = 817.02$, schwarzer Block, $0.25 \times 0.17 \times 0.15$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.0276(12)$ Å, $b = 15.3633(11)$ Å, $c = 17.9914(13)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 101.245(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 4345.1(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{calcd} = 1.249$ g cm⁻³, $\mu = 0.077$ mm⁻¹, $F(000) = 1736$, $T = 100(2)$ K, $R_1 = 0.0783$, $wR^2 = 0.1239$, 8877 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.74^\circ$] und 565 Parameter.

Synthese von **79**:

Verbindung **79** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 1.00 g (3.22 mmol) des Akzeptorgemischs **51/52** und 1.54 g (6.44 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden.



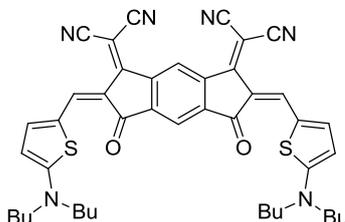
$C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$ (752.99)

Ausbeute: 180 mg (239 μ mol, 7 %), blauer Feststoff.

Schmp.: > 330 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.64 (s, 2H), 8.56 (s, 2H), 7.66 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 6.44 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H), 1.81–1.71 (m, 8H), 1.49–1.41 (m, 8H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 752.2969 [M]⁺, berechnet für $C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$: 752.2962. UV-vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 597 nm (131000 L mol⁻¹ cm⁻¹). CHNS (%): berechnet für $C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$: C, 70.18; H, 5.89; N, 11.16; S, 8.52; gefunden: C, 69.86; H, 5.99; N, 11.12; S, 8.34. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{Red3} = -2.00$ V, $E_{1/2}^{Red2} = -1.24$ V, $E_{1/2}^{Red1} = -1.15$ V, $E_{1/2}^{Ox1} = 0.56$ V, $E_{1/2}^{Ox2} = 0.73$ V.

Synthese von **80**:

Verbindung **80** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift hergestellt, wobei 1.00 g (3.22 mmol) des Akzeptorgemischs **51/52** und 1.54 g (6.44 mmol) des Donors **39** eingesetzt wurden.



$C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$ (752.99)

Ausbeute: 200 mg (266 μ mol, 8 %), blauer Feststoff.

Schmp.: > 350 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 9.33 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 8.56 (s, 2H), 7.85 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 6.42 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 3.59 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 1.82–1.71 (m, 8H), 1.52–1.38 (m, 8H), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 186.9, 176.8, 159.9, 152.4, 144.8, 140.7, 136.1, 125.6, 118.7, 117.4, 116.3, 114.8, 113.5, 111.8, 62.4, 53.8, 29.8, 20.5, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 752.2961 [M] $^+$, berechnet für $C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$: 752.2962. UV–vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 632 nm (128000 $L mol^{-1} cm^{-1}$). CHNS (%): berechnet für $C_{44}H_{44}N_6O_2S_2$: C, 70.18; H, 5.89; N, 11.16; S, 8.52; gefunden: C, 70.19; H, 6.15; N, 11.25; S, 8.70. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M NBu_4PF_6 , Fc/Fc^+): $E_{1/2}^{Red3} = -1.70$ V, $E_{1/2}^{Red2} = -1.42$ V, $E_{1/2}^{Red1} = -1.21$ V, $E_{1/2}^{Ox1} = 0.56$ V, $E_{1/2}^{Ox2} = 0.72$ V.

6.3 Kristallstrukturdaten

Kristallstrukturdaten für Merocyanin **59**:

Tabelle 19. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Merocyanin **59**.

Merocyanin	59
Summenformel	C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O ₂ S
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	461.61
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	CuK α 1.54178
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
a (Å)	8.1665(12)
b (Å)	11.6460(16)
c (Å)	13.6587(19)
α (°)	107.664(5)
β (°)	102.114(6)
γ (°)	96.172(6)
Volumen (Å ³)	1189.6(3)
Z	2
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.289
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.437
$F(000)$	492
Messbereich für Winkel Theta	3.513 bis 72.656°
aufgenommene Reflexe	38118
unabhängige Reflexe	4685
minimale/maximale Transmission	0.5942 / 0.7536
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	4685 / 302 / 0
Goodness-of-fit für F^2	1.046
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372$, $wR^2 = 0.0994$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0408$, $wR^2 = 0.1026$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.250 / -0.288

Tabelle 20. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Merocyanin **59**. $U(\text{äq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{äq})$
C1	0.7052(2)	0.66753(14)	0.28610(11)	0.0223(3)
C2	0.8628(2)	0.64871(16)	0.26769(13)	0.0296(4)
C3	0.9985(2)	0.74617(19)	0.30408(13)	0.0333(4)
C4	0.9764(2)	0.86280(17)	0.35837(13)	0.0314(4)
C5	0.8200(2)	0.88133(15)	0.37863(12)	0.0247(3)
C6	0.68279(19)	0.78376(13)	0.34340(11)	0.0189(3)
C7	0.39798(17)	0.64830(12)	0.43854(11)	0.0161(3)
C8	0.57219(18)	0.84682(13)	0.56027(12)	0.0182(3)
C9	0.54988(18)	0.80679(13)	0.64821(11)	0.0184(3)

C10	0.45194(18)	0.69594(13)	0.63366(11)	0.0172(3)
C11	0.37066(18)	0.61493(13)	0.52856(11)	0.0168(3)
C12	0.63923(19)	0.88899(13)	0.75186(12)	0.0225(3)
C13	0.26688(17)	0.50317(13)	0.51349(11)	0.0169(3)
C14	0.16496(18)	0.40554(13)	0.42864(11)	0.0173(3)
C15	0.06895(18)	0.30895(13)	0.44685(12)	0.0196(3)
C16	-0.03366(19)	0.21976(13)	0.35874(12)	0.0202(3)
C17	-0.02268(18)	0.24282(12)	0.26441(11)	0.0172(3)
C18	-0.24982(18)	0.07418(13)	0.14467(12)	0.0209(3)
C19	-0.20361(19)	-0.05248(13)	0.10734(12)	0.0215(3)
C20	-0.3612(2)	-0.15145(14)	0.07648(14)	0.0270(4)
C21	-0.3299(2)	-0.28027(14)	0.02700(14)	0.0271(3)
C22	-0.07719(19)	0.20261(13)	0.07259(11)	0.0201(3)
C23	-0.1703(2)	0.30086(14)	0.04683(12)	0.0224(3)
C24	-0.1649(2)	0.30732(14)	-0.06231(12)	0.0247(3)
C25	-0.2341(2)	0.41599(15)	-0.08348(13)	0.0291(4)
C26	0.51399(18)	0.80266(13)	0.36778(12)	0.0194(3)
N1	-0.10935(15)	0.17536(11)	0.16576(10)	0.0193(3)
N2	0.49209(15)	0.76433(10)	0.45890(9)	0.0174(3)
N3	0.70994(19)	0.95325(13)	0.83616(11)	0.0330(3)
O1	0.65604(13)	0.94604(9)	0.57189(8)	0.0226(2)
O2	0.34201(13)	0.57887(9)	0.34564(8)	0.0212(2)
S1	0.12023(4)	0.37748(3)	0.29042(3)	0.01668(11)
C27	0.43610(19)	0.66087(13)	0.72912(11)	0.0210(3)

Tabelle 21. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **59**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0260(8)	0.0229(7)	0.0175(7)	0.0073(6)	0.0044(6)	0.0023(6)
C2	0.0333(9)	0.0361(9)	0.0222(8)	0.0087(7)	0.0108(7)	0.0141(7)
C3	0.0220(8)	0.0586(12)	0.0225(8)	0.0153(8)	0.0092(6)	0.0089(8)
C4	0.0221(8)	0.0453(10)	0.0233(8)	0.0119(7)	0.0047(6)	-0.0074(7)
C5	0.0241(8)	0.0251(8)	0.0219(7)	0.0063(6)	0.0061(6)	-0.0033(6)
C6	0.0189(7)	0.0202(7)	0.0175(7)	0.0080(5)	0.0030(5)	0.0008(5)
C7	0.0115(6)	0.0150(6)	0.0200(7)	0.0043(5)	0.0027(5)	0.0015(5)
C8	0.0134(7)	0.0152(6)	0.0227(7)	0.0025(5)	0.0039(5)	0.0018(5)
C9	0.0148(7)	0.0165(7)	0.0192(7)	0.0010(5)	0.0024(5)	0.0014(5)
C10	0.0141(7)	0.0173(7)	0.0188(7)	0.0039(5)	0.0034(5)	0.0042(5)
C11	0.0144(7)	0.0165(6)	0.0179(7)	0.0039(5)	0.0030(5)	0.0030(5)
C12	0.0208(7)	0.0188(7)	0.0245(8)	0.0036(6)	0.0061(6)	-0.0004(6)
C13	0.0148(7)	0.0188(7)	0.0164(7)	0.0049(5)	0.0043(5)	0.0030(5)
C14	0.0153(7)	0.0171(7)	0.0183(7)	0.0054(5)	0.0034(5)	0.0019(5)
C15	0.0193(7)	0.0196(7)	0.0186(7)	0.0065(6)	0.0033(6)	0.0006(5)
C16	0.0183(7)	0.0178(7)	0.0224(7)	0.0063(6)	0.0034(6)	-0.0013(5)
C17	0.0148(7)	0.0154(6)	0.0190(7)	0.0041(5)	0.0027(5)	0.0012(5)
C18	0.0165(7)	0.0190(7)	0.0215(7)	0.0041(6)	0.0001(6)	-0.0035(5)
C19	0.0187(7)	0.0195(7)	0.0232(7)	0.0068(6)	0.0015(6)	-0.0009(6)
C20	0.0202(8)	0.0200(7)	0.0364(9)	0.0085(7)	0.0019(7)	-0.0011(6)
C21	0.0241(8)	0.0203(7)	0.0344(9)	0.0097(7)	0.0042(7)	-0.0008(6)
C22	0.0207(7)	0.0199(7)	0.0153(7)	0.0020(5)	0.0034(5)	-0.0014(5)
C23	0.0221(8)	0.0235(7)	0.0192(7)	0.0056(6)	0.0038(6)	0.0013(6)

C24	0.0295(8)	0.0228(7)	0.0198(7)	0.0060(6)	0.0058(6)	0.0002(6)
C25	0.0305(9)	0.0315(9)	0.0253(8)	0.0117(7)	0.0046(7)	0.0042(7)
C26	0.0191(7)	0.0174(7)	0.0218(7)	0.0084(6)	0.0038(6)	0.0010(5)
N1	0.0179(6)	0.0174(6)	0.0179(6)	0.0031(5)	0.0019(5)	-0.0026(5)
N2	0.0168(6)	0.0151(6)	0.0191(6)	0.0052(5)	0.0038(5)	0.0009(4)
N3	0.0348(8)	0.0272(7)	0.0254(7)	0.0001(6)	0.0022(6)	-0.0067(6)
O1	0.0210(5)	0.0161(5)	0.0276(6)	0.0047(4)	0.0056(4)	-0.0013(4)
O2	0.0225(5)	0.0196(5)	0.0175(5)	0.0040(4)	0.0030(4)	-0.0023(4)
S1	0.01600(19)	0.01544(18)	0.01529(18)	0.00343(13)	0.00184(13)	-0.00161(12)
C27	0.0218(7)	0.0195(7)	0.0167(7)	0.0019(5)	0.0030(6)	-0.0002(6)

Kristallstrukturdaten für Merocyanin **62**:

Tabelle 22. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Merocyanin **62**.

Merocyanin	62
Summenformel	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₂ S
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	487.64
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	Cu _{Kα} 1.54178
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	8.4959(4)
<i>b</i> (Å)	10.8732(5)
<i>c</i> (Å)	14.5478(6)
α (°)	98.914(2)
β (°)	103.321(2)
γ (°)	93.110(2)
Volumen (Å ³)	1286.27(10)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.259
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.357
<i>F</i> (000)	520
Messbereich für Winkel Theta	3.169 bis 73.275°
aufgenommene Reflexe	16404
unabhängige Reflexe	4880
minimale/maximale Transmission	0.6853 / 0.7537
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	4880 / 319 / 0
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.05
finale <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0335, <i>wR</i> ² = 0.0884
<i>R</i> Indizes (alle Datenpunkte)	<i>R</i> ₁ = 0.0366, <i>wR</i> ² = 0.0911
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.3 / -0.184

Tabelle 23. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Merocyanin **62**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
C1	0.36909(14)	0.65331(11)	0.71094(9)	0.0221(3)
C2	0.31635(15)	0.61445(12)	0.78753(9)	0.0234(3)
C3	0.39273(15)	0.68599(12)	0.87489(9)	0.0231(3)
C4	0.50448(15)	0.78248(11)	0.87102(9)	0.0219(3)
C5	0.60126(15)	0.86852(11)	0.94712(9)	0.0217(3)
C6	0.71214(14)	0.96212(11)	0.93958(9)	0.0213(2)
C7	0.80020(14)	1.04330(11)	1.02115(9)	0.0205(2)
C8	0.90969(14)	1.14813(11)	1.02999(9)	0.0201(2)
C9	0.98514(15)	1.21877(11)	1.12272(9)	0.0216(3)
C10	1.07886(15)	1.32903(12)	1.13044(9)	0.0238(3)
C11	1.11288(15)	1.37513(11)	1.04750(9)	0.0244(3)
C12	0.94592(14)	1.18777(11)	0.94481(9)	0.0204(2)
C13	1.08145(16)	1.33999(12)	0.87286(9)	0.0244(3)
C14	1.22843(15)	1.28325(11)	0.84771(9)	0.0219(3)
C15	1.38294(16)	1.34738(12)	0.88172(9)	0.0259(3)
C16	1.51814(16)	1.29543(13)	0.85831(10)	0.0294(3)
C17	1.50060(16)	1.17792(13)	0.80257(10)	0.0288(3)
C18	1.34753(16)	1.11249(13)	0.76896(9)	0.0268(3)
C19	1.21202(15)	1.16540(12)	0.79064(9)	0.0229(3)
C20	0.96579(17)	1.17086(12)	1.21147(9)	0.0272(3)
C21	1.14854(17)	1.40603(12)	1.22207(10)	0.0287(3)
C22	0.20564(15)	0.49077(12)	0.58673(9)	0.0254(3)
C23	0.28930(15)	0.37220(12)	0.60363(9)	0.0257(3)
C24	0.17493(16)	0.25280(13)	0.56622(9)	0.0276(3)
C25	0.11006(17)	0.22761(13)	0.45773(10)	0.0302(3)
C26	0.38954(16)	0.65208(12)	0.54543(9)	0.0254(3)
C27	0.29786(17)	0.75748(13)	0.50698(10)	0.0300(3)
C28	0.36931(19)	0.81314(14)	0.43439(11)	0.0341(3)
C29	0.2775(2)	0.92153(15)	0.40093(12)	0.0421(4)
N1	1.04574(12)	1.29925(9)	0.95885(7)	0.0217(2)
N2	1.19928(17)	1.46676(12)	1.29654(9)	0.0403(3)
N3	0.32079(13)	0.60306(10)	0.61774(8)	0.0246(2)
O5	0.89533(10)	1.12903(8)	0.86272(6)	0.0241(2)
O6	1.19598(12)	1.47299(9)	1.05322(7)	0.0327(2)
S1	0.51320(3)	0.78229(3)	0.75133(2)	0.02228(10)

Tabelle 24. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **62**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0210(6)	0.0208(6)	0.0246(6)	0.0044(5)	0.0046(5)	0.0043(5)
C2	0.0229(6)	0.0205(6)	0.0269(6)	0.0050(5)	0.0058(5)	0.0012(5)
C3	0.0246(6)	0.0219(6)	0.0241(6)	0.0062(5)	0.0066(5)	0.0047(5)
C4	0.0229(6)	0.0218(6)	0.0220(6)	0.0055(5)	0.0056(5)	0.0052(5)
C5	0.0231(6)	0.0213(6)	0.0215(6)	0.0050(5)	0.0049(5)	0.0068(5)
C6	0.0222(6)	0.0206(6)	0.0221(6)	0.0054(5)	0.0052(5)	0.0056(5)
C7	0.0215(6)	0.0207(6)	0.0211(6)	0.0059(5)	0.0062(5)	0.0066(5)
C8	0.0207(6)	0.0187(6)	0.0212(6)	0.0032(5)	0.0047(5)	0.0058(5)

C9	0.0227(6)	0.0197(6)	0.0225(6)	0.0028(5)	0.0051(5)	0.0069(5)
C10	0.0261(6)	0.0203(6)	0.0235(6)	0.0007(5)	0.0040(5)	0.0056(5)
C11	0.0270(6)	0.0172(6)	0.0287(7)	0.0022(5)	0.0065(5)	0.0047(5)
C12	0.0179(5)	0.0195(6)	0.0238(6)	0.0042(5)	0.0041(5)	0.0052(4)
C13	0.0291(6)	0.0194(6)	0.0273(6)	0.0089(5)	0.0083(5)	0.0050(5)
C14	0.0262(6)	0.0203(6)	0.0214(6)	0.0097(5)	0.0064(5)	0.0027(5)
C15	0.0311(7)	0.0220(6)	0.0244(6)	0.0084(5)	0.0040(5)	-0.0013(5)
C16	0.0240(6)	0.0368(8)	0.0280(7)	0.0148(6)	0.0028(5)	-0.0031(5)
C17	0.0256(6)	0.0386(8)	0.0276(7)	0.0149(6)	0.0097(5)	0.0092(6)
C18	0.0329(7)	0.0251(7)	0.0246(6)	0.0072(5)	0.0087(5)	0.0062(5)
C19	0.0242(6)	0.0221(6)	0.0227(6)	0.0060(5)	0.0052(5)	0.0003(5)
C20	0.0353(7)	0.0239(7)	0.0205(6)	0.0027(5)	0.0035(5)	0.0025(5)
C21	0.0341(7)	0.0203(6)	0.0303(7)	0.0030(5)	0.0055(6)	0.0029(5)
C22	0.0237(6)	0.0257(7)	0.0238(6)	0.0017(5)	0.0020(5)	0.0001(5)
C23	0.0250(6)	0.0274(7)	0.0231(6)	0.0032(5)	0.0034(5)	0.0031(5)
C24	0.0307(7)	0.0267(7)	0.0251(7)	0.0057(5)	0.0050(5)	0.0033(5)
C25	0.0345(7)	0.0276(7)	0.0256(7)	0.0013(5)	0.0039(5)	0.0027(5)
C26	0.0269(6)	0.0277(7)	0.0217(6)	0.0032(5)	0.0066(5)	0.0028(5)
C27	0.0291(7)	0.0335(7)	0.0291(7)	0.0084(6)	0.0077(5)	0.0076(6)
C28	0.0430(8)	0.0308(8)	0.0333(7)	0.0099(6)	0.0150(6)	0.0093(6)
C29	0.0576(10)	0.0346(8)	0.0389(8)	0.0134(7)	0.0147(7)	0.0134(7)
N1	0.0252(5)	0.0172(5)	0.0236(5)	0.0047(4)	0.0067(4)	0.0037(4)
N2	0.0540(8)	0.0283(7)	0.0314(7)	-0.0035(5)	0.0030(6)	-0.0020(6)
N3	0.0257(5)	0.0238(6)	0.0232(5)	0.0028(4)	0.0046(4)	0.0002(4)
O5	0.0238(4)	0.0271(5)	0.0205(4)	0.0031(3)	0.0046(3)	0.0001(3)
O6	0.0404(5)	0.0199(5)	0.0365(5)	0.0010(4)	0.0106(4)	-0.0041(4)
S1	0.02369(16)	0.02136(17)	0.02168(16)	0.00395(11)	0.00557(11)	-0.00008(11)

Kristallstrukturdaten für Merocyanin **65**:

Tabelle 25. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Merocyanin **65**.

Merocyanin	65
Summenformel	C ₂₇ H ₂₇ N ₃ OS
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	441.58
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	Cu _{Kα} 1.54178
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	9.8153(3)
<i>b</i> (Å)	10.5285(4)
<i>c</i> (Å)	13.4153(5)
α (°)	70.6420(10)
β (°)	69.2110(10)
γ (°)	65.5950(10)
Volumen (Å ³)	1152.13(7)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.273
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.43

$F(000)$	468
Messbereich für Winkel Theta	3.61 bis 68.25°
aufgenommene Reflexe	15684
unabhängige Reflexe	4166
minimale/maximale Transmission	0.6677 / 0.7531
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	4166 / 291 / 79
Goodness-of-fit für F^2	1.025
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0314$, $wR^2 = 0.0795$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0336$, $wR^2 = 0.0811$
maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.238 / -0.263

Tabelle 26. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für Merocyanin **65**. $U(\text{äq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{äq})$
C1	0.83154(14)	0.40146(13)	0.84638(10)	0.0195(3)
C2	0.82792(14)	0.38774(13)	0.74591(10)	0.0218(3)
C3	0.88850(15)	0.47822(14)	0.65833(10)	0.0229(3)
C4	0.94423(14)	0.56440(13)	0.68343(10)	0.0216(3)
C5	1.01122(14)	0.66395(13)	0.61097(10)	0.0223(3)
C6	1.06442(14)	0.75137(13)	0.63478(10)	0.0215(3)
C7	1.13609(14)	0.84071(13)	0.55153(10)	0.0209(3)
C8	1.19282(14)	0.93621(13)	0.56253(10)	0.0196(3)
C9	1.27336(14)	1.02529(13)	0.47729(10)	0.0189(2)
C10	1.29396(14)	1.11945(13)	0.52902(10)	0.0201(3)
C11	1.36240(15)	1.22511(14)	0.48602(11)	0.0245(3)
C12	1.36293(16)	1.29564(14)	0.55733(11)	0.0271(3)
C13	1.29783(16)	1.26224(14)	0.66908(11)	0.0275(3)
C14	1.23089(15)	1.15537(14)	0.71263(11)	0.0248(3)
C15	1.23051(14)	1.08614(13)	0.64165(10)	0.0206(3)
C16	1.16766(14)	0.96907(13)	0.66751(10)	0.0202(3)
C17	1.32654(14)	1.02692(13)	0.36663(10)	0.0207(3)
C18	1.31692(15)	0.92881(14)	0.31894(10)	0.0240(3)
C19	1.39762(15)	1.12669(14)	0.28774(10)	0.0238(3)
C20	0.77929(14)	0.36592(13)	1.04401(10)	0.0214(3)
C21	0.63937(14)	0.49514(13)	1.07494(10)	0.0210(3)
C22	0.64242(15)	0.53626(14)	1.17358(10)	0.0226(3)
C23	0.58848(16)	0.44222(15)	1.28223(11)	0.0263(3)
C24	0.69535(14)	0.23487(13)	0.96360(10)	0.0203(3)
C25	0.79944(14)	0.07958(13)	0.96993(10)	0.0214(3)
C26	0.70245(15)	-0.01455(13)	0.99430(11)	0.0238(3)
C27	0.80105(18)	-0.16863(15)	0.98653(12)	0.0336(3)
N1	0.77799(12)	0.33287(11)	0.94614(8)	0.0200(2)
N2	1.31359(15)	0.85017(14)	0.27800(9)	0.0339(3)
N3	1.45335(15)	1.20544(13)	0.22134(9)	0.0336(3)
O1	1.10650(11)	0.91422(10)	0.75949(7)	0.0257(2)
S1	0.91659(3)	0.52764(3)	0.82541(2)	0.02062(10)

Tabelle 27. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **65**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0185(6)	0.0170(6)	0.0232(6)	-0.0061(5)	-0.0039(5)	-0.0060(5)
C2	0.0246(6)	0.0221(6)	0.0229(6)	-0.0084(5)	-0.0036(5)	-0.0111(5)
C3	0.0263(6)	0.0254(6)	0.0198(6)	-0.0078(5)	-0.0035(5)	-0.0110(5)
C4	0.0236(6)	0.0230(6)	0.0199(6)	-0.0069(5)	-0.0041(5)	-0.0089(5)
C5	0.0243(6)	0.0235(6)	0.0191(6)	-0.0056(5)	-0.0028(5)	-0.0097(5)
C6	0.0235(6)	0.0224(6)	0.0199(6)	-0.0047(5)	-0.0047(5)	-0.0096(5)
C7	0.0231(6)	0.0212(6)	0.0192(6)	-0.0053(5)	-0.0048(5)	-0.0081(5)
C8	0.0216(6)	0.0190(6)	0.0183(6)	-0.0036(5)	-0.0048(5)	-0.0076(5)
C9	0.0195(6)	0.0178(6)	0.0204(6)	-0.0048(5)	-0.0058(5)	-0.0059(5)
C10	0.0216(6)	0.0198(6)	0.0197(6)	-0.0055(5)	-0.0060(5)	-0.0060(5)
C11	0.0296(7)	0.0250(7)	0.0219(6)	-0.0048(5)	-0.0050(5)	-0.0133(5)
C12	0.0339(7)	0.0248(7)	0.0291(7)	-0.0070(5)	-0.0072(6)	-0.0158(6)
C13	0.0333(7)	0.0273(7)	0.0289(7)	-0.0125(6)	-0.0099(6)	-0.0100(6)
C14	0.0290(7)	0.0263(7)	0.0201(6)	-0.0071(5)	-0.0060(5)	-0.0087(5)
C15	0.0212(6)	0.0191(6)	0.0216(6)	-0.0053(5)	-0.0060(5)	-0.0057(5)
C16	0.0204(6)	0.0198(6)	0.0195(6)	-0.0037(5)	-0.0054(5)	-0.0060(5)
C17	0.0240(6)	0.0210(6)	0.0191(6)	-0.0047(5)	-0.0040(5)	-0.0101(5)
C18	0.0287(7)	0.0287(7)	0.0164(6)	-0.0043(5)	-0.0017(5)	-0.0154(5)
C19	0.0290(7)	0.0266(7)	0.0190(6)	-0.0101(5)	-0.0028(5)	-0.0109(5)
C20	0.0253(6)	0.0213(6)	0.0191(6)	-0.0047(5)	-0.0063(5)	-0.0084(5)
C21	0.0238(6)	0.0210(6)	0.0206(6)	-0.0062(5)	-0.0061(5)	-0.0082(5)
C22	0.0252(6)	0.0232(6)	0.0234(6)	-0.0086(5)	-0.0056(5)	-0.0096(5)
C23	0.0288(7)	0.0292(7)	0.0231(7)	-0.0077(5)	-0.0055(5)	-0.0112(5)
C24	0.0213(6)	0.0202(6)	0.0205(6)	-0.0048(5)	-0.0020(5)	-0.0103(5)
C25	0.0213(6)	0.0194(6)	0.0236(6)	-0.0053(5)	-0.0038(5)	-0.0081(5)
C26	0.0274(6)	0.0225(6)	0.0236(6)	-0.0055(5)	-0.0031(5)	-0.0126(5)
C27	0.0429(8)	0.0232(7)	0.0337(8)	-0.0089(6)	-0.0003(6)	-0.0159(6)
N1	0.0245(5)	0.0182(5)	0.0188(5)	-0.0048(4)	-0.0036(4)	-0.0094(4)
N2	0.0461(7)	0.0411(7)	0.0236(6)	-0.0115(5)	-0.0008(5)	-0.0264(6)
N3	0.0463(7)	0.0352(7)	0.0217(6)	-0.0074(5)	0.0028(5)	-0.0244(6)
O1	0.0323(5)	0.0273(5)	0.0177(4)	-0.0036(4)	-0.0028(4)	-0.0142(4)
S1	0.02574(17)	0.02117(16)	0.01970(16)	-0.00460(12)	-0.00529(12)	-0.01262(12)

Kristallstrukturdaten für Merocyanin **67f**:

Tabelle 28. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Merocyanin **67f**.

Merocyanin	67f
Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 3 \text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
Molekulargewicht ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1429.52
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (\AA)	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
a (\AA)	13.437(2)
b (\AA)	14.1187(19)
c (\AA)	19.899(2)

α (°)	74.010(5)
β (°)	71.294(3)
γ (°)	85.409(2)
Volumen (Å ³)	3437.3(8)
Z	2
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.381
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.483
F(000)	1496
Messbereich für Winkel Theta	1.12 bis 26.44°
aufgenommene Reflexe	125960
unabhängige Reflexe	14145
minimale/maximale Transmission	0.6504 / 0.7554
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	14145 / 894 / 209
Goodness-of-fit für F^2	1.046
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.058$, $wR^2 = 0.1632$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0733$, $wR^2 = 0.1774$
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.867 / -1.218

Tabelle 29. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Merocyanin **67f**. $U(\text{äq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{äq})$
C1	0.4963(2)	0.4582(2)	-0.10384(16)	0.0288(7)
C2	0.5419(2)	0.5310(3)	-0.09026(16)	0.0296(7)
C3	0.4883(2)	0.6204(2)	-0.08408(15)	0.0252(6)
C4	0.5335(2)	0.6974(3)	-0.07069(16)	0.0275(7)
C5	0.4818(2)	0.7841(2)	-0.06907(15)	0.0249(6)
C6	0.3815(2)	0.7999(2)	-0.08088(14)	0.0208(6)
C7	0.3365(2)	0.7246(2)	-0.09103(15)	0.0212(6)
C8	0.3868(2)	0.6327(2)	-0.09266(15)	0.0217(6)
C9	0.3414(2)	0.5547(2)	-0.10457(15)	0.0230(6)
C10	0.3933(2)	0.4681(2)	-0.10984(15)	0.0249(6)
C11	0.3462(2)	0.3839(2)	-0.12267(17)	0.0285(7)
C12	0.1675(2)	0.3661(2)	-0.03677(15)	0.0225(6)
C13	0.0554(2)	0.37625(19)	-0.02317(15)	0.0208(5)
C14	0.0150(2)	0.40513(19)	-0.08407(15)	0.0216(6)
C15	0.0837(2)	0.4302(2)	-0.15457(15)	0.0227(6)
C16	0.1968(2)	0.4304(2)	-0.17052(16)	0.0245(6)
C17	0.0468(3)	0.4578(2)	-0.21756(16)	0.0267(6)
C18	-0.1014(2)	0.4090(2)	-0.07205(16)	0.0264(6)
C19	-0.0156(2)	0.35235(19)	0.04919(15)	0.0214(6)
C20	-0.0087(2)	0.3274(2)	0.11971(15)	0.0216(6)
C21	-0.1011(2)	0.3043(2)	0.18157(16)	0.0243(6)
C22	-0.0865(2)	0.2805(2)	0.24872(16)	0.0260(6)
C23	0.0209(3)	0.2867(2)	0.24281(16)	0.0257(6)
O7	0.54176(18)	0.36919(18)	-0.11115(12)	0.0358(6)
C32	0.6525(3)	0.3596(3)	-0.12122(19)	0.0435(9)
C33	0.7172(3)	0.4198(3)	-0.1965(2)	0.0387(8)
C34	0.6910(3)	0.3982(3)	-0.25917(19)	0.0354(7)

C35	0.7568(3)	0.4575(3)	-0.3344(2)	0.0417(8)
C37	0.3334(2)	0.9006(2)	-0.08282(16)	0.0222(6)
C38	0.1422(2)	0.88593(19)	-0.02918(14)	0.0178(5)
C39	0.0396(2)	0.89013(19)	-0.03853(14)	0.0170(5)
C40	0.0307(2)	0.91585(18)	-0.11048(15)	0.0173(5)
C41	0.1206(2)	0.93542(19)	-0.17073(14)	0.0174(5)
C42	0.2249(2)	0.93160(19)	-0.16408(15)	0.0183(5)
C43	0.1168(2)	0.9591(2)	-0.24455(16)	0.0217(6)
C44	-0.0743(2)	0.9226(2)	-0.12273(16)	0.0219(6)
C45	-0.0525(2)	0.87113(19)	0.02330(15)	0.0180(5)
C46	-0.0752(2)	0.84260(19)	0.09864(15)	0.0182(5)
C47	-0.1818(2)	0.8315(2)	0.14564(16)	0.0215(6)
C48	-0.1957(2)	0.8026(2)	0.21902(16)	0.0243(6)
C49	-0.0988(2)	0.7868(2)	0.23425(15)	0.0214(6)
O8	0.51818(16)	0.86418(17)	-0.05799(12)	0.0300(5)
C58	0.6208(2)	0.8589(3)	-0.04950(18)	0.0348(8)
C59	0.6426(3)	0.9558(3)	-0.0418(2)	0.0442(9)
C60	0.6674(5)	1.0228(5)	-0.1242(4)	0.0340(14)
C61	0.6806(6)	1.1204(5)	-0.1263(4)	0.0399(14)
C59B	0.6426(3)	0.9558(3)	-0.0418(2)	0.0442(9)
C60B	0.6202(6)	1.0585(5)	-0.0897(4)	0.0399(16)
C61B	0.7098(7)	1.0812(8)	-0.1552(5)	0.0136(16)
C59C	0.6426(3)	0.9558(3)	-0.0418(2)	0.0442(9)
C60C	0.6202(6)	1.0585(5)	-0.0897(4)	0.0399(16)
C61C	0.5811(11)	1.1029(10)	-0.1430(7)	0.039(2)
C76	0.5474(3)	0.9588(3)	0.4001(2)	0.0444(9)
C90B	0.4934(14)	0.7769(15)	0.3194(8)	0.0440(13)
C11B	0.5421(11)	0.6552(10)	0.3345(6)	0.0591(14)
C12B	0.3598(7)	0.7778(9)	0.3713(7)	0.114(3)
C13B	0.5146(9)	0.8267(7)	0.2249(6)	0.107(3)
C90	0.4997(5)	0.7627(5)	0.3379(3)	0.0440(13)
C11	0.5577(3)	0.6533(3)	0.31739(18)	0.0485(6)
C12	0.38039(13)	0.73878(14)	0.41008(12)	0.0535(7)
C13	0.4768(2)	0.84261(15)	0.25749(14)	0.0634(7)
C92	0.7699(3)	0.9616(3)	0.47056(18)	0.0376(8)
C14	0.89544(8)	0.95294(9)	0.48275(6)	0.0543(3)
C15	0.71931(8)	1.08010(8)	0.47136(7)	0.0575(3)
C16	0.68562(9)	0.86979(9)	0.53819(5)	0.0583(3)
C91	0.6031(3)	0.3470(2)	0.31883(19)	0.0375(8)
C17	0.47880(9)	0.39524(8)	0.31787(7)	0.0608(3)
C18	0.61173(12)	0.31940(9)	0.40820(7)	0.0676(3)
C19	0.62654(7)	0.24069(6)	0.28622(5)	0.0369(2)
N1	0.0161(2)	0.4774(2)	-0.26708(15)	0.0359(6)
N2	0.1148(2)	0.9779(2)	-0.30373(14)	0.0325(6)
N3	0.22953(17)	0.90707(17)	-0.09256(12)	0.0179(4)
N4	0.23268(19)	0.39317(17)	-0.11001(13)	0.0240(5)
N5	-0.08518(19)	0.75724(19)	0.29974(13)	0.0251(5)
C50	0.0183(2)	0.7402(2)	0.30917(17)	0.0304(7)
C51	0.0602(3)	0.8330(3)	0.3175(2)	0.0412(8)
C52	0.1537(4)	0.8179(4)	0.3441(3)	0.0484(12)
C53	0.1885(5)	0.9125(4)	0.3537(4)	0.0632(16)

C51B	0.0602(3)	0.8330(3)	0.3175(2)	0.0412(8)
C52B	0.028(2)	0.8418(17)	0.3895(11)	0.064(10)
C53B	0.099(3)	0.932(2)	0.371(2)	0.066(4)
C54	-0.1765(3)	0.7417(3)	0.36774(16)	0.0310(7)
C55	-0.2182(3)	0.6376(3)	0.39340(18)	0.0364(8)
C56	-0.3084(3)	0.6224(3)	0.4662(2)	0.0466(9)
C57	-0.3531(4)	0.5197(4)	0.4928(2)	0.0592(12)
N6	0.0609(2)	0.2679(2)	0.29824(14)	0.0296(6)
C24	0.1734(3)	0.2789(3)	0.28495(18)	0.0371(8)
C25	0.2344(3)	0.1853(3)	0.27723(19)	0.0368(8)
C26	0.3508(3)	0.1988(3)	0.26470(19)	0.0466(10)
C27	0.4119(3)	0.1054(4)	0.2573(2)	0.0545(11)
C28	-0.0057(3)	0.2237(2)	0.37428(17)	0.0329(7)
C29	-0.0654(3)	0.2986(3)	0.41442(19)	0.0424(9)
C30	0.0035(4)	0.3654(4)	0.4292(2)	0.0620(12)
C31	0.0584(6)	0.3292(5)	0.4745(4)	0.0415(19)
C30B	0.0035(4)	0.3654(4)	0.4292(2)	0.0620(12)
C31B	-0.0368(8)	0.4228(6)	0.4768(5)	0.043(2)
O1	0.15713(16)	0.86459(17)	0.03105(11)	0.0265(5)
O2	0.20855(17)	0.33461(16)	0.01230(11)	0.0297(5)
O5	0.30605(15)	0.94794(15)	-0.21677(11)	0.0243(4)
O6	0.25908(18)	0.46032(16)	-0.23273(11)	0.0304(5)
O10	0.6381(2)	0.91981(19)	0.35663(13)	0.0416(6)
S1	0.10090(6)	0.31919(5)	0.15151(4)	0.02344(16)
S2	0.00826(5)	0.81239(5)	0.15402(4)	0.01890(15)

Tabelle 30. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **67f**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0246(15)	0.0353(17)	0.0193(14)	-0.0050(12)	-0.0023(11)	0.0149(13)
C2	0.0174(14)	0.0485(19)	0.0191(14)	-0.0066(13)	-0.0056(11)	0.0139(13)
C3	0.0177(13)	0.0383(17)	0.0158(13)	-0.0028(12)	-0.0050(11)	0.0066(12)
C4	0.0125(13)	0.0505(19)	0.0194(14)	-0.0087(13)	-0.0063(11)	0.0047(12)
C5	0.0145(13)	0.0412(17)	0.0186(13)	-0.0069(12)	-0.0048(10)	-0.0015(12)
C6	0.0128(12)	0.0306(15)	0.0158(12)	-0.0022(11)	-0.0031(10)	-0.0011(11)
C7	0.0136(12)	0.0290(15)	0.0181(13)	-0.0011(11)	-0.0057(10)	0.0023(11)
C8	0.0155(13)	0.0282(15)	0.0160(12)	-0.0001(11)	-0.0030(10)	0.0032(11)
C9	0.0153(13)	0.0259(14)	0.0222(14)	-0.0006(11)	-0.0044(11)	0.0052(11)
C10	0.0202(14)	0.0292(15)	0.0165(13)	-0.0008(11)	-0.0001(11)	0.0071(11)
C11	0.0251(15)	0.0231(14)	0.0279(15)	-0.0051(12)	0.0015(12)	0.0077(12)
C12	0.0282(15)	0.0150(12)	0.0198(13)	-0.0048(10)	-0.0017(11)	0.0017(11)
C13	0.0256(14)	0.0150(12)	0.0199(13)	-0.0048(10)	-0.0045(11)	0.0012(10)
C14	0.0292(15)	0.0126(12)	0.0227(14)	-0.0065(10)	-0.0064(11)	0.0006(10)
C15	0.0326(16)	0.0149(12)	0.0194(13)	-0.0050(10)	-0.0057(12)	-0.0014(11)
C16	0.0320(16)	0.0157(13)	0.0220(14)	-0.0064(11)	-0.0024(12)	0.0019(11)
C17	0.0343(16)	0.0190(14)	0.0230(15)	-0.0061(11)	-0.0028(12)	-0.0023(12)
C18	0.0279(15)	0.0265(15)	0.0232(14)	-0.0060(12)	-0.0056(12)	-0.0015(12)
C19	0.0246(14)	0.0147(12)	0.0239(14)	-0.0067(11)	-0.0050(11)	0.0005(10)
C20	0.0265(14)	0.0165(13)	0.0202(13)	-0.0055(10)	-0.0046(11)	0.0000(11)
C21	0.0264(15)	0.0201(13)	0.0230(14)	-0.0049(11)	-0.0037(12)	0.0000(11)
C22	0.0310(16)	0.0221(14)	0.0205(14)	-0.0051(11)	-0.0020(12)	-0.0021(12)

C23	0.0356(16)	0.0212(14)	0.0198(14)	-0.0079(11)	-0.0051(12)	-0.0035(12)
O7	0.0293(12)	0.0432(13)	0.0285(11)	-0.0099(10)	-0.0059(9)	0.0239(10)
C32	0.0320(18)	0.066(2)	0.0341(18)	-0.0201(17)	-0.0141(15)	0.0336(17)
C33	0.0213(15)	0.061(2)	0.0400(19)	-0.0278(17)	-0.0105(14)	0.0187(15)
C34	0.0410(19)	0.0317(17)	0.0327(17)	-0.0084(14)	-0.0112(15)	0.0023(14)
C35	0.042(2)	0.043(2)	0.0368(19)	-0.0069(16)	-0.0096(16)	-0.0006(16)
C37	0.0148(13)	0.0299(15)	0.0215(13)	-0.0058(11)	-0.0049(11)	-0.0040(11)
C38	0.0184(13)	0.0161(12)	0.0181(13)	-0.0055(10)	-0.0038(10)	-0.0002(10)
C39	0.0187(13)	0.0151(12)	0.0177(12)	-0.0067(10)	-0.0047(10)	0.0015(10)
C40	0.0185(13)	0.0125(12)	0.0212(13)	-0.0059(10)	-0.0056(10)	0.0014(10)
C41	0.0190(13)	0.0158(12)	0.0163(12)	-0.0041(10)	-0.0045(10)	0.0014(10)
C42	0.0200(13)	0.0152(12)	0.0188(13)	-0.0047(10)	-0.0051(11)	0.0016(10)
C43	0.0178(13)	0.0219(14)	0.0227(14)	-0.0043(11)	-0.0046(11)	0.0018(10)
C44	0.0183(13)	0.0236(14)	0.0228(14)	-0.0046(11)	-0.0065(11)	0.0013(11)
C45	0.0175(13)	0.0151(12)	0.0219(13)	-0.0074(10)	-0.0049(10)	0.0015(10)
C46	0.0173(13)	0.0165(12)	0.0204(13)	-0.0067(10)	-0.0039(10)	0.0006(10)
C47	0.0192(13)	0.0195(13)	0.0240(14)	-0.0064(11)	-0.0037(11)	0.0005(10)
C48	0.0198(14)	0.0240(14)	0.0230(14)	-0.0062(11)	0.0016(11)	0.0006(11)
C49	0.0255(14)	0.0171(13)	0.0187(13)	-0.0063(10)	-0.0018(11)	-0.0002(11)
O8	0.0161(10)	0.0462(13)	0.0315(11)	-0.0108(10)	-0.0115(9)	-0.0022(9)
C58	0.0145(14)	0.065(2)	0.0303(16)	-0.0168(16)	-0.0110(12)	-0.0004(14)
C59	0.0364(14)	0.0486(15)	0.0491(15)	0.0003(12)	-0.0244(12)	-0.0084(12)
C60	0.028(2)	0.042(3)	0.028(2)	-0.006(2)	-0.006(2)	0.004(2)
C61	0.038(2)	0.041(2)	0.039(2)	-0.002(2)	-0.016(2)	-0.006(2)
C59B	0.0364(14)	0.0486(15)	0.0491(15)	0.0003(12)	-0.0244(12)	-0.0084(12)
C60B	0.042(2)	0.038(2)	0.042(2)	-0.0119(18)	-0.0141(18)	-0.0018(18)
C61B	0.016(3)	0.013(3)	0.018(3)	-0.009(2)	-0.010(2)	0.002(2)
C59C	0.0364(14)	0.0486(15)	0.0491(15)	0.0003(12)	-0.0244(12)	-0.0084(12)
C60C	0.042(2)	0.038(2)	0.042(2)	-0.0119(18)	-0.0141(18)	-0.0018(18)
C61C	0.037(3)	0.037(3)	0.041(3)	-0.008(2)	-0.009(2)	-0.002(2)
C76	0.0357(19)	0.056(2)	0.0359(19)	-0.0099(17)	-0.0061(15)	0.0037(17)
C90B	0.046(2)	0.047(3)	0.043(3)	-0.014(3)	-0.017(2)	0.002(2)
Cl1B	0.059(2)	0.0554(17)	0.059(3)	-0.019(2)	-0.009(2)	0.0025(17)
Cl2B	0.113(6)	0.127(8)	0.110(8)	-0.045(7)	-0.039(5)	0.019(5)
Cl3B	0.103(6)	0.121(7)	0.095(7)	-0.030(5)	-0.037(5)	0.039(5)
C90	0.046(2)	0.047(3)	0.043(3)	-0.014(3)	-0.017(2)	0.002(2)
Cl1	0.0498(14)	0.0482(7)	0.0507(15)	-0.0241(10)	-0.0118(11)	0.0048(8)
Cl2	0.0441(9)	0.0580(10)	0.0502(11)	-0.0185(8)	-0.0005(6)	0.0013(6)
Cl3	0.0721(14)	0.0536(10)	0.0558(12)	0.0005(8)	-0.0208(10)	0.0005(8)
C92	0.042(2)	0.0403(19)	0.0247(16)	-0.0066(14)	-0.0058(14)	0.0056(15)
Cl4	0.0502(6)	0.0656(7)	0.0449(5)	-0.0042(5)	-0.0226(5)	0.0079(5)
Cl5	0.0459(6)	0.0451(5)	0.0773(8)	-0.0262(5)	-0.0070(5)	0.0088(4)
Cl6	0.0649(7)	0.0595(6)	0.0346(5)	0.0044(4)	-0.0055(5)	-0.0108(5)
C91	0.0376(18)	0.0273(16)	0.0403(19)	-0.0074(14)	-0.0043(15)	0.0029(14)
Cl7	0.0470(6)	0.0496(6)	0.0837(8)	-0.0218(6)	-0.0182(5)	0.0178(5)
Cl8	0.1040(10)	0.0586(7)	0.0541(6)	-0.0279(5)	-0.0369(7)	0.0204(6)
Cl9	0.0367(4)	0.0339(4)	0.0347(4)	-0.0107(3)	-0.0023(3)	0.0002(3)
N1	0.0455(17)	0.0346(15)	0.0268(14)	-0.0057(12)	-0.0119(13)	0.0002(13)
N2	0.0298(14)	0.0427(16)	0.0214(13)	-0.0028(11)	-0.0083(11)	0.0017(12)
N3	0.0136(10)	0.0215(11)	0.0185(11)	-0.0054(9)	-0.0049(9)	0.0005(9)
N4	0.0263(13)	0.0194(11)	0.0207(12)	-0.0051(9)	-0.0009(10)	0.0039(10)

N5	0.0247(13)	0.0295(13)	0.0176(11)	-0.0076(10)	-0.0010(10)	0.0007(10)
C50	0.0287(16)	0.0393(18)	0.0206(14)	-0.0076(13)	-0.0052(12)	0.0033(13)
C51	0.040(2)	0.045(2)	0.0393(19)	-0.0092(16)	-0.0139(16)	-0.0056(16)
C52	0.041(3)	0.049(3)	0.061(3)	-0.015(2)	-0.024(2)	-0.002(2)
C53	0.054(3)	0.071(4)	0.078(4)	-0.041(3)	-0.019(3)	-0.010(3)
C51B	0.040(2)	0.045(2)	0.0393(19)	-0.0092(16)	-0.0139(16)	-0.0056(16)
C52B	0.08(2)	0.028(14)	0.09(3)	-0.036(16)	-0.03(2)	0.010(14)
C53B	0.060(6)	0.071(7)	0.080(7)	-0.041(6)	-0.020(6)	-0.007(6)
C54	0.0293(16)	0.0404(18)	0.0167(14)	-0.0081(13)	0.0018(12)	0.0019(13)
C55	0.0381(19)	0.0393(19)	0.0243(16)	-0.0041(14)	-0.0017(14)	-0.0061(15)
C56	0.047(2)	0.055(2)	0.0268(17)	-0.0072(16)	0.0036(16)	-0.0172(18)
C57	0.062(3)	0.063(3)	0.039(2)	-0.007(2)	0.003(2)	-0.026(2)
N6	0.0361(15)	0.0330(14)	0.0202(12)	-0.0072(11)	-0.0074(11)	-0.0075(11)
C24	0.0387(19)	0.053(2)	0.0242(16)	-0.0133(15)	-0.0097(14)	-0.0144(16)
C25	0.0318(17)	0.053(2)	0.0279(16)	-0.0090(15)	-0.0122(14)	-0.0081(15)
C26	0.0327(19)	0.082(3)	0.0216(16)	-0.0042(17)	-0.0071(14)	-0.0167(19)
C27	0.0271(18)	0.094(3)	0.036(2)	-0.004(2)	-0.0103(16)	-0.004(2)
C28	0.0422(19)	0.0355(17)	0.0192(14)	-0.0043(13)	-0.0078(13)	-0.0083(14)
C29	0.055(2)	0.047(2)	0.0229(16)	-0.0121(15)	-0.0042(15)	-0.0074(17)
C30	0.083(3)	0.066(3)	0.039(2)	-0.0265(19)	-0.0049(19)	-0.025(2)
C31	0.051(3)	0.046(3)	0.033(3)	-0.011(2)	-0.020(2)	0.002(3)
C30B	0.083(3)	0.066(3)	0.039(2)	-0.0265(19)	-0.0049(19)	-0.025(2)
C31B	0.056(4)	0.038(4)	0.039(4)	-0.017(3)	-0.016(3)	0.012(3)
O1	0.0199(10)	0.0427(13)	0.0174(10)	-0.0073(9)	-0.0064(8)	-0.0018(9)
O2	0.0265(11)	0.0330(12)	0.0228(11)	-0.0025(9)	-0.0041(9)	0.0064(9)
O5	0.0176(10)	0.0317(11)	0.0189(10)	-0.0038(8)	-0.0019(8)	0.0010(8)
O6	0.0360(12)	0.0258(11)	0.0204(10)	-0.0030(8)	0.0007(9)	0.0008(9)
O10	0.0374(13)	0.0400(14)	0.0304(12)	0.0024(10)	0.0017(10)	0.0036(11)
S1	0.0275(4)	0.0224(3)	0.0194(3)	-0.0063(3)	-0.0045(3)	-0.0031(3)
S2	0.0186(3)	0.0198(3)	0.0171(3)	-0.0063(2)	-0.0028(2)	0.0004(2)

6.4 Regressionsdaten zur kinetischen Aggregatbildung von 72

Tabelle 31. Anpassungswellenlänge λ , Ratenkonstanten k_1 und k_2 sowie Extinktionskoeffizienten des Monomers (ε_{Mon}), des Intermediates (ε_{Int}) und des finalen Aggregates (ε_{Agg}) bestimmt durch Anpassung der zeitabhängigen spektralen Veränderungen einer THF/MCH-Lösung (42.5:57.5; 1×10^{-5} M) von **72** nach einem kinetischen Modell für zwei aufeinanderfolgende irreversible Reaktionen erster Ordnung (Gleichung 26).

λ / nm	$k_1^{[\text{a}]} / \text{h}^{-1}$	$k_2^{[\text{a}]} / \text{h}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{Mon}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{Int}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{Agg}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
750	0.374	0.071	682	4285	6427
745	0.373	0.070	720	4744	7126
740	0.363	0.066	909	5452	8128
735	0.361	0.069	1334	6451	9442
730	0.352	0.065	2097	7992	11393
725	0.343	0.066	3366	10250	14128
720	0.338	0.064	5454	13787	18439
715	0.340	0.066	8913	19722	25558

710	0.367	0.069	14634	30095	38507
705	0.429	0.082	23487	49006	62500
700	0.487	0.088	36122	74655	93517
695	0.521	0.095	50831	95596	116499
690	0.538	0.097	67167	114566	135497
685	0.594	0.106	85476	138749	161222
680	0.667	0.115	103928	158988	181263
675	0.730	0.122	120059	171487	192132
670	0.768	0.123	132878	180969	199894
665	0.804	0.123	141145	188085	206482
660	0.835	0.124	146126	191649	209185
655	0.872	0.128	150550	190273	204933
650	0.931	0.138	157094	185229	194438
645	1.197	0.279	166219	179398	182270
640	3.202	0.114	175949	178372	172114
635	0.383	0.065	184302	173062	166135
630	0.470	0.078	188542	173569	164336
625	0.509	0.083	190148	172479	161774
620	0.531	0.086	190592	170989	159239
615	0.544	0.087	190313	168958	156343
610	0.568	0.091	188264	164348	150477
605	0.594	0.093	183566	155325	139625
600	0.629	0.098	176771	142994	124765
595	0.650	0.100	168193	128950	108380
590	0.664	0.102	156792	114982	93300
585	0.666	0.101	141399	101037	80440
580	0.672	0.103	123028	87717	69694
575	0.670	0.102	104668	75485	60704
570	0.674	0.103	88950	65455	53500
565	0.675	0.102	76497	57395	47699
560	0.677	0.103	66448	50704	42743
555	0.674	0.102	57787	44673	38151
550	0.684	0.103	50116	39274	33883
545	0.682	0.102	42961	34150	29884
540	0.696	0.103	36174	29457	26193
535	0.708	0.103	29992	25172	22889
530	0.728	0.104	24749	21508	20007
525	0.739	0.099	20503	18355	17467
520	0.785	0.097	17139	15763	15252
515	0.848	0.100	14337	13488	13259
510	1.043	0.181	12007	11538	11499
505	1.089	0.158	9989	9749	9885
500	1.778	0.145	8261	8183	8450

[a] Die im Kapitel 3.3.3 angegebenen Mittelwerte bzw. Standardabweichungen der Ratenkonstanten k_1 und k_2 wurden basierend auf den hier tabellierten Werten bestimmt, wobei die ermittelten Raten bei $\lambda = 500$ nm, 505 nm, 640 nm und 645 nm nicht für die Bestimmung miteinbezogen wurden, da sie wegen den geringen spektralen Veränderungen bei diesen Wellenlängen stark fehlerbehaftet sind.

Literatur

- [1] <http://www.bfe.admin.ch/themen/00486>; aufgerufen am 9.12.2013
- [2] a) P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1847–1870; b) N. S. Lewis, *Science* **2007**, *315*, 798–801.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2013**, *21*, 827–837.
- [4] <http://www.heliatek.com>; Heliatek GmbH, Dresden, Deutschland; Pressemitteilung vom 16. Januar 2013.
- [5] F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366–9373.
- [6] a) F. Würthner, *Nachrichten aus der Chemie* **2001**, *49*, 1284–1290; b) R. Bhosale, J. Misek, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 138–149; c) D. M. Bassani, L. Jonusauskaite, A. Lavie-Cambot, N. D. McClenaghan, J.-L. Pozzo, D. Ray, G. Vives, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2429–2445.
- [7] a) H. Tamiaki, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 183–197; b) H. Tamiaki, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 675–680; c) T. S. Balaban, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, in *Supramolecular Dye Chemistry, Vol. 258* (Hrsg.: F. Würthner), Springer Berlin Heidelberg, **2005**, S. 1–38; d) T. S. Balaban, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 612–623.
- [8] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, *374*, 517–521; b) T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 381–389; c) S. Scheuring, J. N. Sturgis, V. Prima, A. Bernadac, D. Lévy, J.-L. Rigaud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 11293–11297; d) S. Bahatyrova, R. N. Frese, C. A. Siebert, J. D. Olsen, K. O. van der Werf, R. van Grondelle, R. A. Niederman, P. A. Bullough, C. Otto, C. N. Hunter, *Nature* **2004**, *430*, 1058–1062; e) R. J. Cogdell, A. Gall, J. Köhler, *Q. Rev. Biophys.* **2006**, *39*, 227–324.
- [9] a) N. Sakai, A. L. Sisson, T. Bürgi, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15758–15759; b) N. Sakai, R. Bhosale, D. Emery, J. Mareda, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6923–6925.

- [10] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619–3623.
- [11] B. Walker, A. B. Tamayo, X. D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T. Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063–3069.
- [12] a) A. J. Moulé, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3028–3036; b) J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1521–1527.
- [13] a) H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11832–11836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11628–11632; b) V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888–893.
- [14] S. Yao, U. Beginn, T. Gress, M. Lysetska, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8336–8348.
- [15] A. Lohr, M. Grüne, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3691–3705.
- [16] L. Lu, R. J. Lachicotte, T. L. Penner, J. Perlstein, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8146–8156.
- [17] a) E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722; b) M. Kasha, *Radiation Res.* **1963**, *20*, 55–70; c) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [18] a) A. S. Davydov, *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* **1948**, *18*, 210–218; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York, **1971**.
- [19] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429–439.
- [20] A. Lohr, T. Greß, M. Deppisch, M. Knoll, F. Würthner, *Synthesis* **2007**, *19*, 3073–3082.
- [21] a) A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012; b) F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17–31; c) V. Z. Shirinian, A. A. Shimkin, in *Heterocyclic Polymethine Dyes, Vol. 14* (Hrsg.: L. Strekowski), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, S. 75–105; d) A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 141–164; e) L. Beverina, G. A. Pagani, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 319–329.
- [22] M. Klessinger, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 1–11.
- [23] B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4559–4560.

- [24] H. Bürckstümmer, Dissertation, Universität Würzburg, **2011**.
- [25] L. Huang, M. Stolte, H. Bürckstümmer, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5750–5754.
- [26] a) I. Cabrera, O. Althoff, H.-T. Man, H. N. Yoon, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 43–45; b) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091–1104; c) F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933–2936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2765–2768; d) F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, R. Wortmann, *Chem. Commun.* **1998**, 1739–1740; e) S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 536–541.
- [27] a) R. Hagen, O. Zobel, O. Sahr, M. Biber, M. Eckl, P. Strohhriegl, C.-D. Eisenbach, D. Haarer, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 3162–3166; b) M. Dörr, R. Zentel, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, S. Zippel, P. Boldt, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1454–1465.
- [28] a) S. Di Bella, I. Fragalà, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12747–12751; b) S. Yitzchaik, S. Di Bella, P. M. Lundquist, G. K. Wong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2995–3002; c) L. R. Dalton, A. W. Harper, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 4842–4847.
- [29] a) F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054–2057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978–1981; b) F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431–9447.
- [30] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [31] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [32] a) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038; b) C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807–5816.
- [33] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253–3260.
- [34] T. Katoh, Y. Inagaki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3623–3628.
- [35] a) F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919–932; b) M. Harmata, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 862–873.

- [36] A. Lohr, S. Uemura, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6281–6284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6165–6168.
- [37] F. Würthner, S. Yao, U. Beginn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3368–3371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3247–3250.
- [38] A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5199–5202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071–5074.
- [39] A. Lohr, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2008**, 2227–2229.
- [40] A. Lohr, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1252–1256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1232–1236.
- [41] A. Lohr, F. Würthner, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1052–1066.
- [42] G. Fernández, M. Stolte, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 206–217.
- [43] S. Yagai, M. Ishii, T. Karatsu, A. Kitamura, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8151–8155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8005–8009.
- [44] L. J. Prins, C. Thalacker, F. Würthner, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 10042–10045.
- [45] F. Würthner, S. Yao, B. Heise, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2001**, 2260–2261.
- [46] F. Würthner, S. Yao, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8943–8949.
- [47] F. Würthner, J. Schmidt, M. Stolte, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3926–3930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3842–3846.
- [48] J. Schmidt, R. Schmidt, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6355–6362.
- [49] R. Schmidt, M. Stolte, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3766–3776.
- [50] R. Schmidt, S. Uemura, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13706–13715.
- [51] S. Yagai, Y. Nakano, S. Seki, A. Asano, T. Okubo, T. Isoshima, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Kikkawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 10186–10190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9990–9994.
- [52] S. Yagai, M. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Commun.* **2006**, 1500–1502.
- [53] S. Yagai, M. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4392–4398.
- [54] S. Yagai, T. Kinoshita, M. Higashi, K. Kishikawa, T. Nakanishi, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13277–13287.
- [55] S. Yagai, K. Iwai, T. Karatsu, A. Kitamura, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9817–9821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9679–9683.

- [56] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693–3723.
- [57] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- [58] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- [59] a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789–1791; b) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- [60] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, *440*, 908–912.
- [61] a) R. Steim, F. R. Kogler, C. J. Brabec, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2499–2512; b) H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1371–1388; c) L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, Y. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2575–2598; d) R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, N. Camaioni, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 285–310; e) H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994–6011.
- [62] F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 662–665.
- [63] a) Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2226–2230; b) V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 073508.
- [64] D. H. Wang, S. H. Im, H. K. Lee, O. O. Park, J. H. Park, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17268–17273.
- [65] a) L. Vayssieres, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 464–466; b) J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 113520.
- [66] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152–154.
- [67] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
- [68] a) Y. He, Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970–1983; b) J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876–3892.
- [69] a) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338; b) Y. Cheng, S. Yang, C. S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923; c) H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
- [70] a) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730; b) Y. Li, Q. Guo, Z. Li, J. Pei, W. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1427–1436; c) B. Walker, C. Kim, T. Q.

- Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470–482; d) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067; e) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272.
- [71] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6849–6854.
- [72] a) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495–497; b) G. A. Chamberlain, P. J. Cooney, S. Dennison, *Nature* **1981**, *289*, 45–47; c) G. A. Chamberlain, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 6262–6269.
- [73] a) A. Dieckmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8136–8141; b) D. Hertel, H. Bässler, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 666–688.
- [74] F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590–17600.
- [75] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459–3466.
- [76] M. T. Lloyd, A. C. Mayer, S. Subramanian, D. A. Mourey, D. J. Herman, A. V. Bapat, J. E. Anthony, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9144–9149.
- [77] K. Schulze, C. Urich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2872–2875.
- [78] a) N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489–6491; b) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240–243; c) H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3666–3669; d) N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4193–4197; e) A. Ojala, H. Bürckstümmer, M. Stolte, R. Sens, H. Reichelt, P. Erk, J. Hwang, D. Hertel, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5398–5403; f) V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, H. Bürckstümmer, F. Würthner, K. Meerholz, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 193306; g) A. Ojala, H. Bürckstümmer, J. Hwang, K. Graf, B. von Vacano, K. Meerholz, P. Erk, F. Würthner, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4473–4482; h) A. Ojala, A. Petersen, A. Fuchs, R. Lovrincic, C. Pölking, J. Trollmann, J. Hwang, C. Lennartz, H. Reichelt, H. W. Höffken, A. Pucci, P. Erk, T. Kirchartz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 86–96; i) V. Steinmann, T. E. Umbach, M. Schädel, J. Krumrain, M. R. Lenze, H.

- Bürckstümmer, F. Würthner, K. Meerholz, *Organic Electronics* **2013**, *14*, 2029–2033.
- [79] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.
- [80] a) J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66–71; b) Z. R. Hong, B. Maennig, R. Lessmann, M. Pfeiffer, K. Leo, P. Simon, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 203505.
- [81] a) L.-Y. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, S.-H. Chou, F. Lin, C.-W. Chen, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15822–15825; b) S.-W. Chiu, L.-Y. Lin, H.-W. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, Y.-T. Lin, F. Lin, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1857–1859; c) Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, C.-W. Lu, F. Lin, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, P.-H. Wang, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, S. B. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13616–13623.
- [82] a) J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660–663; b) S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, J. Levichkov, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1982–1984; c) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897–910; d) R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Körner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Uhrich, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11064–11067; e) Z. Li, G. He, X. Wan, Y. Liu, J. Zhou, G. Long, Y. Zuo, M. Zhang, Y. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 74–77; f) J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, Y. Zuo, Z. Li, G. He, G. Long, W. Ni, C. Li, X. Su, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345–16351; g) J. Zhou, Y. Zuo, X. Wan, G. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. Liu, Z. Li, G. He, C. Li, B. Kan, M. Li, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484–8487.
- [83] a) M. Velusamy, J.-H. Huang, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, K.-C. Ho, P.-L. Wu, W.-H. Chang, J. T. Lin, C.-W. Chu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4898–4901; b) A. Leliège, P. Blanchard, T. Rousseau, J. Roncali, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3098–3101; c) J. Liu, B. Walker, A. Tamayo, Y. Zhang, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 47–56.
- [84] S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, C. M. Müller, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 90–93.
- [85] a) Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 44–48; b) T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan,

- Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646–3649; c) Z. B. Henson, G. C. Welch, T. van der Poll, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3766–3779; d) C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Welch, L. A. Perez, X. Liu, W. Wen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16597–16606; e) A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, J. Zhang, S. Chand, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2397–2402; f) A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, W. L. Leong, L. Ke, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4569–4577; g) A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3796–3801; h) D. H. Wang, A. K. K. Kyaw, V. Gupta, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1161–1165; i) V. Gupta, A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, S. Chand, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1965.
- [86] H. Shang, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1554–1557.
- [87] a) T. Rousseau, A. Cravino, E. Ripaud, P. Leriche, S. Rihn, A. De Nicola, R. Ziessel, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082–5084; b) T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévêque, T. Heiser, P. Retailleau, S. Rihn, A. Mirloup, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17404–17407.
- [88] a) F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640–17641; b) U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruss, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8934–8937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776–8779; c) G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184–187; d) G. Wei, X. Xiao, S. Wang, J. D. Zimmerman, K. Sun, V. V. Diev, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4261–4264.
- [89] Y. Chen, X. Wan, G. Long, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645–2655.
- [90] a) A. Pardal, S. Ramos, P. Santos, L. Reis, P. Almeida, *Molecules* **2002**, *7*, 320–330; b) B. T. Makowski, B. Valle, K. D. Singer, C. Weder, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2848–2850.
- [91] M. Hirano, K. Osakada, H. Nohira, A. Miyashita, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 533–540.
- [92] J. Wang, W.-F. Cao, J.-H. Su, H. Tian, Y.-H. Huang, Z.-R. Sun, *Dyes Pigm.* **2003**, *57*, 171–179.
- [93] a) D. Prim, G. Kirsch, J.-F. Nicoud, *Synlett* **1998**, 383–384; b) F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2810–2824.

- [94] R. M. de Figueiredo, R. Berner, J. Julis, T. Liu, D. Türp, M. Christmann, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 640–642.
- [95] a) S. Cecioni, O.-A. Argintaru, T. Docsa, P. Gergely, J.-P. Praly, S. Vidal, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 148–156; b) D. Heyer, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 5869–5872.
- [96] a) T. Hill, L. R. Odell, J. K. Edwards, M. E. Graham, A. B. McGeachie, J. Rusak, A. Quan, R. Abagyan, J. L. Scott, P. J. Robinson, A. McCluskey, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 7781–7788; b) K. Wang, K. Nguyen, Y. Huang, A. Dömling, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 920–927.
- [97] A. Zitzler, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2010**.
- [98] J. Schumann, A. Kanitz, H. Hartmann, *Synthesis* **2002**, *9*, 1268–1276.
- [99] H.-B. Wang, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, No. 50.
- [100] Y. Ishiwata (Fujifilm Corporation), EP1975204A2, **2008**.
- [101] P. Krief, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, O. Neilands, L. Shapiro, *Synthesis* **2004**, *15*, 2509–2512.
- [102] K. Jacob, M. Sigalov, James Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2047–2055.
- [103] L. Lücke, C. Klein, J.-C. Graciet, M. A. Winter (Clariant International Ltd.), EP1992667, **2008**.
- [104] Y. Shang, Y. Wen, S. Li, S. Du, X. He, L. Cai, Y. Li, L. Yang, H. Gao, Y. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11674–11675.
- [105] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, T. Schnier, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, angenommen.
- [106] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984–9998.
- [107] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [108] R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338–344.
- [109] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303–317.
- [110] N. P. Redmore, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8769–8778.
- [111] a) A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 865–884; b) A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13629–13637; c) V. Karunakaran, J. L. Pérez Lustres, L. Zhao, N. P. Ernsting, O. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2954–2962; d) J. Conyard, M. Kondo, I. A.

- Heisler, G. Jones, A. Baldrige, L. M. Tolbert, K. M. Solntsev, S. R. Meech, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1571–1577.
- [112] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.
- [113] Y. He, Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970–1983.
- [114] a) W. Liptay, in *Excited States, Vol. 1* (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, S. 129–229; b) R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9724–9730.
- [115] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–847; b) R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, World Scientific, Singapore, **2007**; c) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, **2001**.
- [116] a) M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J. F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728–2730; b) L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417–423.
- [117] T. Maeda, T. Tsukamoto, A. Seto, S. Yagi, H. Nakazumi, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 2590–2597.
- [118] A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2071–2075.
- [119] F. Terenziani, S. Ghosh, A.-C. Robin, P. K. Das, M. Blanchard-Desce, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11498–11505.
- [120] C. R. Ray, J. S. Moore, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 91–149.
- [121] C. N. Pace, B. A. Shirley, J. A. Thompson, *Protein Structure: A Practical Approach*, IRL Press, New York, **1989**.
- [122] G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.
- [123] T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- [124] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564–584.
- [125] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043–3064.
- [126] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Muck-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741–758.
- [127] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952–9967.
- [128] L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2443–2450.

- [129] Z. Chen, B. Fimmel, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845–5855.
- [130] a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223; b) D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888–5899; c) T. Sakai, T. Satou, T. Kaikawa, K. Takimiya, O. T., Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8082–8089; d) K. M. Knoblock, C. J. Silvestri, D. M. Collard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13860–13861; e) R. Takita, C. Song, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5003–5005.
- [131] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 2. bearb. u. erw. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**.
- [132] D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491.
- [133] P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009–20029.
- [134] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5408–5427.
- [135] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [136] A. J. Fry, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2nd Ed.* (Hrsg.: P. T. Kissinger, W. R. Heineman), Marcel Dekker Ltd, New York, **1996**, S. 481.
- [137] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [138] J. Voss, A. Sarafidis, A. Sawluk, G. Schmidt, G. Adiwidjaja, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2010**, *185*, 2249–2276.
- [139] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals – Seventh Edition*, Elsevier, Amsterdam, **2013**.

Publikationsverzeichnis

- *Enhanced photocurrent generation by folding-driven H-aggregate formation*
A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2071–2075.
- *Comparative studies on optical, redox and photovoltaic properties of a series of D-A-D and analogous D-A chromophores*
A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, T. Schnier, K. Meerholz, F. Würthner, *Adv. Funct. Mater.*, angenommen.

Posterpräsentationen

- *Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine colorants*
H. Bürckstümmer, A. Zitzler, E. Tulyakova, F. Würthner, N. M. Kronenberg, V. Steinmann, K. Meerholz: Plastic Electronics 2010, Dresden, 10/2010.
- *Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine dye supramolecular polymers*
A. Zitzler, F. Würthner, M. R. Lenze, K. Meerholz: 121st BASF International Summer Course, Ludwigshafen, 08/2011.
- *Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine dye supramolecular polymers*
A. Zitzler, F. Würthner, M. R. Lenze, K. Meerholz: GRK 1221 Conference, Würzburg, 09/2011.
- *Photocurrent generation by folding-driven supramolecular polymerization of merocyanine dyes*
A. Zitzler-Kunkel, F. Würthner, M. R. Lenze, K. Meerholz: SPP 1355 Doktoranden-Workshop, Würzburg, 09/2012.
- *Photocurrent generation by folding-driven supramolecular polymerization of merocyanine dyes*
A. Zitzler-Kunkel, F. Würthner, M. R. Lenze, K. Meerholz: ChemSyStM 2012, Würzburg, 12/2012.
- *Self-Sorting of bis(merocyanine) tweezers into discrete quadruple π -stacks*
A. Zitzler-Kunkel, F. Würthner: KOPO Konferenz 2013, Würzburg, 09/2013.

