

Synthese, Eigenschaften
und funktionale Anwendungen
von
NIR absorbierenden Squarainen

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

vorgelegt von
Ulrich Mayerhöffer
aus Schwäbisch Gmünd

Würzburg 2011

Eingereicht am: 7.10.2011

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

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:

15.02.2012

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*pour Natacha
und
für meine Eltern*

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Frank Würthner danke ich für die Überlassung des sehr interessanten und vielfältigen Themas und seiner Unterstützung meines Stipendienantrages. Darüber hinaus danke ich für seine fortwährende Unterstützung und wissenschaftliche Betreuung während meiner gesamten Promotionszeit, die exzellenten Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis und die wissenschaftliche Freiheit.

Ich bedanke mich bei der Stiftung Stipendienfonds des Verbands der Chemischen Industrie (VCI) für die Gewährung eines Fondstipendiums.

Herrn Prof. Dr. Klaus Meerholz und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Kaja Deing für die Herstellung und Untersuchung der Solarzellen und der zahlreichen hilfreichen Diskussionen.

Herrn Dr. Chantu Saha-Möller danke ich für seine hervorragende und zuverlässige Überarbeitung der Manuskripte.

Herrn Prof. Dr. L. D. A. Siebbeles und seiner Arbeitsgruppe an der Technischen Universität Delft, Niederlande, insbesondere Dr. S. Patwardhan und Dr. F. Grozema danke ich für die freundliche Aufnahme und den angenehmen Aufenthalt in Delft.

Herrn Dipl. Chem. Marcel Gsänger, Frau Dr. Katrin Gruß, Frau Dr. Katharina Kraft und Herrn Dr. Krzysztof Radacki danke ich für die Hilfe bei Fragen und Problemen bei der Kristallstrukturanalyse.

Herrn Dr. Matthias Stolte danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und die Hilfe bei spektroskopischen Fragen sowie die Durchführung der EOAM.

Herrn Dr. Vladimir Stepanenko danke ich für die AFM und SEM Aufnahmen, seine stete Hilfsbereitschaft und viele hilfreiche Diskussionen.

Frau Ana-Maria Krause danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und für die Durchführung von DSC und CV Messungen.

Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert und seinem Arbeitskreis danke ich für die Hilfsbereitschaft und die Möglichkeit der Durchführung von NIR-Fluoreszenzmessungen und der Spektroelektrochemie.

Herrn Dipl. Chem. Benjamin Fimmel danke ich für die Hilfe und Durchführung quantenchemischer Rechnungen.

Meiner Auszubildenden Frau Jenny Schellheimer danke ich für ihre motivierte und tatkräftige Unterstützung während ihrer Ausbildungszeit.

Meinen Praktikanten Chris Hodgett, Tom Maekin, Antoine Leliège, Lilli Kreis und Eva Kirchner danke ich für ihr Engagement und die sehr gute Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chem. Marcel Gsänger und Herrn Dr. Karl Thorley für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Hannah, Gustavo, Marcel, Matthias und Xin danke ich für die vielen hilfreichen fachlichen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft im Laboralltag.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Würthner danke ich für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Arbeitsklima.

Herrn Dr. Matthias Grüne und Frau Elfriede Ruckdeschel danke ich für die Messung der NMR-Spektren so wie ihre stete Hilfsbereitschaft bei Rückfragen.

Herrn Dr. Michael Büchner und Herrn Fritz Dadrach danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Lieselotte Michels danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Kathi danke ich für die nette Reisebegleitung und ihre Geduld auf IB6650.

Kathi, Katrin, Marcel und Ute danke ich für die vielen schönen Abende und Ausflüge.

I thank Barbara & Andy, Fiona & Peter, and Neil & Fiona for their continuous warm welcome and hospitality in Edinburgh.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern danke ich für ihre unschätzbare Unterstützung und den Rückhalt.

Natacha danke ich für ihre große Unterstützung, ihre Geduld und ihr Verständnis.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy)
AM	Luftmasse (engl.: air mass)
AM1	Austin Model 1
AS52	Zelllinie des chinesischen Hamsters
B2PLYP-D	dispersionskorrigiertes Doppelhybrid-Dichtefunktional
B3LYP	Hybrid-Dichtefunktional
B78-H1	humane Melanomzellen
BHJ	Heteroübergang (engl.: bulk heterojunction)
BODIPY	Bordipyrrromethen
Bu	Butyl
CD	Circulardichroismus
CD	Compact Disc
COSY	homonuklear-korrelierte NMR-Spektroskopie (engl.: correlation spectroscopy)
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOS	Zustandsdichte (engl.: density of states)
DOSY	diffusionsaufgelöste NMR-Spektroskopie (engl.: diffusion ordered spectroscopy)
DP _N	Polymerisationsgrad (engl.: degree of polymerization)
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
DVD	digitale, vielseitig verwendbare Disc (engl.: digital versatile disc)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EOAM	elektrooptische Absorptionsmessungen
EQE	externe Quantenausbeute (engl.: external quantum efficiency)
ESI	Elektrospray-Ionisation

FF	Füllfaktor (engl.: fill factor)
FMO	Grenzorbital (engl.: frontier molecular orbital)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HeLa	humane Epithelzellen-Zelllinie eines Zervixkarzinoms
HepG2	humane Zelllinie eines Leberzellkarzinom
HMBC	heteronuclear-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	hochauflösende Massenspektrometrie (engl.: high resolution mass spectrometry)
HSQC	heteronuclear-korrelierte NMR-Spektroskopie (engl.: heteronuclear single quantum coherence)
ICG	Indocyaningrün
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte (engl.: short circuit current density)
LCD	Flüssigkristallanzeige (engl.: liquid crystal display)
LEOFET	lichtemittierender organischer Feldeffekttransistor
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
MCF-7	humane Zelllinie eines Adenokarzinoms
MCH	Methylcyclohexan
MM+	Kraftfeldmethode
MPP	Punkt maximaler Leistung (engl.: maximum power point)
MS	Massenspektrometrie
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)

NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl.: nuclear Overhauser effect)
NOESY	Kern-Overhauser Verstärkungsspektroskopie (engl.: nuclear overhauser enhancement spectroscopy)
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode (engl.: organic light emitting diode)
OPM	optisches Polarisationsmikroskop
OPV	organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61-buttersäuremethylester
PC ₇₁ BM	[6,6]-Phenyl-C71-buttersäuremethylester
PCE	Wirkungsgrad (engl.: power conversion efficiency)
PDT	Photodynamische Therapie
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
PR-TRMC	puls aufgelöste-zeit aufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit (engl.: pulse resolved – time resolved microwave conductivity)
PSS	Poly(styrolsulfonat)
ROESY	Drehrahmen Kern-Overhauser Verstärkungsspektroskopie (engl.: rotating-frame nuclear overhauser enhancement spectroscopy)
SEC	Spektroelektrochemie
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: scanning electron microscope)
SHG	Frequenzverdopplung
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexaphluorophosphat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UI-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (engl.: visible)
V_{oc}	Leerlaufspannung (engl.: open circuit voltage)

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 – Einleitung und Ziel der Arbeit	1
Kapitel 2 – Kenntnisstand	7
2.1 Squaraine	7
2.1.1 Historischer Überblick	7
2.1.2 Synthese von Squarainen	9
2.1.2.1 Kondensation mit Quadratsäuren	9
2.1.2.2 [2+2]-Cycloadditionen	13
2.1.2.3 Synthese über Hexafluorocyclobuten	15
2.1.3 Synthese von akzeptorsubstituierten Squarainen	15
2.1.3.1 Funktionalisierung am Squarainchromophor	16
2.1.3.2 Akzeptorsubstitution über funktionalisierte Halbsquaraine	17
2.1.3.3 Akzeptorsubstitution über funktionalisierte Quadratsäurederivate	19
2.1.4 Selbstorganisation von funktionalen Farbstoffen	20
2.1.4.1 Grundlagen	20
2.1.4.2 Exzitonentheorie	26
2.1.4.3 Beispiele für Squarainaggregate	31
2.1.5 Funktionale Anwendungen von Squarainfarbstoffen	38
2.1.5.1 Absorptionsbasierte Anwendungen von Squarainen	38
2.1.5.2 Squaraine als molekulare Sonden	42
2.1.5.3 Squaraine in optoelektronischen Bauteilen	47
2.1.5.4 Squaraine in BHJ-Solarzellen	51
2.2 Weitere NIR Farbstoffklassen	59
2.2.1 Polymethinfarbstoffe	59
2.2.1.1 Cyanine	59
2.2.1.2 Merocyanine	61
2.2.1.3 Croconsäurefarbstoffe	61
2.2.2 BODIPY	62
2.2.3 Rylenfarbstoffe	63
2.2.4 Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe - DPP	64
2.2.5 Porphyrine	66
Kapitel 3 – Ergebnisse und Diskussion	69
3.1 Synthese	69

3.1.1	Synthese der Donorbausteine	69
3.1.2	Synthese von Squarainen	70
3.1.3	Synthese von akzeptorsubstituierten Squarainen	72
3.1.3.1	Variation der Akzeptoreinheit	73
3.1.3.2	Variation der Donoreinheit an dicyanovinylfunktionalisierten Squarainen	77
3.1.4	Synthese von π -verlängerten Squarainen	81
3.2	Molekulareigenschaften von Squarainen in Lösung	82
3.2.1	Absorptions- und Emissionseigenschaften	82
3.2.1.1	Einfluss der Akzeptoreinheit	82
3.2.1.2	Einfluss der Donoreinheit	86
3.2.2	Elektrooptische Absorptionsmessungen	97
3.2.3	Redoxeigenschaften	100
3.2.4	Wechselwirkung mit Metallkationen	109
3.3	Squarainaggregate	119
3.3.1	Kooperative Selbstorganisation von Squarain 142	119
3.3.2	Halogeninduzierte Selbstorganisation von akzeptorsubstituierten Squarainen	131
3.4	Organisation von Squarainen im Festkörper	144
3.4.1	Einkristallstrukturanalyse	144
3.4.2	Aggregationsverhalten in dünnen Filmen	150
3.4.3	Flüssigkristalline Phasen	157
3.5	Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen	160
3.5.1	Einfluss der Akzeptoreinheit auf den Wirkungsgrad	160
3.5.2	Einfluss der Donoreinheit auf den Wirkungsgrad	164
3.5.3	Vergleich mit anderen Squarain-basierten BHJ-Solarzellen	173
	Kapitel 4 – Zusammenfassung	177
	Kapitel 5 – Summary	183
	Kapitel 6 – Experimentaltteil	189
6.1	Materialien und Methoden	189
6.2	Synthese	193
6.3	Kristallstrukturdaten	228
	Literatur	255

Kapitel 1

—

Einleitung und Ziel der Arbeit

Elektronische Geräte und Bauteile sind heutzutage zu allgegenwärtigen Begleitern im Alltagsleben geworden und ihre Bedeutung wird aus heutiger Sicht in einer zunehmend globalisierten und vernetzten Welt stetig wachsen. Dabei besteht ein konstantes Interesse, die Leistung und Eigenschaften dieser Produkte zu verbessern und gleichzeitig die Kosten zu senken. Zugleich kommt es durch aufstrebende neue Industrienationen zu einer steigenden Nachfrage nach Rohstoffen und fossilen Energieträgern. Neben den gravierenden Folgen für die Umwelt und das Klima, die diese exzessive Nutzung fossiler Energieträger zur Energiegewinnung mit sich bringt, tritt insbesondere ihre endliche Verfügbarkeit immer stärker in den Fokus und stellt die Triebfeder für die Entwicklung und Anwendung regenerativer Energieformen dar.

In diesem Zusammenhang stellen funktionale organische Materialien eine vielversprechende Klasse neuartiger Halbleitermaterialien dar, die einen Lösungsbeitrag für eine Vielzahl dieser bestehenden Probleme und Herausforderungen leisten kann.^[1,2] Die Vorteile solcher organischer Materialien sind dabei nicht allein auf ihr unbestrittenes Potential einer kosteneffizienten Herstellung und Produktion beschränkt, sondern lassen vollkommen neue Design- und Anwendungsmöglichkeiten erwachsen. Die Funktionalität dieser Materialien erwächst dabei meist aus einem Elektronentransport über die Wechselwirkung π -konjugierter Verbindungen. Dabei kommen zum einen π -konjugierte funktionale Polymere als auch diskrete Moleküle mit einem ausgedehnten π -System zum Einsatz. Die aus diesen Materialien aufgebauten elektronischen Bauteile können dabei entweder mittels Vakuumprozessierung

oder aus Lösung prozessiert hergestellt werden. Dabei sind selbst Verfahren in Entwicklung, die die Herstellung solcher Bauteile über einen kostengünstigen Druckprozess ermöglichen. Auf diesen Wegen könnten dünne halbleitende Filme erzeugt werden, die die Herstellung leichter und flexibler Bauteile ermöglichen. Dadurch sind zum Beispiel unter anderem auch transparente Produkte wie funktionale Folien denkbar, die direkt auf Fensterscheiben aufgebracht werden könnten und so zahlreiche neuartige Anwendungen ermöglichen würden. Solche, auf organischen Halbleitermaterialien basierende Produkte, kommen bereits in OLED-Displays zum Einsatz. OLEDs zeichnet dabei eine wesentlich höhere Schaltgeschwindigkeit und eine deutlich höhere Kontraststärke im Vergleich zu LCD-Bildschirmen aus. Diese können darüberhinaus wesentlich dünner gebaut und wesentlich energieeffizienter betrieben werden. OLEDs stellen daher auch eine vielversprechende Beleuchtungstechnologie dar, die in großflächigen Lichtelementen die Beleuchtungstechnik revolutionieren und zugleich enorme Energiemengen einsparen könnten. Große Fortschritte in der organischen Elektronik sind in den letzten Jahren aber auch auf den Gebieten der organischen Feldeffekttransistoren (OFET) und der organischen Photovoltaik (OPV) gemacht worden. Dabei konnten Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 10 % realisiert werden.^[3,4] Erste Nischenprodukte mit solchen organischen Photovoltaiketelementen werden bereits kommerziell vermarktet.^[5,6] Die rasanten Fortschritte auf diesem Gebiet lassen dabei erhoffen, dass organische Solarzellen zukünftig einen merklichen Beitrag zur preisgünstigen Gewinnung erneuerbarer Energie leisten können.

Die Funktionalität solcher Bauteile beruht dabei zumeist auf Eigenschaften wie der Ladungsträgermobilität und Ladungsträgertrennung in den verwendeten organischen Komponenten. Insbesondere hierin und in der Lebensdauer sind organische Halbleitermaterialien ihren anorganischen Pendanten noch unterlegen. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften kann auf molekularer Ebene durch eine geeignete Feinabstimmung der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle angegangen werden. Die Transporteigenschaften in einem solchen optoelektronischen Bauteil werden allerdings im Wesentlichen durch die Morphologie und damit durch die Anordnung und Wechselwirkungen der Moleküle im Blend bestimmt, da erst die Ausbildung geeigneter Transportkanäle die gewünschte Funktionalität erzeugt. Die Erzeugung und Kontrolle einer optimalen Morphologie ist dabei neben der Identifizierung und Entwicklung neuartiger organischer Halbleitermaterialien die entscheidende Herausforderung, die für ein umfassendes

Verständnis und eine gezielte Weiterentwicklung solcher organischer Bauteile angegangen werden muss.

Squaraine stellen dabei eine vielversprechende Klasse organischer Halbleiter dar. Sie gehören zur Klasse der Polymethinfarbstoffe, weisen eine charakteristische scharfe Absorptionsbande im roten Spektralbereich auf und besitzen zumeist eine beachtliche Stabilität unter Standardbedingungen.^[7,8] Seit ihrer ersten Beschreibung in den 1960er Jahren fanden diese Chromophore bereits vielfältige Anwendungen. So wurden sie zunächst als Pigmente in Farben und Lacken eingesetzt, bevor sie schließlich, aufgrund ihrer ausgezeichneten Emissions- und photoleitenden Eigenschaften, Einsatz als Photosensibilisatoren, in Speichermedien und als Laserfarbstoffe fanden.^[9-11] Insbesondere ihre langwellige Absorption und Emission haben Squaraine in den letzten Jahren wieder verstärkt in das Interesse der Forschung rücken lassen, da sie ideale Ausgangsverbindungen für NIR-basierte Anwendungen darstellen. Vor allem organische Solarzellen erscheinen dabei als ein vielversprechendes Anwendungsgebiet, da Squaraine in der Lage sind, den NIR-Spektralbereich, in dem der solare Photonenstrom sein Maximum durchläuft, nutzbar zu machen.^[12] Sie könnten daher ideale Kandidaten für Tandemzellen oder auch für die Herstellung transparenter Bauteile darstellen. Ihr Potential konnte dabei durch die jüngsten Arbeiten auf diesem Gebiet gezeigt werden, die unter Verwendung von Squarainen als Elektronendonoren organische Solarzellen mit Wirkungsgraden (*PCE*) von bis zu 5.5 % hervorbrachten.^[13-15] Obwohl Squaraine somit schon lange Gegenstand wissenschaftlichen Interesses sind, ist bisher wenig über ihr Aggregationsverhalten und die daraus resultierenden elektronischen Kopplungen bekannt. Wie in Abbildung 1 veranschaulicht, besitzen Squaraine einen Donor-Akzeptor-Donor-Aufbau, der sowohl die Bildung von *H*-Aggregaten als auch von *J*-Aggregaten erwarten lässt. Einige der wenigen bislang veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet unterstützen den Eindruck, dass Squaraine ein äußerst vielschichtiges Aggregationsverhalten aufweisen.^[16] Insbesondere die Ausbildung von *J*-Aggregaten würde dabei aufgrund der ihnen zugeschriebenen langreichweitigen Exzitonleitfähigkeit vielversprechende Eigenschaften für optoelektronische Bauteile erwarten lassen. Für den Einsatz von Squarainen in solchen Bauteilen ist daher die Kenntnis der mechanistischen Abläufe möglicher Aggregationsprozesse und das Verständnis der sie bedingenden Wechselwirkungen entscheidend, da aus ihnen die Grundlagen für eine gezielte Optimierung der molekularen und strukturellen Eigenschaften erwachsen könnten, die in funktionalen Bauteilen zu einer optimierten und leistungsfähigen Morphologie führen.

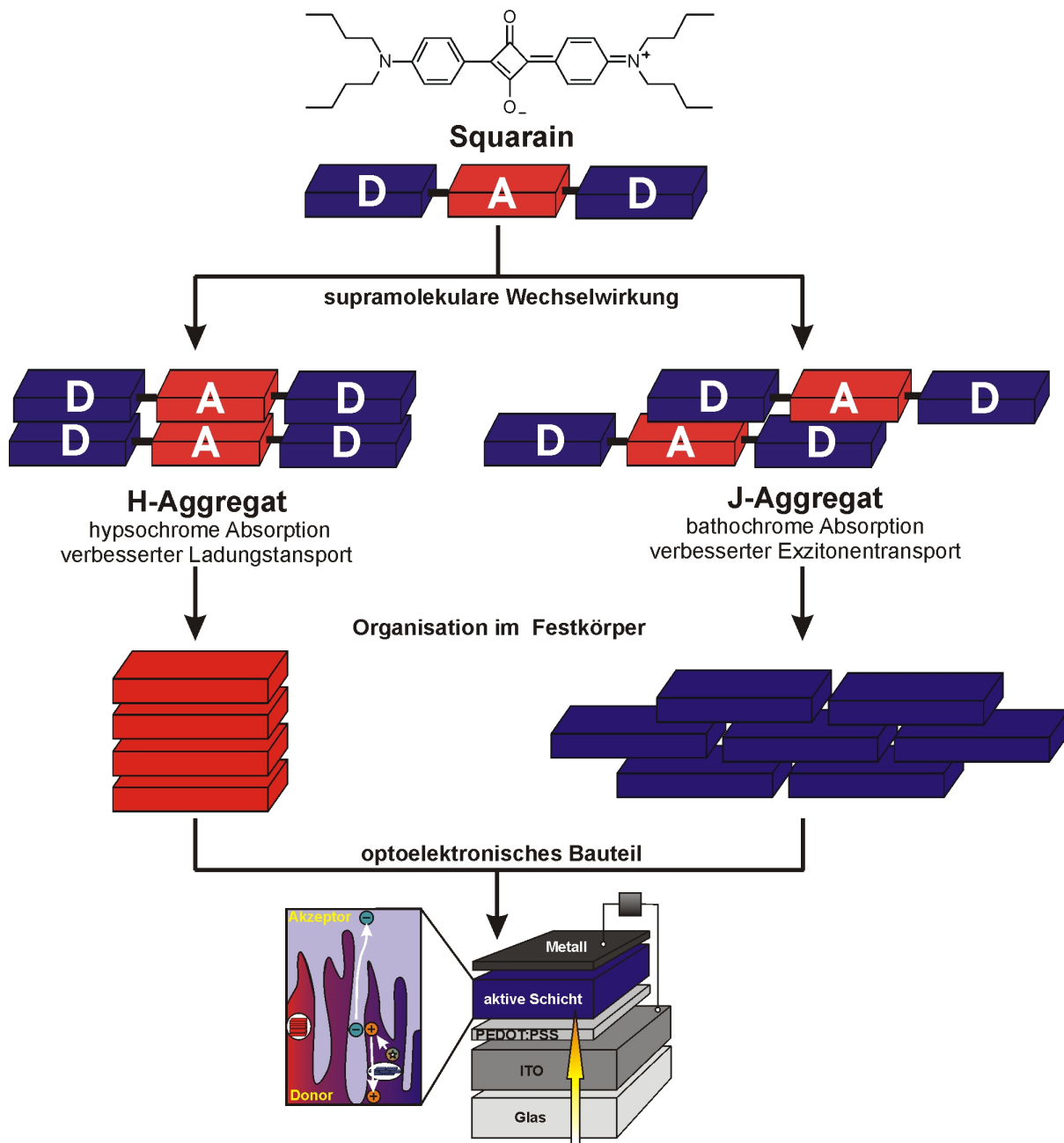


Abbildung 1. Schematische Darstellung der potentiellen Aggregationsmotive der Squaraine und ihrer Bedeutung für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen am Beispiel einer BHJ-Solarzelle.

Das Ziel dieser Arbeit besteht daher in der Synthese NIR-absorbierender Squaraine und einer gezielten Beeinflussung und Optimierung ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften für den Einsatz in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen. Darüber hinaus soll ihr Aggregationsverhalten in organischen Lösungsmitteln sowie im Festkörper untersucht werden, um geeignete Strategien für den gezielten Aufbau geeigneter Morphologien zu entwickeln. Abschließend soll das Potential dieser Chromophore für den Einsatz in

lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen mit dem Ziel untersucht werden, eine Struktur-Wirkungsbeziehung herauszuarbeiten.

Kapitel 2 gibt dabei zunächst einen Überblick über den aktuellen Kenntnisstand, der zum einen die beschriebenen Squarainsynthesemethoden und Funktionalisierungsmöglichkeiten aufzeigt und zum anderen ihre verschiedenen Einsatzgebiete sowie weitere NIR-Substanzklassen kurz vorstellt.

Kapitel 3 umfasst die erzielten Ergebnisse und ihre Diskussion und Interpretation. Dabei wird zunächst die Synthese der untersuchten Chromophore beschrieben, bevor deren molekulare Eigenschaften in Lösung im Detail vorgestellt werden. Im Folgenden wird anhand einiger Beispiele ihre Aggregation in Lösung sowie ihre Organisation im Festkörper untersucht, bevor abschließend ihre Leistung in lösungsprozessierten organischen Solarzellen beschrieben wird.

Kapitel 4 und **Kapitel 5** geben eine abschließende Zusammenfassung der vorgestellten Ergebnisse in deutscher und englischer Sprache.

Kapitel 6 umfasst den Experimenterteil, der die verwendeten Materialien und angewendeten Methoden, die detaillierte Synthesevorschriften sowie die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen enthält.

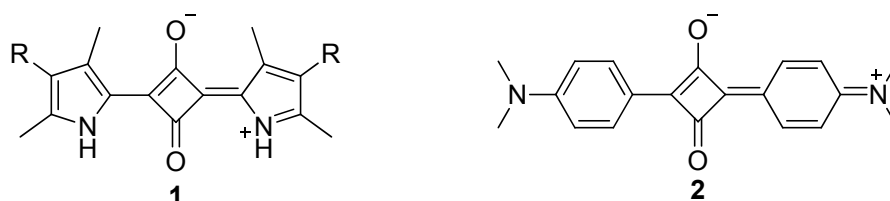
Kapitel 2

Kenntnisstand

2.1 Squaraine

2.1.1 Historischer Überblick

Die Entdeckung der Squaraine datiert zurück auf die Mitte der 1960er Jahre. Ihre erste wissenschaftliche Beschreibung erfolgte 1965 von A. Treibs und K. Jacob, die durch Kondensation von elektronenreichen Pyrrolen mit Quadratsäure tieffarbige und thermisch beständige, rotviolette Farbstoffe erhielten.^[17] In kurzer Folge erschienen nun, wenn auch unabhängig voneinander entwickelt, nahezu zeitgleich sowohl von Treibs und Jacob als auch von Sprenger und Ziegenbein zahlreiche weitere Squaraingrundstrukturen, die ebenfalls auf der Kondensation von reaktiven Aromaten bzw. Methylenbasen mit Quadratsäure beruhen.^[18-21] Während Treibs und Jacob für die Synthese Alkohole und konzentrierte Säuren als Lösungsmittel verwendeten, entwickelten Sprenger und Ziegenbein die bis heute am gebräuchlichste Squarainsynthesemethode unter Verwendung eines azeotropen Gemisches von Benzol und *n*-Butanol.^[19] Waren zu Beginn zahlreiche Bezeichnungen für Squaraine gebräuchlich - so sprachen Treibs und Jacob von Cyclotrimethinfarbstoffen, während Sprenger und Ziegenbein den Begriff der Cyclobutendiylum-Farbstoffe prägten - setzte sich in den 1980er Jahren schließlich die Bezeichnung Squarain durch.^[22] Diese Nomenklatur leitet sich aus der Kombination des englischen Namens der Quadratsäure „*Squaric Acid*“ und *Betain* ab, wodurch den charakteristischen Merkmalen der Squaraine, der zentralen quadratischen Akzeptoreinheit und dem zwitterionischen Charakter, Ausdruck verliehen wird.



R = H; CO₂C₂H₅; CO-CH₃; C₂H₅

Schema 1. Molekülstruktur der ersten synthetisierten Squaraine.^[17,20]

Diese charakteristischen Strukturmerkmale bilden zugleich die Grundlage ihrer molekularen Eigenschaften, die Squaraine für zahlreiche Anwendungen interessant machten und sie bis heute als attraktive Bausteine für zahlreiche funktionale Anwendungen erscheinen lässt. Durch ihr rigides Chromophorgerüst weisen Squaraine beachtliche thermische und Photostabilität auf und es verleiht ihnen zumeist ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften. Der zentrale Squarainvierring besitzt dabei aromatischen Charakter und ermöglicht eine vollständige Delokalisierung des π -Systems, wodurch ein Donor-Akzeptor-Donor System entsteht, das extrem extinktionsstarke und langwellig absorbierende Farbstoffe hervorbringt. Squaraine sind somit ausgezeichnete NIR-Absorber und Emitter, die daher zunächst als Sensibilisatoren, in Speichermedien und als Laserfarbstoffe Einsatz fanden.^[9-11] Das heutige Hauptaugenmerk der Squarainforschung richtet sich dabei wieder auf ihre NIR Eigenschaften, die sie insbesondere für biomedizinische Anwendungen und in der Photovoltaik interessant machen.^[23,24]

Obwohl Squaraine somit schon lange Gegenstand der naturwissenschaftlichen Forschung sind, stellen sie dennoch eine eher wenig erschlossene Chromophorklasse dar. So beruht noch heute die überwiegende Mehrzahl der beschriebenen Squaraine auf den klassischen Donorbausteinen, die bereits in den 1960er Jahren von Treibs, Jacobs, Sprenger und Ziegenbein beschrieben wurden. Lediglich die Peripherie der verwendeten Donoreinheiten wurde verändert, um die klassischen Chromophore für die jeweiligen Anwendungen zugänglich zu machen. So war es auch erst Ende der 1990er und Anfang der 2000er Jahre, knapp 40 Jahre nach ihrer ersten Beschreibung, dass strukturelle Modifikationen an der zentralen Akzeptoreinheit der Squaraine vorgenommen wurden.^[25,26] Solche ringsubstituierten oder akzeptorsubstituierten Squaraine stellen dabei eine weitere Funktionalisierungsmöglichkeit dar, die die Synthese maßgeschneiderter Chromophore ermöglichen könnte. Allerdings stehen die Forschung und das Verständnis des Einflusses solcher Modifikationen auf die molekularen Eigenschaften der Squaraine noch am Anfang und bedürfen weitergehender wissenschaftlicher Anstrengungen.

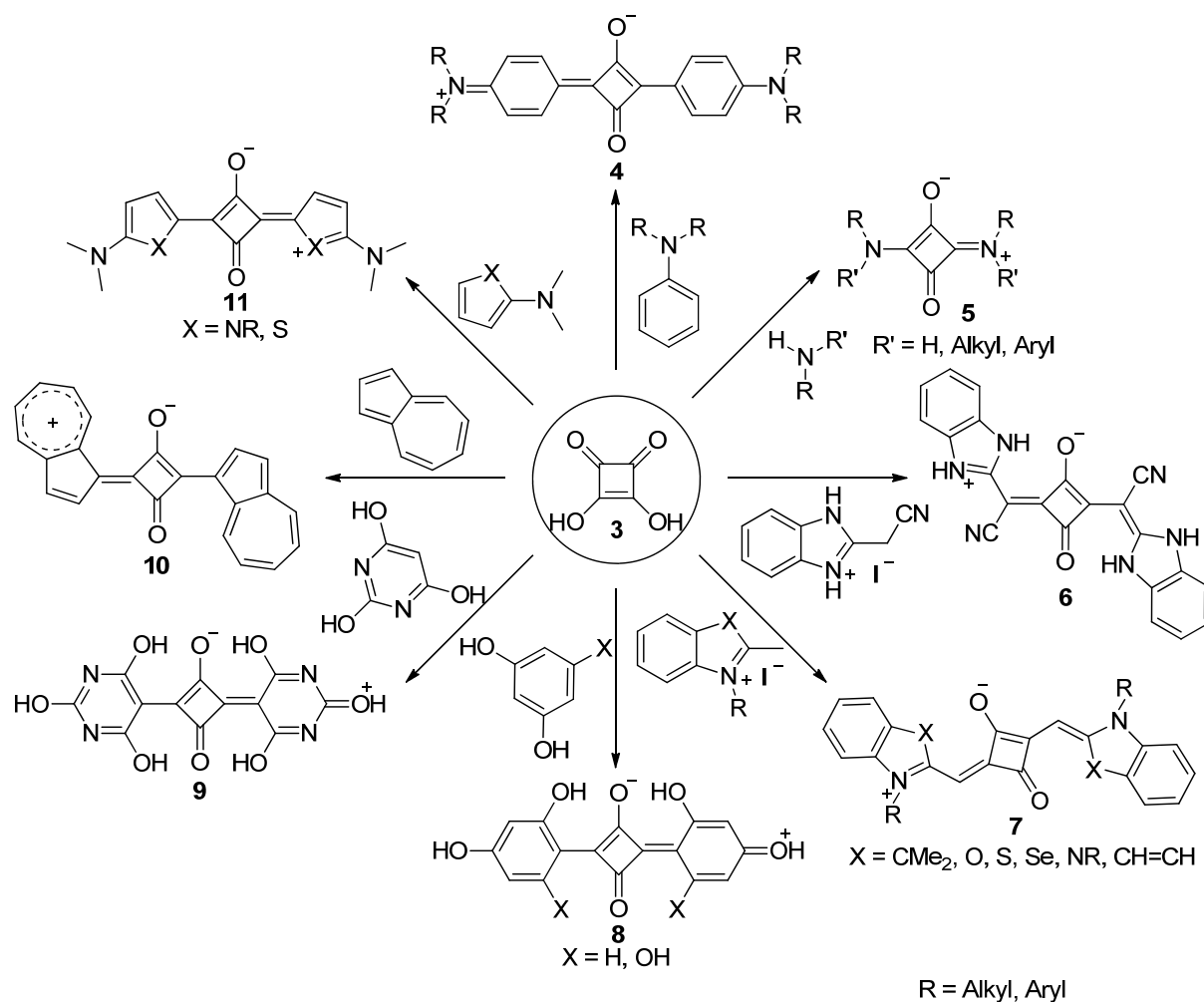
2.1.2 Synthese von Squarainen

2.1.2.1 Kondensation mit Quadratsäuren

a) Synthese symmetrischer Squaraine

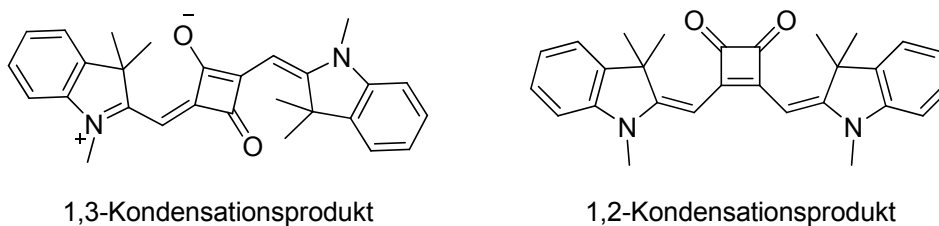
Die überwiegende Mehrheit aller bisher beschriebener Squaraine weist ein symmetrisches Substitutionsmuster auf. Die bis heute vielseitigste Synthesemethode, solche symmetrischen Squaraine herzustellen, basiert auf der Kondensationsreaktion von Quadratsäure mit reaktiven Donoreinheiten, wie sie bereits von Treibs und Jacob für die erste Squarainsynthese angewendet wurde. Über diesen Syntheseweg lassen sich zahlreiche elektronenreiche aromatische Donoren und reaktive Methylenbasen einfügen. Eine allgemeine Übersicht über die bisher erfolgreich eingeführten Donorfamilien gibt Schema 2. Dabei werden jeweils zwei Äquivalente des jeweiligen Donors mit einem Äquivalent Quadratsäure zur Reaktion gebracht. Hervorzuheben ist dabei die Reaktion von Anilinderivaten mit Quadratsäure zu Squarainen des Typs **4**, da zahlreiche funktionale Anwendungen (siehe Kapitel 2.1.5) auf diesem Chromophorgrundkörper beruhen. Dabei reagieren lediglich tertiäre Anilinderivate zu den gewünschten Squarainen des Typs **4**, da primäre und sekundäre Amine aufgrund der starken Nucleophilie des Stickstoffs direkt zu Diaminosquarainen des Typs **5** reagieren. Anders als Amine und Anilinderivate gehen Phenol und Phenoether keine analogen direkten Kondensationsreaktionen mit Quadratsäure ein. Die einzigen bisher über diesen Syntheseweg zugänglichen phenolartigen Squaraine basieren auf den Kondensationsprodukten der Quadratsäure mit Barbitursäure (Squarain **9**) und mit 1,3,5-Trihydroxybenzol bzw. 1,3-Dihydroxybenzol zu Squarainen des Typs **8**, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine zusätzliche Stabilisierung erfahren.^[18,27]

Die verwendeten Lösungsmittel variieren dabei von reinen Alkoholen, häufig findet Ethanol oder Isopropanol Einsatz, über Essigsäure bis hin zu dem gebräuchlichsten Lösungsmittelgemisch aus Benzol oder Toluol und *n*-Butanol. Letzteres Lösungsmittelgemisch hat gegenüber den anderen Lösungsmitteln den großen Vorteil, dass mittels azeotroper Destillation ein kontinuierliches Entfernen des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers möglich ist, wodurch das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der gewünschten Squarainprodukte verschoben wird. Die Verwendung eines protischen Lösungsmittels ist dabei für die Reaktionsführung von entscheidender Bedeutung, da nur durch dieses eine für die Umsetzung ausreichend hohe Löslichkeit der Quadratsäure erreicht wird.



Schema 2. Allgemeine Übersicht der mittels Kondensationsreaktionen, ausgehend von Quadratsäure, zugänglichen Squaraingrundstrukturen.

Der allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismus verläuft dabei zunächst über die einfache Kondensation einer Donoreinheit mit der Quadratsäure, wodurch intermediär ein Halbsquarain gebildet wird, was optisch durch eine tiefe Gelb- oder Rotfärbung der Reaktionsmischung zu erkennen ist.^[28] Das intermediär gebildete Halbsquarain geht daraufhin mit dem zweiten Äquivalent der Donoreinheit eine weitere Kondensationsreaktion ein, wodurch das finale Squarain erhalten wird. Die zweite Kondensationsreaktion verläuft dabei nicht vollständig regioselektiv, wodurch stets auch zu einem gewissen Anteil das 1,2-Kondensationsprodukt entsteht (siehe Schema 3). Anders als das 1,3-Kondensationsprodukt besitzt das 1,2-Kondensationsprodukt keinen Cyanincharakter. Aufgrund dieser Unterschiede in der elektronischen Struktur sind die 1,2-Kondensationsprodukte der Quadratsäure auch bei Weitem keine so starken Absorber wie die klassischen Squaraine. Sie weisen darüber hinaus auch eine deutlich höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf.

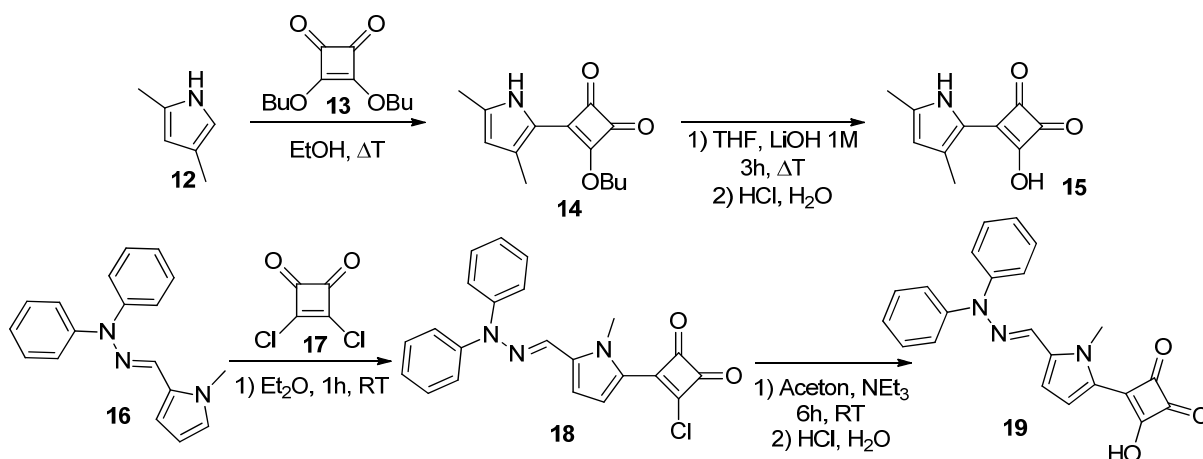


Schema 3. Beispielhafte Molekülstrukturen für bei der Squarainsynthese auftretende 1,3- und 1,2-Kondensationsprodukte.

Die Ausbeuten der auf diesem Weg synthetisierten Squaraine hängen daher auch in hohem Maße von der Reaktivität der verwendeten Donoren und der Löslichkeit der entstehenden Squaraine ab. Da jede Kondensationsreaktion reversibel ist, verlaufen insbesondere die Squarainsynthesen mit nahezu quantitativen Ausbeuten, bei denen die Zielverbindung, das 1,3-Kondensationsprodukt, nach Bildung aus der Reaktionsmischung ausfällt und somit dem Gleichgewicht entzogen wird. Hochlösliche Squaraine hingegen gehen häufig Neben- und Folgereaktionen ein, da sie in Lösung verbleiben und keine vergleichbar günstige Gleichgewichtsverschiebung hin zur Produktseite auftritt.

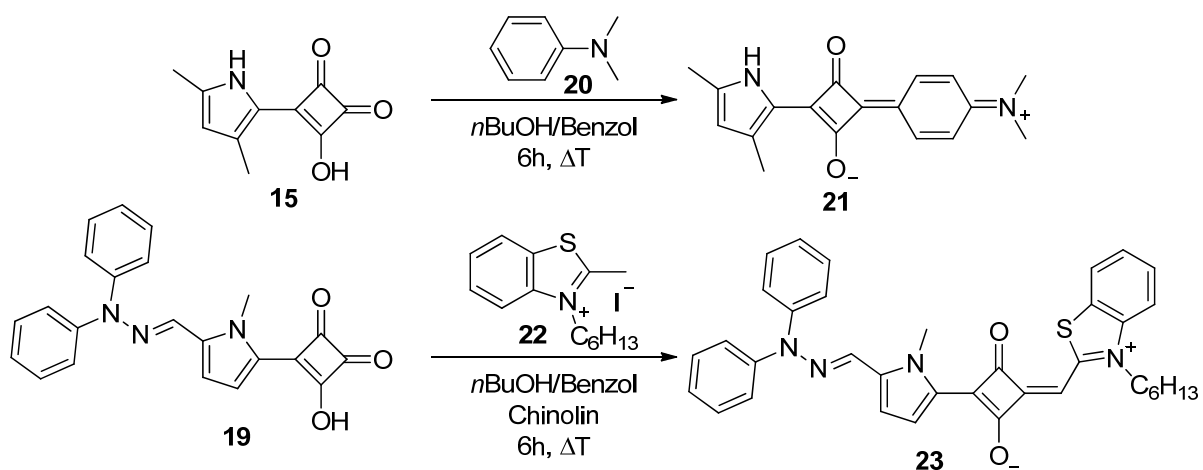
b) Synthese unsymmetrischer Squaraine

Im Gegensatz zur Synthese symmetrischer Squaraine erfordert die Synthese unsymmetrischer Squaraine das kontrollierte Abfangen und die Isolation eines Halbsquarains, welches dann in einer zweiten Stufe unter analogen Reaktionsbedingungen wie symmetrische Squaraine mit einer zweiten Donoreinheit zum finalen Chromophor umgesetzt wird. Die direkte Synthese solcher Halbsquaraine über Quadratsäure ist nur möglich, indem diese in großem Überschuss eingesetzt wird. Ein wesentlich effizienterer Syntheseweg für solche Halbsquaraine eröffnet sich daher durch die Verwendung von aktivierten Quadratsäurederivaten, wie Quadratsäureestern oder Quadratsäurechlorid, wie es in Schema 4 exemplarisch für zwei Beispiele dargestellt ist.^[29] Durch die Aktivierung der Quadratsäure verläuft die erste Kondensationsreaktion wesentlich schneller als die darauf folgende zweite Kondensationsreaktion. Dadurch können Donor- und Akzeptorkomponente in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden. Die so entstehenden Halbsquaraine besitzen allerdings noch die aktivierenden Substituenten in 2-Position, welche vor einer weiteren Umsetzung zunächst abgespalten werden müssen. Werden solche aktivierten Halbsquaraine direkt mit einer weiteren Donoreinheit umgesetzt, so erhält man als Hauptprodukt die zuvor beschriebenen, meist unerwünschten 1,2-Kondensationsprodukte (siehe Schema 3).



Schema 4. Beispielhafte Reaktionssequenz zur Herstellung von Halbsquarainen über aktivierte Quadratsäurederivate wie Quadratsäurechlorid bzw. Quadratsäureester.

Die aktivierten Halbsquaraine können allerdings durch eine einfache säure- oder baseninduzierte Hydrolyse in die entsprechenden Halbsquaraine überführt werden. Die so erhaltenen Halbsquaraine können dann, wie in Schema 5 dargestellt, mit einer weiteren Donoreinheit zu den gewünschten Zielverbindungen umgesetzt werden. Bei Verwendung von Salzen von Methylenbasen als Donoreinheit ist dabei der Zusatz einer Hilfsbase wie Chinolin von Nöten, um die erforderliche Deprotonierung der Methylenbase zu gewährleisten.^[30]

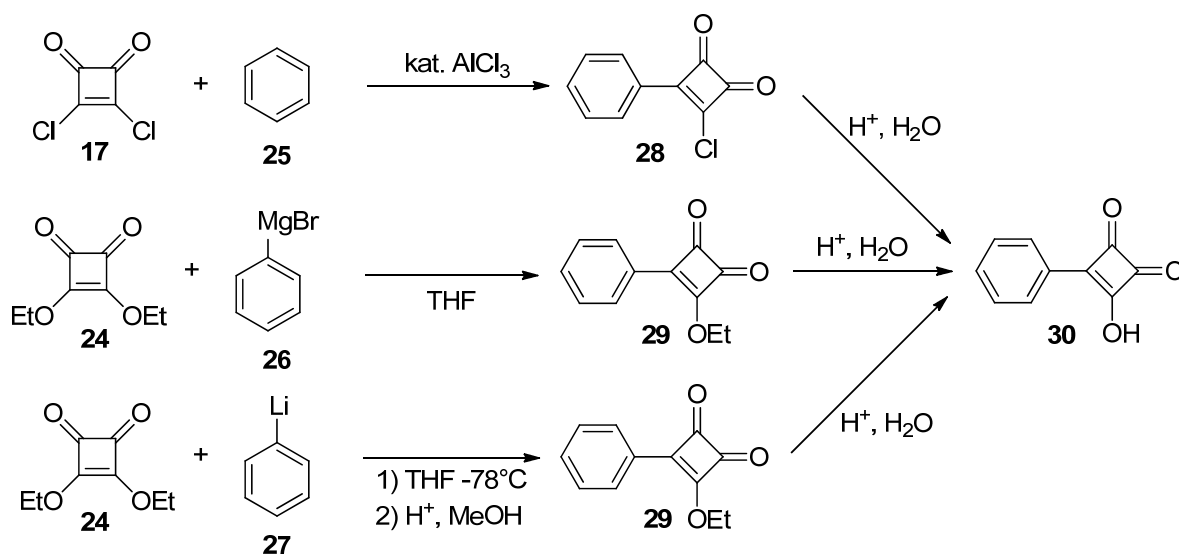


Schema 5. Synthese von unsymmetrischen Squarainen, ausgehend von Halbsquarainbausteinen.

Da jedoch prinzipiell alle Kondensationsreaktionen reversibel verlaufen und ein Austausch der Donoreinheiten während der Squarainsynthese stattfinden kann, ist es daher beim Synthesedesign unsymmetrischer Squaraine erforderlich, die Reihenfolge, mit der die

unterschiedlichen Donoren eingeführt werden, auf ihre Reaktivität abzustimmen, um solche Austauschreaktionen zu unterbinden, die am Ende wieder zu symmetrischen Produkten führen würden (vgl. Kapitel 3.1.3.2).

Die stufenweise Synthese von Squarainen über Halbsquaraine bietet des Weiteren auch die Möglichkeit, relativ unreaktive und elektronenarme Aromaten als Donoren einzufügen, die über die herkömmliche Einstufensynthese nicht zugänglich sind. Eine elegante Methode stellt hierbei die von Maahs und Hegenberg entwickelte Friedel-Crafts-Alkylierung von Quadratsäurechlorid mit Benzol dar, durch die man katalysiert durch Aluminiumchlorid 3-Chlor-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (**28**) erhält, das analog obiger Bedingungen zum Halbsquarain hydrolysiert werden kann (siehe Schema 6).^[31] Auf selbem Weg können auch Phenole und Dialkylaniline zu Halbsquarainen funktionalisiert werden.^[32-34] Abschließend können, wie in Schema 6 dargestellt, reaktive Lithiumorganyle und Grignard-Verbindungen durch Umsetzung mit Quadratsäureestern zur Herstellung von Halbsquarainen eingesetzt werden.^[35,36]

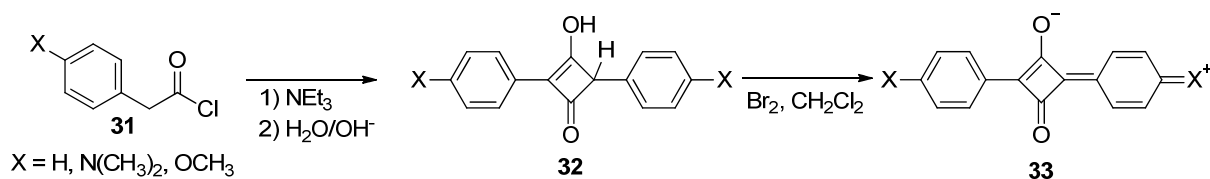


Schema 6. Synthese von Halbsquarainen über Friedel-Crafts-Alkylierungen und reaktive metallorganische Verbindungen.

2.1.2.2 [2+2]-Cycloadditionen

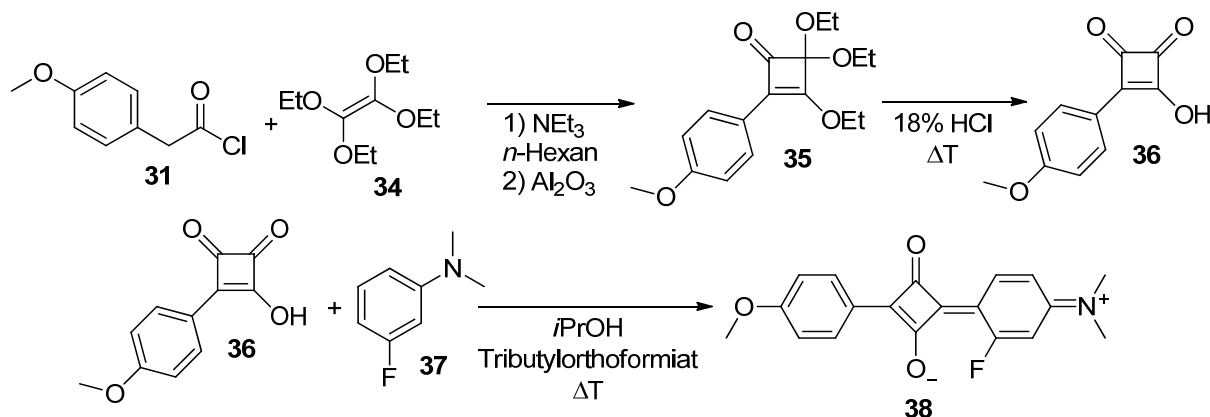
Im Bestreben, eine nicht auf Quadratsäure basierende Squarainsynthese zu entwickeln, beschrieb Farnum *et. al* 1968 eine [2+2]-Cycloaddition, ausgehend von Arylacetylchloriden.^[37] Unter Einwirkung von Basen wurden aus diesen Ausgangsmaterialien mittels Dehydrochlorierung in situ Ketene gebildet, die sofort in einer [2+2]-Cycloaddition zu den entsprechenden Hydroxycyclobutenonen **32** reagierten. Diese wurden dann in einem weiteren

Schritt mittels Brom oder Quecksilberoxid zu den erwünschten symmetrischen Squarainen oxidiert (siehe Schema 7).



Schema 7. Synthese von Squarainen über [2+2]-Cycloadditionen.

In Anlehnung an diese Synthesemethode entwickelte Bellus 1978 eine [2+2]-Cycloaddition zwischen Tetraalkoxyethenen mit Ketenen, durch die funktionalisierte Halbsquaraine zugänglich wurden.^[38] Diese Methode wurde später von Law *et al.* aufgegriffen und modifiziert zur Synthese einer Serie unsymmetrischer Squaraine eingesetzt.^[39] Schema 8 veranschaulicht exemplarisch den bei dieser Methode beschriebenen Reaktionsweg.

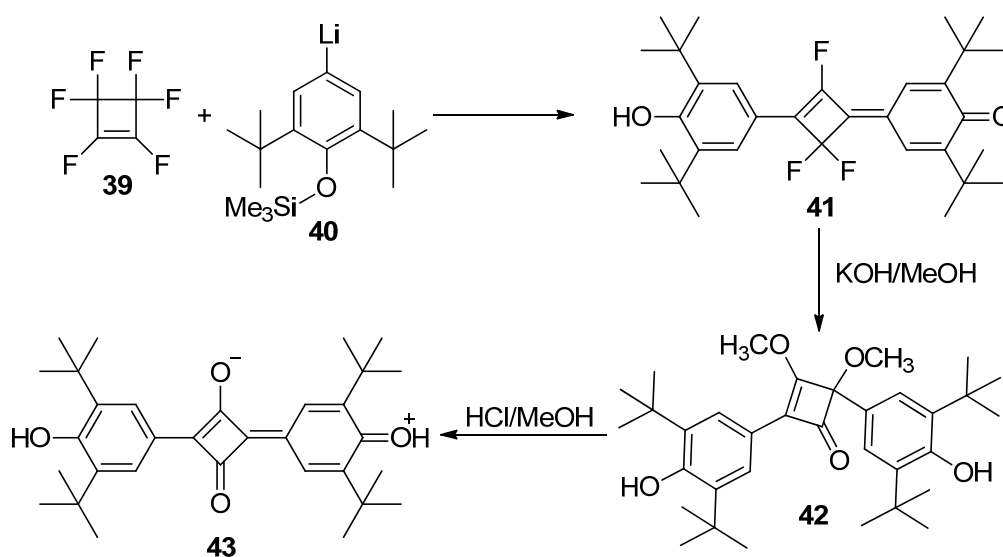


Schema 8. Syntheseroute zu unsymmetrischen Squarainen über [2+2]-Cycloadditionen.

Ausgangspunkt dieser Synthese ist dabei wiederum ein Arylacetylchlorid **31**, das mittels einer Base in situ in das entsprechende Arylketen überführt wird. Dieses wird anschließend direkt in einer thermischen [2+2]-Cycloaddition mit Tetraethoxyethylen (**34**) in das entsprechende Cyclobutenon **35** umgesetzt, welches sich unter Einwirkung von halbkonzentrierter Salzsäure zum Halbsquarain **36** verseifen lässt. Über diese Methode lassen sich hochselektiv und in sehr guten Ausbeuten unreaktive Donoreinheiten, wie zum Beispiel Nitrobenzole und Phenole, in Squaraine einbringen. Die Neigung reaktionsfähiger Ketene, Polymerisationsreaktionen einzugehen und der verglichen mit der herkömmlichen Squarainsynthesemethode relativ hohe synthetische Aufwand verhindern allerdings einen breiten Anwendungsbereich solcher [2+2]-Cycloadditionen, so dass ihr synthetischer Nutzen auf die Synthese spezieller Squaraine und Halbsquaraine beschränkt blieb, die auf anderen Synthesewegen nicht zugänglich sind.

2.1.2.3 Synthese über Hexafluorocyclobuten

Zuletzt sind symmetrische Squaraine noch über eine weitere Synthesemethode, basierend auf Hexafluorocyclobuten (**39**), zugänglich. Für diesen Syntheseweg gilt allerdings ähnlich wie für die Synthese von Squarainen mittels [2+2]-Cycloaddition, dass sowohl aufgrund des synthetischen Aufwands als auch aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen der nötigen Edukte die Attraktivität dieses Syntheseweges auf ausgewählte Squaraine beschränkt bleibt, die über andere Synthesewege kaum zugänglich sind. Dazu zählt zum Beispiel die Synthese von Bis(hydroxyphenyl)squarainen wie **43**, deren Synthese bisher lediglich über die in Schema 9 wiedergegebene Reaktionssequenz gelungen ist.^[40]



Schema 9. Synthese von Squarainen über Hexafluorocyclobuten (**39**).

Durch Umsetzung von Hexafluorocyclobuten (**39**) mit 3,5-Di-*t*-butyl-4-trimethylsilyloxyphenyllithium (**40**) erhält man zunächst das Cyclobutenderivat **41**, das über basische und saure Aufarbeitung in das gewünschte Bis(hydroxyphenyl)squarain **43** überführt werden kann.

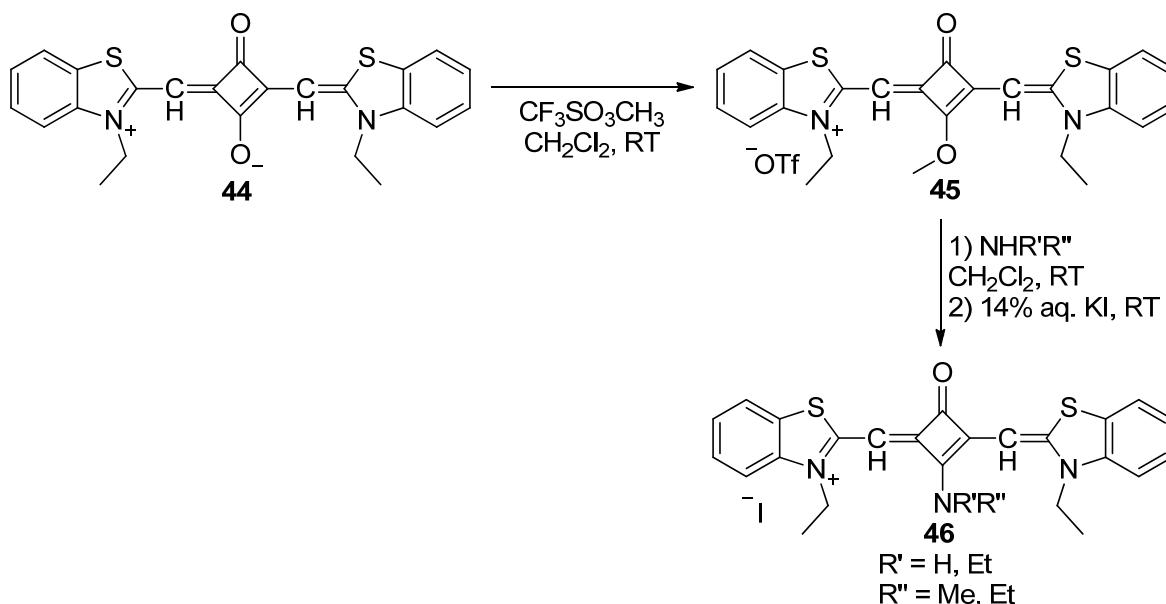
2.1.3 Synthese von akzeptorsubstituierten Squarainen

Da aufgrund der charakteristischen Strukturmerkmale der Squaraine nur eine begrenzte strukturelle Vielfalt zur Verfügung steht, stellen akzeptorsubstituierte Squaraine eine elegante Möglichkeit dar, zusätzliche Funktionalitäten einzufügen. Des Weiteren lassen sich die optischen und elektronischen Eigenschaften von Farbstoffen durch Variationen an der Donor- und Akzeptoreinheit direkt beeinflussen, so dass eine Feinabstimmung der gewünschten Eigenschaften möglich wird. Für die Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine stehen

prinzipiell drei Synthesestrategien zur Verfügung - die Funktionalisierung eines bereits gebildeten Squarainchromophors (Kapitel 2.1.3.1), die Funktionalisierung von Halbsquarainen (Kapitel 2.1.3.2) sowie die direkte Synthese unter Verwendung von bereits funktionalisierten Quadratsäurederivaten (Kapitel 2.1.3.3).

2.1.3.1 Funktionalisierung am Squarainchromophor

Für die Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine beschrieben Reis *et al.* eine Methode, wie man bereits gebildete Squarainfarbstoffe über einen Methylierungsschritt in sogenannte Aminosquaryliumcyanine überführen kann.^[26] Der Schlüsselschritt dieses Syntheseweges ist dabei, wie in Schema 10 dargestellt, die Aktivierung eines Sauerstoffatoms des zentralen Squarainvierrings mittels einer Methylierung unter milden Bedingungen. Das so erhaltene Methylsquaryliumcyanin **45** stellt an sich schon ein akzeptorsubstituiertes Squarain dar, welches aufgrund des hypsochromen Effekts der Methoxygruppe ein hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum aufweist. Zu beachten ist allerdings, dass man bereits in diesem Syntheseschritt eine klassische Squaraineigenschaft opfert und anstelle eines neutralen, zwitterionischen Chromophors einen cyaninartigen, kationischen Farbstoff mit Gegenion erhält. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, bürgerte sich für diese kationischen Squaraine die Bezeichnung Squaryliumcyanin ein.



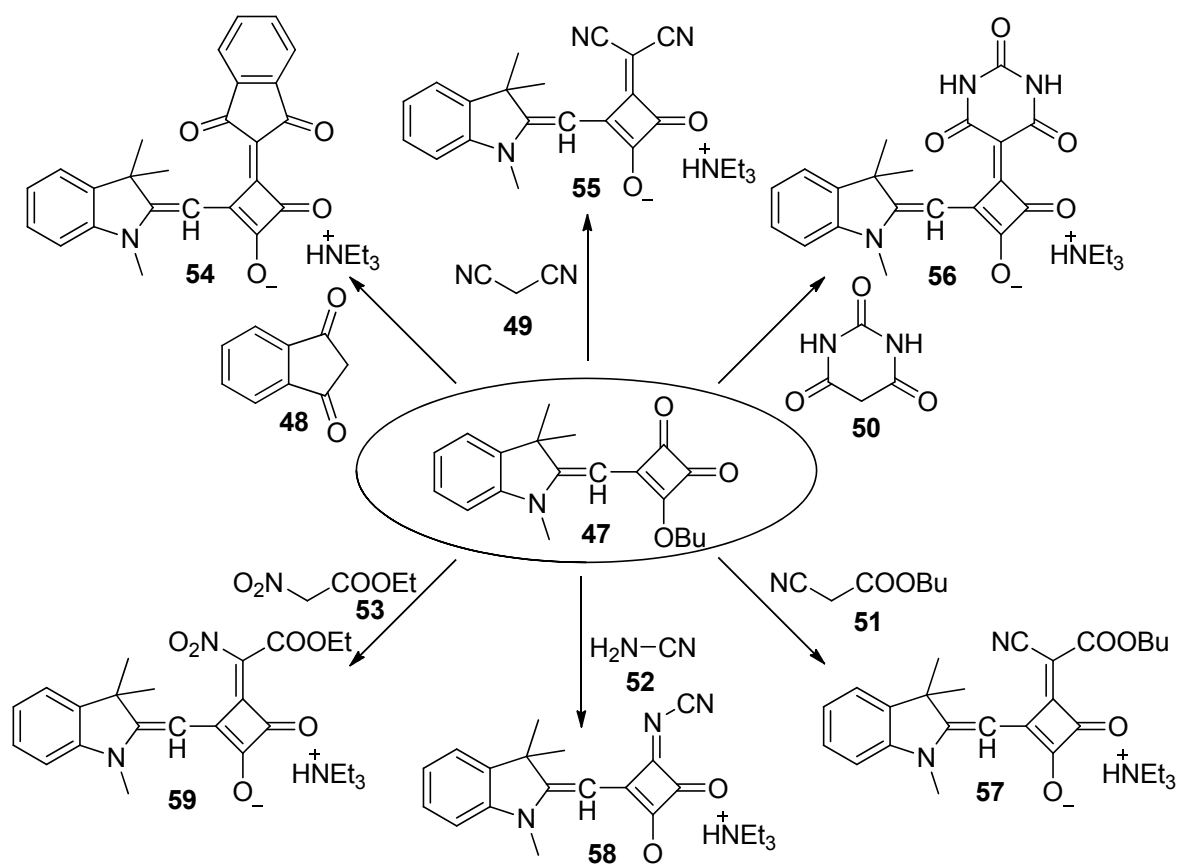
Schema 10. Synthese von Squaryliumcyaninen über eine stufenweise Funktionalisierung des Squarainakzeptors.

Die aus der Methylierung hervorgegangenen Methylsquaryliumcyanine **45** können in einem weiteren Reaktionsschritt mit primären und sekundären Aminen zu Aminosquarylium-

cyaninen wie **46** umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den zuvor gebildeten Methylsquaryliumcyaninen weisen die Aminosquaryliumcyanine ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf. Die Größe dieser bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums ist dabei von den Substituenten der jeweiligen Amine abhängig.^[41]

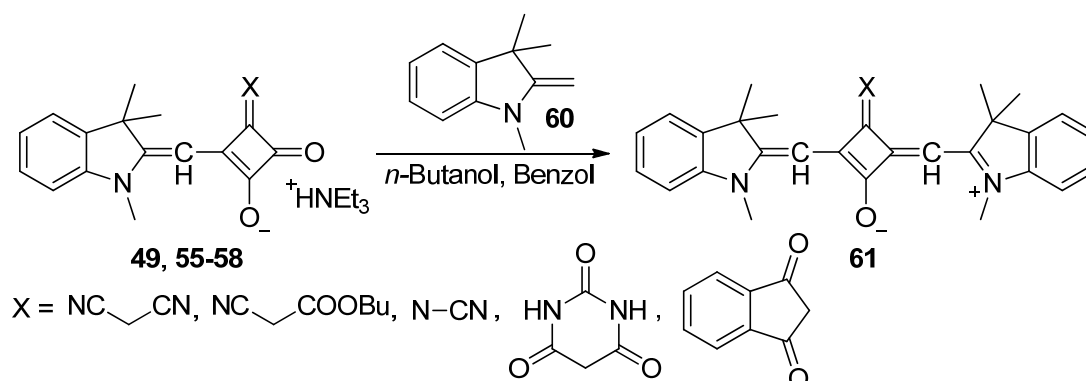
2.1.3.2 Akzeptorsubstitution über funktionalisierte Halbsquaraine

Anders als bei den zuvor beschriebenen Squaryliumcyaninen gelang Tatarts *et al.* die Herstellung akzeptorsubstituierter Squaraine, die den typischen neutralen, zwitterionischen Charakter der Squaraine beibehalten.^[42] Wie in Schema 11 wiedergegeben, gelang es, verschiedene Akzeptorbausteine mittels einer baseninduzierten Kondensationsreaktion in Halbsquaraine einzubringen, wodurch eine Reihe funktionalisierter Halbsquaraine zugänglich wurde.



Schema 11. Synthese von funktionalisierten Halbsquarainen über baseninduzierte Kondensationsreaktionen von Halbsquarainestern mit Malonsäuredinitril und Übersicht über die auf diesem Wege zugänglichen Halbsquaraine.

Die auf diesem Wege erhaltenen akzeptorsubstituierten Halbsquaraine lassen sich nun in einer klassischen Squarainkondensation mit einem weiteren Donorbaustein, wie im dargestellten Beispiel in Schema 12, zu akzeptorsubstituierten Squarainen umsetzen.



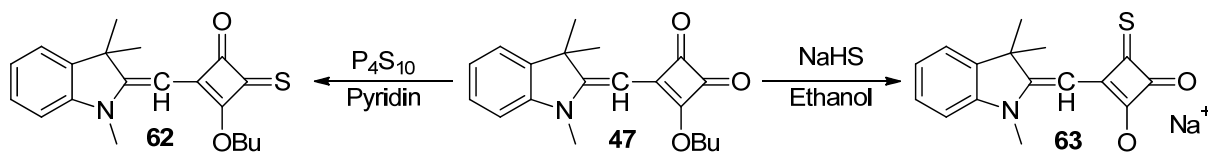
Schema 12. Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine, ausgehend von akzeptorsubstituierten Halbsquarainen.

Die Vielseitigkeit dieses Syntheseweges wird dadurch deutlich, dass durch eine Variation des Donorbausteines im finalen Kondensationsschritt sowohl symmetrische als auch unsymmetrische akzeptorsubstituierte Squaraine zugänglich werden. Ein gewisses Hemmnis dieser Methode besteht darin, dass nicht alle akzeptorfunktionalisierten Halbsquaraine erfolgreich zu Squarainen umgesetzt werden können, wie bei der hier gezeigten Verbindung **59**. Ebenso konnten bis heute auch zahlreiche für Squaraine häufig verwendete Donorbausteine wie Anilinderivate nicht erfolgreich in solche akzeptorsubstituierten Systeme eingebracht werden. Ursächlich für das Scheitern dieser Synthesen dürften hierbei elektronische und sterische Gründe sein.

Die Reversibilität aller in dieser Synthese enthaltenen Kondensationsschritte wird dabei durch das Entstehen zahlreicher Nebenprodukte unterstrichen, unter denen sich stets auch unsubstituierte Squaraine finden.

Auf analoge Weise kann auch der Austausch eines Sauerstoffatoms des Halbsquarains **47** durch Schwefel realisiert werden. Die Regioselektivität dieser Substitutionsreaktion kann dabei durch die verwendeten Schwefelreagenzien beeinflusst werden. So erhält man bei Umsetzung von Phosphor(V)-sulfid in Pyridin das 1,3-substituierte Substitutionsprodukt **62**, während bei Verwendung von Natriumhydrogensulfid in absolutem Ethanol das 1,4-Substitutionsprodukt **63** erhalten wird.^[42] Die Regioselektivität dieser Reaktion ist für die Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine allerdings von entscheidender Bedeutung, da lediglich das 1,4-Derivat **63** zu den erwünschten thiosubstituierten Squarainen umgesetzt werden kann, da bei der Umsetzung des 1,3-Derivates **62** mit einer Methylenbase die

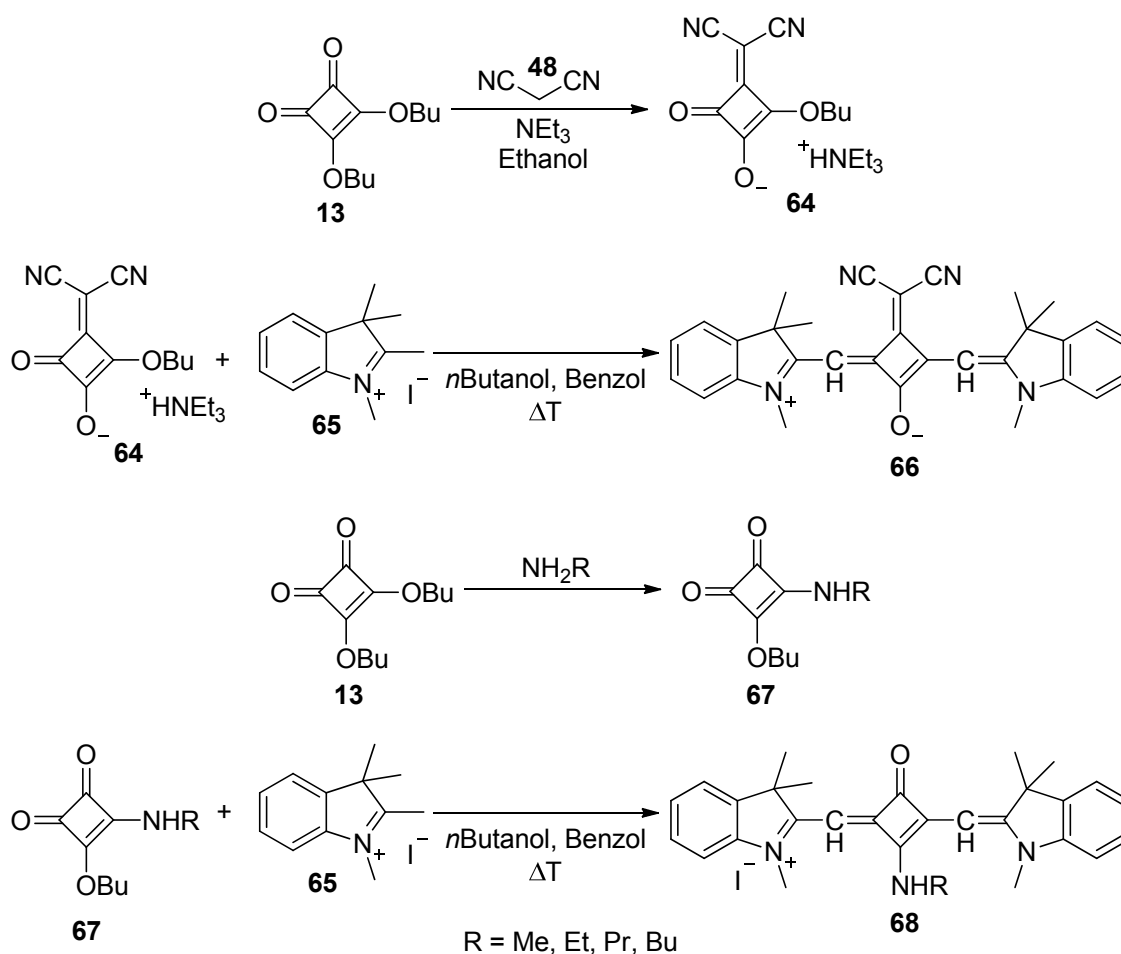
Substitution des Schwefels erfolgt und dadurch die klassischen Dioxosquaraine erhalten werden.



Schema 13. Regioselektivität von Schwefelreagenzien bei der Synthese von Thiohalbsquarainen.

2.1.3.3 Akzeptorsubstitution über funktionalisierte Quadratsäurederivate

Eine letzte Methode, akzeptorsubstituierte Squaraine zu erhalten, basiert auf der Verwendung bereits funktionalisierter Quadratsäurederivate. Bislang sind nur wenige solcher funktionalisierter Quadratsäurebausteine bekannt, die erfolgreich weiter zu Squarainen umgesetzt werden können. Dazu zählen die in Schema 14 anhand von zwei Beispielen gezeigten Synthesen von dicyanovinylsubstituierten Squarainen wie Verbindung **66** und Aminosquaryliumcyanine wie **67**.^[25,43]



Schema 14. Synthese akzeptorsubstituierter Squarainderivate über funktionalisierte Quadratsäureeinheiten.

Ausgangspunkt für die Synthese der dicyanovinylsubstituierten Squaraine stellt das Quadratsäurederivat **64** dar, das in einer quantitativen Umsetzung aus dem Quadratsäuredibutylester (**13**) und Malonsäuredinitril (**48**) in Gegenwart äquimolarer Mengen eines tertiären Amines, wie Triethylamin, synthetisiert werden kann.^[44] Das so erhaltene funktionalisierte Quadratsäurederivat kann nun analog der Quadratsäure auf herkömmliche Weise mit zahlreichen Donorbausteinen zu akzeptorsubstituierten Squarainen umgesetzt werden.

Auf gleiche Weise sind auch Monoaminoquadratsäureester wie **67** zugänglich, die dann direkt zu den bereits in Kapitel 2.1.3.1 eingeführten Aminosquarilyumcyaninen umgesetzt werden können (siehe Schema 14 unten).

Da die Synthese der hier vorgestellten funktionalisierten Quadratsäurederivate in nahezu quantitativen Ausbeuten verläuft und die so erhaltenen funktionalisierten Quadratsäurederivate auch meist eine verglichen mit Quadratsäure höhere Reaktivität aufweisen, eröffnet diese Synthesemethode einen direkten und effizienten Zugang zu symmetrischen akzeptorsubstituierten Squarainen.

2.1.4 Selbstorganisation von funktionalen Farbstoffen

2.1.4.1 Grundlagen

Die supramolekulare Chemie beruht auf der Organisation und Wechselwirkung von Molekülen, die die Grundlagen zahlreicher funktionaler Eigenschaften bilden. Diese Selbstorganisation von Molekülen beruht dabei auf einem diffizilen Zusammenspiel nicht kovalenter zwischenmolekularer Wechselwirkungen. Die Natur bedient sich solcher Wechselwirkungen mit scheinbar atemberaubender Leichtigkeit und kreierte über Jahrtausende zahlreiche funktionale supramolekulare Strukturen. Das prominenteste Beispiel unter ihnen ist zweifelsfrei die DNA. Ihre Struktur wird entscheidend von zwei klassischen supramolekularen Wechselwirkungen geprägt, den Wasserstoffbrückenbindungen und den π - π -Stapelwechselwirkungen.^[45] Die Wasserstoffbrückenbindungen sind dabei entscheidend für die Diskriminierung der Nukleinbasen und die spezifische Ausbildung der charakteristischen Basenpaare, während die für DNA typische Doppelhelix durch π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den aufeinander folgenden Basenpaaren stabilisiert wird.^[46] Da sich der Energiegewinn jedes weiteren Basenpaares in der Helix kumuliert, wird die Elongation der Doppelhelix energetisch sehr günstig. Weitere Beispiele aus der Natur stellen Lichtsammelsysteme dar, die von zahlreichen Organismen zur Photosynthese entwickelt

wurden. In ihnen werden funktionale Farbstoffe mit Hilfe von Proteinen oder auch, wie im Falle von grünen Schwefelbakterien, lediglich mit Hilfe von supramolekularen Wechselwirkungen so organisiert, dass sie nicht nur Licht absorbieren, sondern die gewonnene exzitonische Energie zu den entsprechenden Reaktionszentren transportieren.^[47]

In diesen Farbstoffaggregaten kommt somit ein für funktionale Anwendungen entscheidender Faktor ins Spiel – der Energie- und Ladungstransport in organischen Molekülverbänden.

Will man sich solche funktionalen Molekülverbände synthetisch zugänglich machen, so erfordert dies ein tiefgehendes Verständnis der auftretenden supramolekularen Wechselwirkungen. Wasserstoffbrückenbindungen sind dabei unter allen supramolekularen Wechselwirkungen wohl die am besten verstandenen und die am leichtesten abzuschätzende Größe, da sie relativ starke und definierte Punkt-Punkt-Wechselwirkungen darstellen und damit eine definierte Geometrie besitzen. Ihre Stärke wird dabei von den elektrostatischen Kräften zwischen dem als Wasserstoffbrückendonator fungierendem aziden Wasserstoffatom und dem als Wasserstoffbrückenakzeptor fungierendem Heteroatom bestimmt.

Wesentlich komplizierter hingegen ist die Quantifizierung anderer Größen, die auf elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen. Sie stellen wesentlich schwächere Wechselwirkungen dar und sind bei Weitem nicht so exakt und eindeutig definiert wie Wasserstoffbrückenbindungen. Insbesondere für die Selbstorganisation funktionaler Farbstoffe spielen diese Wechselwirkungen allerdings eine entscheidende Rolle. So sind ausgedehnte π -Systeme sowie das Vorhandensein von Donor- und Akzeptorbausteinen, die eine unterschiedliche Verteilung der Ladungsdichten über das π -System hervorrufen, für diese Moleküle charakteristisch. Die bei der Aggregation dieser Systeme auftretenden bindenden, supramolekularen Wechselwirkungen werden häufig unter den sogenannten π - π -Stapelwechselwirkungen zusammengefasst.^[48,49] In ihnen vereinen sich elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen, attraktive und repulsive Orbitalwechselwirkungen sowie solvophobe Effekte. Diese Vielzahl von attraktiven wie auch abstoßenden Beiträgen zeigt die Komplexität dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Ihre Stärke und damit zugleich die Stabilität der gebildeten Aggregate werden daher von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Zu den strukturelevanten Einflüssen gehören die Größe, die Form und die elektronische Struktur des π -konjugierten Moleküllkerns sowie der Einfluss von Substituenten. Letztere können zum einen zusätzliche bindende Wechselwirkungen einbringen, zum anderen aber auch sterische Hindernisse darstellen, die einen engen Kontakt der Moleküle verhindern und dadurch die Bindungsstärke herabsetzen.

Ein weiterer entscheidender Punkt, der die Stärke dieser supramolekularen Wechselwirkungen bestimmt, ist die Umgebung und damit in den meisten Fällen das Lösungsmittel, in der die π - π -Aggregate gebildet werden. Im Folgenden werden die maßgeblichen Einflüsse dieser strukturbestimmenden Faktoren auf die π - π -Aggregation kurz vorgestellt.

a) Elektronischer Charakter des π -Systems

Die elektronischen Eigenschaften π -konjugierter Systeme spielen eine entscheidende Rolle für die Struktur und die thermodynamische Stabilität von π - π -Aggregaten. In zahlreichen Arbeiten wurde dabei gezeigt, dass bestimmende Strukturelemente und Packungsmotive in solchen Molekülverbänden von der elektrostatischen Anziehung des negativ geladenen π -Systems und des positiv geladenen σ -Gerüsts benachbarter Moleküle herrühren.

Die Größe der beteiligten π -Elektronenwolken lässt sich dabei durch Substituenten beeinflussen. So führen elektronenschiebende Substituenten mit +I- bzw. +M-Effekt zu einer Erhöhung der Elektronendichte im π -System und damit zu einer Zunahme der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung der π -Systeme, während elektronenziehende Substituenten selbige verringern. Ein eindruckliches Beispiel für diesen Effekt stellt Hexafluorobenzol dar, in dem aufgrund der stark elektronegativen Fluoratome inverse Ladungsverhältnisse mit einem negativ geladenen σ -Gerüst und einem positiv geladenen π -System vorliegen.^[50] So finden sich im Cokristall von Hexafluorobenzol und p-Xylol π -Stapel dieser Verbindungen, in denen die jeweiligen Moleküle alternierend angeordnet sind und durch elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den positiv geladenen π -Elektronenwolken des Hexafluorobenzols und der negativ geladenen π -Elektronenwolke des p-Xylols stabilisiert werden (siehe Abbildung 2 links).^[51]

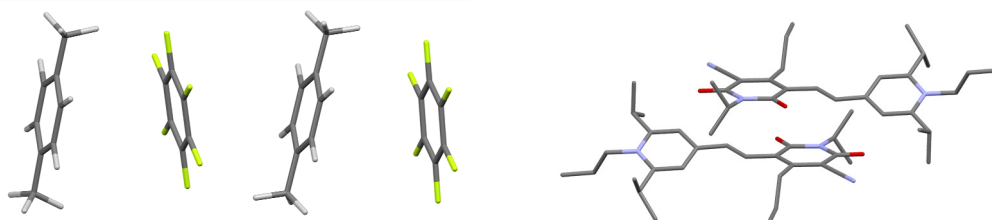


Abbildung 2. Links: Schematische Darstellung der alternierenden π -Stapel in p-Xylol/Hexafluorobenzol-Kristallen,^[51] rechts: Beispielhafte schematische Darstellung eines antiparallelen Merocyanindimers wie es für zahlreiche Merocyanine im Kristall gefunden wird.^[52]

Ein ähnliches elektrostatisch dominiertes Aggregationsverhalten findet man bei dipolaren Farbstoffen, wie besonders am Beispiel der Merocyaninfarbstoffe deutlich wird.^[52] Diese stark dipolaren Farbstoffe besitzen eine Donor-Akzeptor-Struktur, wodurch sie elektronenreiche und -arme Bereiche in ihrer π -Oberfläche aufweisen. In supramolekularen Strukturen ordnen sich diese Farbstoffe daher bevorzugt in antiparallelen Dimeren an, wodurch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen ihnen maximiert wird (siehe Abbildung 2 rechts). Mittels quantenchemischer Berechnungen lässt sich dieser Vorgang durch eine Ausmittlung des elektrostatischen Potentials an der Isooberfläche der Elektronendichte bei Bildung eines antiparallelen Dimers verfolgen.^[53]

Bei Molekülen mit konjugierten π -Systemen, die kein permanentes Dipolmoment aufweisen, konkurrieren die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den van-der-Waals-Wechselwirkungen. Während die durch Ladungsdispersion hervorgerufenen van-der-Waals-Kräfte eine planare Anordnung der π -Systeme begünstigen würden, würde die größtmögliche elektrostatische Wechselwirkung durch eine T-förmige Anordnung erreicht werden, bei der die negativ geladene π -Fläche eines Moleküls auf dem positiv geladenen σ -Gerüst eines benachbarten Moleküls zu ruhen kommt. Im Zusammenspiel dieser beiden Wechselwirkungen beobachtet man in realen Systemen daher häufig einen Versatz oder eine Verdrillung benachbarter Moleküle. Ein eindrucksvoller Beleg für die Konkurrenz der planaren und T-förmigen Anordnung liefert eine Kristallstrukturanalyse von Desiraju und Gavezotti an aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[54] Dabei wurde in Naphthalinkristallen ein Grätenmuster als Packungsmotiv gefunden, wohingegen sich die Moleküle der größeren π -Systeme, Benzperylene und Hexabenzocoronene, in eindimensionalen, gegeneinander verschobenen π -Stapeln anordnen (siehe Abbildung 3).



Abbildung 3. Packung von Naphthalin (links), Benzperylen (Mitte) und Hexabenzocoronene (rechts) im Kristallgitter. Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 49. Copyright (2001) The Royal Society of Chemistry.

Ursächlich hierfür ist die mit zunehmender Größe des aromatischen Kerns zunehmende Bedeutung der van-der-Waals-Wechselwirkungen, wodurch eine parallele Anordnung der Moleküle bevorzugt wird. In ihr wird ein weiteres entscheidendes Kriterium deutlich – die Größe und Geometrie des π -konjugierten Kerns.

b) Molekülstruktur bedingte Einflüsse

Anhand der oben beschriebenen Aromatenserie wird deutlich, dass die Größe des π -Systems einen entscheidenden Einfluss auf die Aggregatstruktur und auf die thermodynamische Stabilität hat. Ein weiteres Beispiel, das diesen Einfluss anschaulich wiedergibt, sind die Unterschiede im Aggregationsverhalten von Naphthalinbisimidinen und Perylenbisimidinen.^[55] So weisen letztere um Größenordnungen höhere Aggregationskonstanten auf, was auf die aus dem größeren π -System resultierende Zunahme an dispersiven Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Diese Abhängigkeit supramolekularer Wechselwirkungen von der Größe der miteinander wechselwirkenden π -Systeme konnte anhand quantenchemischer Rechnungen unter Verwendung eines dispersionskorrigierten Doppelhybrid-Dichtefunktional (B2PLYP-D) nachgewiesen werden.^[56] Aus diesen Rechnungen ging hervor, dass im Vergleich von gesättigten aliphatischen Ringsystemen und ungesättigten aromatischen π -Systemen ein merklicher π - π -Effekt lediglich für größere aromatische Dimere mit mehr als 10 – 15 Kohlenstoffatomen deutlich nachweisbar ist. Entscheidend für die thermodynamische Stabilität und den Charakter der Wechselwirkungen in solchen Aggregaten ist dabei nicht das Vorhandensein eines π -Systems, sondern vielmehr die geometrische Anordnung. Für ausgedehnte aromatische π -Systeme wird dabei für eine Anordnung in einem π - π -Stapel eine deutliche Zunahme des Dispersionsanteils an den bindenden Wechselwirkungen beobachtet, wohingegen die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen der π -Systeme im Stapel durch eine Parallelverschiebung oder eine Rotation der π -Systeme gegeneinander verringert werden können. Diese durch die elektrostatischen Wechselwirkungen induzierten Ausweichmechanismen führen gleichzeitig zu einer günstigen Verringerung der Pauli-Austauschabstoßung. Die Zunahme der dispersiven Wechselwirkungen kommt daher bei planaren π -Systemen besonders zur Geltung, da die jeweiligen Moleküle sich räumlich besonders Nahe kommen können. In Molekülen, bei denen das π -System eine Verdrillung aus der Ebene aufweist, nimmt die Stärke dieser Wechselwirkung hingegen ab, da sich der Abstand der π -Flächen aufgrund sterischer Einflüsse vergrößert. Dieser Effekt lässt sich anschaulich an in Bay-Position substituierten Perylenen beobachten.^[57-59] Für diese Farbstoffe

konnte gezeigt werden, dass die Aggregationskonstanten mit zunehmendem Verdrehungswinkel abnehmen.

Einen ähnlichen Einfluss können Substituenten auf die Stärke der supramolekularen Wechselwirkungen haben. Einerseits kann die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten die Aggregation schwächen, da sich die π -Systeme räumlich nicht so stark annähern können.^[60] Auf ähnliche Weise kann man mit Hilfe von Substituenten die Aggregation in π -Stapel oder isolierte Dimere steuern, indem man durch die Substituenten die Wechselwirkung einer π -Fläche eines Moleküls deutlich begünstigt, während die andere durch Substituenten sterisch abgeschirmt wird.^[59,61] Andererseits können Substituenten die Aggregation auch begünstigen, indem sie zusätzliche Wechselwirkungen ermöglichen oder die elektrostatischen Eigenschaften des π -Systems durch elektronenschiebende oder ziehende Einflüsse günstig beeinflussen.

c) Einfluss des Lösungsmittels

In welchem Ausmaß die hier beschriebenen Faktoren die Aggregation beeinflussen, hängt allerdings in hohem Maße von der Umgebung ab, in der sich die Moleküle befinden. Da die meisten Aggregationsprozesse in Lösung untersucht werden, kommt den Lösungsmittelleffekten eine entscheidende Bedeutung bei der Aggregation zu. In gewisser Weise konkurrieren dabei die Lösungsmittelmoleküle mit den sich in Lösung befindlichen π -Systemen, um eine energetisch möglichst günstige Wechselwirkung zu erreichen. Als grobe Richtschnur bei der Beurteilung von Lösungsmittelleffekten kann dabei die alt hergebrachte Regel „*similia similibus solvuntur*“ angesehen werden. So weisen zahlreiche funktionale Farbstoffe in polaren Lösungsmitteln mit hoher Permittivität, wie zum Beispiel Dichlormethan und Chloroform, eine relativ gute Löslichkeit auf, wodurch man in diesen Lösungsmitteln auch die niedrigsten Aggregationskonstanten findet.^[53] Anders als in diesen sogenannten „guten“ Lösungsmitteln besitzen sie in „schlechten“ Lösungsmitteln mit geringer Polarisierbarkeit aufgrund der hohen Polarisierbarkeit ihres π -Systems eine geringe Löslichkeit. Diese lässt sich zwar durch geeignete löslichkeitsvermittelnde Substituenten erhöhen, allerdings bleibt die grundlegende ungünstige Solvation des π -Systems bestehen, wodurch eine treibende Kraft für eine π - π -Stapelung erwächst. Für dipolare Merocyanin-farbstoffe wurde dabei eine gute Korrelation der Lösungsmittelpolarität mit der Bindungsstärke in Dimeraggregaten gefunden.^[62] Inwieweit die Betrachtung dieser rein elektrostatischen Kräfte für eine korrekte Einschätzung des Lösungsmiteleinflusses ausreicht, hängt

aber in hohem Maße von den untersuchten Molekülen und Farbstoffklassen ab, da für weniger dipolare Farbstoffe die Bedeutung der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels steigt.^[63,64]

Weitere Faktoren, die die Bindungsstärke supramolekularer Aggregate beeinflussen, sind solvophobe Effekte. Diese treten insbesondere für polar protische Lösungsmittel auf, die aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrücken ein gewisses Maß an Ordnung aufweisen. Besonders deutlich sind solche solvophoben Effekte für Wasser zu beobachten. Durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen können hydrophobe Effekte daher zum bestimmenden Beitrag der Bindungsstärke in Wasser werden. Dies wird an den extrem hohen Aggregationskonstanten deutlich, die für hydrophobe π -konjugierte supramolekulare Strukturen in Wasser gefunden werden und die die für gleiche Verbindungen in anderen Lösungsmitteln gefundenen Werte um ein Vielfaches übersteigen.^[65]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die grundlegenden supramolekularen Wechselwirkungen, die die Aggregation von funktionalen π -Systemen beeinflussen, zwar erkannt, aber bei Weitem noch nicht in einem Ausmaß verstanden sind, welches eine gezielte Vorhersage und Berechnung von supramolekularen Strukturen anhand einfacher Molekülstrukturen erlaubt. Lediglich für einige wenige Klassen wie die stark dipolaren Merocyaninfarbstoffe, deren Hauptwechselwirkung auf hochorientierten elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen, ist eine gewisse Abschätzung der zu erwartenden Bindungsstärken möglich. Für die überwältigende Mehrzahl supramolekularer Architekturen hingegen ist die Vielzahl der interagierenden Wechselwirkungen bis hin zu Lösungsmittel-effekten nur schwer theoretisch zu beschreiben. Da π - π -Wechselwirkungen für funktionale Anwendungen von zentraler Bedeutung sind, bedarf es auf diesem Gebiet weiterer grundlegender Arbeit, um komplexe funktionale zwei- und dreidimensionale künstliche Strukturen zugänglich zu machen.

2.1.4.2 Exzitonentheorie

Für die quantitative und mechanistische Untersuchung von supramolekularen Aggregationsprozessen ist die Detektion der Aggregation in Lösung erforderlich. Heutzutage sind zahlreiche physikalische Methoden vorhanden, die es ermöglichen, die durch die Aggregation verursachten Veränderungen in der molekularen Umgebung zu erfassen. Neben der NMR-Spektroskopie, bei der die Aggregation durch Änderungen der chemischen Verschiebung einzelner Protonensignale detektiert werden kann, stellt insbesondere für

funktionale Farbstoffe die UV/Vis-Spektroskopie eine äußerst effiziente Methode dar, um Aggregationsprozesse zu studieren. Die elektronische Wechselwirkung zwischen den konjugierten π -Systemen, die durch die Aggregation funktionaler Farbstoffe hervorgerufen wird, führt in der Regel zu deutlichen Veränderungen der optischen Eigenschaften der Farbstoffe im Aggregat. Diese kommen meist durch eine hypsochrome oder eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden zum Ausdruck. Für diese beiden spektralen Charakteristika hat sich im Falle einer hypsochromen Verschiebung die Bezeichnung *H*-Aggregat und im Falle einer bathochromen Verschiebung die Bezeichnung *J*-Aggregat eingebürgert.

Diese beobachtbaren spektralen Veränderungen können mittels der Exzitonentheorie auf eine einfache Modellvorstellung zurückgeführt und erklärt werden.^[66,67] Dieses von Kasha und McRae entwickelte Modell betrachtet die Aggregation zweier Moleküle, wobei diese vereinfacht als Punktdipole angesehen werden. Sie werden dabei als klassische Oszillatoren behandelt, wodurch sich der Hamiltonoperator für das Dimeraggregat *H* als Summe der Hamiltonoperatoren H_A und H_B der freien Moleküle A und B und eines zwischenmolekularen Störpotentials V_{AB} darstellen lässt (Gleichung 1).

$$H = H_A + H_B + V_{AB} \quad (1)$$

Aus diesem Dimeransatz erhält man durch Lösen der Schrödingergleichung die aus Gleichung 2 resultierende Übergangsenergie ΔE_{dim} für die optische Anregung des Dimers vom Grundzustand mit der Energie E_g in den ersten angeregten Zustand der Energie E_a .

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

Dabei ist ΔE_{mon} die Übergangsenergie der freien Moleküle und ΔE_{vdW} der Beitrag der van-der-Waals-Wechselwirkung zur Energie des Grundzustandes und angeregten Zustandes des Dimeraggregats verglichen zum Monomer. ε ist hierbei die Exzitonenergieaufspaltung, wodurch sich eine Aufspaltung der exzitonischen Zustände in zwei Exzitonenergieniveaus ergibt, die durch die Energie $\Delta\varepsilon = 2\varepsilon$ voneinander getrennt sind:

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

In dieser Gleichung steht μ_{ag} für das Übergangsdipolmoment des Monomers, ε_0 für die Permittivität des Vakuums und r_{AB} für den Abstand der Moleküle A und B im Dimer. Die Winkel α and θ sind hierbei der Rotationswinkel bzw. der Schräglaufwinkel, durch die der

rotatorische bzw. translatorische Versatz der Zentren der miteinander wechselwirkenden Moleküle beschrieben wird.

Für die Aggregation zweier Moleküle lassen sich dabei unter Abwesenheit eines rotatorischen Versatzes ($\alpha = 0^\circ$) zwei Grenzkonfigurationen beschreiben: Eine parallele, gestapelte Anordnung der Übergangsdipolmomente mit $\theta = 90^\circ$, die im Folgenden als *H-Dimer* bzw. als *H-Aggregat* bezeichnet wird und eine parallele, kopf-schwanzartige Anordnung der Übergangsdipolmomente mit $\theta = 0^\circ$, die im Folgenden als *J-Dimer* bzw. *J-Aggregat* bezeichnet wird. In Abbildung 4 sind die aus diesen Konfigurationen resultierenden Energieniveaus für den Grundzustand S_0 und angeregten Zustand S_1 , ausgehend von der energetischen Lage des Grund- und angeregten Zustandes des Monomers, dargestellt. Darin sind auch die für die beiden Anordnungen möglichen Dipolphasenbeziehungen wiedergegeben, wobei f die Oszillatorstärke ist, welche direkt proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments $|\vec{\mu}_{ag}|^2$ ist.

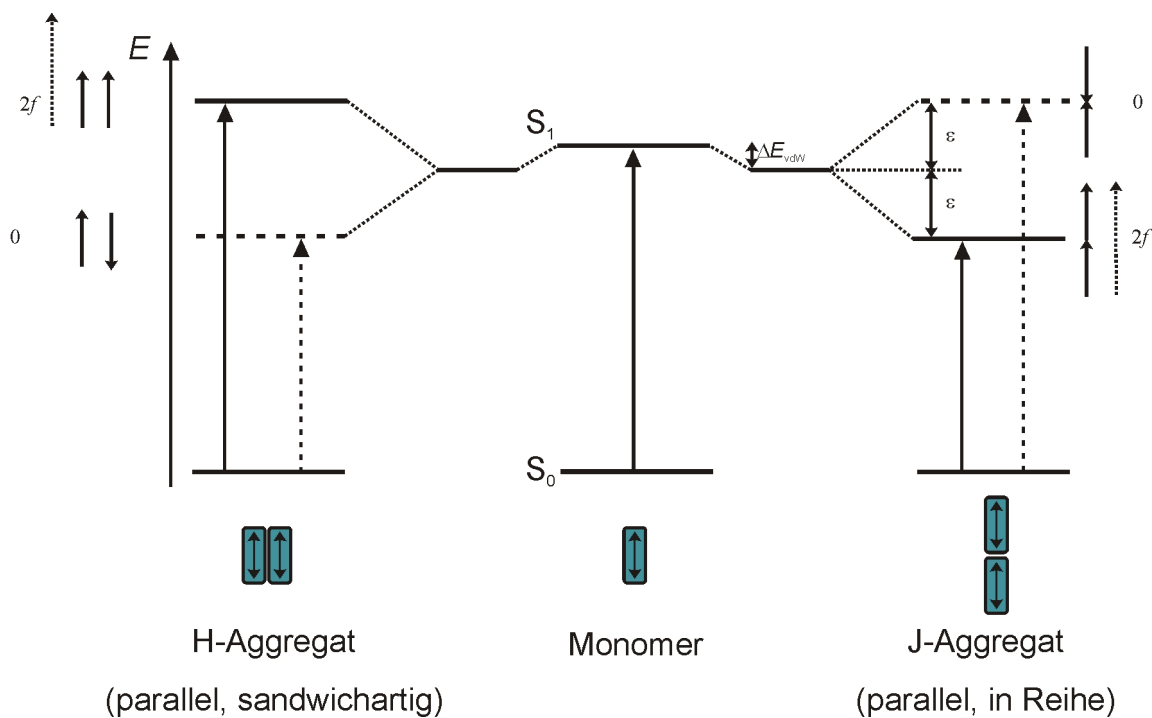


Abbildung 4. Illustration des Energiediagramms für Dimeraggregate in einer idealen *H*-artigen und *J*-artigen Anordnung. Die Geometrie sowie die Dipolphasenbeziehungen und die daraus resultierenden erlaubten (kompakte Pfeile) und verbotenen (gestrichelte Pfeile) optischen Übergänge sind schematisch wiedergegeben.

Je größer der Wert von f desto wahrscheinlicher ist ein Übergang in das entsprechende Energieniveau. Damit sind nur Übergänge in die Energieniveaus des angeregten Zustandes erlaubt, in denen die Dipole in Phase orientiert sind, wohingegen eine gegenphasige

Orientierung $f=0$ zur Folge hat, wodurch der entsprechende Übergang verboten wird. Aus Abbildung 4 ergibt sich daher, dass für ein ideales H -Aggregat lediglich der Übergang in das oberste Niveau des angeregten Zustandes erlaubt ist, was zu einer hypsochrom verschobenen Absorption verglichen mit dem Monomer führt, wohingegen für ein ideales J -Aggregat lediglich der Übergang in das unterste Energieniveau erlaubt ist, woraus eine bathochrome Verschiebung der Absorption resultiert.

Die in Abbildung 4 dargestellte energetische Aufspaltung des angeregten Zustandes gibt allerdings nur die beiden Grenzfälle für $\theta=0^\circ$ und $\theta=90^\circ$ wieder. Sind die beiden wechselwirkenden Moleküle jedoch um den Winkel θ verschoben, so erhält man eine energetische Situation, wie sie in Abbildung 5 dargestellt ist. Bei einer kontinuierlichen Änderung des Winkels von $0^\circ < \theta < 90^\circ$ erreicht man bei $\theta=54.7^\circ$ einen Punkt, an dem unabhängig von der räumlichen Nähe der Moleküle keine Exzitonenaufspaltung beobachtbar ist. Aus diesem Umstand ergibt sich daher, dass für einen räumlichen Versatz mit einem Winkel von $54.7^\circ < \theta < 90^\circ$ eine hypsochrom verschobene und für $0^\circ < \theta < 54.7^\circ$ eine bathochrom verschobene Absorptionsbande erwartet werden kann.

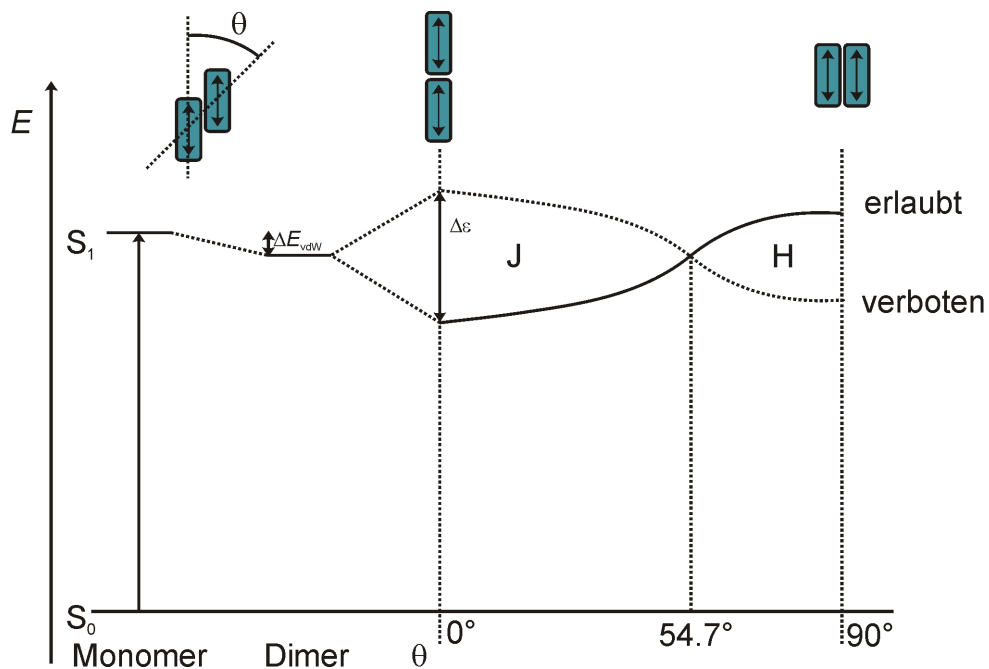


Abbildung 5. Illustration des Energiediagramms für ein Dimeraggregat nach der Exzitonentheorie mit parallel orientierten Übergangsdipolmomenten in Abhängigkeit des translatorischen Versatzwinkels θ .

Die bisher beschriebene strikte Auswahlregel für den Übergang vom Grundzustand in die exzitonischen Zustände des angeregten Zustandes ist allerdings nur gültig, solange die

Übergangsdipolmomente der Moleküle planar ausgerichtet sind. Im Falle einer zum translatorischen Versatz hinzukommenden Drehung um den Winkel α , werden die Übergänge in beide Energieniveaus erlaubt. Wie in Abbildung 6 dargestellt, resultiert daraus eine Aufspaltung der Absorptionsbande.

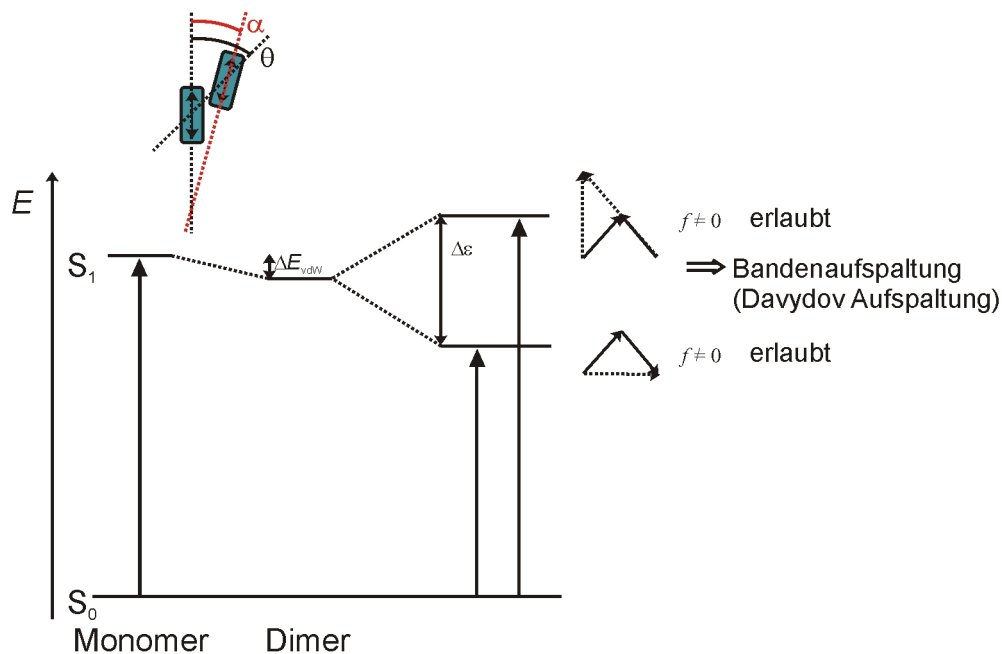


Abbildung 6. Illustration des Energiediagramms für Dimeraggregate mit schräg orientierten Übergangsdipolmomenten. Die Geometrie sowie die Winkel θ und α sowie die daraus resultierende Dipolphasenbeziehung sind dargestellt.

Eine ähnliche Situation findet man für Aggregate, bei denen die wechselwirkenden Moleküle mit einem konstanten translatorischen Versatz von $\theta = 90^\circ$ um den Winkel α gegeneinander verdreht sind (siehe Abbildung 7).

Für eine solche Konfiguration werden in Abhängigkeit von α ebenfalls die Auswahlregeln aufgeweicht und mit zunehmendem Winkel α wird der Übergang in den energetisch tiefer liegenden Zustand erlaubt. Des Weiteren hat die Verdrehung des Aggregates auch Einfluss auf die Größe der exzitonischen Aufspaltung ε , die mit zunehmendem Winkel α ebenfalls abnimmt, bis für einen Winkel von $\alpha = 90^\circ$ keine exzitonische Aufspaltung mehr zu beobachten ist. Für solche Aggregate beobachtet man in der Regel eine starke hypsochrom verschobene *H*-Bande und eine zusätzliche, bathochrom verschobene *J*-Bande, die mit zunehmendem rotatorischem Versatz an Intensität gewinnt.

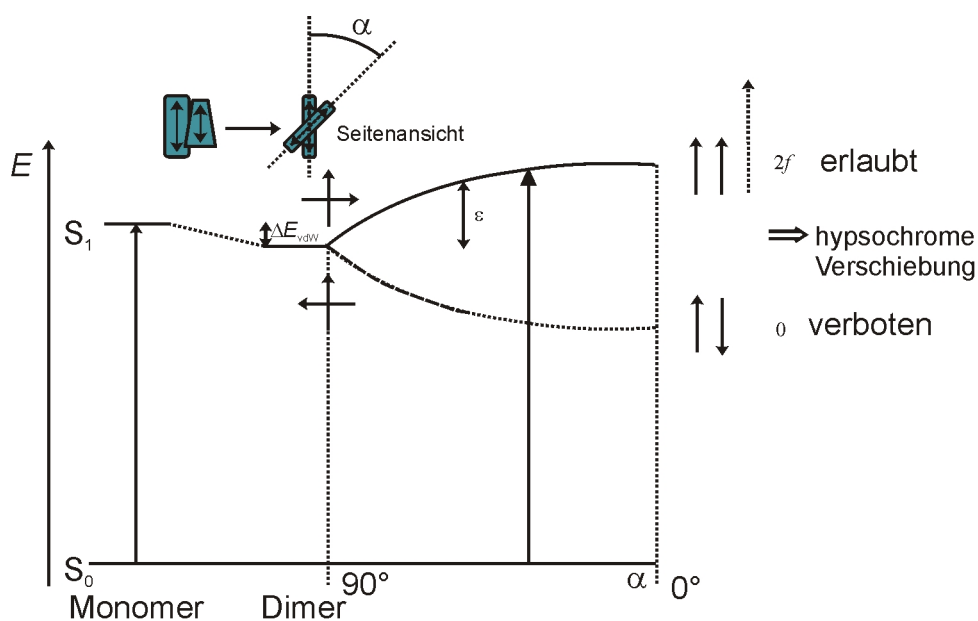


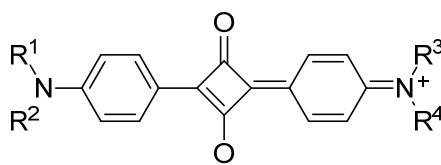
Abbildung 7. Illustration des Energiediagramms für Dimeraggregate nach der Exzitonentheorie mit einem rotatorischen Versatz der Übergangsdipolmomente in Abhängigkeit des Winkels α bei $\theta = 90^\circ$.

Die hier vorgestellte Exzitonentheorie von Kasha hat sich als effizientes und einfach anzuwendendes Modell zur Erklärung optischer Eigenschaften von Farbstoffaggregaten erwiesen. Da es aber einige Näherungen wie die Annahme von Punktdipolen enthält, erlaubt es allerdings nur eine grobe Abschätzung der energetischen Gegebenheiten innerhalb eines Aggregates.

2.1.4.3 Beispiele für Squarainaggregate

Squaraine weisen aufgrund ihrer rigiden Struktur eine beachtliche Stabilität und gleichzeitig ausgezeichnete Absorptionseigenschaften im NIR Bereich auf, die sie für zahlreiche Anwendungen, die im folgenden Kapitel 2.1.5 näher vorgestellt werden, interessant machen.^[68-70] Trotz dieses Umstandes gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Selbstorganisation von Squarainen beschäftigen.

Zahlreiche dieser Arbeiten beschäftigen sich dabei mit dem Aggregationsverhalten von Squarainfarbstoffen in Langmuir-Blodgett-Filmen.^[16,71-73] In all diesen Arbeiten wurde das Aggregationsverhalten von Bisidianilinosquarainen wie **69a-d** (Abbildung 8) in dünnen Schichten auf Glassubstraten untersucht.



69a: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = R^4 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$

69b: $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$; $R^2 = R^4 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$

69c: $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$; $R^4 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$

69d: $R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$; $R^3 = \text{CH}_3$; $R^4 = \text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$

Abbildung 8. Molekülstruktur der Squaraine **69a-d**.

Whitten und Mitarbeiter beobachteten dabei für die Squaraine **69a-d**, dass nach Erzeugung der Squarainmonolagen für die unterschiedlichen Farbstoffe im Vergleich zu den Spektren in Lösung sowohl hypsochrom verschobene als auch bathochrom verschobene Absorptionsbanden erhalten werden können, die der Bildung von *H*- bzw. *J*-Aggregaten auf der Oberfläche zugeordnet wurden.^[71-73] Interessanterweise konnten durch verschiedene Temperschritte die von **69a** gebildeten *H*-Aggregate im Film sukzessive in *J*-Aggregate überführt werden. Die Autoren führten dieses Verhalten der Squaraine im Film auf ein Zusammenspiel von hydrophoben Effekten und Charge-Transfer Wechselwirkungen zurück. Neben den Aggregationsstudien in Langmuir-Blodgett-Filmen wurde auch das Aggregationsverhalten von Squarainen in Lösung untersucht. Die überwältigende Mehrheit dieser Studien untersucht das Aggregationsverhalten von Squarainen in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelgemischen. Eine weit verbreitete Methode, Aggregation von Squarainen zu induzieren, beruht dabei auf dem Einbringen einer in organischen Lösungsmitteln gelösten Squarainprobe in Wasser oder Wasser-DMSO-Gemische, wie sie bereits für die erste Aggregationsstudie zu Squarainfarbstoffen in Lösung angewendet wurde.^[74] Viele dieser Arbeiten beschreiben lediglich Veränderungen der Absorptionsbandenstruktur nach Einbringen der entsprechenden Proben in wässrige Medien, ohne weitere strukturelle oder mechanistische Gesichtspunkte der ablaufenden Aggregationsprozesse näher zu beleuchten.^[71-75] So berichten zum Beispiel Wojtyk *et al.* in diesem Zusammenhang lediglich über das Auftreten einer wohl kinetisch kontrollierten *J*-Aggregatbildung, welches sich in Lösung in ein scheinbar thermodynamisch kontrolliertes *H*-Aggregat umwandelt.^[75]

Eine Ausnahme zu dem oben Beschriebenen stellen die Arbeiten von Das *et al.* sowie von Whitten und Mitarbeiter dar, die thermodynamische Aspekte der Aggregationsprozesse der in

Abbildung 9 dargestellten Squaraine mittels konzentrationsabhängigen oder temperaturabhängigen Absorptionsstudien untersucht.^[76,77]

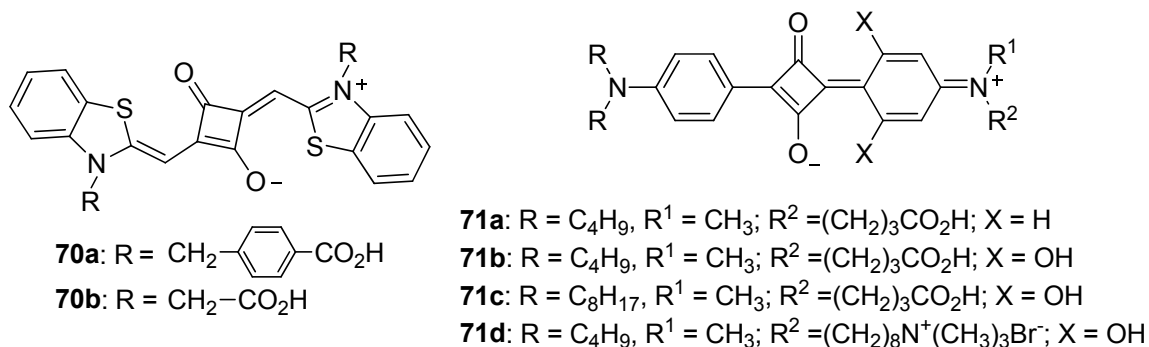


Abbildung 9. Molekülstrukturen der in Lit. 76 und Lit. 77 untersuchten Squaraine **70a,b** und **71a-d**.

Whitten und Mitarbeiter fanden dabei für die amphiphilen Squaraine **71a-d**, dass sich die einzelnen Moleküle unter Ausbildung einer hypsochrom verschobenen Absorptionsbande zu Vesikeln zusammenlagern. Dabei wurden für die jeweiligen Farbstoffe Aggregationskonstanten im Bereich von $1 \times 10^{17} \text{ M}^{-1}$ bis $2 \times 10^{21} \text{ M}^{-1}$ gefunden. Diese ausgesprochen hohen Werte sind ein Beleg für die extrem hohe Triebkraft, die durch den aus der wässrigen Umgebung resultierenden hydrophoben Effekt hervorgerufen wird.

Eine letzte erwähnenswerte Arbeit zu Squarainaggregaten in wässrigen Medien stellt die Arbeit von Hecht und Mitarbeitern dar, welche das Aggregationsverhalten des chiralen Squarains **72** (Abbildung 10) in Lösung und auf Graphitoberflächen beschreibt.^[78] Wie in Abbildung 10 dargestellt, führt die schrittweise Erhöhung des Wasseranteils in einer Squarainlösung in Acetonitril zu einer Abnahme der Absorptionsbande des Monomers und gleichzeitig zur Ausbildung einer stark verbreiterten Absorptionsbande mit einem sowohl hypsochromen als auch bathochromen Anteil, der von nur einer Aggregatspezies herrührt. Die im Absorptionsspektrum beobachtbaren Änderungen gehen dabei mit der Ausbildung eines Circular dichroismus mit stark negativem Cotton-Effekt einher. Mittels Rotationsbeschichtung einer Trichlorbenzollösung des Squaraines **72** auf hochorientierten pyrolytischen Graphitsubstraten (HOPG) konnten des Weiteren zwei unterschiedliche Aggregationsmuster auf der Oberfläche beobachtet werden – eine Wabenstruktur und eine Moiréstruktur. Die Triebkraft für die Aggregation des Farbstoffes in Lösung wird dabei in erster Linie wie bei den obigen Beispielen auf den aus dem wässrigen Medium resultierenden hydrophoben Effekt zurückgeführt, während die Aggregation auf der Graphitoberfläche auf einem Zusammenspiel der Wechselwirkung der Alkylketten mit der Graphitoberfläche sowie auf dispersiven Wechselwirkungen der Squarainchromophore basiert.

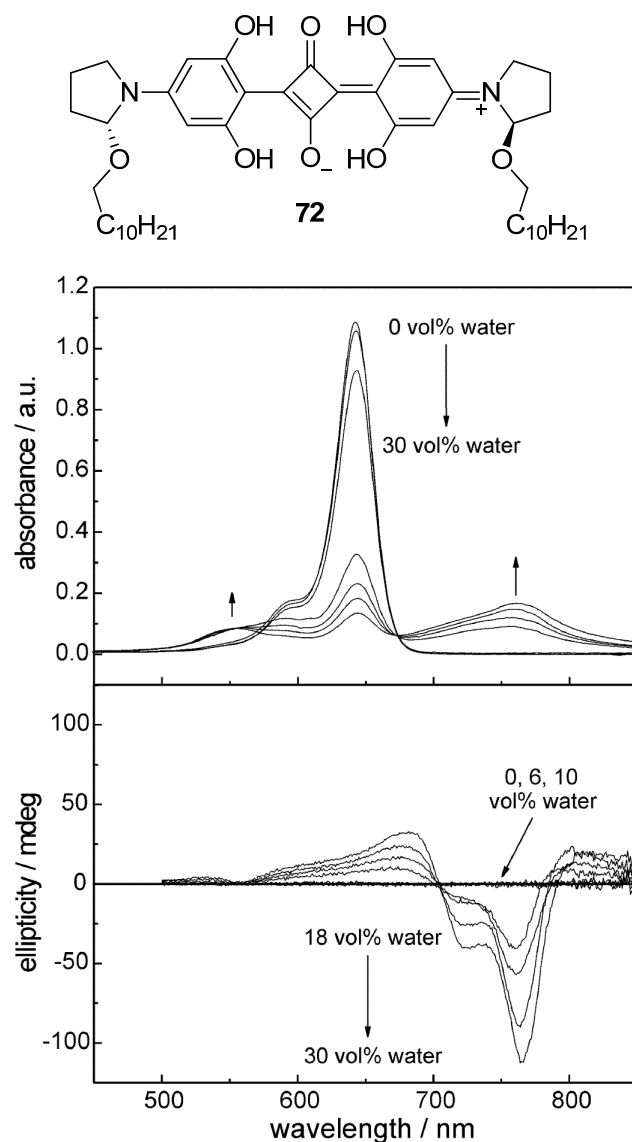


Abbildung 10. Molekülstruktur des chiralen Squarains **72** (oben) und die in UV/Vis-Absorptions- (Mitte) und CD-Spektren (unten) mit steigendem Wasseranteil (0% - 30%) in einer Acetonitrillösung ($c = 3.8 \times 10^{-6} \text{M}$) beobachteten spektralen Veränderungen. Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 78. Copyright (2006) John Wiley and Sons.

Beispiele für Squarainaggregate in wasserfreien Medien sind dagegen äußerst selten. Eine grundlegende Arbeit stellen dabei die Aggregationsstudien zu den Squarainen **73a,b** dar, deren Struktur sowie beispielhaft auch die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren von **73a** in trockenem Acetonitril in Abbildung 11 dargestellt sind.^[79]

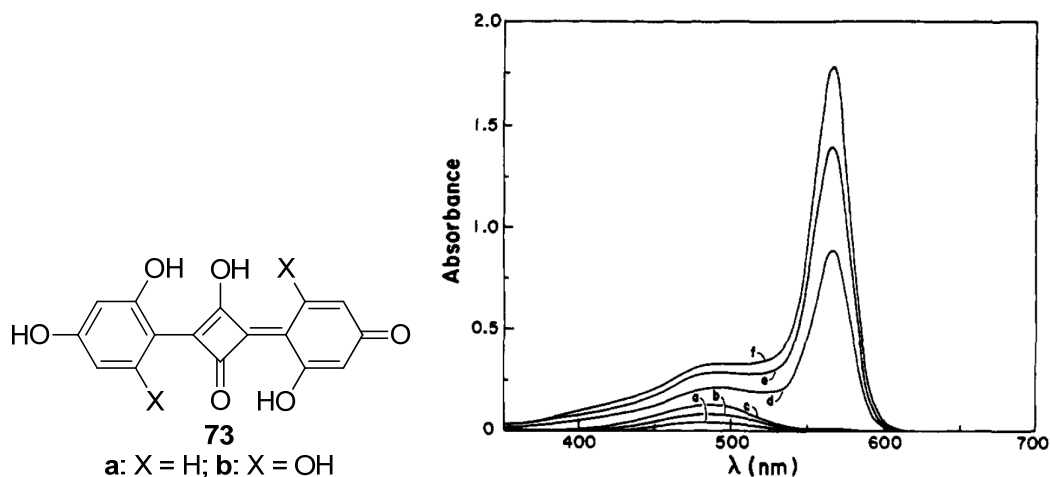


Abbildung 11. Strukturformel der Squaraine **73a,b** und das konzentrationsabhängige UV/Vis-Absorptionsspektrum von **73a** in trockenem Acetonitril (a: $c = 0.5 \mu\text{M}$; b: $c = 1.1 \mu\text{M}$; c: $c = 1.6 \mu\text{M}$; d: $c = 8.1 \mu\text{M}$; e: $c = 9.6 \mu\text{M}$; f: $c = 16.1 \mu\text{M}$).^[79] Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 79. Copyright (1993) American Chemical Society.

Beide Squaraine weisen hierin ein ähnliches Aggregationsverhalten auf, wobei in den konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren mit steigender Konzentration eine neue, zur Monomerbande stark bathochrom verschobene Absorptionsbande auftritt. Diese wird der Bildung von Dimeren zugeschrieben. Die dabei bestimmten Dimerisierungskonstanten betragen $(3.1 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für **73a** und $(2.2 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für **73b**. Diese relativ hohen Werte sprechen dafür, dass, wie von den Autoren vorgeschlagen, Wasserstoffbrückenbindungen neben dispersiven und Quadrupolwechselwirkungen bei der Dimerbildung eine entscheidende Rolle spielen.

Ein weiteres relativ junges Beispiel für Squarainaggregation in organischen Lösungsmitteln stellen die chiralen, helicalen Squarainaggregate von Jyothish *et al.* dar.^[80] Ausgehend von dem chiralen Monomer **74a** wurde durch Erhöhung des Anteils an Acetonitril in einem Chloroform/Acetonitril-Gemisch die Aggregation in Helices eingeleitet (Abbildung 12). Die auf diese Weise geformten Aggregate weisen eine hypsochrome Absorptionsbande auf. Darüber hinaus zeigen sie in CD-Spektren ein starkes Signal. Dabei lässt sich die Chiralität laut den Autoren durch drei Faktoren beeinflussen: Das Verhältnis zwischen „gutem“ und „schlechtem“ Lösungsmittel, der Squarainkonzentration und zuletzt durch die Temperatur. Dabei wird jeweils eine Änderung von einem CD-Signal mit negativem Cotton-Effekt zu einem CD-Signal mit positivem Cotton-Effekt beobachtet, was der bevorzugten Bildung von

P bzw. *M* händigen Helices zugeschrieben wurde, deren Existenz mittels AFM Aufnahmen bestätigt werden konnte.

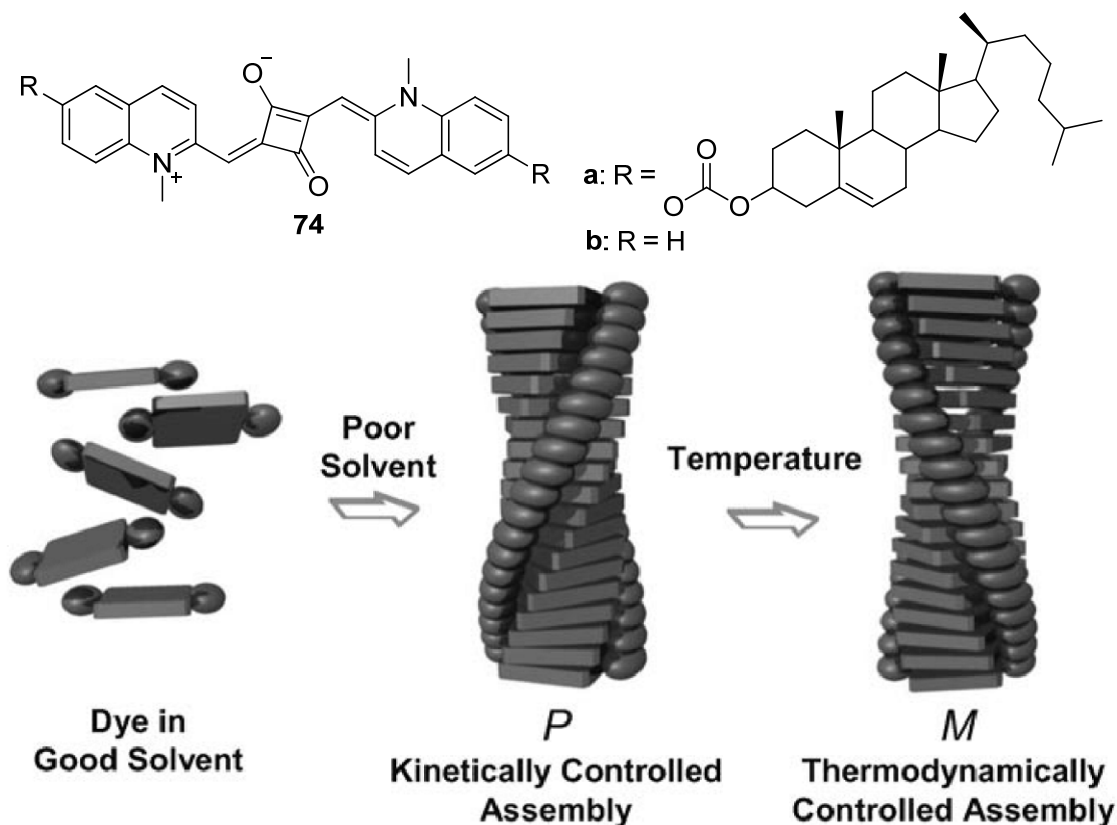


Abbildung 12. Molekülstrukturen der Squaraine **74a,b** sowie die schematische Darstellung des Aggregationsmodells der kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Selbstorganisation des Farbstoffes **74a**.^[80] Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 80. Copyright (2007) John Wiley and Sons.

Wie in Abbildung 12 dargestellt, wurde dieses Phänomen der Existenz eines kinetischen und eines thermodynamischen helikalen Aggregates zugeschrieben. Im Gegensatz zu den helikalen *H*-Aggregaten von **74a** wurde für das Squarain **74b** unter selbigen Bedingungen die Bildung von *J*-Aggregaten beschrieben.

Ein weiteres, äußerst elegantes Beispiel für die Bildung ausgedehnter Squarainaggregate stellt die von Ajayaghosh und Mitarbeitern beschriebene, durch Calciumionen assistierte, Aggregation von verknüpften Bis- und Trissquarainen dar.^[81,82] Die Aggregation der Trissquaraine **75a-c** kann dabei entweder durch Zugabe von Wasser zu einer Lösung der Farbstoffe in Acetonitril oder durch Zugabe von Calciumionen eingeleitet werden. Die dadurch hervorgerufene hypsochrome Absorptionsbande wird dabei durch eine stärkere Faltung der Chromophoreinheiten erklärt, wodurch diese, wie in Abbildung 13 dargestellt, durch die resultierende räumliche Nähe miteinander in Wechselwirkung treten.

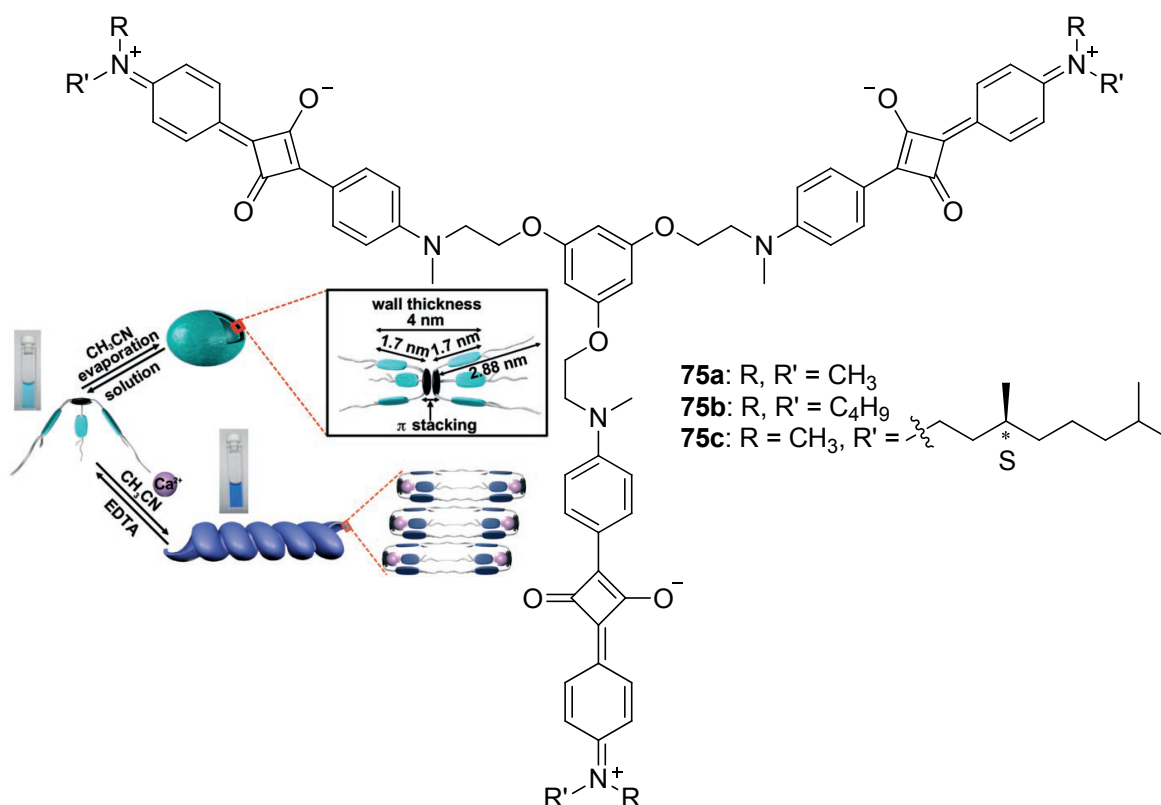


Abbildung 13. Molekülstruktur von **75a-c**, die Illustration der ablaufenden Selbstorganisationsprozesse und die auftretenden Morphologieänderungen.^[82] Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 82. Copyright (2007) John Wiley and Sons.

Durch Einengung einer reinen Acetonitril Lösung und darauf folgender Entfernung des Lösungsmittels konnte mittels AFM- und TEM-Untersuchungen die Bildung von Vesikeln beobachtet werden. Im Falle der Calciumionen induzierten Aggregation hingegen wurden in AFM-Studien helikale Aggregate gefunden, welche bei Einführung chiraler Information in den Farbstoff, wie im Fall von **75c**, zu einem deutlichen CD-Signal führten. Die durch die Calciumionen assistierte Ausbildung der helikalen Aggregate konnte durch Zugabe eines stärkeren Liganden wie EDTA rückgängig gemacht werden, da mittels Komplexierung der Calciumionen diese aus dem Aggregatverbund entfernt werden und die Squaraine sich in gelöste Monomere zurückfallen. Ein ähnliches Verhalten wurde für verwandte Bissquaraine gefunden, welche unter Zugabe von Calciumionen zunächst in einem kinetisch kontrollierten Aggregationsprozess Mizellen bilden, die sich in der Folge in einer langsamen thermodynamisch kontrollierten Transformation zu ausgedehnten Fasern umlagern, was mit einem starken Anstieg der Absorptionsstärke des Aggregates einhergeht.^[81]

Als abschließende Bemerkung zu den hier vorgestellten und bisher veröffentlichten Arbeiten zu Squarainaggregaten ist festzuhalten, dass, wie auch von den Autoren dieser Arbeiten herausgestellt wird, die treibenden Kräfte zur Bildung der beobachteten Aggregate zumeist starke hydrophobe Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder wie im letzten Beispiel auch die Komplexierung von Metallkationen sind. Beispiele für Squarainaggregate, die nicht auf so starken, hochgerichteten supramolekularen Wechselwirkungen beruhen, sowie thermodynamische und mechanistische Untersuchungen an einfachen Squarainen in gebräuchlichen organischen, wasserfreien Solventien sind dagegen äußerst rar und praktisch nicht existent. Zu einem besseren Verständnis und Einordnung der Squaraine im Vergleich zu anderen funktionalen Farbstoffen wie Perylenen und Merocyaninen in Bezug auf ihre Aggregationsneigung sind daher weiterführende thermodynamische und mechanistische Aggregationsstudien in unpolaren organischen Lösungsmitteln äußerst erstrebenswert.

2.1.5 Funktionale Anwendungen von Squarainfarbstoffen

Squaraine besitzen einzigartige optische Eigenschaften, die sie schon früh zu idealen Kandidaten für zahlreiche funktionale Anwendungen gemacht haben. Sie besitzen charakteristischer Weise eine intensive Absorptionsbande im roten bis hin zum nahinfraroten Spektralbereich und weisen häufig auch eine intensive Fluoreszenz auf.^[83] Dieser Umstand führte zur Entwicklung von Squarainen für biologische und medizinische Diagnostik- anwendungen bis hin zum Einsatz in optoelektronischen Bauteilen.^[68,70] Im Folgenden werden einige dieser Anwendungen, die für diese Arbeit von besonderer Bedeutung sind, vorgestellt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Verwendung von Squarainen in der organischen Photovoltaik gelegt wird.

2.1.5.1 Absorptionsbasierte Anwendungen von Squarainen

a) Datenspeicherung

Squaraine besitzen, wie andere NIR-Chromophore, potentielle Bedeutung für alle Datenspeichermedien, die auf der Verwendung von Galliumarsenidlasern oder Nd:YAG-Lasern basieren, die in einem Wellenlängenbereich von 780 - 803 nm bzw. 1064 nm operieren. Dabei kamen und kommen Squaraine aufgrund ihrer langwelligen Absorptionseigenschaften auf beschreibbaren CDs als lichtempfindliche organische Schicht unterhalb der reflektierenden Schicht zum Einsatz. Durch ihre Fähigkeit, die NIR-Strahlung des Lasers zu absorbieren, sorgen sie beim Brennvorgang für die Erzeugung der so genannten „Pits“, die

durch eine Veränderung der Reflexionseigenschaften der Schicht zur Datenspeicherung und Datenauslesung genutzt werden.^[84]

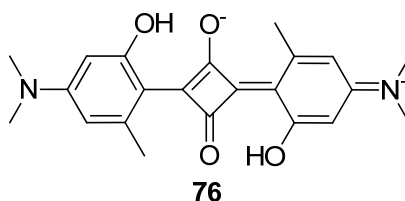


Abbildung 14. Molekülstruktur des photoleitenden Squarains **76**.

Ein weiteres kommerzielles Einsatzgebiet von Squarainen findet sich in ihrer Eigenschaft als Photorezeptoren in Laserdruckern.^[85] Dabei werden die zu druckenden Informationen ebenfalls mittels eines Lasers auf eine Trommel mit einer Schicht photoleitender Moleküle geschrieben, bevor die geschriebenen Daten nach dem Entwicklungsschritt, dem eigentlichen Druckvorgang, wieder gelöscht werden. In solchen Druckern kommen Squaraine, wie das in Abbildung 14 dargestellte Squarain **76** zum Einsatz, das bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 830$ nm photoleitend wird.

b) Photodynamische Therapie (PDT)

Bei der photodynamischen Therapie (PDT) wird ein Sensibilisator, der durch Licht angeregt wird, in cancerogenen Zellgeweben angereichert und durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge angeregt, wodurch er die Anregungsenergie auf im Gewebe befindliche Sauerstoffspezies überträgt. Dadurch wird reaktiver Singulett-Sauerstoff erzeugt, der auf die umgebenden Zellen eine toxische Wirkung hat und somit zur Zerstörung der Tumorzellen führt. Aufgrund der bereits erwähnten langwelligen Absorptionseigenschaften von Squarainen erscheinen sie als ausgezeichnete Kandidaten für PDT-Anwendungen, da ihre Absorption auf das so genannte optische Fenster biologischer Gewebe zwischen 600 und 1200 nm abgestimmt werden kann.^[86] In diesem Wellenlängenbereich erzielt man zum einen die größtmögliche Eindringtiefe und zum anderen ist die Verwendung von niederenergetischer Anregungsstrahlung möglich, wodurch eine Schädigung des umliegenden Gewebes vermindert wird. Zahlreiche verschiedene Struktur motive wurden in Hinblick auf PDT-Anwendungen synthetisiert, wobei die Donoreinheiten der Squaraine variiert wurden. Dabei wurden unter anderem verschiedene heteroaromatische Methylbasen,^[87,88] Anilinderivate,^[89] Pyrrole^[90,91] und Chinoline^[92] verwendet. Zu den wenigen Squarainen, die bereits in vitro bzw. in vivo in PDT-Tests Anwendung fanden, zählen die in Abbildung 15 dargestellten Squaraine **77a,b** und **78** sowie das Bissquarain **79**.^[93,94]

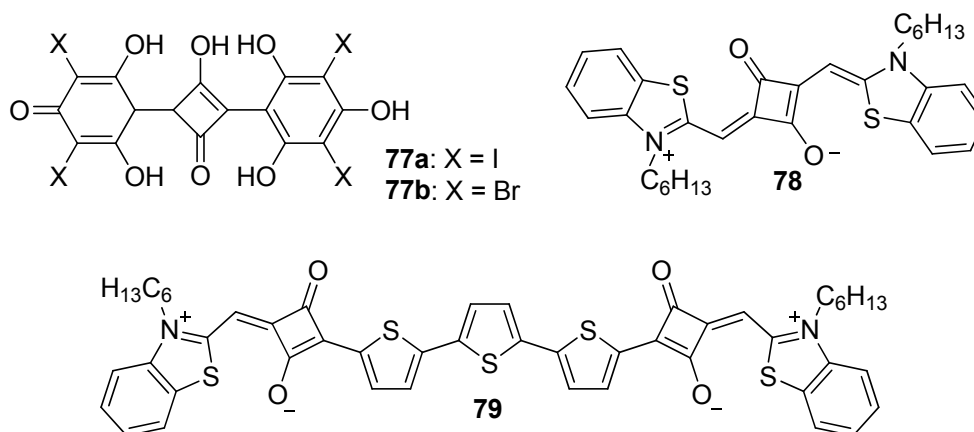


Abbildung 15. Molekülstruktur der in vitro und in vivo für PDT-Anwendungen getesteten Squarainderivate **77a,b**, **78**, **79**.

Die Squaraine **77a** und **77b** zeigten dabei PDT Aktivität bei der Behandlung von AS52 Eierstockzellen des Chinesischen Hamsters und wurden auch erfolgreich in vivo an Mäusen mit Hauttumoren eingesetzt. Dabei wurde eine beachtliche Reduzierung des Tumolvolumens erzielt. Die Squaraine **78** und **79** wurden an den vier Tumorzelllinien MCF-7, HepG2, B78-H1 und HeLa getestet. Für beide Verbindungen wurde dabei eine starke Zelltoxizität bei Bestrahlung festgestellt.

Die größte Herausforderung für die Anwendung von Squarainen in Geweben besteht dabei im Transport der Farbstoffe in die betroffenen Gewebe und die Überbrückung der Zellmembranen. Dazu sind zum einen eine ausreichende Wasserlöslichkeit und zum anderen das Unterbinden von Aggregation erforderlich. Neben der Verwendung von polaren wasserlöslichkeitsvermittelnden Substituenten^[95,96] wurde insbesondere durch Kupplung mit Proteinen und Cholesterin eine verbesserte Zellpermeabilität erzielt.^[97,98]

c) Frequenzverdopplung (SHG)

Nichtlinear optisch aktive Materialien sind unter anderem für potentielle Anwendungen in Photoschaltern und elektrooptischen Modulatoren von Interesse.^[99] Um Chromophore mit geeigneten Eigenschaften für solche Anwendungen zu erhalten, ist für gewöhnlich eine hohe Polarisierbarkeit des π -Systems von Nöten. Diese wurde in den meisten Beispielen frequenzverdoppelnder Chromophore durch eine starke Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptoreinheit des Systems realisiert.^[100] Im Gegensatz zu symmetrischen Squarainen, für die aufgrund ihrer Donor-Akzeptor-Donor-Struktur keine frequenzverdoppelnden Eigenschaften zu erwarten sind, besitzen unsymmetrische Squaraine meist ein permanentes

Grundzustandsdipolmoment, das durch die unterschiedlichen Donorstärken und die dadurch bedingte Bevorzugung einer der möglichen Resonanzstrukturen hervorgerufen wird.

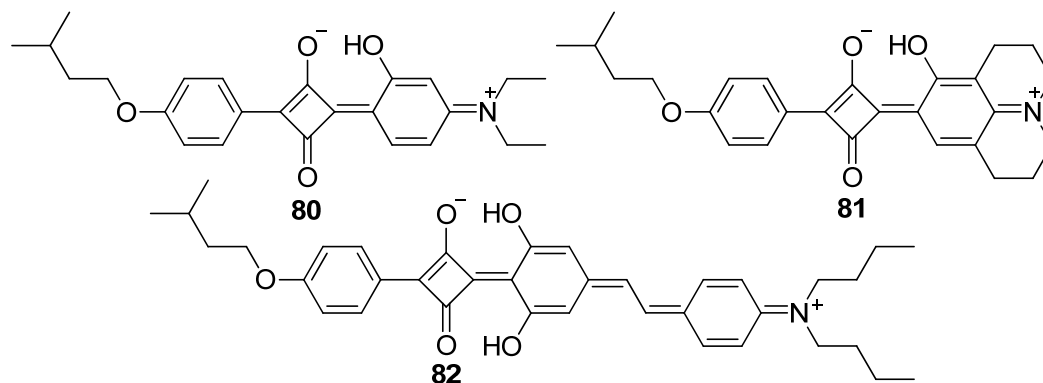


Abbildung 16. Molekülstruktur der unsymmetrischen Squaraine **80**, **81** und **82**.

Für die unsymmetrischen Squaraine **80**, **81** und **82** in Abbildung 16 konnten dadurch beachtliche Hyperpolarisierbarkeiten β von bis zu 481×10^{-30} esu und eine Nullfrequenz von $\beta(0) = 170 \times 10^{-30}$ esu realisiert werden, wodurch unsymmetrische Squaraine mit zu den besten dipolaren Farbstoffen für frequenzverdoppelnde Anwendungen gehören.^[101]

d) Zwei-Photonen-Absorption

Organische Moleküle, die die Fähigkeit besitzen, effizient gleichzeitig zwei Photonen mit gleicher oder unterschiedlicher Energie zu absorbieren, sind sowohl für biologische als auch für materialwissenschaftliche und physikalische Anwendungen von Bedeutung. So sind sie zum Beispiel vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in der photodynamischen Therapie (siehe oben), zwei-Photonen Fluoreszenzmikroskopie oder der dreidimensionalen optischen Datenspeicherung.^[100] Ein Maß für die Effizienz, mit der ein zwei-Photonen-Absorptionsprozess stattfindet und damit ein Maß für die Güte einer Verbindung für diese Anwendungen, stellt der zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt δ dar.

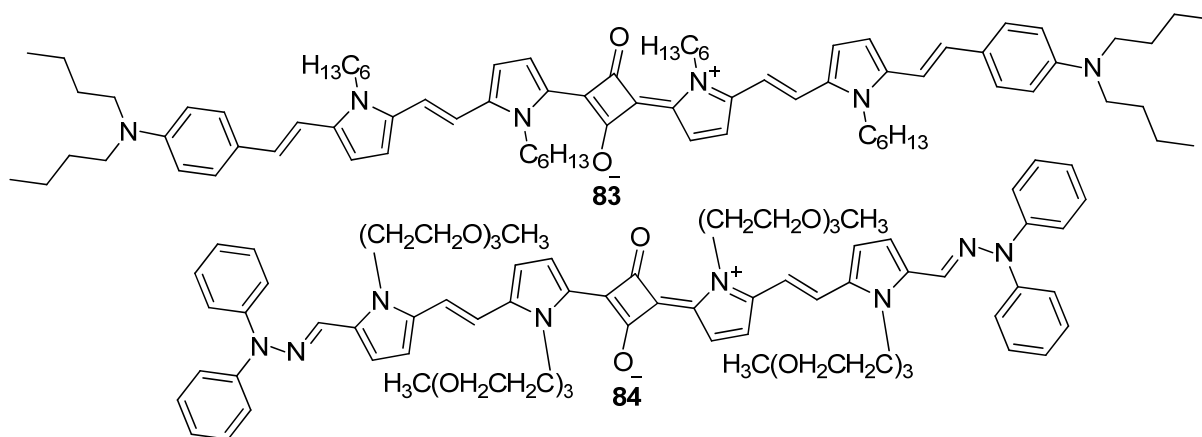


Abbildung 17. Molekülstrukturen der Squaraine **83** und **84**.

Unter den zahlreichen Systemen, die im Hinblick auf solche zwei-Photonen-Absorptionseigenschaften untersucht wurden, nehmen Donor-Akzeptor-Donor-Systeme eine bedeutende Rolle ein, wodurch Squaraine wiederum zu idealen Verbindungen für solche Untersuchungen werden.^[102,103] Erste Arbeiten an Squarainen sowie konjugierten Squarainoligomeren erreichten einen zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt von $\delta = 5000 \text{ GM}$ in einem Wellenlängenbereich von 820 – 890 nm.^[104] Eine Verbesserung der zwei-Photonen-Absorptionseigenschaften von Squarainen erzielten Marder und Mitarbeiter durch eine Erweiterung des konjugierten π -Systems des Squaraingerüsts.^[105] Dadurch wurden für die in Abbildung 17 dargestellten Squaraine **83** und **84** extrem hohe zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitte von $\delta = 33000 \text{ GM}$ für **83** und $\delta = 14000 \text{ GM}$ für **84** erreicht.

2.1.5.2 Squaraine als molekulare Sonden

a) Metallkationensensoren

Aufgrund ihrer Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften haben Squaraine große Aufmerksamkeit in Bezug auf ihre Verwendung als molekulare Sonden für zahlreiche Metallkationen erregt. Solche Sensorikanwendungen sind im Hinblick auf die Bedeutung diverser Metallkationen in physiologischen Prozessen,^[106] bei der Verarbeitung und Entsorgung von Metallen sowie bei der Kontrolle von Industrieabfällen und Abgasen von Interesse.^[107]

Den Einfluss einer ganzen Serie von Metallkationen auf die spektralen Eigenschaften von Squarainen, darunter auch die in Abbildung 18 dargestellten, untersuchten Martínez-Máñez und Rurack mit Mitarbeitern.^[108] Sie beobachteten dabei, dass mit Ausnahme der Ba^{2+} -Ionen, welche selektiv lediglich mit **86** ($n=3$) komplexierten, alle untersuchten Metallkationen (Hg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) spektrale Veränderungen in den Absorptionsspektren der untersuchten Squaraine hervorriefen. Dabei wurde bei der Titration mit den entsprechenden Metallkationen entweder die Ausbildung einer hypsochrom oder bathochrom verschobenen Absorptionsbande beobachtet. Bei Zugabe eines deutlichen Überschusses an Metallkationen wurde dabei ein vollständiges Ausbleichen der ursprünglichen Squarainabsorptionsbande und das Auftreten einer stark hypsochromen Absorptionsbande zwischen 450 nm und 500 nm beobachtet. Diese spektralen Veränderungen wurden von den Autoren anhand von pH-abhängigen Studien der Bildung von unterschiedlichen Squarain-Metall-Komplexen zugeschrieben. Dabei wurde die Ausbildung der bathochrom verschobenen Bande einer Komplexbildung der Metallkationen durch die Sauerstoffatome am zentralen Squarainvierring

und die Ausbildung der hypsochromen Bande der Komplexierung der Metallkationen durch den Anilinstickstoff an der Donoreinheit zugeordnet. Die Ausbildung der stark hypsochrom verschobenen Absorptionsbande und das Ausbleichen der Lösungen bei höheren Metallionenkonzentrationen wurde in Analogie einer gleichzeitigen Komplexierung mehrerer vorhandener Koordinationsstellen zugeschrieben. Analoge spektrale Änderungen verschiedener Squaraine, insbesondere bei Zugabe von Kupfer(II)ionen, konnten auch von anderen Gruppen bestätigt werden.^[109 - 114]

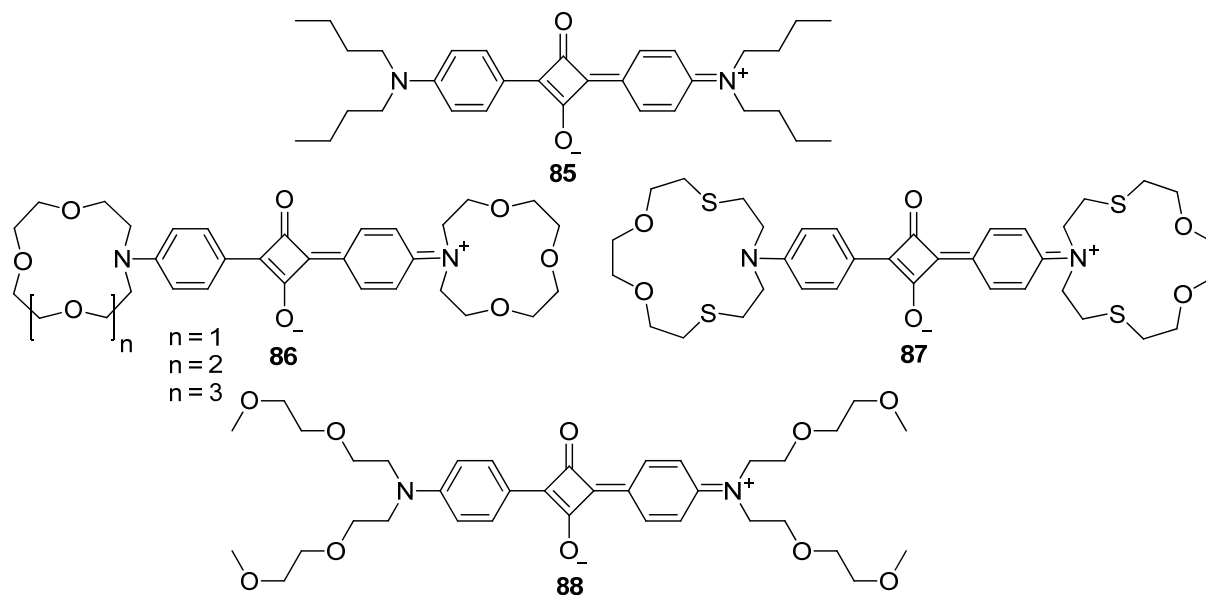
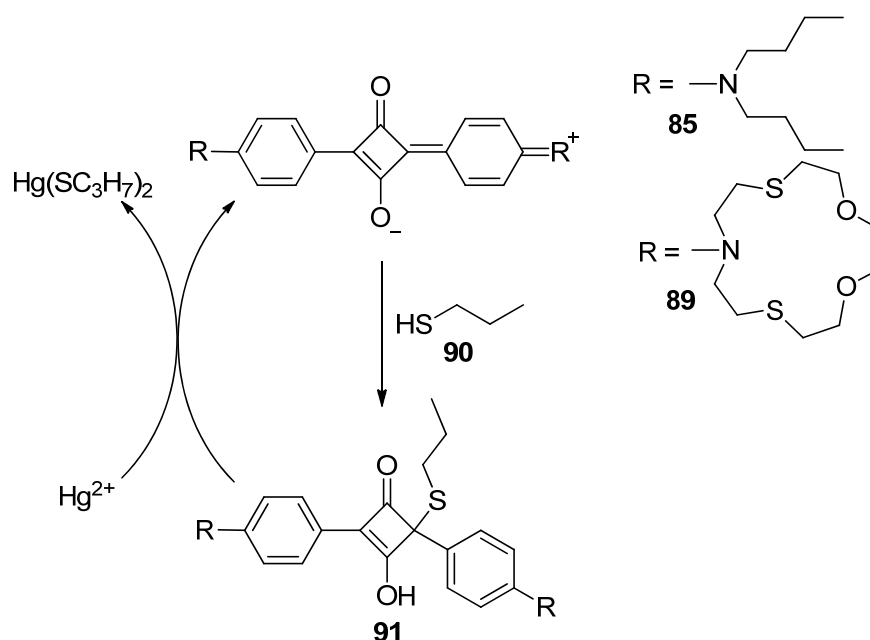


Abbildung 18. Molekülstrukturen der Squaraine 85, 86, 87 und 88.

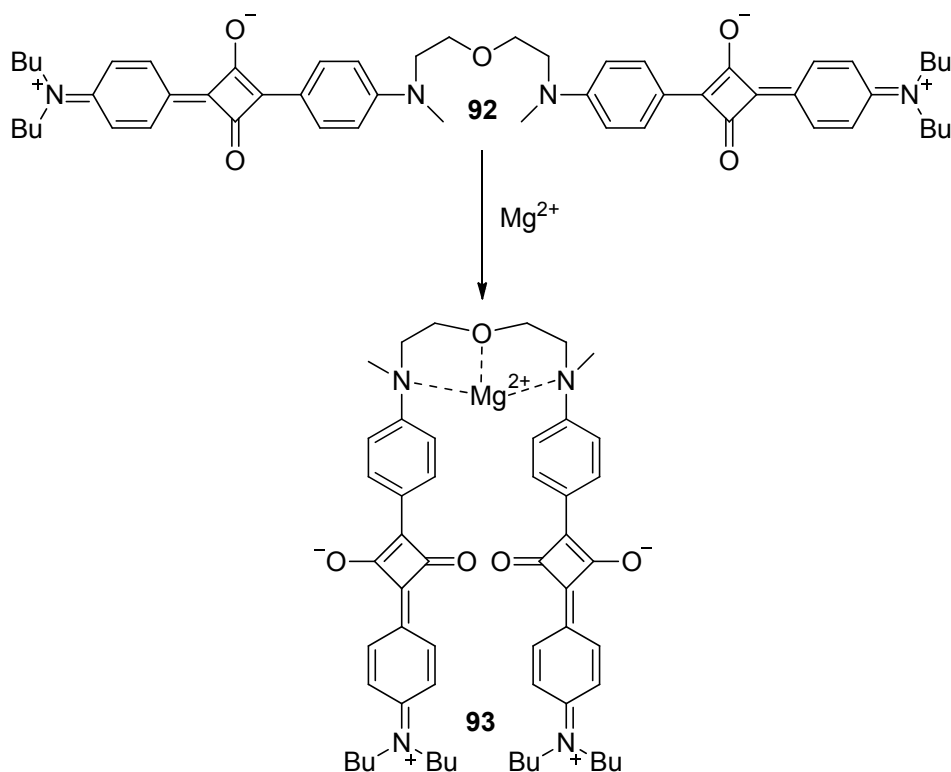
Ein weiterer Ansatz, der auf der Labilität von Squarainen gegenüber reaktiven Nukleophilen beruht, wurde zum selektiven Nachweis von Quecksilber(II)ionen entwickelt.^[115] Dabei macht man sich zu Nutze, dass Squaraine mit Thiolen, wie in Schema 15 dargestellt, reagieren, wodurch die Konjugation des π -Systems unterbrochen wird, was zu einem Verlust der Absorptionseigenschaften und zu einer Entfärbung der Squarainlösung führt.^[116] Diese Labilität der Squaraine gegenüber Nukleophilen kann auf gleiche Weise auch zum Nachweis von Cyanidionen genutzt werden.^[117] Im Falle von Thiolen kann die nukleophile Addition durch Zugabe von Quecksilber(II)ionen aufgrund deren Affinität zu Schwefel rückgängig gemacht werden, wodurch die Konjugation des π -Systems und damit die ursprüngliche Squarainabsorption wiederhergestellt wird.

Auf analoge Weise ist der selektive Nachweis der Aminosäure Cystein möglich sowie die Verwendung substratgebundener Thiolsquarainaddukte zum Nachweis von Quecksilber(II)ionen.^[116,118]



Schema 15. Nukleophiler Angriff unter Addition eines Thiols an das Squarain- π -Gerüst und Regenerierung der π -Konjugation in Gegenwart von Hg^{2+} .

Als letztes Beispiel für den Nachweis von Metallkationen durch Squaraine soll hier ein Beispiel von Ajayaghosh und Mitarbeiter zum selektiven Nachweis von Magnesium- und Calciumionen vorgestellt werden.^[119,120] Dabei werden zwei Squarainchromophore über eine funktionale Brücke verknüpft, wodurch freie Koordinationsstellen entstehen, die durch Metallkationen besetzt werden können. So führt, wie in Schema 16 dargestellt, die Koordination von Magnesiumionen zu einer Fixierung der Brücke und einer räumlichen Annäherung der Chromophore. Die dadurch induzierte exzitonische Wechselwirkung der Chromophore erzeugt eine starke hypsochrome Bande in den Absorptionsspektren. Durch das größere Calciumkation ist eine solche Abwinkelung nicht möglich, allerdings werden zwei Bissquaraine **92** so koordiniert, dass es zwischen ihnen ebenso zu einer exzitonischen Wechselwirkung kommt, die das Auftreten einer hypsochromen Absorptionsbande bewirkt. Durch Verlängerung der Polyetherbrücke konnte des Weiteren ein selektiver Nachweis von Calciumionen erreicht werden.^[120]

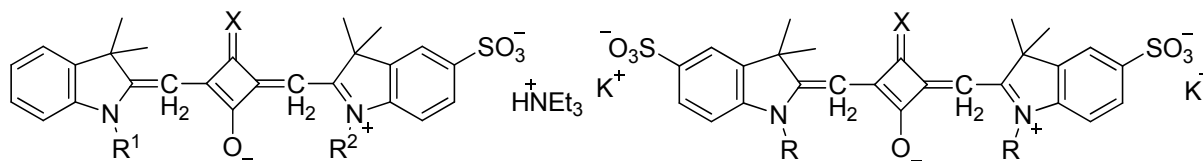


Schema 16. Schematische Komplexierung von Mg^{2+} -Ionen durch das Bissquarain **92** und Illustration der postulierten Faltung des Squarain- Mg^{2+} -Komplexes **93** zur Ausbildung der beobachteten exzitonischen Wechselwirkung.

b) Fluoreszenzmarker

Die spektralen Eigenschaften von Squarainen reagieren äußerst sensitiv auf Veränderungen des sie umgebenden Mediums.^[121] So sind die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von Squarainen in hohem Maße zum Beispiel von der Polarität des umgebenden Mediums, der Temperatur und dem vorherrschenden pH-Wert abhängig, wodurch sie Veränderung ihrer Umgebung, wie sie zum Beispiel durch Bindungsereignisse in biologischen Geweben entstehen, durch messbare spektrale Veränderungen anzeigen. So zeigen die in Abbildung 19 dargestellten Squaraine **94a-d** und **96a-c** in Wasser extrem niedrige Fluoreszenzquantenausbeuten von $\Phi_f \approx 0.02-0.10$. Werden sie jedoch wie **95a-d** und **97a-c** kovalent an Proteine gebunden, so steigt ihre Quantenausbeute durch die erhöhte Lipophilie ihrer Umgebung sprunghaft an ($\Phi_f \approx 0.13-0.45$).^[43] Diese spektralen Eigenschaften und die einfache Modifizierbarkeit der Squaraine haben zu zahlreichen Anwendungen solcher Squarainfarbstoffe für biologische Bildgebungsverfahren geführt.^[122,123] Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Familie kommerziell erhältlicher Fluoreszenzmarker entwickelt, die sogenannten *Seta*-Farbstoffe.^[124-126]

Neben diesen Squarainfluoreszenzmarkern für Proteine existieren auch Beispiele für Glucosesensoren, die aufgrund der durch Zucker hervorgerufenen Polaritätsänderungen ebenfalls markante Veränderungen ihrer Fluoreszenzeigenschaften zeigen.^[127]



94a: X = O; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOH

94b: X = C(CN)₂; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOH

94c: X = S; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOH

94d: X = C(CN)₂; R¹ = (CH₂)₃COOH; R² = Et

95a: X = O; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOSBu

95b: X = C(CN)₂; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOSBu

95c: X = S; R¹ = Me; R² = (CH₂)₅COOSBu

95d: X = C(CN)₂; R¹ = (CH₂)₃COOSBu; R² = Et

96a: X = O; R = (CH₂)₃COOH

96b: X = C(CN)₂; R = (CH₂)₃COOH

96c: X = S; R¹ = R = (CH₂)₃COOH

97a: X = O; R = (CH₂)₃COOSBu

97b: X = C(CN)₂; R = (CH₂)₃COOSBu

97c: X = S; R = (CH₂)₃COOSBu

Abbildung 19. Molekülstrukturen von auf Squarainen basierenden Fluoreszenzmarkern.

Die bereits oben beschriebene Labilität von Squarainen gegenüber reaktiven Nukleophilen (siehe Schema 15) kann dabei nicht nur für den Nachweis von Quecksilberkationen sondern auch zur Detektion von Anionen und Thiolen genutzt werden.^[116-128] Da bei dieser Reaktion mit dem Ausbleichen der Absorption auch eine Fluoreszenzlöschung einhergeht, können solche Squaraine auch folgerichtig als Fluoreszenzmarker für Thiofunktionen in biologischen Systemen eingesetzt werden, wobei anders als bei den Proteinnachweisen die Detektion nicht durch eine Intensivierung der Fluoreszenz sondern durch eine Löschung selbiger erfolgt.

Neben diesen einfachen molekularen Fluoreszenzmarkern gibt es auch einige Beispiele komplexerer, supramolekularer Marker. So beschrieben Lee *et al.*, wie durch Ausnutzung der Selbstorganisation des amphiphilen Polymaleinsäureanhydrids in Vesikel fluoreszierende Nanopartikel hergestellt werden können.^[129] Dabei lagern sich Squarainfluorophore an der Außenhülle der Vesikel an, die dann als Ganzes in lebende Zellen eingebracht werden können.

Ein anderer bemerkenswerter Ansatz zur Entwicklung von squarainbasierten Fluoreszenzmarkern mit erhöhter Photostabilität und Fluoreszenzquantenausbeute beruht auf den von Smith und Mitarbeitern entwickelten Squarainrotaxanen.^[130-132] Durch Einbau der Squaraine in Rotaxane, wie es in Abbildung 20 schematisch dargestellt ist, werden diese sterisch vor nukleophilen Angriffen abgeschirmt, wodurch ihre Stabilität deutlich erhöht wird. Da sich gleichzeitig die chemische Umgebung der Squaraine im Rotaxanverbund im

Vergleich zu freien molekularen Sonden wesentlich geringfügiger verändert, sind ihre spektralen Eigenschaften weit weniger umgebungsabhängig. Ihre Funktion als Fluoreszenzmarker müssen sie daher durch spezifische funktionale Gruppen erhalten, die selektiv an bestimmte Gewebe koordinieren. Auf diese Weise konnten zum Beispiel Fluoreszenzmarker entwickelt werden, die sich selektiv an zinkhaltigen Membranen eines Bakteriums (*S. typhimarium*) anlagern.^[131]

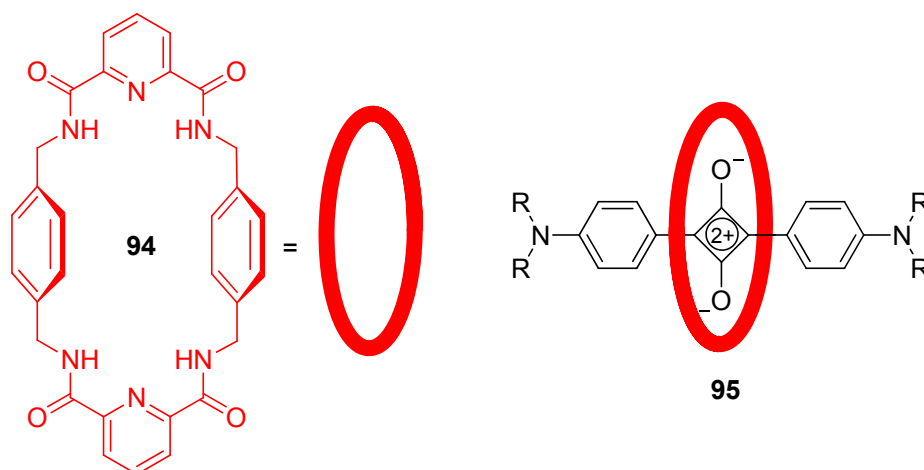


Abbildung 20. Exemplarische Darstellung der Bildung eines Squarainrotaxans über die Koordination des Squarains mittels Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffakzeptorfunktionen am zentralen Squarainvierring.

2.1.5.3 Squaraine in optoelektronischen Bauteilen

Organische Halbleitermaterialien haben in jüngster Zeit für zahlreiche Anwendungen großes Interesse erweckt, da sie die Herstellung flexibler und kostengünstiger, funktionaler Bauteile ermöglichen könnten. Dabei liegt das Hauptaugenmerk insbesondere auf organischen Feldeffekttransistoren (OFET), organischen Leuchtdioden (OLED) und organischen Solarzellen. Neben zahlreichen anderen funktionalen Farbstoffklassen wurden auch Squaraine in solchen Bauteilen getestet. Die folgenden zwei Unterkapitel geben eine Übersicht über die bisherige Verwendung von Squarainen in optoelektronischen Bauteilen. Dabei wird der Verwendung von Squarainen in BHJ-Solarzellen aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit ein gesondertes Unterkapitel gewidmet.

a) Licht emittierende organische Feldeffekttransistoren – LEOFETs

Bei der Verwendung von organischen Molekülen in OFETs werden in der Regel entweder negative Ladungsträger – Elektronen – oder positive Ladungsträger – Löcher – transportiert, da die meisten Materialien „unipolar“ sind. Bei Verwendung von ambipolaren Materialien ist

es jedoch möglich, Elektronen und Löcher zu transportieren. Diese Eigenschaft ambipolarer Materialien, zumeist NIR-Materialien, kann man sich in so genannten lichtemittierenden organischen Feldeffekttransistoren zunutze machen. Dabei legt man sowohl zwischen Gate- und Source-Elektrode als auch zwischen Gate- und Drain-Elektrode eine Spannung an, so dass gleichzeitig von beiden Seiten negative bzw. positive Ladungen in den Leitungs kanal injiziert werden. Wenn das örtliche Potential im Leitungs kanal dem Gatepotential entspricht, so kommt es zur Ausbildung einer p-n-Grenzfläche, an der die Ladungsträger unter Bildung von Exzitonen rekombinieren. Sofern die gebildeten Exzitonen strahlende Deaktivierungsprozesse durchlaufen, erhält man einen LEOFET. Das in Abbildung 21 gezeigte Squarain **96** wurde erfolgreich als organischer Halbleiter in einem lösungsprozessierten LEOFET eingesetzt, wodurch ein im NIR emittierender Transistor hergestellt werden konnte.^[133]

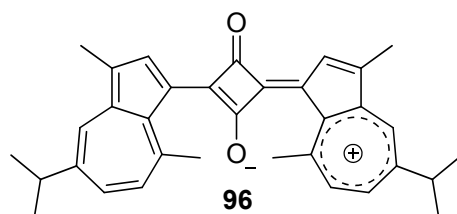


Abbildung 21. Molekülstruktur des in einem LEOFET eingesetzten, NIR-emittierenden Squarains **96**.

b) Grätzelzellen

Grätzelzellen sind neben den BHJ-Solarzellen die am häufigsten angewendete Solarzellenarchitektur in der organischen Photovoltaik.^[134] In diesen Zellen fungieren die organischen Farbstoffe als Sensibilisator, der das einfallende Sonnenlicht absorbiert und die dadurch gewonnene Anregungsenergie durch einen Elektronentransfer des gebildeten Exzitons auf einen anorganischen Halbleiter, in den meisten Fällen Titandioxid, überträgt. Die auf diese Weise erzeugten Elektronen werden durch den anorganischen Halbleiter zur Anode transportiert, während gleichzeitig die am Farbstoff zurückbleibenden Löcher über einen flüssigen oder festen Elektrolyten zur Kathode abtransportiert werden. Der große Vorteil gegenüber der BHJ-Architektur besteht bei den Grätzelzellen in der räumlichen Trennung der elektronenleitenden und lochleitenden Materialien, wodurch der durch Ladungsträgerrekombination verursachte Verlust minimiert wird.

Squaraine sind für Grätzelzellen besonders durch ihre Absorption im NIR-Spektralbereich von großem Interesse, da dieser mit den häufig verwendeten anorganischen Rutheniumfarbstoffen nur schwer zugänglich ist. Das und Mitarbeiter untersuchten dabei eine Serie von

symmetrischen und unsymmetrischen Squarainen, die sie mit Carboxylgruppen als Ankergruppen ausstatteten, damit die Squaraine effizient an die Titandioxidoberfläche binden können.^[135] Dabei zeigten die unsymmetrischen Squaraine deutlich höhere Effizienzen als die symmetrischen Verbindungen. So wurde für das symmetrische Squarain **97** ein Wirkungsgrad von 0.07 % erhalten, während für die unsymmetrischen Verbindungen **98** und **99** Effizienzen von 1.25 % bzw. 2.08 % erreicht wurden. Die besseren Wirkungsgrade der unsymmetrischen Squaraine konnten mittels quantenchemischer Berechnungen der Elektronendichteverteilung in den HOMO- und LUMO-Orbitalen erklärt werden. Bei unsymmetrischen Squarainen führen die Unterschiede in der Donorstärke der verwendeten Donoreinheiten zu einer gerichteten Anregung, wodurch sich die Elektronendichte im angeregten Zustand bevorzugt an der schwächeren Donoreinheit konzentriert. Durch diese günstige Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand wird die Elektronenübertragung auf das Titandioxid begünstigt.

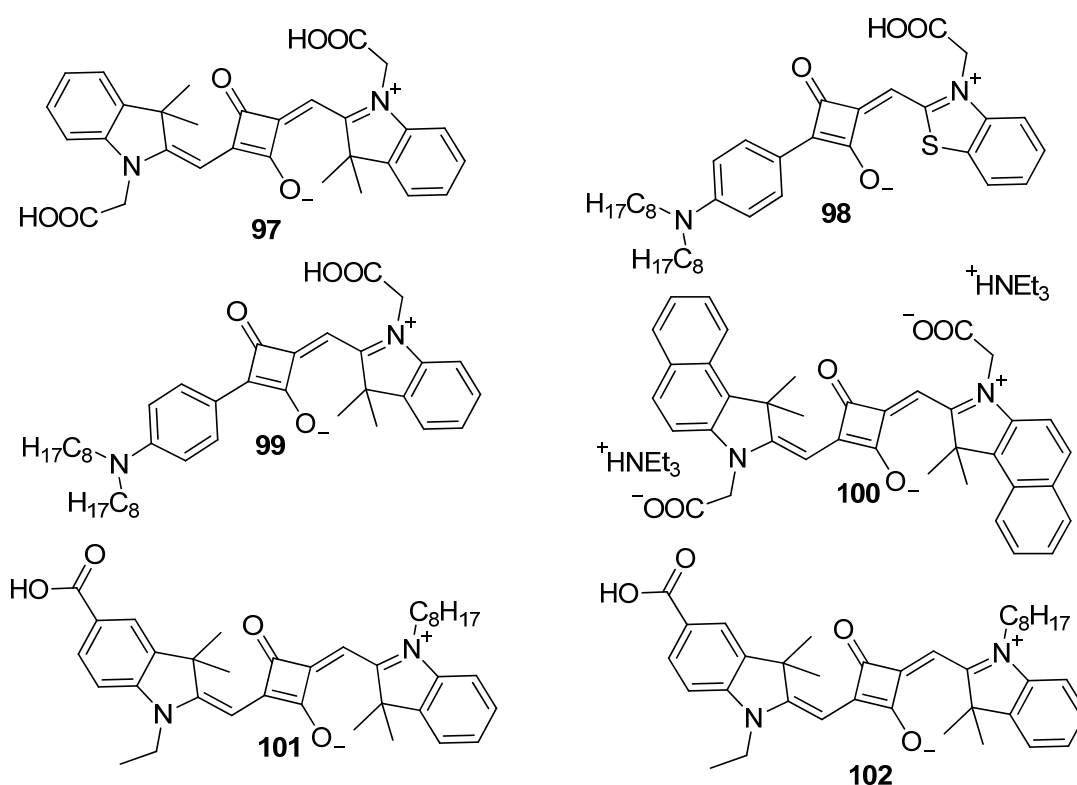


Abbildung 22. Molekülstruktur der in Grätzelzellen eingesetzten Squaraine **97-102**.

Im Folgenden konnten für weitere NIR-absorbierende Squaraine Effizienzsteigerungen erzielt werden. So weist Squarain **100** trotz seines symmetrischen Aufbaus einen Wirkungsgrad von 3.7 % auf.^[136] Des Weiteren konnte von der Gruppe um Nüesch gezeigt werden, dass eine direkte Einführung der Carboxylgruppe am Chromophor- π -Gerüst zu einer besseren

Wechselwirkung zwischen der Titandioxidoberfläche und dem π -System führt.^[137,138] Durch den dadurch erzielten effizienteren Elektronentransfer konnte eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades auf 4.5 % für **101** und 5.4 % für **102** erzielt werden.

Neben diesen strukturellen und elektronischen Verbesserungen besteht ein weitergehender Ansatz zur Steigerung der Solarzelleneffizienz von Squarainen in der Optimierung ihrer Absorptionseigenschaften. Da Squaraine charakteristischer Weise nur eine intensive und scharfe Absorptionsbande im langwelligen Spektralbereich besitzen, decken sie nur einen geringen Teil des solaren Spektrums ab. Sie lassen daher einen großen Teil der einfallenden Sonnenenergie ungenutzt. Um einen größeren Teil der Sonnenenergie nutzen zu können, untersuchten Beverina *et al.* das akzeptorsubstituierte Squarainderivat **103** (Abbildung 23).^[139] Solche akzeptorsubstituierten Squaraine weisen aufgrund der geänderten Symmetrie eine zusätzliche Absorptionsbande im blauen Spektralbereich auf. Die Autoren konnten dabei zeigen, dass durch diese Optimierung der Absorptionseigenschaften ein weit größerer Teil der einfallenden Strahlung genutzt werden kann. Sie erreichten damit in den getesteten Grätzelzellen Effizienzen von bis zu 4.70 %.

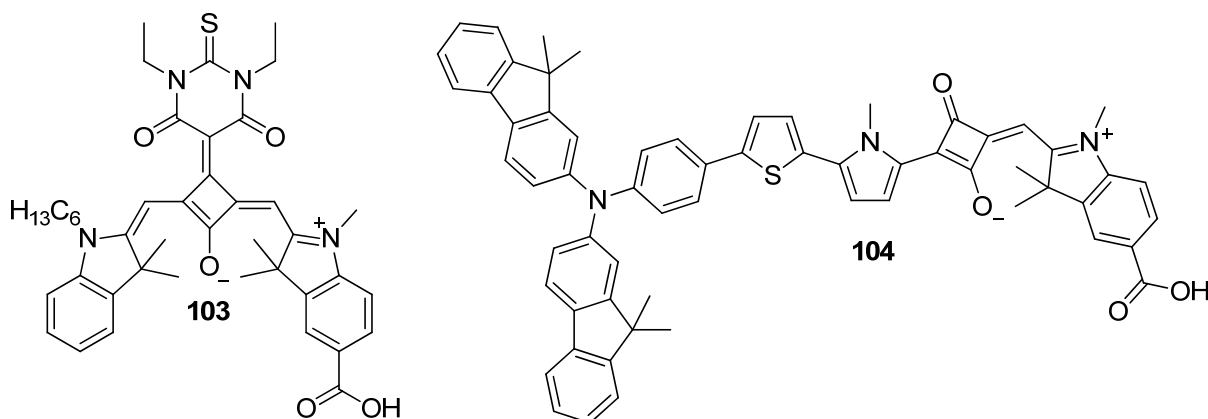


Abbildung 23. Molekülstruktur des in Grätzelzellen eingesetzten, akzeptorsubstituierten Squarains **103** und des π -verlängerten triarylaminfunktionalisierten Squarains **104**.

Mit einer Effizienz von bis zu 6.29 % ist das unsymmetrische Squarain **104** (Abbildung 23) das Squarainderivat mit der bisher höchsten Leistung in Grätzelzellen.^[140] Durch die Verwendung eines π -verlängerten Triarylamindonors konnte die Absorptionsbande des Squarains deutlich verbreitert und eine zusätzliche Absorptionsbande im blauen Spektralbereich erhalten werden, sodass die Squarainabsorption fast den kompletten Spektralbereich von 300 nm bis 800 nm abdeckt. Des Weiteren führen die stark unterschiedlichen Donoreinheiten bei Anregung zu einer starken Konzentration der Elektronendichte am Indolenindonor, wodurch ein effizienter Ladungstransfer auf das

Titandioxid gewährleistet wird. Das Zusammenspiel von optimierten Absorptionseigenschaften und optimierten elektronischen Eigenschaften führt somit zu einer deutlichen Effizienzsteigerung.

2.1.5.4 Squaraine in BHJ-Solarzellen

a) Physikalische Grundlagen

Organische Solarzellen beruhen auf dem Prinzip, dass ein organischer p-Halbleiter (Elektronendonator) und ein organischer n-Halbleiter (Elektronenakzeptor) an ihren Grenzflächen einen p-n-Übergang ausbilden, an dem durch Lichteinstrahlung erzeugte Exzitonen einen Elektronentransfer eingehen. Die so erzeugten Ladungsträger können dann durch die organischen Halbleitermaterialien zu den Elektroden abgeleitet werden, wodurch ein Stromfluss zustande kommt.^[141] Eine deutliche Verbesserung dieses einfachen Wirkungsprinzips konnte durch die Entwicklung der BHJ-Architektur erbracht werden.^[142,143] Bei diesem Zelltyp besteht die aktive Schicht aus einer Mischung des Donor- und Akzeptormaterials, wodurch eine sich durchdringende, netzwerkartige Morphologie der aktiven Schicht entsteht. Durch diese gegenseitige Durchdringung der Donor- und Akzeptorphase wird die p-n-Grenzfläche in der aktiven Schicht deutlich vergrößert und der Abstand zur Heterogrenzfläche auf wenige Nanometer reduziert, wodurch mehr Exzitonen die Grenzfläche erreichen. Ein schematischer Aufbau einer solchen BHJ-Solarzelle ist in Abbildung 24 dargestellt. Als Elektronendonator wurden bereits zahlreiche organische Halbleiter in BHJ-Zellen verwendet, darunter Polymere und eine Vielzahl kleiner Moleküle.^[24,144] Sowohl für Polymere als auch für kleine Moleküle wurde im Laufe der letzten Jahre eine kontinuierliche Effizienzsteigerung erzielt. So wurden sowohl für Polymere als auch für kleine Moleküle Wirkungsgrade von über 8 % berichtet, und erst vor kurzem die kritische Marke von 10 % übertroffen.^[3,4,145] Anders als bei den Donormaterialien stellen Fullerenderivate aufgrund ihrer einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften die dominierende Spezies an Elektronenakzeptormaterialien dar.^[146] Für die Herstellung der aktiven Schicht existieren dabei prinzipiell zwei Methoden – die Prozessierung aus Lösung und durch Aufdampfen. Bei ersterer wird die aktive Schicht durch Rotationsbeschichtung mit einer Lösung aus Donor- und Akzeptorkomponente aufgebaut. Hierbei können sowohl Polymere als auch kleine lösliche Moleküle eingesetzt werden. Die Zellmorphologie kann hierbei durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Konzentrationen bzw. Masseverhältnissen zwischen Donor und Akzeptor sowie durch anschließendes Tempern beeinflusst werden.^[147-149] Beim Aufdampfen hingegen ist lediglich die Verwendung von

kleinen, sublimierbaren Molekülen möglich. Die Morphologie der aktiven Schicht kann dabei unter anderem durch die Aufdampfraten des Donors und des Akzeptors beeinflusst werden.

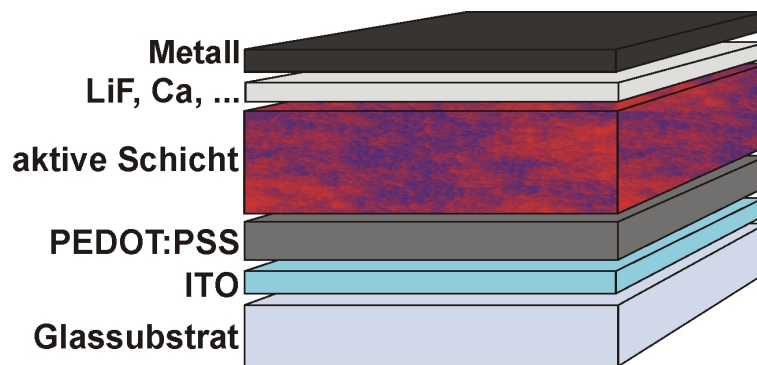


Abbildung 24. Schematischer Aufbau einer lösungsprozessierten BHJ-Solarzelle. Die aktive Schicht besteht dabei aus einem organischen p- und n-halbleitenden Material.

Die Effizienz von BHJ-Solarzellen wird dabei von drei charakteristischen Größen bestimmt: Der Leerlaufspannung V_{OC} , die im Wesentlichen von der Lage der FMO-Energieniveaus der verwendeten Donor- und Akzeptormaterialien abhängig ist, der Kurzschlussstromdichte J_{SC} , die mit der Fähigkeit, Exzitonen und Ladungsträger zu generieren und zu transportieren, zusammenhängt und dem Füllfaktor FF , der mit dem Serienwiderstand der aktiven Schicht korreliert und somit ähnlich wie die J_{SC} von Ladungstransporteigenschaften der aktiven Schicht abhängig ist.

1) Leerlaufspannung V_{OC} :

Die Leerlaufspannung V_{OC} einer BHJ-Solarzelle wird im Wesentlichen durch die Molekülorbitalenergien der beteiligten Donor- und Akzeptormaterialien bestimmt. Wie in Abbildung 25 dargestellt, sind zwei Energiedifferenzen für die photovoltaische Eignung eines Donor-Akzeptor-Paars entscheidend: $\Delta E_{LUMO/LUMO}$ und $\Delta E_{D/A}$. $\Delta E_{LUMO/LUMO}$ ist dabei die Energiedifferenz zwischen dem LUMO-Niveau des Donors und dem LUMO-Niveau des Akzeptors. Diese Energiedifferenz muss ausreichend Triebkraft für den nötigen Elektronentransfer zur Ladungstrennung liefern. Im Allgemeinen wird hierfür ein Wert von 0.3-0.4 eV angenommen.^[150,151]

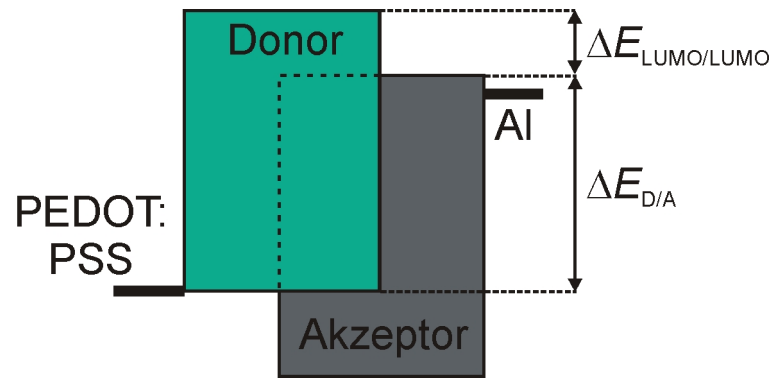


Abbildung 25. Schematische Darstellung der entscheidenden Energieniveaus und Energiedifferenzen in BHJ-Solarzellen.

$\Delta E_{D/A}$ hingegen gibt die Energiedifferenz zwischen dem LUMO-Niveau des Akzeptors (A) und dem HOMO-Niveau des Donors (D) wieder. In ihr spiegelt sich das energetische Potential und damit die maximal erzielbare Leerlaufspannung wider. Dieser Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und $\Delta E_{D/A}$ konnte experimentell bestätigt werden,^[151] so dass die Leerlaufspannung durch Formel 4

$$V_{OC} = \frac{|E_{HOMO-D}| - |E_{LUMO-A}|}{e} - \Delta \quad (4)$$

abgeschätzt werden kann. Δ stellt dabei einen empirischen Verlustfaktor dar. Dieser wird benötigt, da die erzielte Spannung in BHJ-Zellen meist nicht der maximal möglichen Energiedifferenz $\Delta E_{D/A}$ entspricht. Als Ursprung für Δ werden mehrere Verlustmechanismen diskutiert. Dazu zählen das Auftreten von Diffusionsspannung,^[151] Ladungsträgermobilitäten und Rekombinationsströmen,^[152] Bandkrümmungseffekte durch eine Fixierung des Fermi-niveaus,^[153] der Einfluss von Charge-Transfer-Zuständen bei der Ladungstrennung^[154] sowie Einflüsse der Elektroden.^[155,156]

Zusammenfassend lässt sich für die Leerlaufspannung V_{OC} festhalten, dass, obwohl ihr Ursprung durch die Molekülorbitalniveaus der Donor- und Akzeptorkomponente sehr anschaulich und eindeutig definiert ist, die exakten Verlustmechanismen, die zur Reduzierung der tatsächlich erzielten V_{OC} verglichen zur theoretisch möglichen Spannung führen, immer noch umstritten oder vielmehr unbekannt und Gegenstand aktueller Forschung sind.

2) Kurzschlussstromdichte J_{SC} :

Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist eine Größe, die sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt. An erster Stelle steht dabei zunächst die Erzeugung freier Ladungsträger in der aktiven Schicht. Hierzu bedarf es einer effizienten Absorption der auftreffenden

Sonnenstrahlung, einem schnellen und langreichweitigen Transport der gebildeten Exzitonen an die p-n-Grenzfläche und schließlich einem Ladungstransfer gefolgt von der Dissoziation des gebildeten Polaronpaars.^[151,157-159] Für die Generierung von Exzitonen besitzen funktionale Farbstoffe ideale Eigenschaften, da sie meist hohe Absorptionskoeffizienten aufweisen, wodurch sie in der Lage sind, selbst in dünnen Schichten einen Großteil des einfallenden Sonnenlichtes zu absorbieren. Für eine effiziente Exzitonenerzeugung ist allerdings eine perfekte Abstimmung ihrer Absorptionseigenschaften auf das Sonnenspektrum erforderlich. Da über 50 % der von der Sonne abgestrahlten Energie in Form von IR-Strahlung auf der Erde auftreffen und der solare Photonenstrom zwischen 700 nm und 900 nm sein Maximum durchläuft, sind insbesondere NIR Farbstoffe für organische Solarzellen von besonderem Interesse, da sie in der Lage sind, diese Strahlung zu absorbieren und nutzbar zu machen.^[11] Zur Nutzbarmachung der absorbierten Sonnenenergie muss der schnelle Exzitonentransport an die p-n-Grenzfläche gegeben sein. Exzitonendiffusionslängen in organischen Materialien variieren dabei zwischen 3 nm und 30 nm.^[160,161] Experimentelle sowie theoretische Betrachtungen des Exzitonentransports in funktionalen Farbstoffanordnungen lassen dabei den Schluss zu, dass insbesondere *J*-Aggregate vorteilhafte Exzitonentransporteigenschaften aufweisen sollten.^[162,163] Sind die Exzitonen schließlich an der p-n-Grenzfläche angekommen, bedarf es der Überwindung der Exzitonendissociationsenergie. In organischen Materialien beträgt diese meist zwischen 0.3 bis 0.5 eV. Da weder die thermische Energie noch das elektrische Feld innerhalb der Solarzelle genügend Triebkraft für die Überwindung der Exzitonendissociationsenergie liefert, ist für einen effizienten Ladungstransfer ein Energieabstand zwischen dem LUMO des Elektronendonors und dem LUMO des Elektronenakzeptors von mindestens 0.3 eV erforderlich.^[151] Der Ladungstransfer an der p-n-Grenzfläche führt zur Ausbildung eines Polaronenpaars, das durch Coulombkräfte miteinander wechselwirkt. Die entscheidende Triebkraft zur Überwindung der Coulombanziehung zwischen dem positiven und negativen Polaron und zur Bildung freier Ladungsträger im Material wird dabei durch das interne elektrische Feld zwischen den beiden Elektroden der Solarzelle bereitgestellt.^[158,159]

Nach der Erzeugung freier Ladungsträger ist der Transport zu den Elektroden die entscheidende Größe. Die Elektronen werden dabei in den LUMOs der Elektronenakzeptorkomponente transportiert, während der Lochtransport über die HOMOs des Elektronendonormaterials erfolgt. Anders als in anorganischen Halbleitern erfolgt der Ladungstransport in amorphen organischen Materialien nicht in so genannten

Leitungsbändern, sondern durch einen Hüpfprozess zwischen den Orbitalen der einzelnen Moleküle. Ihre energetische Verteilung wird über eine Zustandsdichteverteilung beschrieben, die einer Gauß-Funktion folgt. Ladungsträgerfallen können dabei innerhalb des Materials durch Bereiche auftreten, die im Falle der Elektronenleitung energetisch unter dem LUMO-Niveau beziehungsweise im Falle der Lochleitung energetisch über dem HOMO-Niveau liegen. Aus diesem Grund ist für organische Materialien eine schmale Zustandsdichteverteilung erstrebenswert.^[150,164,165]

Ein weiterer Verlustfaktor, der die Kurzschlussstromdichte J_{SC} begrenzt, besteht in der Rekombination von Ladungsträgern. Auf ihrem Weg zu den Elektroden können positive und negative Ladungsträger in räumlicher Nähe aufgrund der Coulombanziehung zu Polaronpaaren rekombinieren. Diese Paare können dann entweder erneut in freie Ladungsträger dissoziieren oder deaktiviert werden.

Im Allgemeinen ist ein möglichst effizienter Ladungsträgertransport zum Abtransport der generierten Ladungsträger erstrebenswert. Zu beachten ist allerdings, dass hohe Ladungsträgermobilitäten auch zu höheren Rekombinationsströmen führen, womit eine Reduktion der Leerlaufspannung V_{OC} einhergeht.^[166]

Der finale Schritt zur Gewinnung von Strom besteht im Übertritt der Ladungsträger aus dem organischen Material in die Elektroden. Die Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode muss daher so auf die organischen Halbleitermaterialien abgestimmt werden, dass ein Übertritt der Elektronen auf die Kathode und der Löcher auf die Anode möglich ist. Durch ein Angleichen der Austrittsarbeiten des organischen Halbleiters und des Metalls entsteht in den meisten Fällen durch dieses so genannte Fermi-niveau-Pinning ein ohmscher Kontakt zwischen der Arbeitselektrode und der aktiven Schicht.^[166] Um dabei einen gleichrichtenden Kontakt zu gewährleisten, darf die Angleichung der Austrittsarbeiten lediglich zwischen dem LUMO-Niveau des Elektronenakzeptors und dem Kathodenmaterial stattfinden, nicht aber mit dem HOMO des Donors.^[167]

3) Füllfaktor FF

Der Füllfaktor FF einer organischen Solarzelle steht mit dem Serienwiderstand der Zelle im Zusammenhang und ist daher wie die Kurzschlussstromdichte von den Ladungstransporteigenschaften der aktiven Schicht sowie von den Austrittsarbeiten an den Elektroden abhängig. Eine Optimierung dieser Eigenschaften in Bezug auf eine optimierte Kurzschlussstromdichte hat somit gleichzeitig auch meist eine Verbesserung des Füllfaktors zur Folge. Entscheidend für einen hohen Füllfaktor ist dabei nicht nur die

Ladungsträgermobilität eines der beiden Halbleitermaterialien, sondern ein ausgeglichenes Verhältnis der Ladungsträgermobilitäten beider Komponenten. Ist der Unterschied in der Elektronen- und Lochmobilität zu groß, so kommt es zur Ausbildung von Raumladungen. Diese begrenzen die mögliche erzielbare Kurzschlussstromdichte und begrenzen bei einem Unterschied von mehr als zwei Größenordnungen den Füllfaktor auf 42 %.^[168,169]

Allein die hier aufgezeigten wesentlichen Einflüsse auf die wichtigsten Zellparameter machen die komplexen Zusammenhänge deutlich, die für eine funktionierende Solarzelle in Einklang gebracht werden müssen. Lassen sich so grundlegende Materialeigenschaften wie die Absorption oder die energetische Lage der Grenzorbitalenergien auf der molekularen Ebene ansprechen, so gibt es zahlreiche Faktoren, die erst durch eine optimierte Morphologie zum Tragen kommen. Dazu zählen eine geeignete Phasenseparation und Domänengröße und eine günstige Selbstorganisation der einzelnen Moleküle, um einen effizienten Exziton- und Ladungstransport zu ermöglichen. Wie bereits oben ausgeführt, gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Zellmorphologie zu beeinflussen, allerdings ist eine gezielte Kontrolle der Bildung geeigneter Morphologien äußerst schwierig. In den meisten Fällen ist sie unberechenbar und bedarf langwieriger Optimierung, um das volle Potential einer Donor-Akzeptorkombination auszuschöpfen.

b) Bestimmung der photovoltaischen Kennzahlen

Die Bestimmung der Kennzahlen einer Solarzelle erfolgt durch Messung des Stromes, der durch die Zelle fließt, als Funktion der angelegten Spannung. Dabei wird zum einen eine Dunkelkennlinie aufgenommen (schwarze Linie in Abbildung 26), die die Form einer herkömmlichen Diodenkennlinie aufweist. Unter Belichtung ist die Kennlinie um den Betrag des Photonenstroms verschoben (rote Linie in Abbildung 26). Eine exemplarische UI -Kennlinie ist in Abbildung 26 dargestellt. Der Schnittpunkt der Kennlinie mit der I - und U -Achse entsprechen der Kurzschlussstromdichte J_{SC} und der Leerlaufspannung V_{OC} . Diese Werte geben jeweils die Maximalwerte der von der Zelle erreichbaren Spannung bzw. des erreichbaren Stroms wieder. Die maximal mögliche Leistung der Zelle wird allerdings am maximalen Leistungspunkt der Solarzelle (MPP) erreicht. Der Füllfaktor ist dabei proportional zu dem in Abbildung 26 schematisch dargestellten Rechteck, das zwischen der UI -Kennlinie und der I - und U -Achse aufgespannt wird. Es erreicht am MPP seine maximale Fläche. Der Füllfaktor der Zelle ist dabei definiert als das Verhältnis der von der Zelle erzeugten Leistung und der theoretisch maximal erreichbaren Leistung $P_{max} = J_{SC} \cdot V_{OC}$.

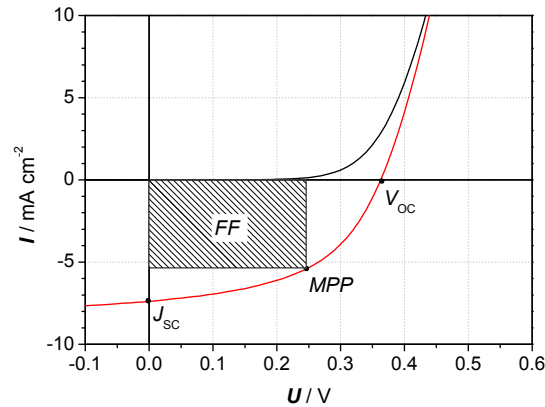


Abbildung 26. Exemplarische Darstellung einer Dunkelkennlinie (schwarze Linie) und einer UI -Kennlinie (rote Linie) sowie der maßgeblichen photovoltaischen Kennzahlen.

Der Wirkungsgrad (PCE) der Solarzelle entspricht dabei dem Verhältnis der erzeugten Leistung der Solarzelle und der Leistung des auftreffenden Lichts (P_{in}) (Gleichung 5).

$$\frac{PCE}{100\%} = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (5)$$

c) Beispiele von Squarainen in BHJ-Solarzellen

Squaraine wurden erstmals in den 1970er Jahren in photovoltaischen Einschichtsolarzellen angewendet, erzielten allerdings lediglich Wirkungsgrade von knapp 0.02 %.^[170] Die erste Beschreibung von Squarainen als Elektronendonormaterialien in BHJ-Solarzellen stammt von Silvestri *et al.* aus dem Jahr 2008.^[13] Sie untersuchten die Squaraine **104a** und **104b** (Abbildung 27) in einer Serie von BHJ-Solarzellen in Kombination mit PCBM als Elektronenakzeptor.

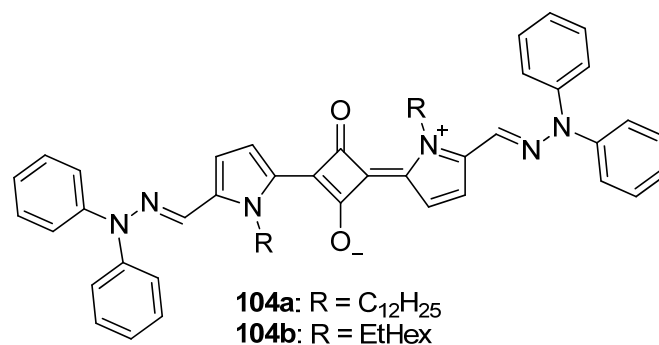


Abbildung 27. Molekülstrukturen der ersten in BHJ-Solarzellen eingesetzten Squaraine **104a** und **104b**.

Die HOMO- und LUMO-Energien der beiden Squaraine wurden dabei auf -3.3 eV und -5.0 eV abgeschätzt, wodurch sich eine Bandlücke zum LUMO des PCBM von etwa 1 eV

ergibt. Die BHJ-Solarzellen wurden lösungsprozessiert unter Standardbedingungen aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. Der höchste dabei erzielte Wirkungsgrad von 1.24 % wurde für eine Zelle aus **104b**/PCBM in einem Verhältnis von 1:3 erhalten.

Durch eine weitere Variation der Alkylsubstituenten konnten die Packungseigenschaften dieses Chromophors weiter verbessert werden.^[171] Darüber hinaus konnte insbesondere durch die Verwendung von PC₇₁BM die Absorptionseigenschaften der aktiven Schicht verbessert und eine Steigerung der J_{SC} erzielt werden. Dadurch konnte der Wirkungsgrad dieser BHJ-Zellen auf 1.99 % gesteigert werden.

Die bisher besten auf Squarainen als Elektronendonoren basierenden BHJ-Solarzellen stammen aus den Gruppen um Forrest und Thompson. Sie untersuchten das in Abbildung 28 dargestellte Squarain **105** sowohl in einer Serie lösungsprozessierter BHJ-Solarzellen als auch in vakuumprozessierten BHJ-Solarzellen.^[172,173] Zwischen den vier Hydroxygruppen der Anilindonoreinheiten dieses Chromophores und den Sauerstoffatomen der zentralen Squarainakzeptoreinheit kommt es zur Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen. Dadurch wird das Chromophorgerüst extrem rigide und erfährt einen zusätzlichen Stabilitätsgewinn, wodurch die Sublimation des Chromophors möglich wird. Sowohl für die aus Lösung als auch für die durch Aufdampfen hergestellten BHJ-Solarzellen wurden durchschnittliche Wirkungsgrade um 3 % berichtet. Für einzelne optimierte Solarzellen konnten dabei sogar Wirkungsgrade von knapp 4 % realisiert werden.

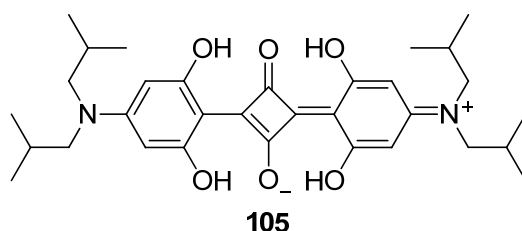


Abbildung 28. Molekülstruktur des sowohl lösungs- als auch vakuumprozessierbaren Squarains **105**.

In den jüngsten Arbeiten dieser Forschergruppen konnte die Prozessierung dieser Solarzellen weiter optimiert werden, wobei für vakuumprozessierte Zellen Wirkungsgrade von 4.6 % erreicht wurden.^[174] Dabei wurde durch verschiedene Temperschritte insbesondere die Kristallinität der aktiven Schicht erhöht, wodurch eine Erhöhung der Exzitonendiffusionslänge im Squarainmaterial erzielt werden konnte. Die beste bislang veröffentlichte Optimierung führte dabei zu einer Steigerung des Wirkungsgrades auf 5.5 ± 0.3 % in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen.^[15] Dabei konnte die Kristallinität der aktiven Schicht

durch nachträgliches Altern in Dichlormethandampf erhöht werden, wodurch insbesondere die Ladungstransporteigenschaften der aktiven Schicht deutlich gesteigert werden konnten.

Neben diesen auf monomeren Squarainen basierenden BHJ-Solarzellen beschrieben Lambert und Mitarbeiter ein Beispiel für eine auf einem Squarainpolymer basierenden BHJ-Solarzelle.^[175] Durch unterschiedliche exzitonische Kopplungen der Chromophore innerhalb des Polymerstrangs wurde durch die Polymerisation eine deutliche Verbreiterung der Squarainabsorptionsbande verglichen mit den monomeren Bausteinen erreicht, wodurch die Solarzelle einen größeren Wellenlängenbereich abzudecken vermag. Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen dieses Polymers mit PCBM als n-Halbleiterkomponente lieferten dabei Wirkungsgrade von bis zu 0.45 %.

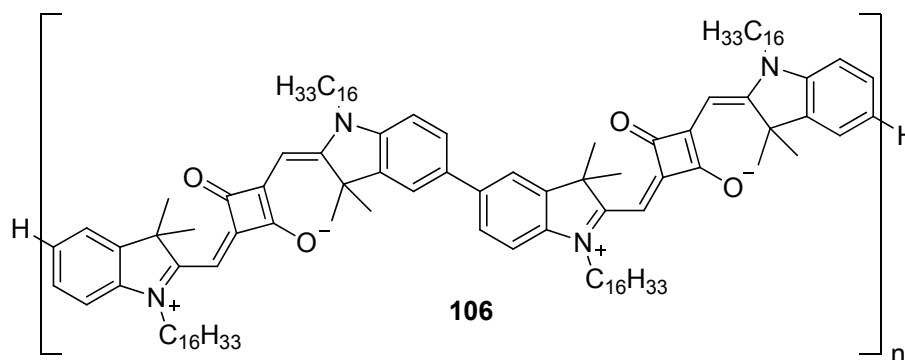


Abbildung 29. Squarainpolymer für Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen.

2.2 Weitere NIR Farbstoffklassen

2.2.1 Polymethinfarbstoffe

2.2.1.1 Cyanine

Cyaninfarbstoffe sind bereits seit Anfang der 1920er Jahre Gegenstand der Forschung und haben aufgrund ihrer besonderen spektralen Eigenschaften breites wissenschaftliches Interesse erweckt. Klassische symmetrische Cyanine besitzen zwei energetisch äquivalente Resonanzstrukturen, die zu einer perfekten Delokalisation des π -Systems führen.^[176] Dadurch können Cyaninfarbstoffe einen extrem breiten Wellenlängenbereich abdecken, da eine Verlängerung der Methinbrücke um eine Vinyleneinheit zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von etwa 100 nm führt.^[177] Sie sind für zahlreiche Anwendungen von Interesse und finden kommerziellen Einsatz in der Fotografie sowie in beschreibbaren

CDs und DVDs.^[176] In jüngster Zeit wurden sie auch als potenzielle NIR absorbierende Elektronendonormaterialien in BHJ-Solarzellen verwendet.^[178]

Besondere Bedeutung haben Cyanine allerdings aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften, die sie zu idealen Fluorophoren für zahlreiche biologische und medizinische Anwendungen machen.^[179] In Abbildung 30 sind die Strukturformeln einer Serie wasserlöslicher Cyaninfarbstoffe dargestellt. Durch die Verlängerung der Methinbrücke von **107** zu **109** wird die Absorptionsbande dieser Farbstoffe in Wasser von $\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$ auf $\lambda_{\max} = 755 \text{ nm}$ verschoben. In gleicher Weise erfolgt eine Verschiebung der Emission von $\lambda_{\text{em}} = 568 \text{ nm}$ für **107** über $\lambda_{\text{em}} = 672 \text{ nm}$ (**108**) zu $\lambda_{\text{em}} = 788 \text{ nm}$ bei **109**.^[180]

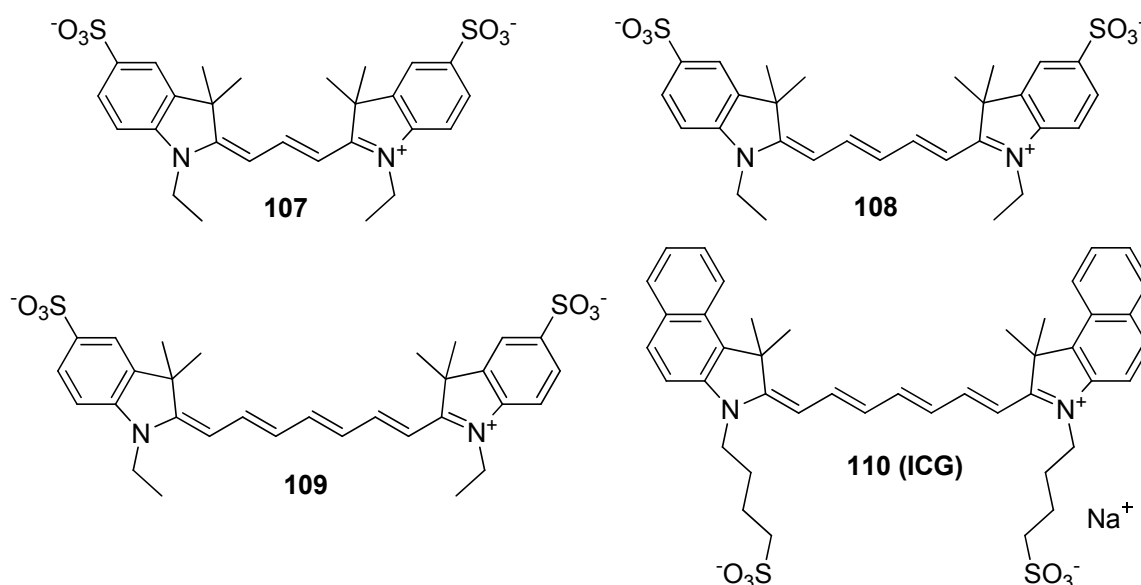


Abbildung 30. Molekülstruktur der Cyaninfluorophore **107**, **108**, **109** sowie von **110** (ICG).

Die Quantenausbeute dieser Cyanine nimmt in Wasser aber im NIR-Bereich stark ab. Besitzen **107** und **108** noch relativ gute Quantenausbeuten von 14 % bzw. 18 %, so beträgt sie für **109** nur noch 2 %. Ein weiterer, auch als Fluoreszenzstandard weit verbreiteter Cyaninfluorophor, ist Indocyaningrün (**110**). In DMSO weist **110** eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.13$ auf, wobei seine spektralen Eigenschaften stark von seiner chemischen Umgebung abhängen.^[181]

Cyaninfarbstoffe sind daher heute auch dank ihrer geringen Toxizität Standardchromophore für biologische Bildgebungsverfahren und werden in der Humanmedizin zur Diagnostik verwendet.^[182,183]

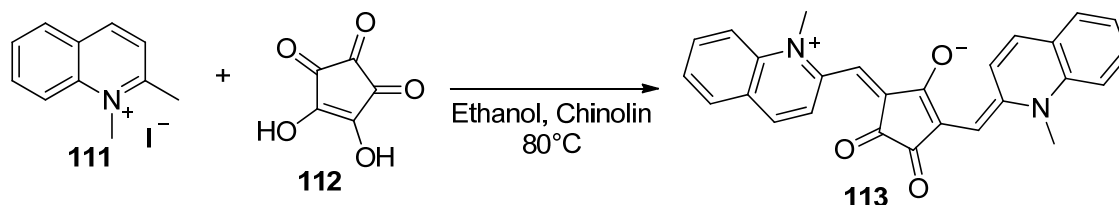
2.2.1.2 Merocyanine

Anders als die Cyanine mit ihrem ionischen Charakter sind Merocyanine neutrale Verbindungen, die sich durch eine Donor- und Akzeptorgruppe auszeichnen, die über eine Methinbrücke miteinander verbunden sind. Die optischen Eigenschaften von Merocyaninen lassen sich durch die Stärke der verwendeten Donor- und Akzeptorgruppen steuern. Dabei führt, ähnlich der Cyanine, eine vinyloge Verlängerung der Methinbrücke zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums.^[184] Darüber hinaus können auch verschiedene elektronenziehende Substituenten an der Methinbrücke eine zusätzliche bathochrome Verschiebung bewirken.

NIR absorbierende Merocyanine, deren Absorptionsmaximum im Film bei etwa 780 nm liegt, konnten von Bürckstümmer *et al.* erfolgreich in lösungsprozessierten Solarzellen zur Herstellung transparenter Solarzellen genutzt werden.^[185] Dabei wurden Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 1 % erhalten.

2.2.1.3 Croconsäurefarbstoffe

In der Familie der Polymethinfarbstoffe wird häufig eine enge Verwandtschaft zwischen Squarainen und Croconsäurefarbstoffen hergestellt. Ursächlich hierfür dürften vor allem ihre strukturelle Verwandtschaft und die ähnliche synthetische Zugänglichkeit sein.^[186] Analog zur Synthese von symmetrischen Squarainen erfolgt die Synthese von Croconsäurefarbstoffen in der Regel über die Umsetzung von reaktiven Aromaten und Methylenbasen mit Croconsäure in einem azeotropen Lösungsmittelgemisch wie Benzol und *n*-Butanol. Der Austausch des Quadratsäureakzeptors durch den stärkeren Croconsäureakzeptor führt dabei zumeist zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande der Croconsäurefarbstoffe verglichen mit ihren Squarainanaloga.



Schema 17. Exemplarische Synthese eines Croconsäurefarbstoffes.

Anders als für Squaraine sind funktionale Anwendungen von Croconsäurefarbstoffen bisher sehr rar. Eines der wenigen Beispiele stellt der in Schema 17 dargestellte Farbstoff dar. Avirah *et al.* untersuchten die Metallionenkoordination an einer Serie dieser Farbstoffe und

fanden einen beachtlichen Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute in Gegenwart von Cadmium-, Blei- und Zinkionen, die der Ausbildung von dimeren Metall-Farbstoffkomplexen zugeschrieben wurde.^[187] Diese spektralen Eigenschaften lassen ihre Verwendung als Sensormaterialien oder die photodynamische Therapie als potentielle Anwendungsgebiete dieser Farbstoffe erscheinen.

2.2.2 BODIPY

BODIPY (Bordipyromethin)-Farbstoffe haben besonders aufgrund ihrer ausgezeichneten Fluoreszenzeigenschaften zahlreiche Anwendungen als Fluoreszenzmarker und molekulare Sonden gefunden. Sie zeichnen sich durch scharfe Absorptions- und Emissionsbanden mit geringer Stokes-Verschiebung und durch hohe Photostabilität aus.^[188] Diese Eigenschaften sind auf ihr rigides Grundgerüst zurückzuführen. Sie zeigen des Weiteren auch nur sehr geringe Abhängigkeiten ihrer spektralen Eigenschaften von ihrer Umgebung.^[189] Die klassischen BODIPY Farbstoffe weisen relativ niedrige Extinktionskoeffizienten zwischen 500 nm und 600 nm auf. Durch geeignete Variation der Substituenten lassen sich die spektralen Eigenschaften beeinflussen, sodass die Absorption und Emission der Farbstoffe über einen breiten Wellenlängenbereich abgestimmt werden kann.^[188] So ist es Suzuki und Mitarbeitern gelungen, durch Verwendung eines Difluoropyromethingerüsts besonders rigide und planare Farbstoffe zu erhalten, die sich durch extrem hohe Extinktionskoeffizienten von bis zu $316\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 100 % auszeichnen.^[190,191] Dadurch konnte für den in Abbildung 31 dargestellten Chromophor **114** die Absorption und Emission bis in den NIR-Bereich verschoben werden. Allerdings geht damit auch ein erheblicher Verlust an Quantenausbeute einher, sodass **114** bei einem Emissionsmaximum bei 738 nm lediglich noch eine Quantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.56$ aufweist.

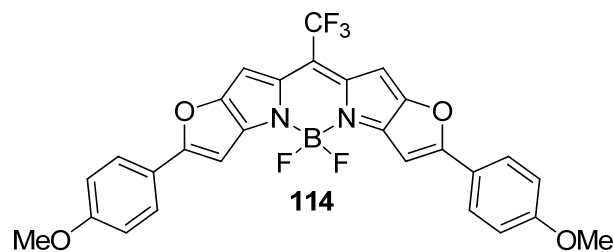


Abbildung 31. Molekülstruktur des NIR-fluoreszierenden BODIPY-Farbstoffes **114**.

Trotz dieses Verlustes an Quantenausbeute im NIR-Bereich sind diese von Suzuki und Mitarbeitern entwickelten BODIPY-Farbstoffe aufgrund ihrer hohen Quantenausbeuten in

Kombination mit ihrer ausgesprochen hohen Extinktionsstärke ausgezeichnete Fluorophore mit den bis heute höchsten erzielten optischen Helligkeitswerten.

2.2.3 Rylenfarbstoffe

Rylenfarbstoffe bestehen aus einem NaphthalinGrundgerüst, bei dem die jeweiligen Naphthalineinheiten in *peri*-Position miteinander verknüpft sind. Sie sind äußerst beständige und farbintensive Chromophore und besitzen vielversprechende optische und elektronische Eigenschaften, die sie für zahlreiche funktionale Anwendungen interessant machen.^[192]

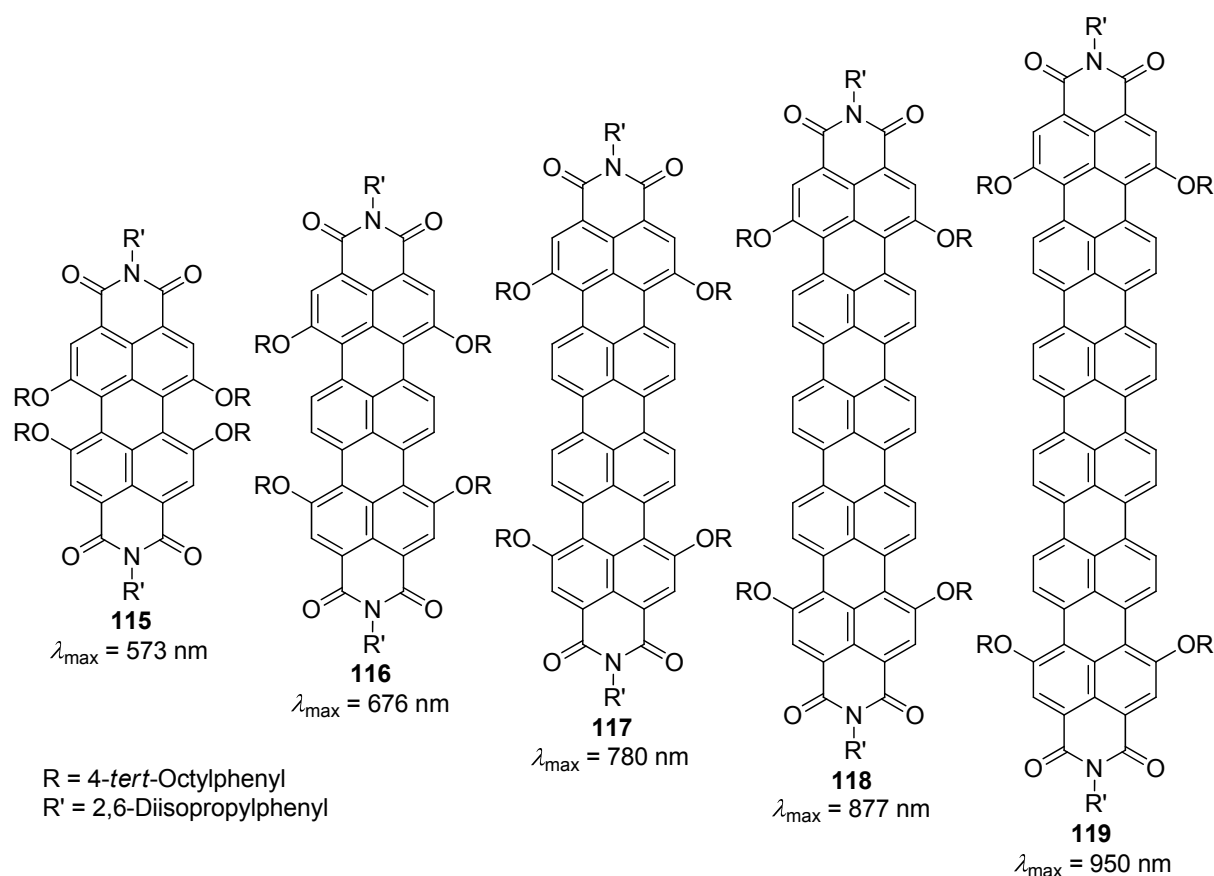


Abbildung 32. Übersicht einer Rylenfarbstoffserie unter Angabe der Wellenlänge ihres Absorptionsmaximums.

Die Verwendungsbereiche der Rylene reichen dabei von optoelektronischen bis hin zu biologischen, auf ihrer Fluoreszenz basierenden, Anwendungen.^[193-195] In jüngster Zeit sind aber auch insbesondere ihre NIR-Eigenschaften in den Fokus des Interesses gerückt, die insbesondere für Anwendungen wie Laserschweißen von Kunststoffbauteilen und zur effektiven Wärmedämmung genutzt werden können.^[196] Neben dem Einfluss verschiedener Substituenten auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Farbstoffe kann insbesondere durch Verlängerung des aromatischen Naphthalingerüsts eine bathochrome

Verschiebung erreicht werden. Wie in Abbildung 32 dargestellt, erreicht man in der Reihe von Perylenbis(dicarboximid) über Terrylenbis(dicarboximid) und Quatterrylenbis(dicarboximid) zu Pentarylenbis(dicarboximid) mit jeder zusätzlichen Naphthalineinheit eine bathochrome Verschiebung von etwa 100 nm. Das bisher höchste synthetisch zugängliche Rylenhomolog ist das von Müllen und Mitarbeitern synthetisierte Hexarylenbis(dicarboximid), bei dem eine weitere bathochrome Verschiebung auf eine Absorptionswellenlänge von 950 nm erreicht wird.^[196] Darüber hinaus beobachtet man einen linearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Homologgröße, sodass das Hexarylenbis(dicarboximid) eine molare Extinktion von $\epsilon_{\max} = 293\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Neben der Absorption erreicht man durch die Verlängerung des aromatischen Grundgerüsts auch eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlängen. Terrylene weisen dabei ähnlich gute Fluoreszenzeigenschaften wie ihre niederen Homologen auf und erreichen Quantenausbeuten von bis zu 90 %. Mit zunehmender NIR-Emission nimmt die Quantenausbeute aber deutlich ab. So besitzt das in Abbildung 32 dargestellte Terrylen **118** bei einer maximalen Emissionswellenlänge von 705 nm lediglich eine Quantenausbeute von 53 %.^[197] Jiao *et al.* konnten für anellierte Quatterrylene die Emission weiter in den NIR-Bereich verschieben und erhielten Quantenausbeuten von 55 % bei einer Emission von 775 nm.^[198] Für weitere höhere Homologe sind bisher allerdings keine Daten veröffentlicht, die eine signifikante NIR-Fluoreszenz vermuten ließen.

2.2.4 Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe - DPP

Diketopyrrolopyrrole (DPP) sind eine relativ junge Pigment- und Farbstoffklasse. Nach ihrer Entdeckung durch Farnum *et al.* Mitte der 1970er Jahre machten sie zunächst aufgrund ihrer brillanten Farbschattierungen und ihrer ausgesprochenen Beständigkeit als Pigmente für Farben und Lacke Karriere.^[199-201] Durch Substitution des Lactamprotons am DPP-Gerüst durch Alkylketten erhält man aus den relativ unlöslichen DPP-Pigmenten lösliche DPP-Farbstoffe, da die supramolekularen Wechselwirkungen durch Unterbindung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chromophoren geschwächt werden. Die resultierenden löslichen DPP-Farbstoffe zeigen zumeist eine starke Fluoreszenz und finden zahlreiche Anwendungen in OLEDs und als Fluoreszenzmarker.^[202-205] Darüber hinaus werden DPPs auch erfolgreich als organische p-Halbleiter in OFETs und organischen Solarzellen eingesetzt.^[206,207]

Zahlreiche strukturelle Modifikationen am Diketopyrrolopyrrolgrundkörper erlauben dabei eine gezielte Beeinflussung von optischen und elektronischen Eigenschaften, so dass eine

gezielte Optimierung der Chromophore für Anwendungen möglich wird.^[208] Bürckstümmer *et al.* konnten dabei durch den Einsatz unterschiedlicher elektronendonierender und -ziehender Substituenten an 2,2'-bithiophen funktionalisierten DPP-Farbstoffen die in Abbildung 33 dargestellte DPP-Farbstoffserie entwickeln.^[209] Durch diese Variationen konnte zum einen die Absorptionsstärke der Chromophore verbessert und ihre Absorption über einen breiten Wellenlängenbereich von 540 nm bis 700 nm abgestimmt werden. Dadurch konnte zugleich auch die Fluoreszenz bathochrom bis in den NIR Bereich verschoben werden. Allerdings ist eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Emissionswellenlänge zu beobachten. Entscheidender als die gezielte Manipulation der optischen Eigenschaften ist allerdings im Hinblick auf die auf Halbleitereigenschaften basierenden Anwendungen, dass gezeigt werden konnte, wie durch Einbringen von Elektronendonoren bzw. Elektronenakzeptoren unterschiedlicher Stärke eine gezielte energetische Abstufung der HOMO- und LUMO-Niveaus möglich ist.

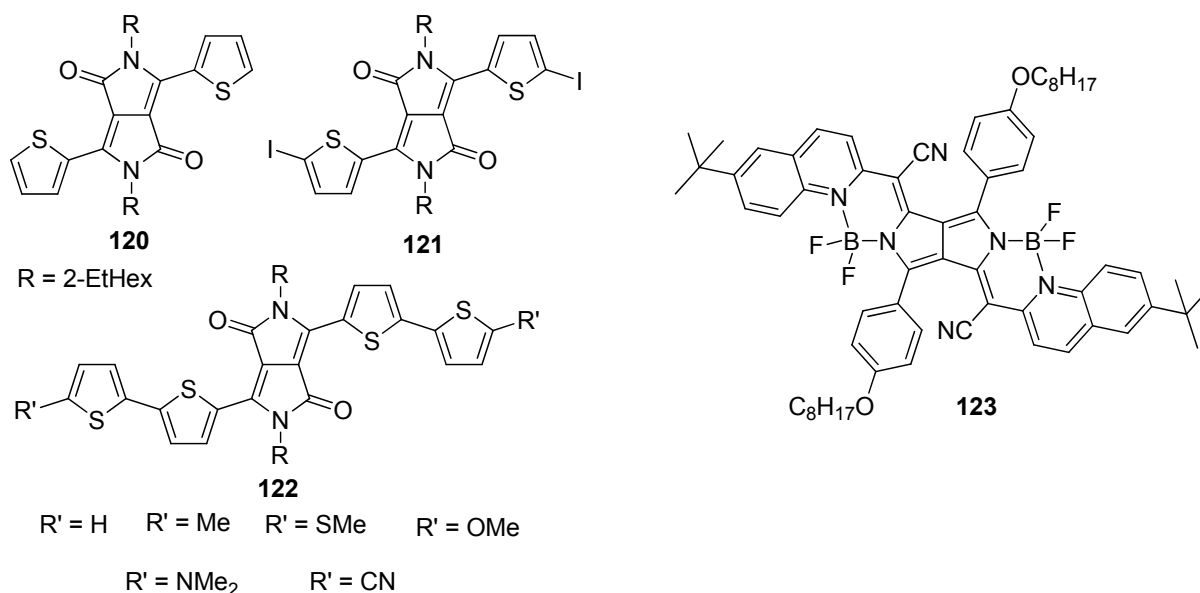


Abbildung 33. Molekülstruktur einiger exemplarischer DPP-Chromophore.

Basierend auf dem DPP-Grundgerüst gelang es Daltrozzo und Zumbusch, die Ketofunktionen der DPP-Chromophore durch eine Kondensationsreaktion weiter zu funktionalisieren.^[210] Auf diese Weise konnte das π -System des DPP-Chromophores erweitert werden, das in einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionseigenschaften resultierte. Die so erhaltenen NIR-Chromophore besitzen allerdings eine große intramolekulare Beweglichkeit, wodurch über starke Torsionsschwingungen zahlreiche strahlungslose Desaktivierungspfade eröffnet werden. Die so erhaltenen NIR-Chromophore weisen daher auch keine Fluoreszenz auf. Durch Chelatisierung der Chromophore mit

Bortrifluorid konnte allerdings das in Abbildung 33 dargestellte Difluorborylchelat **123** erhalten werden. Aufgrund der Verbrückung des Chromophores durch die BF₂-Brücke konnte eine Versteifung des π -Gerüsts erreicht werden, wodurch die Absorptionsstärke verdoppelt, eine zusätzliche bathochrome Verschiebung und ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften erhalten wurden.^[210] Durch weitere Modifikationen konnten, basierend auf dieser eleganten Synthesestrategie, zahlreiche sogenannte Pyrrolopyrrolocyanine synthetisiert werden, die zu den potentesten NIR-Fluorophoren zählen.^[211] Dabei konnten die Autoren auch zeigen, dass diese Chromophorklasse ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften für biologische Bildgebungsverfahren und als Fluoreszenzmarker besitzen.^[212] Dieses Konzept der Pyrrolopyrrolocyanine wurde von denselben Autoren jüngst auf Bispyrrolopyrrolocyanine erweitert, wodurch exzellente NIR-Farbstoffe mit einer Absorptionswellenlänge von bis zu 941 nm und einer Emission bei 966 nm erhalten wurden.^[213]

2.2.5 Porphyrine

Porphyriene bestehen aus einem π -Gerüst, in dem vier Pyrrolringe über Methinbrücken miteinander verbunden sind, wobei die π -Elektronen des aromatischen Systems über den Ring vollständig konjugiert sind.^[176] Porphyrine und von Porphyrinen abgeleitete Strukturen wie die Chlorophylle und Chlorine nehmen in der Natur eine herausragende Stellung in zahlreichen essentiellen biochemischen Prozessen ein. Porphyrine besitzen eine kurzwellige und eine langwellige Absorptionsbande, die an den NIR-Spektralbereich angrenzt. Durch ihre rigide zyklische Struktur zeigen viele Porphyrinderivate auch beachtliche Fluoreszenzquantenausbeuten. Bei Porphyrin-Metall-Komplexen hängt die Fluoreszenz dabei in erster Linie von dem komplexierten Metallkation ab. So weisen Porphyrin-Zinkkomplexe Fluoreszenz auf, wohingegen in Porphyrin-Nickel-Komplexen die Fluoreszenz aufgrund der nur teilweise besetzten 3d-Schale des Ni²⁺-Kations gelöscht wird.

Die optischen Eigenschaften konnten Kuimova *et al.* zur Synthese von wasserlöslichen Porphyrindimeren nutzen.^[214] Diese Dimere weisen zugleich einen relativ hohen Zweiphotonenquerschnitt, hohe Singulett-Sauerstoffquantenausbeuten und gute NIR-Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften auf. So besitzt das in Abbildung 34 dargestellte Porphyrindimer ein Emissionsmaximum bei 800 nm und weist eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.02$ (in Pufferlösung) und eine Singulett-Sauerstoffquantenausbeute von $\Phi_{\Delta} = 0.60$ (in MeOH) auf. Diese Porphyrine sind daher geeignete Kandidaten sowohl für die PDT als auch als Fluoreszenzmarker. Die Autoren konnten

außerdem zeigen, dass die Dimere gezielt in menschlichem Krebsgewebe kumuliert werden können und eine deutliche phototoxische Wirkung auf das cancerogene Gewebe haben.^[215]

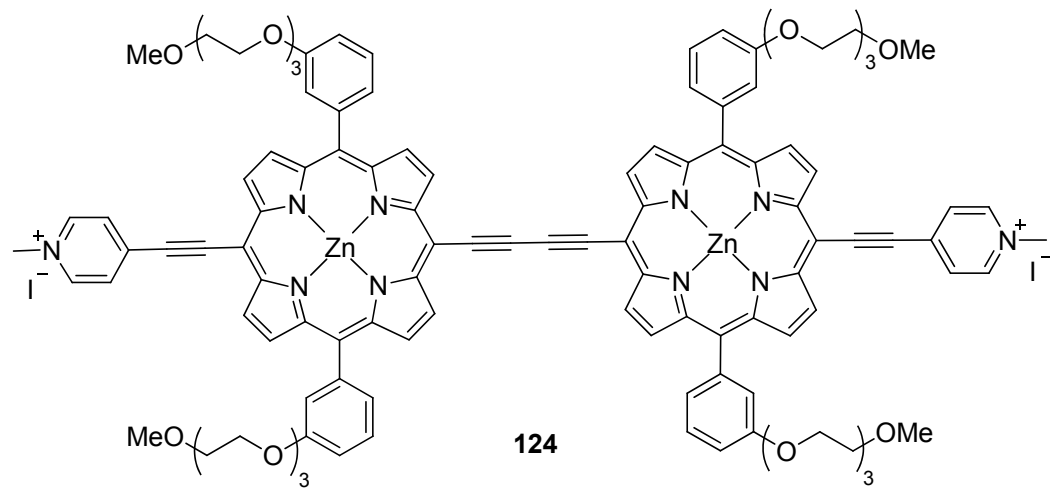


Abbildung 34. Molekülstruktur eines Porphyrindimers für die PDT.

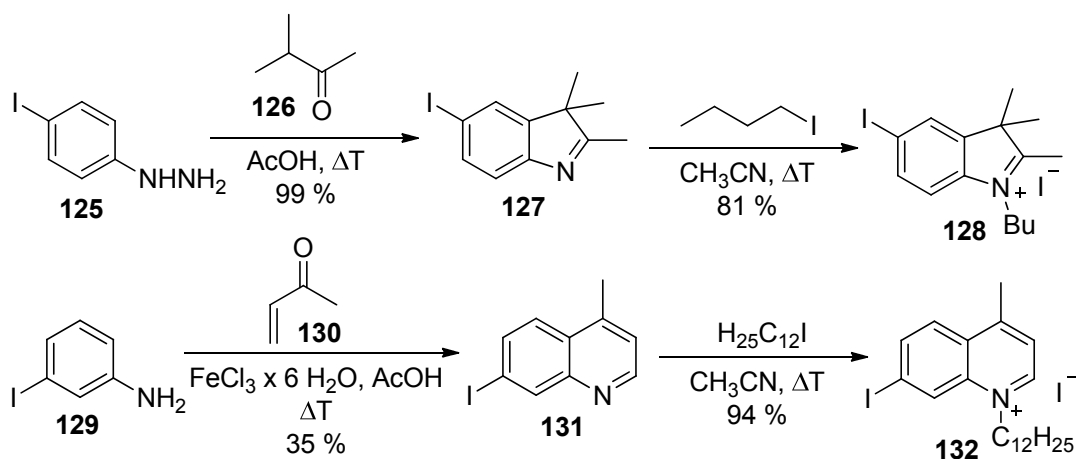
Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese

3.1.1 Synthese der Donorbausteine

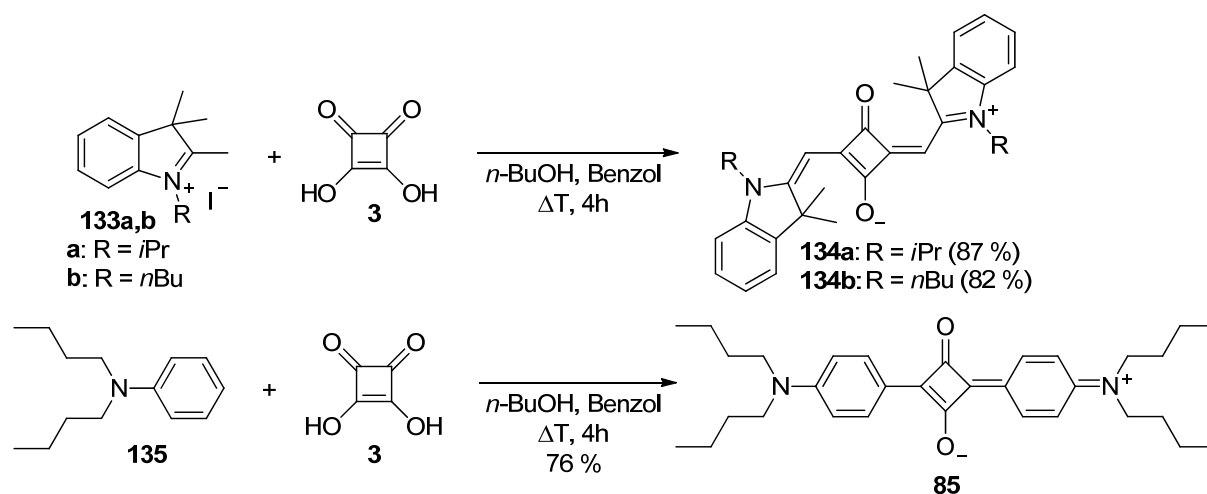
Zur Synthese der meisten in dieser Arbeit beschriebenen Squaraine wurde auf Metylenbasen als Donorbausteine zurückgegriffen. Die Mehrzahl der verwendeten Metylenbasen waren kommerziell erhältlich und wurden nach literaturbekannten Alkylierungsbedingungen zu den entsprechenden Donorbausteinen umgesetzt.^[216 - 220] Die erhaltenen Iodidsalze konnten als kristalline Feststoffe in ausreichender Reinheit aus der Reaktionsmischung isoliert und ohne weitere Aufreinigung in den in Kapitel 3.1.2 und 3.1.3 beschriebenen Squarainsynthesen eingesetzt werden. Lediglich das Iod-substituierte Indolenin **127** und das Chinolin **131** waren kommerziell nicht erhältlich und wurden, wie in Schema 18 dargestellt, nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.^[221 - 223]



Schema 18. Synthese der Donorbausteine **128** und **132**.

3.1.2 Synthese von Squarainen

Zur Synthese der symmetrischen Squaraine **134a,b** und **85** wurde auf die klassische Squarainsynthesemethode von Sprenger und Ziegenbein zurückgegriffen (Schema 19). Dabei wurde ein Äquivalent Quadratsäure (**3**) mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Donorkomponente **133a,b** bzw. **135** in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Benzol und *n*-Butanol mit einem Volumenverhältnis von 1:1, unter Verwendung eines Wasserabscheiders zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung konnte dabei optisch anhand der intensiven Farbänderung des Reaktionsgemisches und durch die bei der zweifachen Kondensationsreaktion freigesetzte und abgeschiedene Wassermenge verfolgt werden.

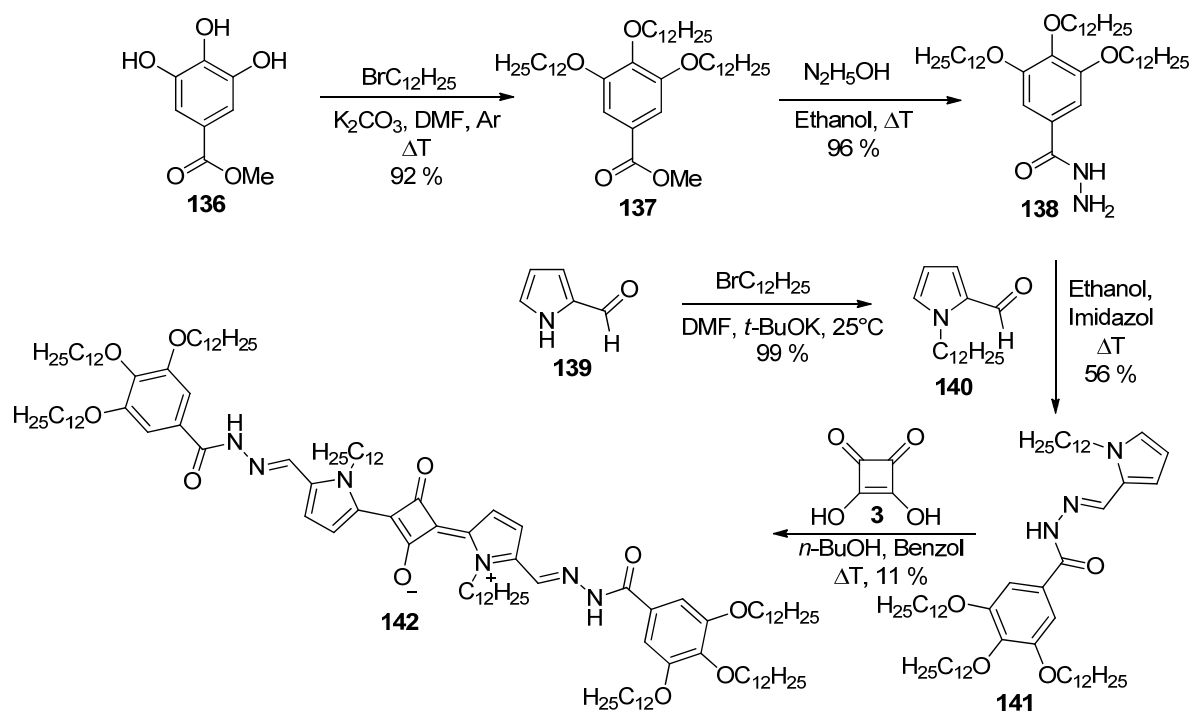


Schema 19. Syntheschema der symmetrischen Squaraine **134a,b** und **85**.

Die Synthese dieser teils literaturbekannten Squaraine verlief dabei in guten Ausbeuten, wobei die erhaltenen Rohprodukte mittels Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation aus einem Dichlormethan-Hexan Lösungsmittelgemisch aufgereinigt werden konnten.^[224,225] Die entsprechenden Zielverbindungen wurden dabei als tief farbig, kristalline Feststoffe erhalten.

Da solche klassischen Squaraine eine äußerst geringe Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien aufweisen, sind diese einfach zugänglichen Verbindungen für die Untersuchung des Aggregationsverhaltens von Squarainen ungeeignet. Um die Löslichkeit dieser Chromophore in unpolaren Lösungsmitteln zu erhöhen, wurde nach Wegen gesucht, zusätzliche solubilisierende Gruppen einzuführen. Die einzige Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, besteht aufgrund ihrer strukturellen Charakteristika im Design eines geeigneten Donorbausteins, der sowohl eine ausreichende Reaktivität für die notwendige Kondensationsreaktion als auch ausreichend solubilisierende Funktionalitäten aufweist. Aus

diesem Grund wurde als Donorgrundbaustein der elektronenreiche Heteroaromat Pyrrol-2-aldehyd (**139**) ausgewählt. Pyrrole besitzen dabei für die Squarainsynthese entscheidende Vorteile, da sie einfach an verschiedenen Positionen funktionalisiert werden können und gleichzeitig aufgrund ihres elektronenreichen Charakters eine ausreichende Reaktivität für die finale Squarainsynthese aufweisen.



Scheme 20. Schematische Darstellung der Syntheseroute des Squarains **142** über eine Kondensation des Pyrrolderivates **141** mit Quadratsäure (**3**).

Wie in Schema 20 gezeigt, wurde dazu Pyrrol-2-aldehyd (**139**) zunächst nach literaturbekannten Vorschriften mit Bromdodecan nahezu quantitativ zu dem alkylierten Pyrrolderivat **140** umgesetzt. Dieses wurde dann mit dem Hydrazinderivat **138**, das zuvor über eine literaturbekannte Sequenz ausgehend von **136** über Verbindung **137** in ausgezeichneten Ausbeuten von 92 % bzw. 96 % erhalten wurde, zum Hydrazonderivat **141** umgesetzt.^[226,227] Hierzu wurde das Hydrazinderivat **138** in Ethanol in Gegenwart von einem Äquivalent Imidazol vorgelegt und das Pyrrolderivat **140** zugetropft, wodurch das Hydrazon **141** über eine nukleophile Addition an der Aldehydfunktion gebildet wurde. Der so erhaltene Pyrroldonorbaustein wurde schließlich in einer klassischen Squarainsynthese mit Quadratsäure zu dem entsprechenden Squarain **142** umgesetzt. Die finale Squarainsynthese verläuft dabei in äußerst mäßigen Ausbeuten, die nach Optimierung der Reaktionsbedingungen auf 11 % gesteigert werden konnten. Es zeigte sich dabei insbesondere eine starke Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktionsdauer und der

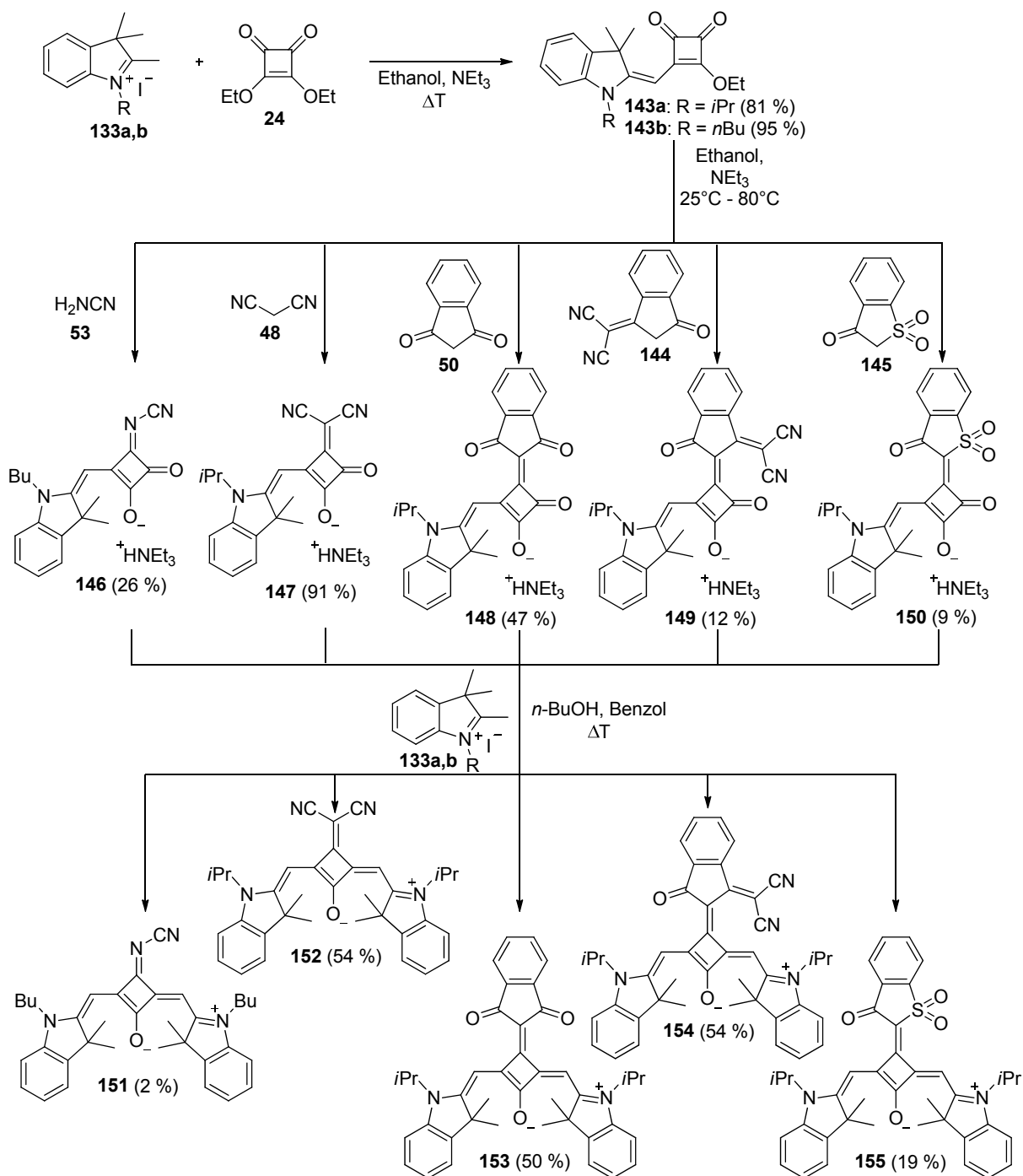
Reaktionstemperatur, da mit zunehmender Reaktionsdauer Nebenreaktionen und Zersetzungsreaktionen auftraten, die zu erheblichen Ausbeuteverlusten führten. Insbesondere der Donorbaustein **141** erwies sich als thermisch instabil. Die erfolgreichsten Synthesebedingungen ergaben sich daher in einem *n*-Butanol/Benzol Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1:2 bei einer Temperatur von 100 °C unter inerten Bedingungen in Gegenwart von aktiviertem Molekularsieb der Porengröße 3 Å zur Aufnahme des bei der Reaktion gebildeten Wassers und einer Reaktionszeit von 4 h. Nach dieser Zeit konnte zwar keine vollständige Umsetzung der Edukte erzielt werden, allerdings war es möglich, bis zu 50 % der eingesetzten Menge an **141** zu reisolieren und in einer Folgereaktion einzusetzen. Eine längere Reaktionsdauer führte hingegen zu keiner Verbesserung der erhaltenen Ausbeuten, jedoch je nach Reaktionsdauer zu einer vollständigen Zersetzung der eingesetzten Edukte und der bereits gebildeten Zielverbindung **142**. Die abschließende Aufreinigung der Zielverbindung **142** konnte nach säulenchromatographischer Vorreinigung mit Hilfe einer Gel-Permeations-Chromatographie erreicht werden, wodurch das Squarain **142** als violetter amorpher Feststoff erhalten wurde. Im Gegensatz zu herkömmlichen Squarainen zeigt **142** ein deutlich anderes Solvatationsverhalten. So zeigt es eine ausgesprochen hohe Löslichkeit von bis zu 30 mg/mL in CHCl₃ und bis zu 3 mg/mL in Toluol bzw. 1 mg/mL in MCH, wohingegen es in polar protischen Lösungsmitteln wie Methanol nahezu unlöslich ist. Damit erfüllt Squarain **142** die Anforderungen an ein hochlösliches Squarain für weitergehende Untersuchungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln.

3.1.3 Synthese von akzeptorsubstituierten Squarainen

Zur Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine stehen mehrere potentielle Reaktionsführungen offen. Wie in Kapitel 2.1.3 ausgeführt, kann die Funktionalisierung des Squarainakzeptors auf der Ebene des bereits gebildeten Chromophors, auf der Ebene des Halbsquarains und auf der Ebene des Quadratsäurederivates erfolgen. Da die Funktionalisierung bereits gebildeter Squaraine nur für eine sehr beschränkte Anzahl von Akzeptorfunktionalitäten anwendbar ist, wurden in dieser Arbeit ausschließlich die beiden letzteren Syntheserouten angewendet. Deren jeweilige Vor- und Nachteile zur Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine werden in den folgenden Kapiteln ausgeführt.

3.1.3.1 Variation der Akzeptoreinheit

Die effizienteste Methode zur Einführung einer Vielzahl von Akzeptorfunktionen an den Squarainvierring stellt die Funktionalisierung auf der Ebene des Halbsquarains nach Tartarets *et al.* dar.^[43] Wie in Schema 21 gezeigt, lassen sich Halbsquaraine über eine baseninduzierte Kondensationsreaktion einer reaktiven Methylenebase wie **133** und eines Quadratsäurediesters wie **24** herstellen.



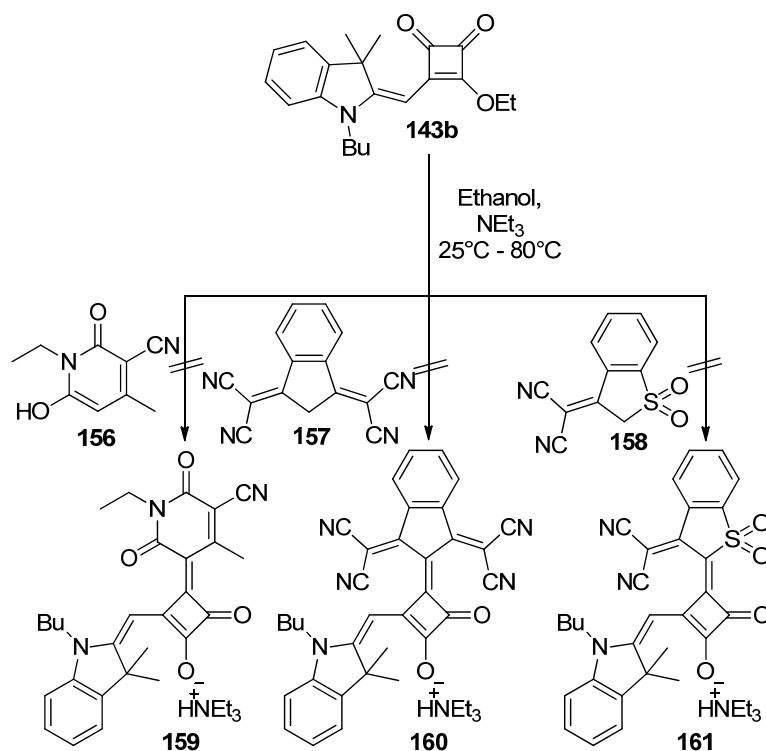
Schema 21. Syntheschema verschiedener akzeptorsubstituierter Squaraine.

Die Quadratsäurediester stellen dabei eine gegenüber Kondensationsreaktionen aktivierte Form der Quadratsäure dar, die bei Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methylenbase **133a** direkt in das unerwünschte 1,2-Kondensationsprodukt übergehen würde. Bei Verwendung nur eines Äquivalentes **133a** erhält man hingegen das Halbsquarain **143a** meist in exzellenten Ausbeuten von 80 % – 95 %. Das Halbsquarain weist dabei eine intensive Gelbfärbung auf. Die so erhaltenen Halbsquaraine **143a,b** besitzen darüber hinaus mit der verbliebenen Ethylesterfunktion eine weitere aktivierte Abgangsgruppe, die durch eine zusätzliche Akzeptorgruppe substituiert werden kann. Dabei erfolgt das Einbringen der Akzeptorfunktion wiederum durch eine baseninduzierte Kondensationsreaktion, wobei selektiv ein Angriff in Position 2 und der Austausch der Estergruppe erfolgt, wodurch die akzeptorsubstituierten Halbsquaraine **146 – 150** erhalten werden. Die Ausbeuten schwanken dabei je nach Reaktivität der jeweiligen Akzeptorkomponente. Die höchste Reaktivität in diesen Kondensationsreaktionen zeigt Malonsäuredinitril (**48**), wodurch das akzeptorsubstituierte Halbsquarain **147** auch mit den höchsten Ausbeuten von bis zu 91 % erhalten wurde. Die Umsetzung des Halbsquarains **143** mit Malonsäuredinitril erfolgte dabei in Ethanol bei Raumtemperatur, während das Einbringen der anderen in Schema 21 gezeigten Akzeptoreinheiten Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C erforderten. Die erhaltenen akzeptorfunktionalisierten Halbsquaraine konnten dann in einer abschließenden Kondensationsreaktion zu den entsprechenden symmetrischen akzeptorsubstituierten Squarainen **151 – 155** umgesetzt werden. Neben den bereits bekannten Akzeptorbausteinen **53**, **48** und **50** konnten somit darüberhinaus auch die stärkeren Akzeptoreinheiten **144** und **145** erfolgreich in solche Indoleninsquaraine eingebracht werden.

Die höchsten Ausbeuten erzielt man dabei aus der Umsetzung der Halbsquaraine **147**, **148** und **149** mit einem Äquivalent **133a**, die die entsprechenden Squaraine **152**, **153** und **154** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von 50 % – 54 % liefern. Die Ausbeuten von **151** und **155** nehmen verglichen dazu rapide ab. Im Gegensatz zu den anderen Chromophoren dieser Serie erwiesen sich **151** und **155** als äußerst labile Verbindungen. Während **155** lediglich in Lösung einen rapiden Zersetzungsprozess aufweist, tritt im Fall von **151** sowohl in Lösung als auch im Festkörper Zersetzung auf, wodurch die geringe Ausbeute von lediglich 2 % erklärt werden kann. Nach dem Aufreinigen erhält man **151** als grünen Feststoff, der aber bereits nach wenigen Stunden wieder rötliche Verfärbungen aufweist, die auf eine Zersetzung zurück in das Halbsquarain hindeuten. Da alle Kondensationsreaktionen reversibel sind, und die Zersetzungsreaktion von **151** auch im Festkörper unter Feuchtigkeits-

ausschluss abläuft, könnte dies auf einen intramolekularen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars des Stickstoffatoms der eingeführten Akzeptorfunktion hindeuten, der die Zersetzungskaskade von **151** einleitet. Aufgrund der beobachteten intrinsischen Instabilität von **151** erscheinen solche cyanamidfunktionalisierten Squaraine für weiterführende Studien und den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen als eher ungeeignet.

Abgesehen von der auftretenden intrinsischen Instabilität von **151**, erweist sich das Einbringen der zusätzlichen Akzeptorfunktion in das Halbsquarain als der entscheidende Reaktionsschritt bei der Synthese akzeptorsubstituierter Squaraine. Neben den in Schema 21 gezeigten, erfolgreich eingeführten Akzeptorfunktionen wurde, wie in Schema 22 dargestellt, auf analoge Weise versucht, weitere Akzeptorfunktionalitäten in das Halbsquarain einzuführen.

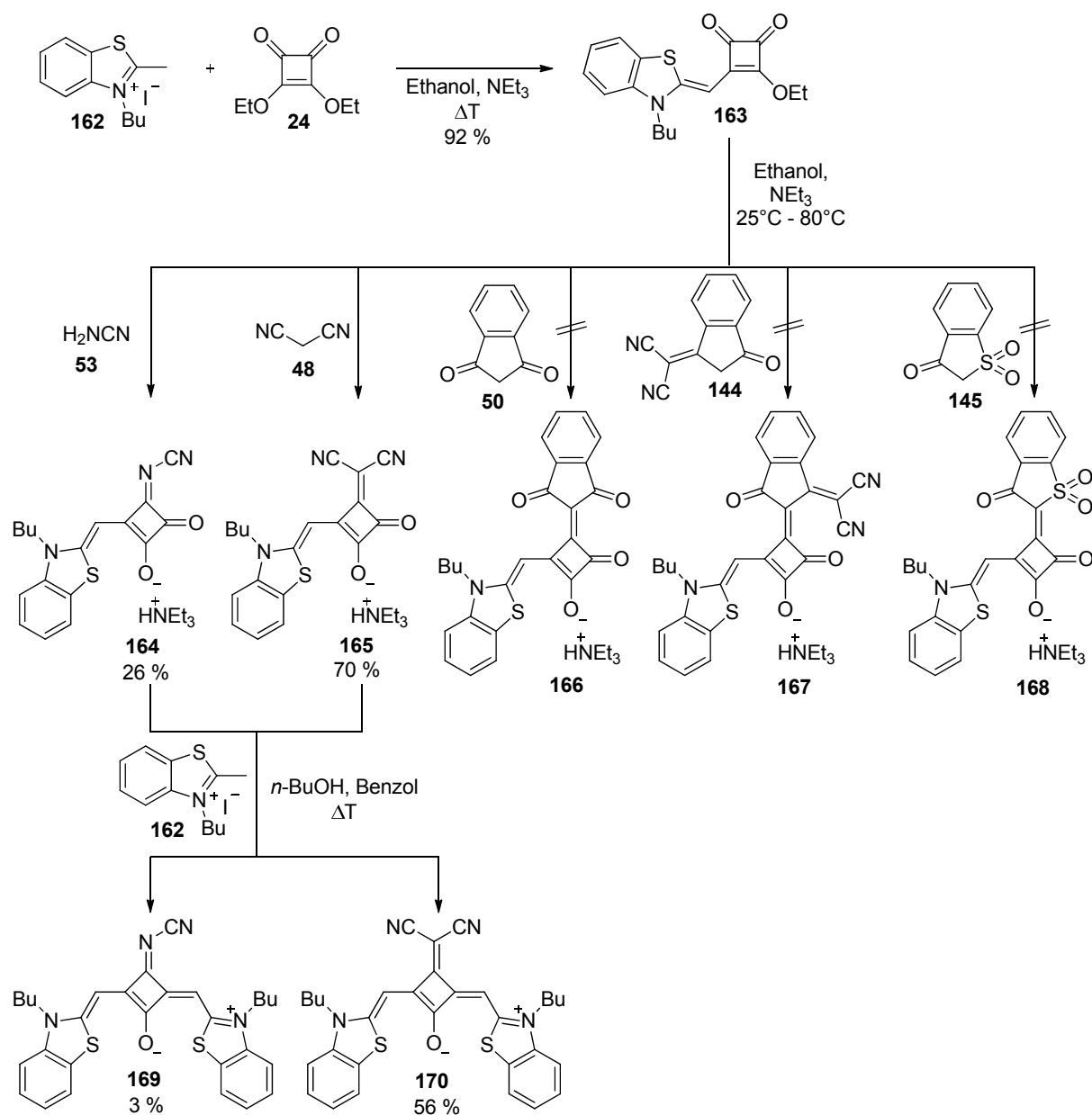


Schema 22. Schematische Darstellung der fehlgeschlagenen Syntheseversuche der akzeptorsubstituierten Halbsquaraine **159** – **161**.

Bei der Umsetzung von **143** mit den entsprechenden Akzeptorbausteinen konnte allerdings keine Umsetzung zu den entsprechenden Halbsquarainen erzielt werden. Eine potenzielle Ursache für das Scheitern solcher Kondensationsreaktionen besteht in einer unzureichenden Deprotonierung der Akzeptorkomponenten. Da aber in all den durchgeführten Syntheseversuchen die entsprechenden deprotonierten Triethylamoniumsalze isoliert werden konnten, scheint die Basenstärke des Triethylamins für die effektive Deprotonierung dieser

Akzeptorgruppen ausreichend zu sein. Das Scheitern dieser Reaktion ist daher wahrscheinlich eher auf zunehmende sterische Hinderung und auf elektronische Effekte zurückzuführen, die das entstehende Anion zu stark stabilisieren bzw. abschirmen, so dass die gewünschte Akzeptorsubstitution nicht auftritt.

Der erfolgreiche Verlauf der Einbringung verschiedener Akzeptoreinheiten ist dabei nicht nur von den Akzeptoreinheiten selbst, sondern auch von der Natur der Halbsquaraine abhängig. Während die indoleninbasierten Halbsquaraine **143a** und **143b**, wie in Schema 21 gezeigt, durch eine Vielzahl von Akzeptoreinheiten funktionalisiert werden können, verringert sich diese Zahl bei Verwendung des benzothiazolbasierten Halbsquarains **163** bereits deutlich.



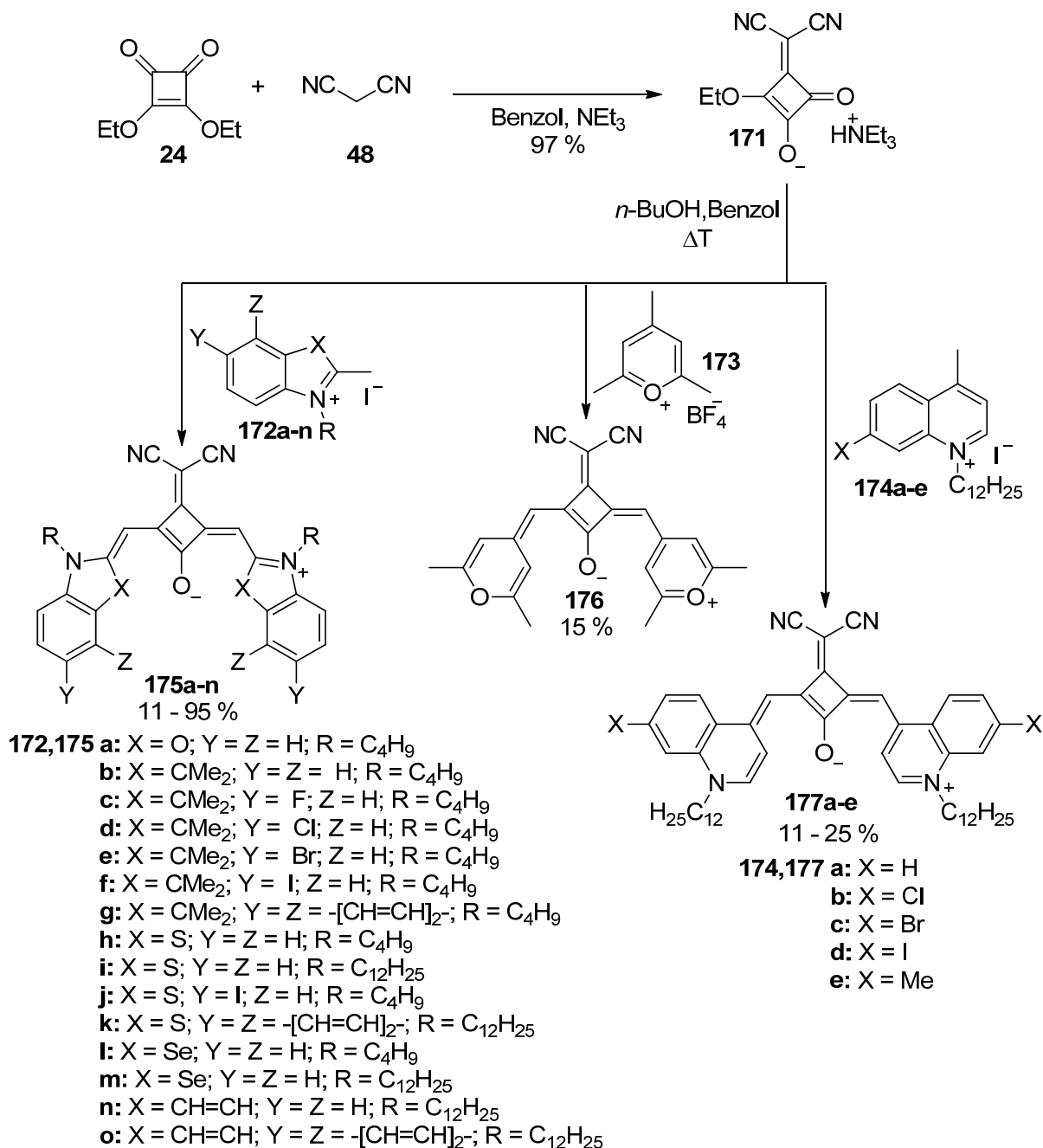
Schema 23. Syntheseroute zu den akzeptorsubstituierten Squarainen **169** und **170** sowie die fehlgeschlagenen Variationen der Akzeptoreinheit auf der Stufe des Halbsquarains **163**.

Wie aus Schema 23 hervorgeht, kann im Falle von **163** lediglich die Cyanamid- und die Dicyanovinylakzeptoreinheit erfolgreich eingeführt werden. Die Indandione **50** und **144**, die mit **143** noch erfolgreich zur Umsetzung gebracht werden konnten, gehen mit **163** hingegen keine Kondensationsreaktion ein. Da die unterschiedliche Reaktivität von **143** und **163** nicht in der Sterik begründet sein kann, müssen für das Scheitern dieser Kondensationsreaktionen andere Gründe ursächlich sein. Der Benzothiazoldonor ist verglichen mit dem Indolenindonor ein wesentlich stärkerer Elektronendonator, wodurch die Elektronendichte an der Quadratsäureakzeptoreinheit erhöht wird. Aufgrund dieser erhöhten Elektronendichte dürfte der nukleophile Angriff im Falle von **163** weniger begünstigt sein, wodurch die geringere Reaktivität zu erklären ist. Daher können im Falle von **163** lediglich die reaktivsten und nukleophilsten Akzeptorbausteine erfolgreich eingeführt werden. Ein weiterer Beleg für diese donorbedingte unterschiedliche Reaktivität der Halbsquaraine ist Verbindung **169**. Zwar ist sie, wie ihr Indoleninanalogen **151**, in Lösung äußerst labil und weist bereits nach kurzer Zeit Zersetzungsprodukte auf, allerdings ist sie anders als **151** im Feststoff stabil. Dies deutet wiederum darauf hin, dass **169** aufgrund der durch die stärkeren Benzothiazoldonoren bewirkten höheren Elektronendichte am Akzeptor weniger labil gegenüber nukleophilen Angriffen ist.

3.1.3.2 Variation der Donoreinheit an dicyanovinylfunktionalisierten Squarainen

Die Variation der Donoreinheiten an akzeptorsubstituierten Squarainen kann in Analogie zur oben beschriebenen Variation der Akzeptoreinheiten in dreistufiger Synthesesequenz erfolgen. Im Falle dicyanovinylfunktionalisierter Squaraine ist es allerdings auch möglich, die zusätzliche Akzeptorfunktion bereits zu Beginn an der Quadratsäureakzeptoreinheit einzuführen. Hierzu wurde der Quadratsäurediethylester (**24**) direkt mit Malonsäuredinitril (**48**) zur Reaktion gebracht. Dabei wurden die beiden Edukte in trockenem Benzol gelöst und durch Zugabe von Triethylamin die Kondensationsreaktion eingeleitet, wobei eine augenblickliche Umsetzung einsetzte und die Reaktion bereits nach 15 min abgeschlossen war. Das Produkt **171** kristallisierte dabei in der Kälte aus der Reaktionsmischung als gelbe kristalline Nadeln aus. Wie in Schema 24 gezeigt, konnte dabei das entsprechende akzeptorsubstituierte Quadratsäurederivat **171** in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Im Gegensatz zur Quadratsäure ist das akzeptorsubstituierte Quadratsäurederivat **171** deutlich elektronenärmer, wodurch es gegenüber nukleophilen Angriffen wesentlich reaktiver ist. Dabei weist **171** aufgrund der kürzeren Alkylkette eine nochmals höhere Reaktivität als das in Kapitel 2.1.3.3 beschriebene Quadratsäurederivat **64** auf.^[43] Aus diesem Grund konnten

mit diesem Quadratsäurederivat auch weniger reaktive Methylenbasen wie **172k,n,o**, **173** oder auch **174a-e** erfolgreich zu akzeptorsubstituierten Squarainen umgesetzt werden. Wie in Schema 24 dargestellt, können auf diesem Syntheseweg eine Vielzahl neuer Donorbausteine in solche akzeptorsubstituierten Squaraine eingebracht werden. Hierzu werden diese Donorbausteine in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 mit **171** unter azeotroper Destillation in einem 1:1 (v/v) Gemisch von *n*-Butanol und Benzol umgesetzt.



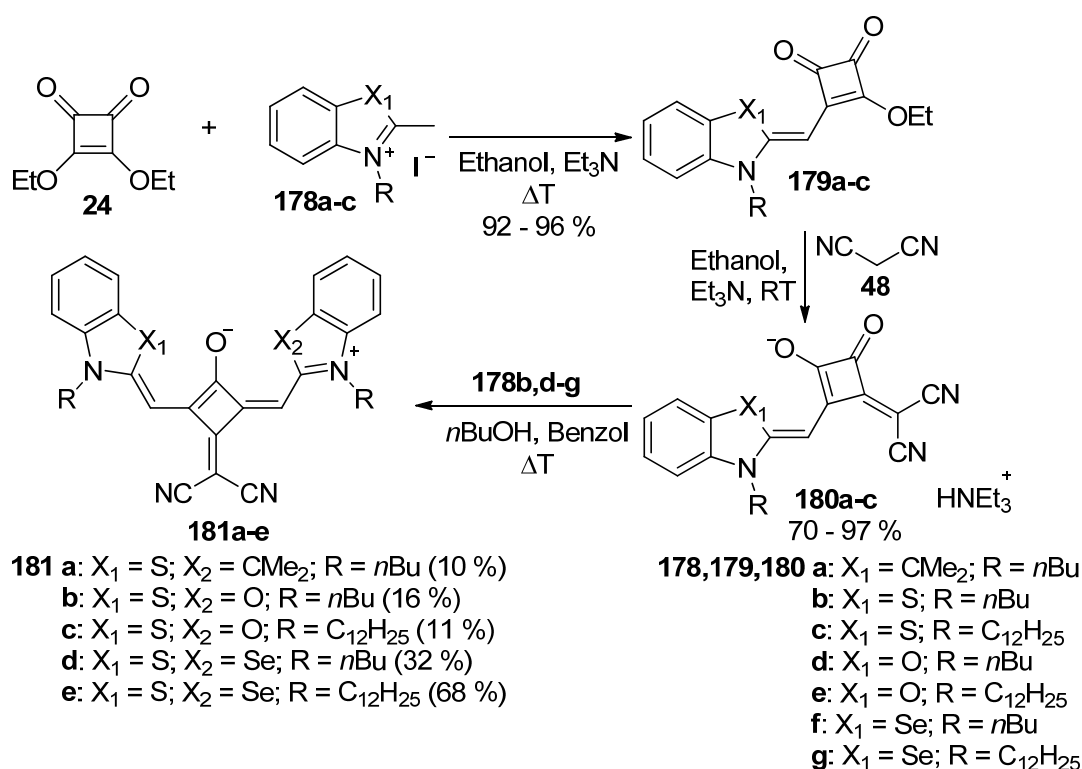
Schema 24. Einstufensynthese der akzeptorsubstituierten Squaraine **175a-o**, **176** und **177a-e**, ausgehend von dem akzeptorfunktionalisierten Quadratsäurederivat **171**.

Im Vergleich mit dem in Schema 21 und Schema 23 gezeigten dreistufigen Syntheseweg stellt **171** einen direkten Zugang zu symmetrischen, akzeptorsubstituierten Squarainen in zwei Stufen dar. Aufgrund des direkteren synthetischen Zugangs konnten die Ausbeuten bei der direkten Squarainsynthese unter Verwendung der in Schema 24 gezeigten Syntheseroute bei gleichen Donorbausteinen deutlich gesteigert werden. Die Ausbeuten der jeweiligen akzeptorsubstituierten Squaraine waren dabei stark von den verwendeten Donorbausteinen abhängig, wobei zumeist mit steigender Reaktivität der Donorbausteine die Ausbeuten gesteigert werden konnten. Die höchsten Ausbeuten wurden dabei bei der Synthese der schwerlöslichen Squaraine **175j** und **175l** erhalten, die durch Ausfällen aus der Reaktionsmischung dem Gleichgewicht entzogen wurden und somit keine weiteren Folgereaktionen eingehen konnten. Für die hochlöslichen Squaraine wie **177a** findet man hingegen die niedrigsten Ausbeuten, da diese während der Reaktion in Lösung verbleiben und daher leichter Folgereaktionen eingehen, die aufgrund des reversiblen Charakters der Kondensationsreaktionen häufig auftreten. Darüber hinaus kommt es zu keiner Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Zielverbindungen. Zur Aufarbeitung wurden die synthetisierten Chromophore säulenchromatographisch über Kieselgel aufgereinigt und abschließend aus einer Dichlormethan/Hexan Mischung umkristallisiert, wobei die jeweiligen Squaraine als tieffarbige Verbindungen analyserein erhalten wurden.

Eine weitergehende Variationsmöglichkeit auf der Donorseite besteht in der Synthese unsymmetrischer akzeptorsubstituierter Squaraine, die zwei verschiedenartige Donoreinheiten aufweisen. Da die Synthese solcher unsymmetrischer Squaraine nicht über den direkten Syntheseweg in Schema 24 erfolgen kann, wurde auf den in Kapitel 3.1.3.1 zur Variation der Akzeptoreinheit verwendeten dreistufigen Syntheseweg zurückgegriffen.

Dabei wurden die entsprechenden Donorbausteine **178** mit Quadratsäurediethylester (**24**) in einer baseninduzierten Kondensationsreaktion zu den entsprechenden Halbsquarainen **179a-c** umgesetzt (Schema 25). Diese wurden dabei in guten Ausbeuten zwischen 92 % – 96 % erhalten, die anschließend in einer weiteren baseninduzierten Kondensationsreaktion, wie bereits in Kapitel 3.1.3.1 beschrieben, mit Malonsäuredinitril zu den akzeptorsubstituierten Halbsquaryliumionen **180a-c** umgesetzt wurden. Die Ausbeuten dieser Kondensationsreaktionen mit Malonsäuredinitril sind dabei in allen Fällen relativ hoch und variieren im Bereich von 70 % – 95 %. Ausgehend von diesen akzeptorsubstituierten Halbsquarainderivaten wurden diese in einer finalen Squarainsynthese mit einem Äquivalent der entsprechenden Methylenbase unter azeotroper Destillation in einem 1:1 (v/v) Gemisch von

n-Butanol und Benzol zu den angestrebten Zielverbindungen **181a-e** umgesetzt. Durch die stufenweise Einführung der Methylenbasen im ersten und dritten Reaktionsschritt können auf diesem Reaktionsweg sowohl symmetrische als auch unsymmetrische akzeptorsubstituierte Squaraine zugänglich gemacht werden. Aufgrund des höheren synthetischen Aufwands und der daraus resultierenden geringeren Ausbeuten, verglichen mit dem oben beschriebenen direkten Zugang zu symmetrischen dicyanovinylsubstituierten Squarainen, ist diese stufenweise Reaktionsführung jedoch lediglich für die Synthese unsymmetrischer Squaraine zu bevorzugen.



Schema 25. Dreistufige Synthesesequenz zur Herstellung der symmetrischen und unsymmetrischen akzeptorsubstituierten Squaraine **181a-e**.

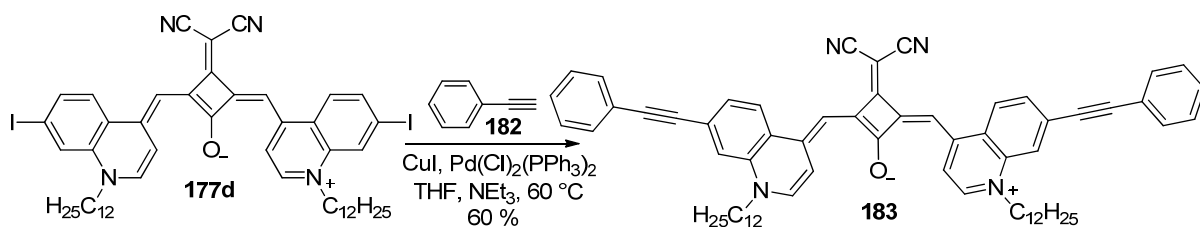
Bei der Synthese unsymmetrischer Squaraine erwies sich die Reaktivität der verwendeten Methylenbasen und die Reihenfolge in der sie in die Chromophore eingebaut werden als entscheidender Faktor für eine erfolgreiche Synthese. Ist der Reaktivitätsunterschied zwischen den eingesetzten Donorbausteinen zu groß, wie im Falle des Benzoxazoldonors **178d** und des Benzothiazoldonors **178b**, so wurde bei der Squarainsynthese, ausgehend von dem Benzoxazolhalbsquarainderivat, ein Donoraustausch beobachtet, wodurch zunächst die Benzoxazoldonoreinheit durch einen Benzothiazoldonor ersetzt wurde, sodass lediglich die symmetrischen Squaraine **175a** und **175h** erhalten wurden. Dieses beobachtete Reaktionsverhalten belegt dabei eindrucksvoll die Reversibilität der auf dem Reaktionspfad

durchschrittenen Kondensationsreaktionen. Dieses Problem der Reversibilität konnte dabei erfolgreich umgangen werden, wenn beim Aufbau unsymmetrischer Squaraine, analog der in Schema 25 dargestellten Reaktionssequenz, zunächst die reaktivere Donoreinheit eingeführt wurde. Bei der abschließenden Squarainsynthese unter Verwendung des unreaktiveren Donorbausteins kam es bei dieser Syntheseführung nicht zu einem Austausch der Donoreinheiten, sodass die angestrebten Zielverbindungen erhalten werden konnten.

3.1.4 Synthese von π -verlängerten Squarainen

Die in Kapitel 3.1.3.2 beschriebenen halogenierten Squaraine stellen interessante Ausgangsverbindungen für weitere Funktionalisierungen über verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen dar. Insbesondere die Verlängerung des π -Systems durch die Knüpfung neuer Arylarylbindungen oder Arylalkinbindungen ist im Hinblick auf die optischen und funktionalen Eigenschaften der Squaraine äußerst interessant, da durch Verlängerung des π -Systems häufig bathochrome Verschiebungen und neue Funktionalitäten erwachsen können. Eine Möglichkeit einer solchen π -Systemverlängerung besteht in einer Palladium-katalysierten Sonogashira-Kupplung.

Das zweifachiodierte Squarain **177d** stellt eine ideale Ausgangsverbindung zum Einsatz in einer solchen Sonogashira-Kupplung dar. Hierzu wurde **177d** in einer entgasten THF/ NEt_3 Lösung mit 5 mol% Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid und 5 mol% Kupferiodid unter einer inerten Argonatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde Phenylacetylen zugetropft und die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt. Nach einer Reaktionsdauer von 4 h konnte mittels Dünnschichtchromatographie die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung **177d** detektiert werden und die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser und Dichlormethan abgebrochen. Das isolierte Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt, in Dichlormethan gelöst und durch Übersichten mit Hexan ausgefällt.



Schema 26. Syntheschema der Sonogashira-Kupplung zwischen dem halogenfunktionalisierten Squarain **177d** und Phenylacetylen **182** zum π -verlängerten Squaraine **183**.

Das Reinprodukt **183** konnte dabei in einer Ausbeute von 60 % isoliert werden, was einer Ausbeute von 78 % pro Kupplungsschritt entspricht.

Die erfolgreiche Sonogashira-Reaktion des halogenierten Squarains **177d** zeigt, dass die in dieser Arbeit vorgestellten akzeptorsubstituierten Squaraine unter den bei Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen herrschenden Reaktionsbedingungen beständig sind. Damit eröffnen sich für zukünftige Squarainsynthesestrategien weitere Funktionalisierungsoptionen, die eine direkte Funktionalisierung am Chromophor ermöglichen. Sie unterscheiden sich dabei grundlegend von den bisher angewendeten Strategien, die zunächst den kompletten Aufbau der Donorbausteine und die Squarainsynthese als finalen Reaktionsschritt beinhalten.

3.2 Molekulareigenschaften von Squarainen in Lösung

3.2.1 Absorptions- und Emissionseigenschaften

3.2.1.1 Einfluss der Akzeptoreinheit

Klassische Squaraine wie Verbindung **134a** sind für ihre charakteristischen intensiven und scharfen Absorptionsbanden im langwelligen Spektralbereich bekannt. Wie in Abbildung 36 deutlich wird, zeigt auch Squarain **134a** eine solche scharfe Absorptionsbande im langwelligen Spektralbereich mit einem Absorptionsmaximum bei 637 nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 250\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

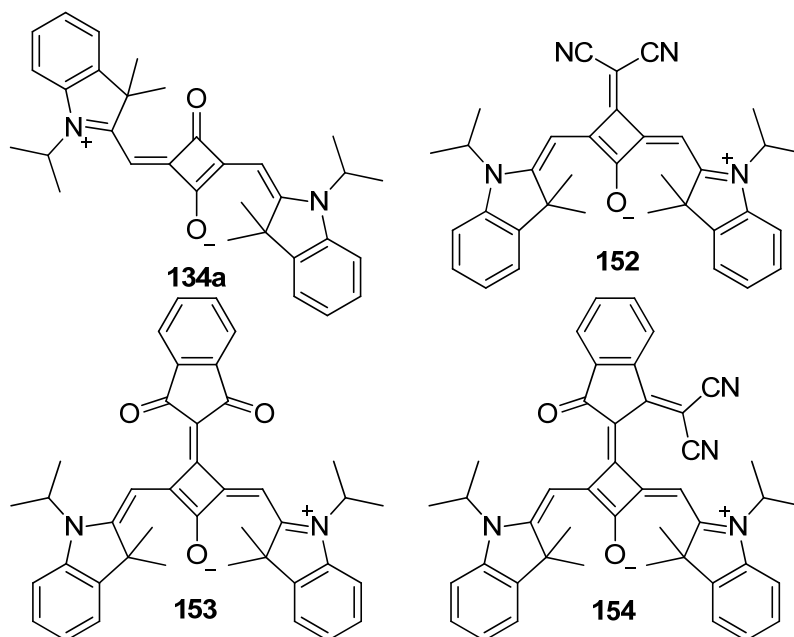


Abbildung 35. Molekülstrukturen der Squaraine **134a**, **152**, **153** und **154**.

Vergleicht man die Absorptionseigenschaften solcher klassischer Squaraine mit denen der akzeptorsubstituierten Verbindungen **152**, **153** und **154**, so ist als augenfälligster Unterschied das Auftreten einer zweiten hypsochrom verschobenen Absorptionsbande im blauen Spektralbereich zu beobachten. Darüber hinaus bewirken die zusätzlichen Akzeptoreinheiten eine bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande. Auf den ersten Blick geht das Einbringen der zusätzlichen Akzeptoreinheiten mit einem Verlust an Absorptionsstärke einher, da mit zunehmender Akzeptorstärke der molare Extinktionskoeffizient der Hauptabsorptionsbande sinkt. Beträgt dieser für das unsubstituierte Squaraine **134a** noch $\epsilon_{\max} = 250\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ so sinkt er für das dicyanovinylsubstituierte Squaraine **152** auf $\epsilon_{\max} = 185\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und beträgt für **154** lediglich noch $\epsilon_{\max} = 80\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Eindruck wird durch das Quadrat des Übergangsdipolmoments μ_{ag}^2 dieser Übergänge bestätigt. So beträgt das Quadrat des Übergangsdipolmoments von **134a** $\mu_{ag}^2 = 132 \text{ D}^2$, während es im Fall von **154**, das den kleinsten molaren Extinktionskoeffizienten aufweist, lediglich noch $\mu_{ag}^2 = 88 \text{ D}^2$ beträgt.

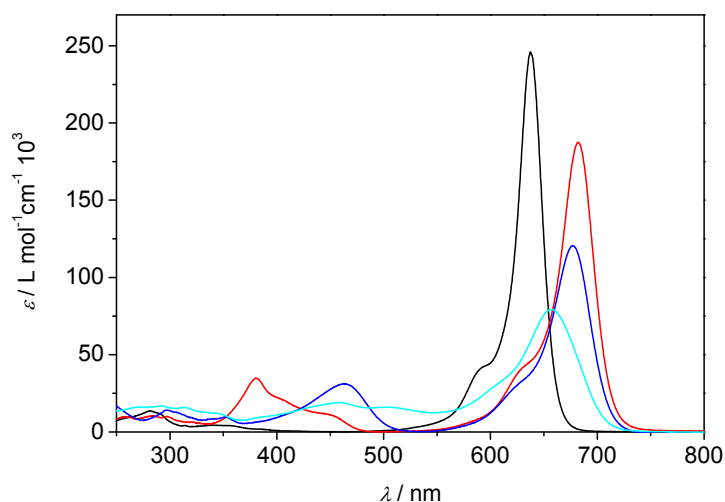


Abbildung 36. UV/Vis-Absorptionsspektren der Squaraine **134a** (schwarze Linie), **152** (rote Linie), **153** (blaue Linie) und **154** (cyanfarbene Linie) in CH_2Cl_2 ($c = 10^{-6} \text{ M}$, $T = 293 \text{ K}$).

Neben den Absorptionseigenschaften führt die Akzeptorsubstitution am zentralen Squarainvierring auch zu deutlichen Veränderungen der Emissionseigenschaften der Squaraine. Wie aus den in Tabelle 1 zusammengefassten Fluoreszenzdaten der Farbstoffe hervorgeht, zeigen die hier untersuchten Squaraine eine merkliche Fluoreszenz, wobei die Fluoreszenzquantenausbeute von **134a** mit $\Phi_{fl} = 0.24$ zu **154** mit $\Phi_{fl} = 0.01$ rapide abnimmt. Ein deutliches Abfallen der Quantenausbeute ist dabei beim Übergang von der Dicyanovinyl-

akzeptoreinheit von **152** mit einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.21$ zu der Indandionakzeptoreinheit in **153** mit $\Phi_{\text{fl}} = 0.07$ zu beobachten. In analoger Reihenfolge beobachtet man eine Zunahme der Stokes-Verschiebung und zwar von 9 nm für **134a** auf 44 nm für **154**.

Tabelle 1: Übersicht der optischen Eigenschaften der Squaraine **134a**, **152**, **153** und **154** in CH_2Cl_2 bei 293 K.

Squarain	$\lambda_{\text{max}} /$ nm	$\epsilon_{\text{max}} /$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\mu_{\text{ag}}^{[\text{a}]} /$ D	$\mu_{\text{ag}}^2 /$ D^2	$\lambda_{\text{em}} /$ nm	$\Delta_{\text{Stokes}} /$ nm	$\Phi_{\text{fl}}^{[\text{b}]} /$ %
134a	637	250 000	11.5	132	646	9	24
152	683	185 000	10.2	104	698	15	21
153	678	113 000	9.5	90	705	27	7
154	657	80 000	9.4	88	701	44	1

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente μ_{ag} erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande, im Fall von **154** für den Bereich von 540 – 750 nm; [b] Fluoreszenzstandard: Rhodamin 800 in Ethanol; $\Phi_{\text{fl}} = 0.21$.^[228]

Die Auswirkungen der Akzeptoreinheiten auf die spektralen Eigenschaften der Squaraine können zum einen auf elektronische und zum anderen auf strukturelle Einflüsse der Akzeptoreinheiten zurückgeführt werden. Cyclovoltammetrische Messungen belegen den elektronenziehenden Charakter der Akzeptoreinheiten, der zu einer Absenkung der FMO-Energieniveaus führt (siehe Kapitel 3.2.3).

Neben diesen elektronischen Einflüssen sind aber insbesondere die strukturellen Einflüsse der zusätzlichen Akzeptoreinheiten von entscheidender Bedeutung für die spektralen Eigenschaften dieser Squaraine. Die klassischen Squaraine wie **134a** weisen dabei in Einkristallstrukturen eine *trans*-Anordnung der Donoreinheiten auf, wie sie auch schematisch oben in der Molekülstruktur von **134a** wiedergegeben ist.^[229] Das π -Gerüst symmetrischer Squaraine dieses Typs besitzt somit eine C_{2h} -Symmetrie. Quantenchemische Geometrieoptimierungen der Molekülstruktur von akzeptorsubstituierten Squarainen sowie Einkristallstrukturanalysen (siehe Kapitel 3.4.1) zeigen dagegen, dass der sterische Einfluss der zusätzlichen Akzeptoreinheit zu einer Abwinkelung der Donoreinheiten des Chromophors und somit zu einer *cis*-Konfiguration des π -Gerüsts führt. Diese Anordnung hat eine Änderung der Molekülsymmetrie von C_{2h} zu C_{2v} zur Folge, wodurch für akzeptorsubstituierte Squaraine andere spektrale Auswahlregeln Gültigkeit besitzen.

Abbildung 37 zeigt die mittels DFT-Rechnungen optimierte Struktur des π -Gerüsts von **152** und die auf B3LYP-Niveau berechneten FMO-Orbitale und Orbitalenergien.¹ Die berechneten

¹ Die in dieser Arbeit beschriebenen quantenchemischen DFT-Berechnungen auf B3LYP-Niveau wurden von Herrn Dipl. Chem. Benjamin Fimmel durchgeführt.

Elektronendichteverteilungen zeigen, dass sich die Elektronendichte des HOMO-1- als auch des HOMO-Niveaus über das gesamte π -Gerüst erstreckt. Das HOMO weist dabei eine erhöhte Elektronendichte am zentralen Squarainvierring und entlang der Methinbrücke auf. Im Gegensatz zum HOMO-1 und HOMO weisen die LUMO- und LUMO+1-Niveaus markante Unterschiede auf. Das LUMO-Niveau zeigt dabei eine Konzentration der π -Elektronendichte entlang der Polymethinbrücke, die über den Squarainvierring zwischen den beiden cyaninartigen Stickstoffatomen aufgespannt wird. Dabei weisen weder der Sauerstoff- noch der Dicyanovinylakzeptor am zentralen Vierring merkliche Orbitalkoeffizienten auf. Im Gegensatz dazu ist im LUMO+1 fast die gesamte Elektronendichte zentral über den Vierring und die beiden Akzeptoreinheiten verteilt. Die entsprechenden berechneten Energien der FMO-Niveaus lassen dabei eine Zuordnung der im Absorptionsspektrum beobachteten Banden der Farbstoffe zu.

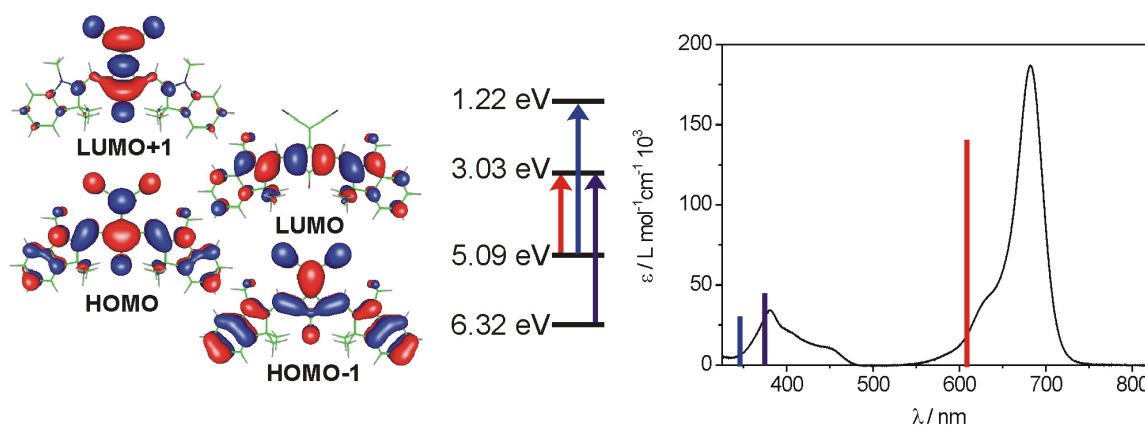


Abbildung 37. Darstellung der quantenchemisch berechneten FMOs von **152** und ihrer berechneten Orbitalenergien und Vergleich der resultierenden optischen Übergänge mit den experimentell erhaltenen UV/Vis-Absorptionsspektren (Turbomole V5.10;^[230] RI-DFT/B3LYP,^[231 - 234] Basissätze:^[235] TZVP(C,N,O,S); TZV(H)).

Die rote Linie, in dem in Abbildung 37 dargestellten Absorptionsspektrum von **152**, entspricht der berechneten Energiedifferenz zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau. Die Korrelation zwischen den in Lösung erhaltenen experimentellen Werten und den im Vakuum berechneten theoretischen Werten zeigen dabei eine relativ gute Übereinstimmung, sodass die Hauptabsorptionsbande des Farbstoffes bei 683 nm dem optischen Übergang vom HOMO- ins LUMO-Niveau zugeordnet werden kann. Die für akzeptorsubstituierte Squaraine beobachtete zusätzliche hypsochrome Absorptionsbande kann in Analogie, wie in Abbildung 37 durch die blaue und violette Linie illustriert, den Übergängen zwischen HOMO und LUMO+1 bzw. zwischen HOMO-1 und LUMO zugeschrieben werden. Aufgrund der durch

die Symmetrieänderung anderen Auswahlregeln scheinen somit in akzeptorsubstituierten Squarainen höhere Übergänge an Intensität zu gewinnen, die in klassischen Squarainen verboten sind.

Betrachtet man nun die Emissionseigenschaften der Farbstoffe, so wird deutlich, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der Akzeptoreinheiten die Stokes-Verschiebung zu und die Fluoreszenzquantenausbeute abnimmt. Während das klassische Squarain **134a** eine extrem scharfe Absorptionsbande und eine Emissionsbande mit einer extrem kleinen Stokes-Verschiebung von nur 9 nm aufweist, zeigt **154** eine vergleichsweise breite Absorptionsbande und hohe Stokes-Verschiebung von 44 nm. Diese Werte deuten darauf hin, dass die Anregung von **134a** mit einer extrem geringen Änderung der Molekülgeometrie einhergeht, wohingegen eine Anregung von **154** zu weit größeren Geometrieänderungen führt. Die Verbreiterung der Absorptions- und Emissionsbande spricht ebenso dafür, dass bei der optischen Anregung von **154** zusätzliche Schwingungsniveaus angeregt werden, wodurch eine vibronische Desaktivierung des angeregten Zustandes begünstigt wird, was sich in der deutlichen Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute widerspiegelt. **152** mit der sterisch weniger anspruchsvollen Dicyanovinylakzeptoreinheit zeigt hingegen vergleichbare Emissionseigenschaften wie **134a**, was für eine geringe Änderung der Molekülgeometrie bei optischer Anregung spricht.

3.2.1.2 Einfluss der Donoreinheit

Bei gleich bleibender Akzeptoreinheit können die optischen Eigenschaften der Squaraine über eine Variation der Donoreinheiten durchgestimmt werden. Dadurch ist es möglich, einen breiten Wellenlängenbereich abzudecken. Wie in Abbildung 38 dargestellt, kann durch die Variation der Donoreinheit an dicyanovinylsubstituierten Squarainakzeptoren von Benzoxazoliumdonoren in **175a** über Pyryliumdonoren (**176**) bis hin zur Verwendung von Chinoliniumdonoren wie bei **177a** ein Wellenlängenbereich vom sichtbaren Spektralbereich bei 550 nm bis weit in den NIR-Bereich zu annähernd 1000 nm abgedeckt werden.

Beginnend mit dem schwächsten Donor Benzoxazol in **175a** mit $\lambda_{\max} = 625$ nm kann durch eine Erhöhung der Donorstärke über Indoleninium in **175b** ($\lambda_{\max} = 683$ nm), und Benzothiazolium (**175h**; $\lambda_{\max} = 701$ nm) hin zum Benzoselenazolderivat **175m** mit einem Absorptions-maximum bei $\lambda_{\max} = 718$ nm eine schrittweise bathochrome Verschiebung um über 90 nm erreicht werden. Dabei ist es auch möglich, durch Synthese unsymmetrischer Squaraine eine Feinabstimmung der Absorptionswellenlängen vorzunehmen. In guter

Näherung liegt das Absorptionsmaximum dieser unsymmetrischen Verbindungen zwischen den Absorptions-maxima der entsprechenden symmetrischen Squaraine. So erreicht man zum Beispiel durch Verwendung des Benzoxazolium- und des Benzothiazoliumdonors in Squarain **181b,c** einen Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 664$ nm, welches jeweils knapp 40 nm von den Absorptionsmaxima der entsprechenden symmetrischen Verbindungen **175a** und **175h** entfernt liegt. Durch Verwendung von Pyrriium- bzw. 2-Methylchinoliniumdonoren ist nochmals eine weitere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 760 nm in den Farbstoffen **177** bzw. **175n** möglich. Eine zusätzliche bathochrome Verschiebung der Absorption der Squaraine kann durch eine Erweiterung des π -Systems erreicht werden. Durch Verwendung von Benzindoliniumdonoren und Naphthothiazoliumdonoren anstelle von Indoliniumdonoren und Benzothiazoliumdonoren wird eine bathochrome Verschiebung von etwa 30 nm erzielt. So zeigt **175g** ein Absorptionsmaximum bei 712 nm verglichen zu 683 nm bei **175b**. Ebenso weist **175j** mit einem Absorptionsmaximum von 730 nm eine vergleichbare bathochrome Verschiebung von etwa 30 nm zu **175h** mit einer Absorption bei 701 nm auf. Ein analoges Verhalten findet man bei den Chinoliniumdonoren der Verbindungen **175n** und **175o**, bei der die Erweiterung des π -Systems durch den Benzochinoliniumdonor in **175o** zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande von 760 nm auf 786 nm führt.

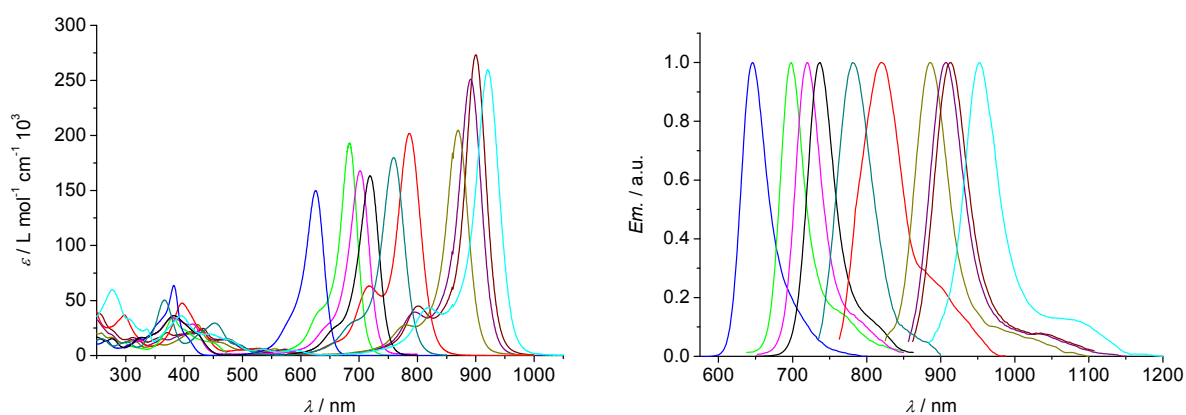


Abbildung 38. UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren (links) und die entsprechenden Fluoreszenzspektren der akzeptorsubstituierten Squaraine **175a** (blau), **175b** (grün), **175h** (magenta), **175m** (schwarz), **176** (türkis), **175o** (rot), **177a** (ocker), **177c** (lila), **177d** (braun) und **183** (cyan); ($c = 1 \times 10^{-5}$ M; CH_2Cl_2 ; $T = 298$ K).

Einen nochmals deutlichen bathochromen Sprung des Absorptionsmaximums von über 100 nm erreicht man beim Übergang von 2-Methylchinoliniumdonoren zu 4-Methylchinoliniumdonoren. So besitzt das Squarain **177a** eine Hauptabsorptionsbande bei 870 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 110 nm verglichen mit **175n** entspricht. Diese

starke bathochrome Verschiebung kann auf die Verlängerung der Polymethinbrücke durch Verwendung der 4-Methylchinoliniumdonoren zurückgeführt werden, da die andere Konnektivität der Donoren zu einer Erweiterung der cyaninartigen Konjugation zwischen den beiden Stickstoffatomen der Donoreinheiten um zwei Methineinheiten führt.

Tabelle 2. Übersicht der spektralen Eigenschaften der Squaraine **175a-o**, **176**, **177a-d**, **181a-e** und **183** in CH_2Cl_2 .

Squarain	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Φ_{fl}	$\varepsilon \cdot \Phi_{\text{fl}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
175a ^[a]	626	150 000	646	0.91	136 500
175b ^[a]	683	195 000	698	0.37	72 150
175c ^[a]	684	205 000	699	0.34	69 700
175d ^[a]	694	215 000	708	0.47	101 500
175e ^[a]	695	216 000	710	0.47	101 520
175f ^[a]	699	221 000	713	0.58	128 180
175g ^[a]	712	214 000	722	0.48	102 720
175h ^[a]	701	168 000	720	0.79	132 720
175i ^[a]	702	170 000	722	0.80	153 000
175j ^[a]	718	181 000	741	0.80	136 000
175k ^[a]	730	166 000	747	0.76	126 160
175l ^[a]	719	166 000	737	0.91	151 060
175m ^[a]	719	164 000	737	0.93	152 520
175n	762	199 000	—	—	—
175o ^[b]	786	202 000	820	0.10	20 200
176 ^[b]	759	180 000	781	0.13	23 400
177a ^[b]	870	205 000	890	0.10	20 500
177b ^[b]	885	258 000	913	0.11	28 380
177c ^[b]	891	251 000	916	0.12	30 120
177d ^[b]	900	274 000	920	0.17	46 580
181a ^[a]	688	180 000	707	0.57	102 600
181b ^[a]	663	159 000	681	0.80	127 200
181c ^[a]	664	161 000	682	0.80	128 800
181d ^[a]	710	173 000	729	0.75	129 750
181e ^[a]	711	174 000	730	0.72	125 280
183 ^[b]	921	260 000	953	0.10	26 000

[a] Fluoreszenzstandard: Rhodamin 800 in Ethanol; $\Phi_{\text{fl}} = 0.21$; [228] [b] Fluoreszenzstandard: ICG in DMSO; $\Phi_{\text{fl}} = 0.13$; [236]

Da das Durchstimmen der Absorptionswellenlängen der hier vorgestellten Squaraine durch eine reine Donorvariation mit nur geringen strukturellen Modifikationen realisiert werden kann, besitzen selbst die langwelligsten NIR-Chromophore eine extrem rigide und einfache Struktur. Dadurch gelingt es, die ausgezeichneten Emissionseigenschaften der Squaraine bis in den NIR-Bereich zu konservieren. Die korrespondierenden Fluoreszenzspektren der Farbstoffe in Abbildung 38 zeigen dabei eindrucksvoll, wie durch die oben beschriebenen Donorvariationen auch ein kontinuierliches Durchstimmen der Emissionswellenlängen der

Squaraine erreicht wird. Die Emissionsbande von **183** erstreckt sich dabei bis zu einer Wellenlänge von 1150 nm, so dass mit der hier vorgestellten Squarainserie ein Wellenlängenbereich von 600 nm bis hin zu 1100 nm abgedeckt werden kann. Die Quantenausbeute der Fluorophore ist dabei stark von den verwendeten Donoren abhängig. So weisen die Benzoxazol, Benzothiazol und Benzoselenazolfarbstoffe **175a**, **175h** und **175m** ausgezeichnete Quantenausbeuten zwischen 80 und 90 % auf, wohingegen die Verwendung von Indolenindonoren in **175b** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{fl} = 37\%$ bzw. **181a** mit $\Phi_{fl} = 57\%$ zu einer merklichen Fluoreszenz-löschung führt. Die Indolenindonoreinheit scheint daher strahlungslose Deaktivierungspfade des angeregten Zustands zu eröffnen. Eine Übersicht über die spektralen Eigenschaften der untersuchten Squaraine gibt Tabelle 2.

Die Abhängigkeit der spektralen Eigenschaften dieser Squaraine von ihrer Umgebung kann im Rahmen lösungsmittelabhängiger UV/Vis/NIR-Absorptions- und Fluoreszenzstudien untersucht werden. Die in Abbildung 39 anhand der Squaraine **175m** und **183** gezeigten Spektren stehen dabei exemplarisch für die hier untersuchten akzeptorsubstituierten Squaraine. Für beide Squaraine beobachtet man dabei eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionswellenlängen mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel, was ein eher unerwarteter Befund ist.

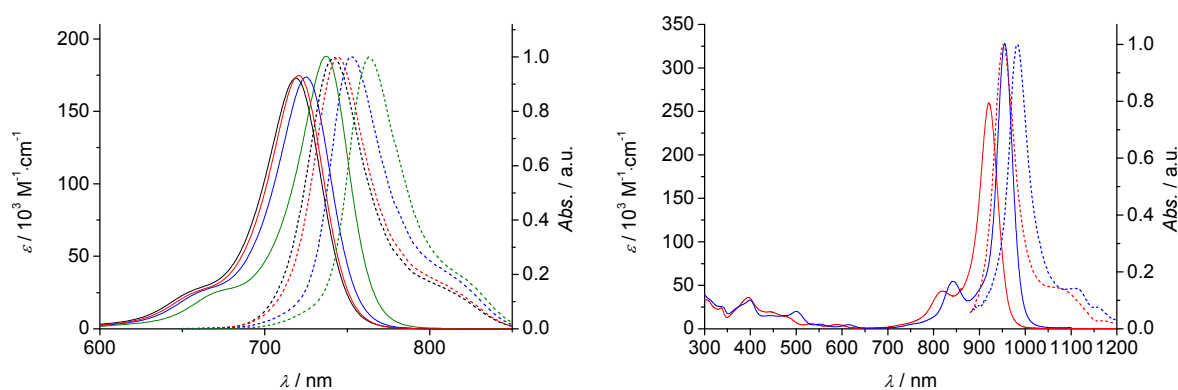


Abbildung 39. links: Lösungsmittelabhängige UV/Vis/NIR-Absorptions- (kompakte Linie) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linie) des Squarains **175m** in CH_2Cl_2 (schwarz), CHCl_3 (rot), Dioxan (blau) und Toluol (grün); rechts: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren des Squarains **183** (rote Linie: $c = 1 \times 10^{-5}$ M; CH_2Cl_2 ; $T = 298$ K; blaue Linie: $c = 1 \times 10^{-6}$ M; Toluol; $T = 298$ K) und die entsprechenden NIR-Fluoreszenzspektren in CH_2Cl_2 (rote gestrichelte Linie) und Toluol (blaue gestrichelte Linie).

Wie aus Abbildung 39 und Tabelle 3 ebenfalls ersichtlich wird, kommt es mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu einer Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten. Im

Falle von **183** ist eine Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten von Toluol zu Dichlormethan von $\varepsilon = 328\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ auf $\varepsilon = 260\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Analog zum Verhalten des molaren Extinktionskoeffizienten zeigt auch das Quadrat des Übergangsdipolmomentes μ_{ag}^2 bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Abnahme der Werte. Allerdings sind diese Änderungen weit weniger stark ausgeprägt, so dass der Hauptbeitrag zur Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten eine durch die Solvation bedingte Änderung der Bandenform und nicht ein Verlust an Absorptionsstärke ist.

Tabelle 3. Übersicht über die lösungsmittelabhängigen spektralen Eigenschaften der Squaraine **175m** und **183**.

175m	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\mu_{ag}^{[a]} / \text{D}$	μ_{ag}^2 / D^2	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{fl}}^{[b]}$	$\varepsilon \cdot \Phi_{\text{fl}} / \text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CH ₂ Cl ₂	719	164 000	10.4	108	737	0.93	152 520
CHCl ₃	721	174 700	10.4	108	745	0.90	157 230
Dioxan	726	173 600	10.4	108	752	0.80	138 880
Toluol	737	188 000	10.8	117	763	0.83	156 040
183	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\mu_{ag}^{[a]} / \text{D}$	μ_{ag}^2 / D^2	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{fl}}^{[c]}$	$\varepsilon \cdot \Phi_{\text{fl}} / \text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CH ₂ Cl ₂	921	260 000	13.5	182	953	0.10	26 000
Toluol	955	328 000	14.0	196	983	0.09	29 520

[a] Die Bestimmung der Übergangsdipolmomente μ_{ag} erfolgte durch Integration der Hauptabsorptionsbande; [b] Fluoreszenzstandard: Rhodamin 800 in Ethanol; $\Phi_{\text{fl}} = 0.21$; [228] [c] Fluoreszenzstandard: ICG in DMSO; $\Phi_{\text{fl}} = 0.13$. [236]

Dieser Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten in weniger polaren Medien ist daher auf eine Versteifung des Chromophorgerüsts aufgrund einer anderen Solvation in den unpolaren Lösungsmitteln zurückzuführen. Dieser Effekt wird durch die Verschmälerung der Absorptionsbande und eine stärkere Ausprägung der vibronischen Strukturen deutlich. Die Fluoreszenzquantenausbeuten bleiben dabei in den untersuchten Lösungsmitteln nahezu unverändert und auf hohem Niveau. Für die Beurteilung der Qualität eines Fluorophors wird dabei häufig die optische Helligkeit herangezogen, welche bei einer bestimmten Einstrahlwellenlänge (i.a. das Absorptionsmaximum) erzielt werden kann. Sie verhält sich somit proportional zum Produkt des molaren Extinktionskoeffizienten ε_{\max} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} . Im Falle von **183** führt die beobachtete negative Solvatochromie zu einer nochmaligen Verbesserung der NIR-Eigenschaften in unpolaren Medien und führt zu einem ausgesprochen guten NIR-Fluorophor mit $\varepsilon_{\max} \cdot \Phi_{\text{fl}} = 29\,529\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ und einer Emission, die sich bis zu einer Wellenlänge von 1200 nm erstreckt.

Die oben ausgeführten spektralen Eigenschaften der Squaraine machen sie somit zu ausgezeichneten NIR-Fluorophoren, die für zahlreiche Anwendungen von Interesse sein dürften.

Die hier beschriebenen Squarainfluorophore zeigen dabei eine erstaunliche und unerwartete Abhängigkeit ihrer spektralen Eigenschaften von zusätzlichen Substituenten an ihren Donoreinheiten. So weisen die auf Indolenindonoren basierenden Squaraine **175b-f** einen ausgeprägten Halogeneffekt auf. Wie aus der Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten ε_{\max} und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} in Abbildung 40 deutlich wird, kann durch Einbringen von Halogensubstituenten die Extinktion und die Quantenausbeute dieser Farbstoffe deutlich gesteigert werden.

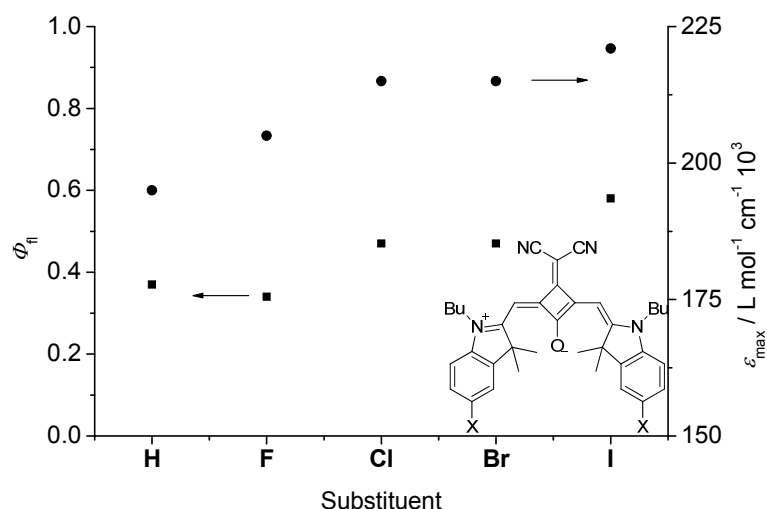


Abbildung 40. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} (Quadrate) und des molaren Extinktionskoeffizienten ε_{\max} (Punkte) der Farbstoffserie **175b-f** in Dichlormethan von den Substituenten X.

Vergleicht man das unsubstituierte Squarain **175b** mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon_{\max} = 195\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.37$ mit dem iodsubstituierten Chromophor **175f** mit $\varepsilon_{\max} = 221\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\Phi_{\text{fl}} = 0.58$, so resultieren diese spektralen Verbesserungen in einer beachtlichen Steigerung der optischen Helligkeit von +78 %. Diese spektralen Änderungen gehen mit einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande von 683 nm zu 699 nm einher. Wie aus Abbildung 40 ersichtlich ist, steigt dabei in der Halogenreihe von Fluor über Chlor und Brom zu Iod sowohl die Fluoreszenzquantenausbeute, der molare Extinktionskoeffizient als auch die bathochrome Verschiebung an. Dieser beobachtete Halogeneffekt ist dabei ausgesprochen ungewöhnlich, da Brom- und Iodatomen häufig ein fluoreszenzquenchender Schweratomeffekt zugeschrieben wird, der auf eine Verzerrung des fluoreszierenden S1-Zustandes zurückzuführen ist.^[237-239] Dadurch kommt es zu einer stärkeren Spin-Bahn-Kopplung die einen schnellen Übergang in den Triplettzustand T1 fördert. Im Gegensatz zu dieser

landläufigen Annahme führt die Einbringung der Halogene in die hier untersuchten Squaraine zu einer deutlichen Verbesserung der spektralen Eigenschaften.

Der Ursprung dieses unerwarteten Halogeneffekts liegt in der Natur der Halogene, die auf der einen Seite einen elektronenziehenden $-I$ -Effekt und auf der anderen Seite einen elektronenschiebenden $+M$ -Effekt aufweisen. Durch ersteren verringern sie die Elektronendichte des π -Systems. Dieser elektronenziehende Effekt drückt sich im Anstieg der Redoxpotentiale aus, was sich in einer leichten energetischen Absenkung der FMO-Energieniveaus widerspiegelt. Wie aus Abbildung 41 entnommen werden kann, lässt sich dieser Effekt auf die FMO-Energieniveaus sowohl experimentell aus den gemessenen Redoxpotentialen als auch aus den quantenchemisch berechneten Energieniveaus ablesen. Der $+M$ -Effekt hingegen ermöglicht eine Erweiterung des π -Systems unter Einbeziehung der Halogenatome, wodurch die Konjugation gestärkt wird und Elektronendichte von den Halogenen auf die Donoreinheit übertragen wird. Die Beteiligung der Halogene am konjugierten π -System der Chromophore kann mit Hilfe von DFT-Rechnungen belegt werden. Wie aus den in Abbildung 41 dargestellten Elektronendichteverteilungen im HOMO und LUMO der Farbstoffserie hervorgeht, weist der Indoleniniumdonor am Kohlenstoff C5 einen beträchtlichen Orbitalkoeffizienten auf. Über diesen Orbitalkoeffizienten können die an dieser Position eingebrachten Halogensubstituenten mit dem π -System der Chromophore wechselwirken, so dass, wie aus den Berechnungen hervorgeht, eine Erweiterung des π -Systems unter Miteinbeziehung der Halogenatome stattfindet. Aus dem Vergleich der Elektronendichteverteilung im HOMO und LUMO wird ersichtlich, dass sich der Orbitalkoeffizient an den Halogenatomen bei Anregung vom HOMO ins LUMO verringert. Dadurch wird bei Anregung zusätzliche Elektronendichte von den Halogensubstituenten auf die Donoreinheit und weiter zur Akzeptoreinheit verschoben. Die dadurch verbesserte Konjugation über das π -Gerüst der Farbstoffe hat positive Auswirkungen auf die Fluoreszenzeigenschaften der Chromophore, da konkurrierende strahlungslose Desaktivierungspfade durch die gesteigerte Konjugation unterdrückt werden und es zu einem merklichen Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute kommt. Wie aus den Elektronendichteverteilungen im HOMO und LUMO in Abbildung 41 deutlich wird, nimmt dabei die Größe der Orbitalkoeffizienten an den Halogenatomen von Fluor zu Brom im HOMO zu. Im LUMO hingegen tritt in selber Reihenfolge eine deutliche Abnahme der Orbitalkoeffizienten der Halogenatome auf. Dieser Umstand belegt eine Übertragung von Elektronendichte von den Halogenen auf das π -System bei der Anregung der Chromophore und damit eine Zunahme der Konjugation entlang der Polymethinbrücke.

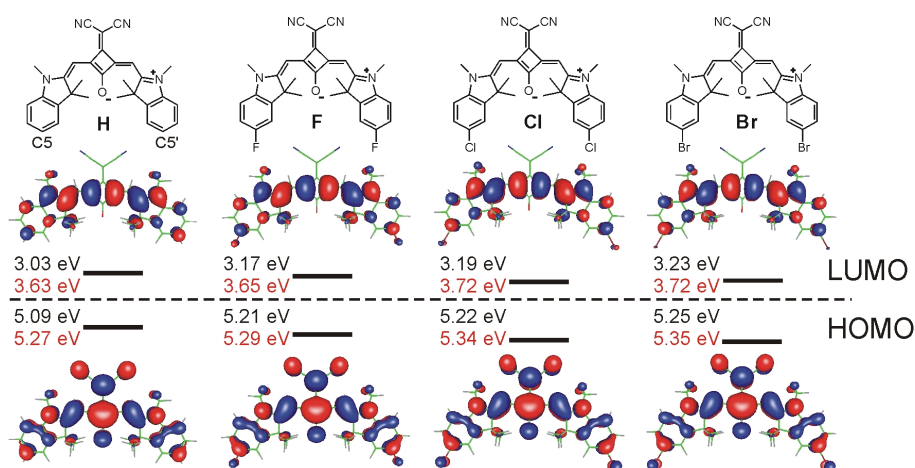


Abbildung 41. Darstellung der quantenchemisch berechneten Elektronendichteverteilung im HOMO und LUMO der Farbstoffe **175b**, **175c**, **175d** und **175e** und die entsprechenden Orbitalenergien – schwarz: berechnete Werte; rot: aus den Redoxpotentialen bestimmte Werte – (Turbomole V5.10;^[230] RI-DFT/B3LYP;^[231-234] Basissätze:^[235,240] TZVP/TZV/def-TZVP). Redoxpotentiale wurden mittels CV in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)) bestimmt und die FMO-Energien über $E_{\text{HOMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Ox}}$ bzw. $E_{\text{LUMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Red}}$ berechnet. Aufgrund von Annahmen in den verwendeten Basissätzen von Iod bei den quantenchemischen Berechnungen von **175f** ist eine graphische Darstellung der Orbitale nicht möglich. Die berechneten (experimentellen) Werte der HOMO- und LUMO-Energien sind 5.25 eV (5.35 eV) und 3.23 eV (3.72 eV).

Einen analogen Substituenteneffekt kann man für **175h** und **175j** beobachten. Die Einbringung eines Iodatoms am Benzothiazoliumdonor bewirkt ebenso eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Die Fluoreszenzquantenausbeute bleibt in diesem Beispiel allerdings nahezu unverändert, was an der ohnehin schon guten Fluoreszenzquantenausbeute von **175h** mit $\Phi_{\text{fl}} = 0.79$ liegen kann und somit nur eine begrenzte Verbesserung der Emissionseigenschaften zulässt.

Einen deutlicheren Substituenteneffekt kann man hingegen wiederum für die Chinolinserie **177a-d** und **183** beobachten. Innerhalb der Halogenserie **177b**, **177c** und **177d** ist wie zuvor eine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute und der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden der Farbstoffe von Chlor über Brom nach Iod zu beobachten, die ebenso mit einem Anstieg der Absorptionsstärke der Chromophore einhergeht. Quantenchemische Berechnungen der entsprechenden HOMO- und LUMO-Orbitale zeigen dabei wiederum eine merkliche Beteiligung der Halogensubstituenten an den Grenzorbitalen.

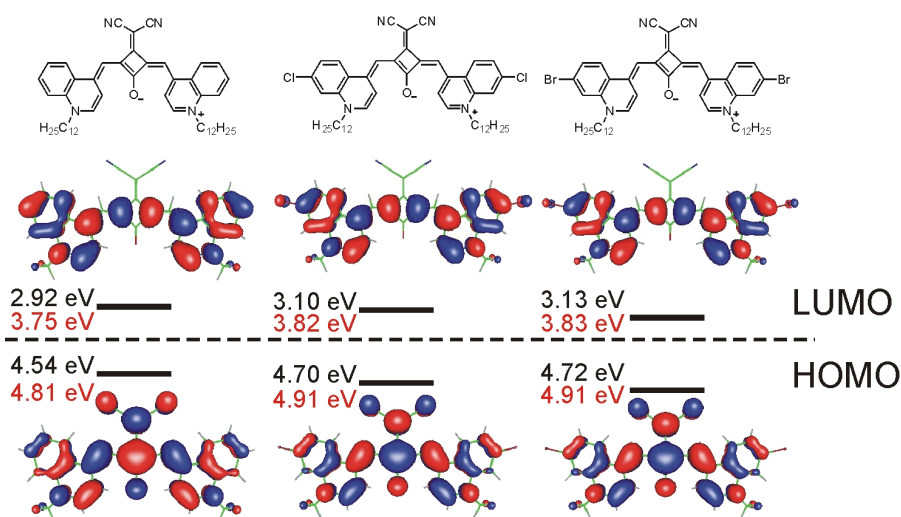


Abbildung 42. Darstellung der quantenchemisch berechneten Elektronendichteverteilung im HOMO und LUMO der Farbstoffe **177a**, **177b** und **177c** und die entsprechenden Orbitalenergien – schwarz: berechnete Werte; rot: aus den Redoxpotentialen bestimmte Werte (Turbomole V5.10;^[230] RI-DFT/B3LYP;^[231-234] Basissätze:^[235,240] TZVP/TZV/def-TZVP). Redoxpotentiale wurden mittels CV in CH₂Cl₂ ($c = 3.6 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc⁺; 100 mV s⁻¹; TBAHFP (0.1 M)) bestimmt und die FMO-Energien über $E_{\text{HOMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Ox}}$ bzw. $E_{\text{LUMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Red}}$ berechnet. Aufgrund von Annahmen in den verwendeten Basissätzen von Iod bei den quantenchemischen Berechnungen von **177d** ist eine graphische Darstellung der Orbitale nicht möglich. Die berechneten (experimentellen) Werte der HOMO- und LUMO-Energien sind 4.70 eV (4.90 eV) und 3.11 eV (3.84 eV).

Dass dieser positive Effekt nicht allein auf Halogensubstituenten beschränkt, sondern auch auf andere Substituenten mit +M-Effekt übertragbar ist, zeigt Verbindung **183**. Die Einbringung der Phenylacetyls substituenten führt ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande und zu einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten verglichen zu **177a**. Durch die Verlängerung seines π -Systems durch Einbringen des Phenylacetyls substituenten besitzt **183** innerhalb der Chinolinsquarainserie das ausgedehnteste π -System und weist in Konsistenz mit obiger Erklärung der spektralen Auswirkungen der verschiedenen Substituenten auch die bei weitem besten NIR-Spektraleigenschaften innerhalb der in dieser Arbeit untersuchten Chromophore auf.

Um abschließend eine Einordnung und Beurteilung der hier beschriebenen Fluorophore mit anderen Fluorophorklassen zu treffen, ist es erforderlich, die optischen Eigenschaften der hier vorgestellten Fluorophore mit anderen in der Literatur beschriebenen Fluorophorklassen auf einer vergleichbaren Ebene zu diskutieren. Für fluoreszenzbasierte Anwendungen werden zwei Größen herangezogen: Die Quantenausbeute und die optische Helligkeit eines Chromophors. Bei zahlreichen Fluorophorklassen findet man dabei mit zunehmender

Absorptionswellenlänge eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute. Insbesondere im NIR-Bereich ist häufig eine rapide Abnahme der Quantenausbeute zu beobachten, da aufgrund kleiner Bandlücken die Fluoreszenzlöschung über Schwingungsrelaxationen (interne Konversion) ansteigt. Da aber aufgrund der geringen Autofluoreszenz und Absorption von biologischen Geweben in diesem Wellenlängenbereich NIR-Fluorophore von hohem Interesse sind, sind gerade lichtstarke NIR-Fluorophore von besonderer Bedeutung. In Abbildung 43 sind einige Beispiele aus den bedeutendsten NIR-Fluorophorklassen in Bezug auf ihre Quantenausbeute und optische Helligkeit in Relation zu ihrer Emissionswellenlänge aufgetragen (vgl. Kapitel 2.2).

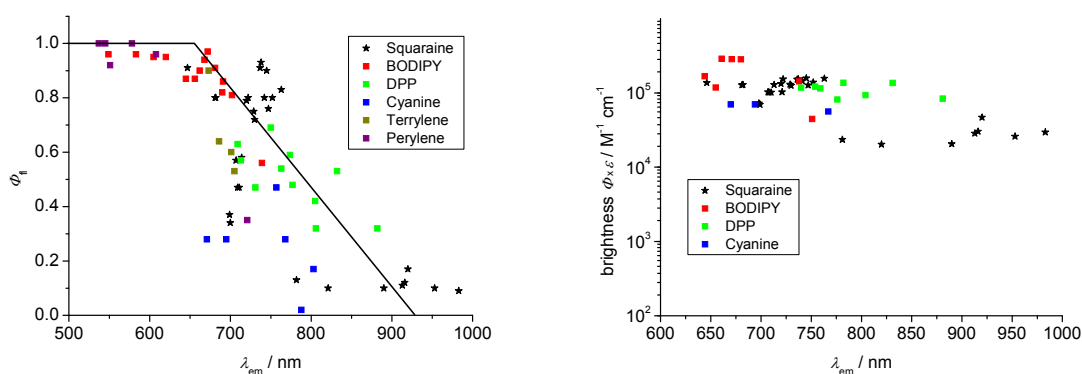


Abbildung 43. links: Grafische Veranschaulichung der Fluoreszenzquantenausbeute einiger Fluorophorklassen in ihrem jeweiligen Spektralbereich. Die schwarze Linie kennzeichnet dabei den empirisch erhaltenen Verlauf der gefundenen Quantenausbeute und den Abfall der Fluoreszenz im NIR-Spektralbereich. Rechts: Vergleich der gefundenen optischen Helligkeit der verschiedenen Fluorophorklassen in Abhängigkeit ihrer Emissionswellenlänge. Alle Daten für Squaraine entstammen aus der vorliegenden Arbeit.

Die schwarze Linie in Abbildung 43 (links) stellt dabei eine empirisch gezeichnete Grenze dar, die den Fluoreszenzquantenausbeutenbereich der meisten NIR-Chromophore widerspiegelt. Sie zeigt dabei sehr anschaulich, dass insbesondere Perylen- und BODIPY-Chromophore im sichtbaren Spektralbereich bis etwa 700 nm hervorragende Quantenausbeuten bis 1.0 erzielen, im NIR-Bereich oberhalb 700 nm allerdings der zuvor beschriebene deutliche Abfall der Quantenausbeuten zu beobachten ist. Alle Fluorophore deren Quantenausbeuten in Relation zu ihrer Emissionswellenlänge rechts dieser Linie liegen, können daher als extrem gute NIR-Fluorophore angesehen werden. Vergleicht man nun die Quantenausbeuten und die optische Helligkeit der verschiedenen Farbstoffklassen, so wird deutlich, dass lediglich die funktionalisierten Cyano-DPP-Farbstoffe von Zumbusch, Daltrozzo und Mitarbeitern vergleichbar gute NIR-Fluorophore darstellen. Betrachtet man aber den spektralen Bereich,

den eine einheitliche Farbstoffserie allein durch eine Variation der Donoreinheiten abzudecken vermag, erscheinen die in dieser Arbeit vorgestellten Dicyanovinyl-funktionalisierten Squaraine als beispiellos. Mit ihnen kann der gesamte Wellenlängenbereich vom Sichtbaren bei 640 nm bis weit in den NIR-Bereich zu annähernd 1 μm abgedeckt werden. Das Potential dieser Farbstoffe ist abschließend nochmals anschaulich in Abbildung 44 dargestellt. Es zeigt zum einen, wie die Absorption der Squaraine vom sichtbaren bis hin zum NIR-Bereich durchgestimmt werden kann (Abbildung 44, oben). Dabei erhält man tieffarbige bis hin zu nahezu transparenten Lösungen. Zum anderen wird ihre starke Emission im sichtbaren (Abbildung 44, Mitte) und NIR Spektralbereich (Abbildung 44, unten) deutlich.



Abbildung 44. Illustration der Absorptions- und Emissionseigenschaften einer Serie akzeptorsubstituierter Squaraine mit Absorption und Emission vom sichtbaren bis zum NIR-Spektralbereich. Oben: Absorption der Farbstoffserie; mitte: Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich (Anregung mit UV-Licht); unten: Fluoreszenz im NIR-Spektralbereich über 730 nm (Anregung mit UV-Licht; Aufnahme unter Verwendung eines Spektralfilters für den Bereich von 300 nm – 730 nm).

3.2.2 Elektrooptische Absorptionsmessungen

Anders als klassische symmetrische Squaraine, die aufgrund ihrer Donor-Akzeptor-Donor-Struktur ein Quadrupolmoment besitzen, weisen akzeptorsubstituierte Squaraine, resultierend aus ihrer C_{2v} -Molekülsymmetrie, ein permanentes Dipolmoment auf. Um das Dipolmoment dipolarer Moleküle in Lösung zu untersuchen, stellen elektrooptische Absorptionsmessungen (EOAM) eine effektive Methode dar.^[241] EOAM ermöglichen dabei die Bestimmung des Dipolmoments im elektronischen Grundzustand μ_g sowie die Änderung des Dipolmoments bei optischer Anregung $\Delta\mu = (\mu_a - \mu_g)$, wohingegen über die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie das Übergangsdipolmoment μ_{ag} zugänglich ist. Aus diesen Daten lässt sich der Resonanzparameter c^2 nach Gleichung 6 bestimmen.

$$c^2 = \frac{1}{2}[1 - \Delta\mu(4\mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2)^{-1/2}] \quad (6)$$

Der Resonanzparameter c^2 beschreibt dabei die Ladungstransfereigenschaften von Donor-Akzeptorverbindungen und ermöglicht die Einteilung solcher Moleküle von polyenartig ($c^2 \approx 0$) über Neutrocyanine im Cyaninlimit bei $c^2 \approx 0.5$ zu betainartigen Molekülen ($c^2 \approx 1$).

Um eine genauere Vorstellung des dipolaren Charakters akzeptorsubstituierter Squaraine zu erhalten, wurden für eine ausgewählte Serie dicyanovinylfunktionalisierter Squaraine EOAM-Experimente in Dioxan durchgeführt.² In Abbildung 45 ist das EOAM-Experiment des dicyanovinylsubstituierten Squarains **175h** als exemplarisches Beispiel dargestellt. Wie aus den Messwerten hervorgeht, beobachtet man dabei im elektrischen Feld eine Abnahme der Absorption von parallel polarisiertem Licht (offene Punkte in Abbildung 45), wodurch ein negatives Signal hervorgerufen wird. Bei Einstrahlung von senkrecht polarisiertem Licht (gefüllte Punkte in Abbildung 45) beobachtet man hingegen eine Zunahme der Absorption. Somit weist **175h** eine ausgeprägte negative Elektrochromie auf, aus der abgeleitet werden kann, dass das Grundzustandsdipolmoment μ_g senkrecht zum Übergangsdipolmoment μ_{ag} orientiert sein muss. Aus Symmetriebetrachtungen ergibt sich dabei aufgrund der C_{2v} -Symmetrie der Moleküle eine Orientierung des Übergangsdipolmoments μ_{ag} entlang der langen Molekülachse, wodurch die in Abbildung 45 dargestellte Vektoranordnung des Übergangsdipolmoments μ_{ag} , des Grundzustandsdipolmoments μ_g und der es bildenden Partialdipolmomente μ_1 und μ_2 abgeleitet werden kann. Die Auswertung der aus den EOAM-

² Die hier vorgestellten EOAM-Messungen wurden von Dr. M. Stolte durchgeführt.

Messungen erhaltenen Daten der untersuchten Squaraine wurde dabei auf Basis dieser Betrachtung durchgeführt.

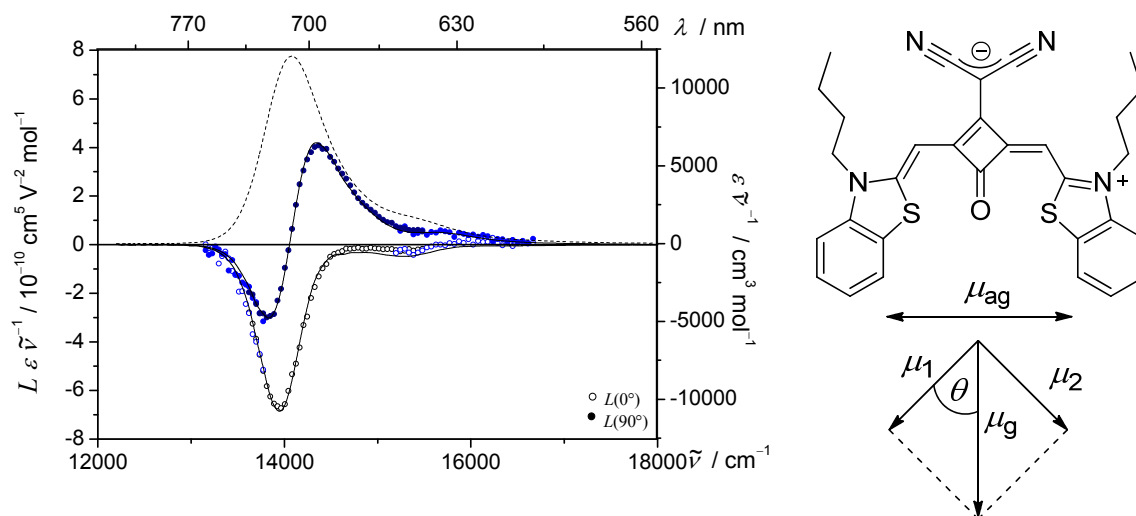


Abbildung 45. UV/Vis-Absorptionsspektrum und elektrooptische Absorptionsmessung (EOAM) von Squarain **175h** in Dioxan, sowie die schematische Darstellung der Orientierung des Grundzustandsdipolmoments μ_g und des Übergangsdipolmoments μ_{ag} .

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Wie aus diesen hervorgeht, zeigen alle untersuchten akzeptorsubstituierten Squaraine eine negative Elektrochromie mit einer Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand von $\Delta\mu = -2.0$ D bis $\Delta\mu = -2.9$ D. Der Resonanzparameter c^2 bewegt sich somit in einem sehr engen Bereich zwischen 0.54 und 0.57, wobei die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen einen Wert von $c^2 = 0.55$ aufweisen. Die erhaltenen Resonanzparameter zeigen somit, dass die untersuchten Squaraine alle nahe am Cyaninlimit liegen und dabei einen leicht betainartigen Charakter aufweisen.

Tabelle 4. Übersicht über die elektronischen und spektralen Eigenschaften der Squaraine **175a**, **175b**, **175g**, **175h**, **175k**, **175m**, **175n**, **175o** und **181a** aus EOAM in Dioxan.

Squarain	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($\epsilon_{\max} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	μ_{ag} / D	μ_g / D	$\Delta\mu / \text{D}$	c^2
175a	632 (140 000)	10.0	6.4	-2.8	0.57
175b	690 (200 000)	11.3	4.5	-2.4	0.55
175g	717 (194 000)	11.1	4.3	-2.0	0.54
175h	709 (170 000)	10.7	5.8	-2.4	0.55
175k	738 (169 000)	10.5	6.0	-2.1	0.55
175m	727 (153 000)	10.1	6.0	-2.3	0.56
175n	771 (195 000)	12.2	5.2	-2.8	0.55
175o	796 (213 000)	13.1	6.0	-2.9	0.55

Die erhaltenen EOA Daten der akzeptorsubstituierten Squaraine zeigen darüber hinaus, dass alle untersuchten Verbindungen einen ähnlichen dipolaren Charakter besitzen. So weisen alle untersuchten Verbindungen im Grundzustand ein mittelgroßes Dipolmoment auf, das sich im Bereich zwischen $\mu_g = 4.3$ D für **175g** bis zu $\mu_g = 6.4$ D für **175a** bewegt. Obwohl die untersuchten Verbindungen deutlich unterschiedliche Donoreinheiten aufweisen, die sich in starken spektralen Veränderungen ausdrücken (siehe Kapitel 3.2.1), rufen diese nur minimale Veränderungen der hier untersuchten elektronischen Eigenschaften hervor. Die Absorptionseigenschaften dieser Verbindungen basieren allerdings im Wesentlichen auf der energetischen Lage der FMO. Die elektronischen Eigenschaften der Squaraine beziehen dagegen die gesamte Struktur aller Kerne und Elektronen des Moleküls mit ein. Der geringe Einfluss der Donoren auf die elektronischen Eigenschaften kann anhand der in Abbildung 45 dargestellten Zusammenhänge der untersuchten Größen am Beispiel der Struktur von **175h** verdeutlicht werden. Wie bereits oben beschrieben, setzt sich das Grundzustandsdipolmoment μ_g aus der Vektoraddition der partialen Dipolmomente μ_1 und μ_2 zusammen. Wie in Abbildung 45 deutlich wird, ist dadurch die absolute Größe des Grundzustandsdipolmoments μ_g nicht ausschließlich von der Stärke der Donoreinheiten abhängig, sondern vielmehr von der Orientierung der es bildenden Partialdipolmomente μ_1 und μ_2 . Der Winkel θ den μ_1 und μ_2 aufgrund der *cis*-Konfiguration solcher akzeptorsubstituierter Squaraine aufspannen, wird aber zum Großteil durch sterische und nicht durch elektronische Effekte bestimmt, wodurch selbst deutliche Änderungen der Donoreinheiten durch antagonistische Effekte kompensiert werden können und sich daher nur in geringfügigen Änderungen des Grundzustandsdipolmomentes ausdrücken.

3.2.3 Redox Eigenschaften

Zur standardmäßigen Charakterisierung der Redox Eigenschaften der synthetisierten Squaraine wurden die Redoxpotentiale der Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie in trockenem Dichlormethan gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar bestimmt. Dabei zeigen alle hier untersuchten Squaraine ein relativ ähnliches Redoxverhalten. Dieses soll hier anhand von vier ausgewählten Leitstrukturen diskutiert werden. Die unten dargestellten Squaraine **85**, **134b**, **175b** und **175h** stellen dabei eine repräsentative Auswahl dar, die sowohl klassische Squarainstruktur motive wie Anilindonororen in **85** und Methylenbasen als Donoreinheiten in **134b** als auch zwei akzeptorsubstituierte Squaraine (**175b**, **175h**) beinhaltet.

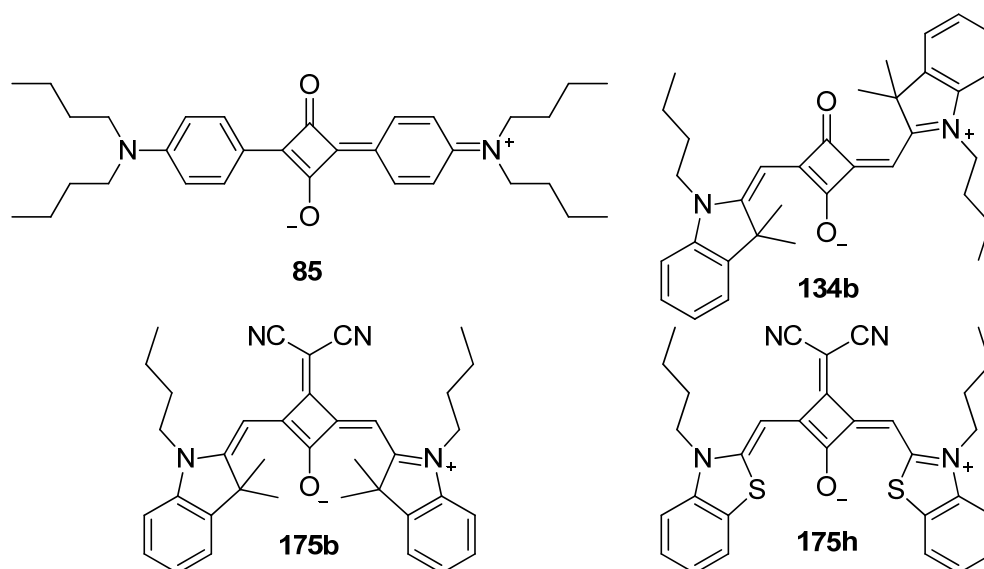


Abbildung 46. Molekülstrukturen der Squaraine **85**, **134b**, **175b** und **175h**.

In Abbildung 47 ist das Cyclovoltammogramm sowie die Spektroelektrochemie (SEC) von Verbindung **85** in trockenem Dichlormethan abgebildet. Squarain **85** zeigt dabei im Cyclovoltammogramm gegen Ferrocen zwei reversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2}(\text{Ox1}) = 0.21 \text{ V}$ und $E_{1/2}(\text{Ox2}) = 0.68 \text{ V}$, die der Bildung des Radikalkations $\text{SQ}^{\cdot+}$ sowie des Dikations SQ^{2+} des Squarains zugeschrieben werden können. Das Vorhandensein zweier reversibler, eng benachbarter Oxidationsprozesse ist dabei ein charakteristisches Merkmal aller in dieser Arbeit cyclovoltammetrisch untersuchter Squaraine. Neben diesen zwei reversiblen Oxidationsprozessen kann innerhalb des zugänglichen Lösungsmittelfensters eine irreversible Reduktion beobachtet werden, die bei $E_{\text{p}}(\text{Red}) = -1.50 \text{ V}$ auftritt.

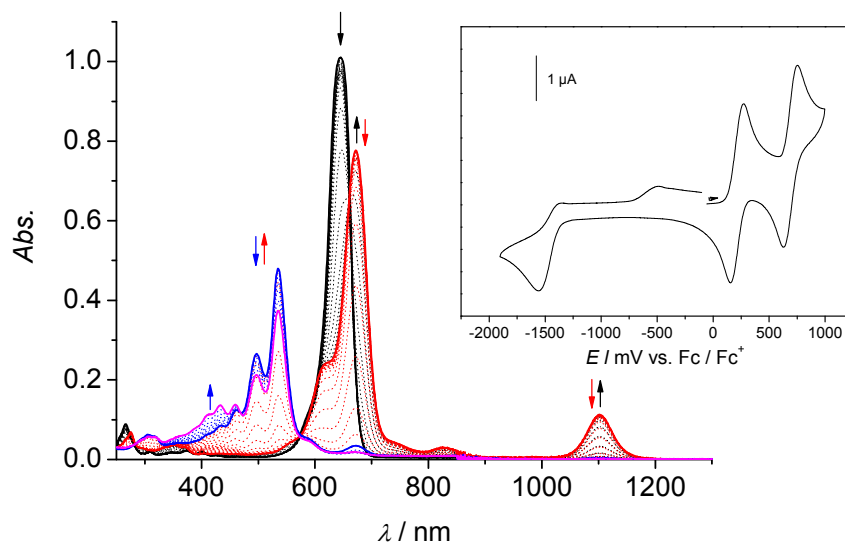


Abbildung 47. SEC von Squarain **85** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3 \text{ M TBAHFP}$ Lösung bei 298 K ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). Schwarze Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; rote Linie: Absorptionsspektrum bei 600 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 1000 mV; magentafarbene Linie: Absorptionsspektrum bei 1500 mV. Die Pfeile zeigen die spektralen Veränderungen bei steigendem Potential (schwarze Pfeile: 0 – 600 mV; rote Pfeile: 600 – 1000 mV; blaue Pfeile: 1000 – 1500 mV). Einsatz: Cyclovoltammogramm von Squarain **85** in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)).

Untersucht man die reversiblen Oxidationsprozesse von **85** mittels Spektroelektrochemie, so treten in den aufgenommenen Absorptionsspektren deutliche spektrale Veränderungen auf. Durchläuft man ein Potential von 0 – 600 mV, so beobachtet man eine Abnahme der Absorptionsbande des Squarains bei 646 nm und die simultane Ausbildung einer neuen bathochrom verschobenen Absorptionsbande bei 672 nm sowie das Auftreten einer zusätzlichen, stark bathochrom verschobenen Bande im NIR bei einer Wellenlänge von 1102 nm. Das Maximum dieser neu auftretenden Banden wird bei einem Potential von 600 mV gegen Ag/AgCl beobachtet, welches in guter Übereinstimmung mit der ersten Oxidation im Cyclovoltammogramm steht, die gegen Ag/AgCl bei einem Halbstufenpotential von 430 mV beobachtet wird. Das Absorptionsspektrum der ersten oxidierten Squarainspecies von **85**, dem Radikalkation, wird somit durch die kompakte rote Linie in Abbildung 47 wiedergegeben. Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials von 600 mV bis 1000 mV kommt es, wie durch die roten Pfeile in Abbildung 47 dargestellt, zu einer Abnahme der charakteristischen Absorptionsbande des Radikalkations bei 672 nm und 1102 nm und zur Ausbildung einer stark hypsochrom verschobenen Absorptionsbande mit einem Maximum bei 536 nm, die bei einem Potential von 1000 mV ihre maximale Ausprägung erfährt. Analog wie

für die erste oxidative Spezies findet man auch für diesen zweiten Oxidationsprozess eine gute Übereinstimmung zwischen den durch Cyclovoltammetrie bestimmten und im SEC beobachteten Potentialen. Gegen Ag/AgCl tritt die zweite Oxidation in Dichlormethan im Cyclovoltammogramm bei einem Halbstufenpotential von 905 mV auf. Damit besteht wiederum eine gute Übereinstimmung mit den spektralen Änderungen im SEC, welches das charakteristische Absorptionsspektrum des Dikations bei 1000 mV zeigt, was in Abbildung 47 durch die kompakte blaue Line illustriert wird. Die beobachteten spektralen Änderungen im SEC, die bis zu einem Potential von 1000 mV auftreten, sind vollständig reversibel, sodass beim Rücklauf des Potentials von 1000 mV auf 0 mV zunächst die Rückbildung des Spektrums des Radikalkations und schließlich das ursprüngliche Absorptionsspektrum des Squaraines erhalten wird, wodurch die vollständige Reversibilität der Oxidationsprozesse bewiesen werden kann. Bei einer weiteren Erhöhung des Potentials von 1000 mV auf 1500 mV beobachtet man jedoch eine irreversible Zersetzung des Squaraines, was mit einer Abnahme der Absorptionsbande des Dikations und zum Ansteigen einer hypsochromen Schulter führt, wie durch die blauen Pfeile und die magentafarbene Linie für das Spektrum bei 1500 mV in Abbildung 47 ersichtlich ist. Diese auftretende Schulter bleibt bei einer Rückführung des Potentials als hypsochrome Bande im Absorptionsspektrum erhalten und kann einem Zersetzungsprodukt des Squarainchromophors zugeschrieben werden.

Ebenso wie **85** zeigt auch **134b** die bereits beschriebenen charakteristischen zwei reversiblen Oxidationsprozesse im Cyclovoltammogramm, die wiederum der Bildung des Radikalkations sowie des Dikations des Squarains zugeschrieben werden können. Die Oxidationspotentiale in Dichlormethan sind dabei etwas zu niedrigeren Potentialen verschoben und treten gegen Ferrocen bei $E_{1/2}(\text{Ox1}) = 0.00 \text{ V}$ und $E_{1/2}(\text{Ox2}) = 0.52 \text{ V}$ auf. Verglichen mit **85** ist Squarain **134b** damit etwas leichter zu oxidieren. Wie aus dem in Abbildung 48 gezeigten Cyclovoltammogramm deutlich wird, ist die Reduktion von Squarain **134b**, anders als bei **85**, ein reversibler Prozess und weist ein Halbpotential gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar von $E_{1/2}(\text{Red}) = -1.74 \text{ V}$ auf.

Untersucht man die Oxidationsprozesse von **134b** mittels SEC, so beobachtet man wiederum markante spektrale Veränderungen beim Durchlaufen der entsprechenden Oxidationspotentiale. So zeigt **134b** wie **85** bei einem Potentialanstieg von 0 mV auf 600 mV eine Abnahme der Squarainabsorptionsbande bei 640 nm, wobei man die Ausbildung einer hypsochromen und bathochromen Schulter beobachtet, bis man schließlich bei einem Potential von 600 mV die maximale Ausprägung der Radikalkationabsorptionsbande von

134b mit einem Maximum bei 636 nm beobachtet. In Abbildung 48 ist diese durch die rote Linie dargestellt. Bei weiterer Potentialzunahme beobachtet man eine Abnahme der Radikalkationbande und eine neue, stark hypsochrom verschobene, absorptionsschwache Bande mit einem Maximum bei 418 nm tritt in Erscheinung. Das Absorptionsspektrum des gebildeten Squaraindikations ist in Abbildung 48 durch die blaue Linie dargestellt, die dem Absorptionsspektrum bei einem angelegten Potential von 1000 mV entspricht. Anders als bei **85** wird bei weiterer Erhöhung des Potentials keine Zersetzung beobachtet, sodass bei Rückführung des Potentials zunächst die Radikalkationbande und schließlich die ursprüngliche Absorptionsbande des Squarainchromophores regeneriert wird, was wiederum ein eindeutiger Beleg für die Reversibilität der beobachteten Oxidationsprozesse darstellt.

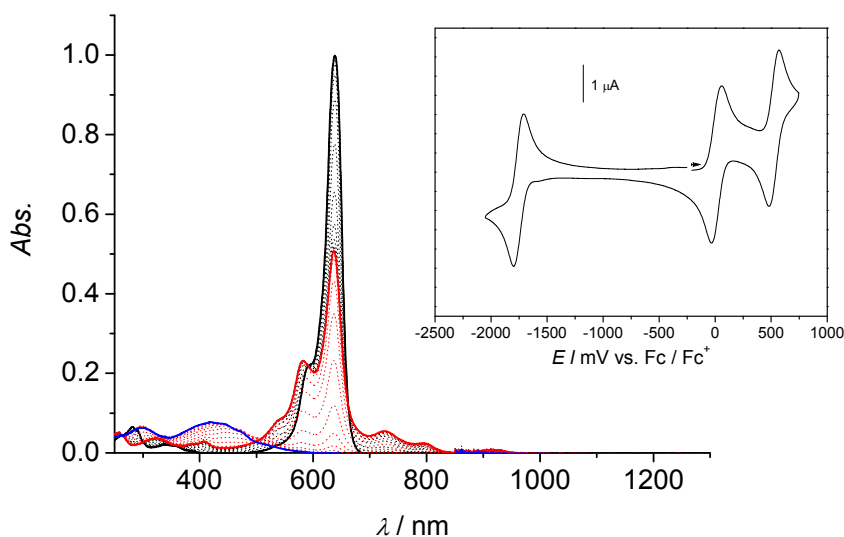


Abbildung 48. SEC von Squarain **134b** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3 \text{ M TBAHFP}$ Lösung bei 298 K ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). Schwarze Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; rote Linie: Absorptionsspektrum bei 600 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 1000 mV. Einsatz: Cyclovoltammogramm von Squarain **134b** in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)).

Geht man nun von den klassischen Squarainen **85** und **134b** zu den akzeptorsubstituierten Squarainen **175b** und **175h** über, so zeigen diese, abgesehen von den oben beschriebenen elektronischen Effekten der zusätzlichen Akzeptorfunktionen auf die energetische Lage der Oxidationspotentiale, die gleichen charakteristischen Redoxprozesse wie klassische Squaraine. So weisen die Cyclovoltammogramme von **175b** und **175h** in Abbildung 49 und Abbildung 50 ebenfalls zwei reversible Oxidationen auf.

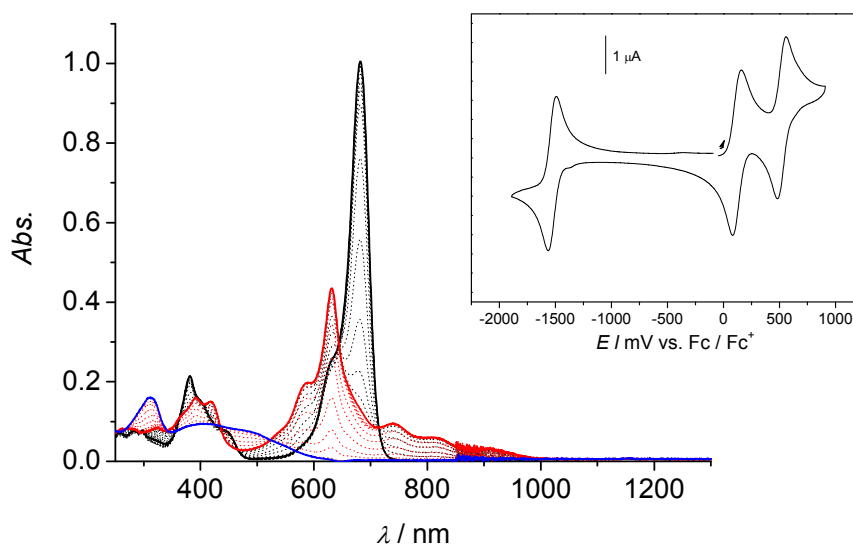


Abbildung 49. SEC von Squarain **175b** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3 \text{ M TBAHFP}$ Lösung bei 298 K ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). Schwarze Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; rote Linie: Absorptionsspektrum bei 600 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 1000 mV. Einsatz: Cyclovoltammogramm von Squarain **175b** in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)).

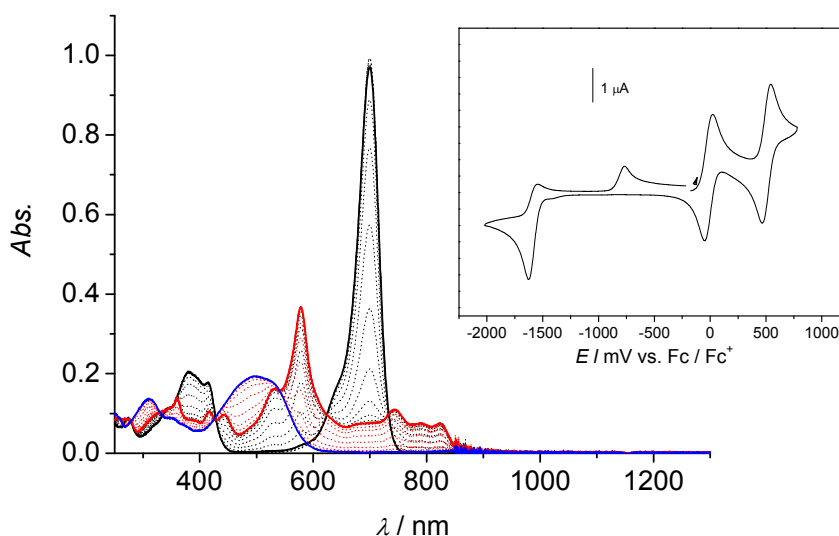


Abbildung 50. SEC von Squarain **175h** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3 \text{ M TBAHFP}$ Lösung bei 298 K ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). Schwarze Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; rote Linie: Absorptionsspektrum bei 500 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 900 mV. Einsatz: Cyclovoltammogramm von Squarain **175h** in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)).

Im Fall von **175b** treten diese bei einem Potential von $E_{1/2}(\text{Ox1}) = 0.12 \text{ V}$ und $E_{1/2}(\text{Ox2}) = 0.52 \text{ V}$ und bei **175h** bei $E_{1/2}(\text{Ox1}) = -0.01 \text{ V}$ und $E_{1/2}(\text{Ox2}) = 0.51 \text{ V}$ auf. Die

Reduktionsprozesse von **175b** und **175h** unterscheiden sich hingegen wiederum bezüglich ihrer Reversibilität. Während **175b** eine reversible Reduktion bei einem Potential von $E_{1/2}(\text{Red}) = -1.52 \text{ V}$ aufweist, zeigt **175h** ein irreversibles Reduktionsverhalten. Eine Besonderheit der Reduktion von **175h** ist, dass die irreversible Reduktion mit einem Peakpotential von $E_p(\text{Red}) = -1.63 \text{ V}$ bei höherer Abfragegeschwindigkeit ($> 10\,000 \text{ mV s}^{-1}$) reversibel wird. Dieses Verhalten deutet auf eine langsame Folgereaktion des gebildeten Radikalanions hin, die bei höheren Abfragegeschwindigkeiten unterdrückt werden kann.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert, weisen die Absorptionsspektren der akzeptor-substituierten Squaraine aufgrund ihrer geänderten Symmetrie eine zusätzliche Absorptionsbande im blauen Spektralbereich auf. Wie aus den SEC-Experimenten von **175b** in Abbildung 49 deutlich wird, hat die Oxidation der Squaraine nicht nur spektrale Änderungen der Hauptabsorptionsbande der Squaraine zur Folge sondern beeinflusst auch die Form dieser höherenergetischen Nebenbande. So zeigt auch **175b** bei einem Anstieg des Potentials von 0 mV auf 600 mV eine Abnahme der Hauptabsorptionsbande bei 681 nm, während eine neue, hypsochrom verschobene Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 629 nm und einer langgestreckten bathochromen Schulter, die sich weit ins NIR bis annähernd 1000 nm erstreckt, ausgebildet wird. Gleichzeitig beobachtet man eine leichte Verbreiterung der Absorptionsbande im blauen Spektralbereich. Die zu der ersten oxidativen Spezies gehörende Absorptionsbande ist als durchgezogene rote Linie in Abbildung 49 dargestellt. Bei einer weiteren Erhöhung des anliegenden Potentials von 600 mV auf 1000 mV (blaue Linie in Abbildung 49) beobachtet man ein Verschwinden der Radikalkationbanden zugunsten einer langgestreckten, extinktionsschwachen Absorptionsbande, die dem Squaraindikation zuzuschreiben ist. Wie bereits bei den vorangegangenen Beispielen sind auch im Falle von **175b** die vorliegenden Oxidationsprozesse vollständig reversibel, sodass bei einer Rückführung des Potentials wieder die ursprüngliche Squarainabsorption erhalten wird.

Abschließend zeigt Squarain **175h** im SEC (Abbildung 50) ein annähernd analoges Verhalten wie **175b**, wobei beim Durchlaufen eines Potentials von 0 mV bis 900 mV zunächst eine Abnahme der Hauptabsorptionsbande des Squarains bei 700 nm und die Ausbildung einer stark hypsochrom verschobenen Absorptionsbande bei 579 nm beobachtet wird, die ebenfalls eine langgezogene bathochrome Schulter aufweist, die sich im NIR bis zu einer Wellenlänge von etwa 850 nm erstreckt. Wie im Falle von **175b** wird auch die zweite Absorptionsbande des Squarains im blauen Spektralbereich von der Oxidation beeinflusst, wobei eine deutliche Erniedrigung der Extinktion dieser Bande verbunden mit einer Bandenverbreiterung

beobachtet wird. Bei weiterem Potentialanstieg kommt es zur Ausbildung einer nochmals weiter hypsochrom verschobenen Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei 498 nm. Die beobachteten spektralen Änderungen im SEC sind dabei, wie bereits bei allen vorangegangenen Beispielen, vollständig reversibel. Der größte Unterschied zwischen **175b** und **175h** besteht darin, dass aufgrund der tiefer liegenden Oxidationspotentiale von **175h** das Absorptionsspektrum des Radikalkations von **175h** bereits bei einem anliegenden Potential von 500 mV (rote durchgezogene Linie in Abbildung 50) und das des Dikations bereits bei 900 mV (blaue Linie in Abbildung 50) vollständig ausgebildet ist.

Betrachtet man abschließend die energetische Lage der Redoxpotentiale, so zeigen sich dabei, wie in Abbildung 51 anhand einer exemplarischen Squarainserie dargestellt, im Wesentlichen zwei entscheidende Faktoren, die diese und damit die energetische Lage der FMO bestimmen.

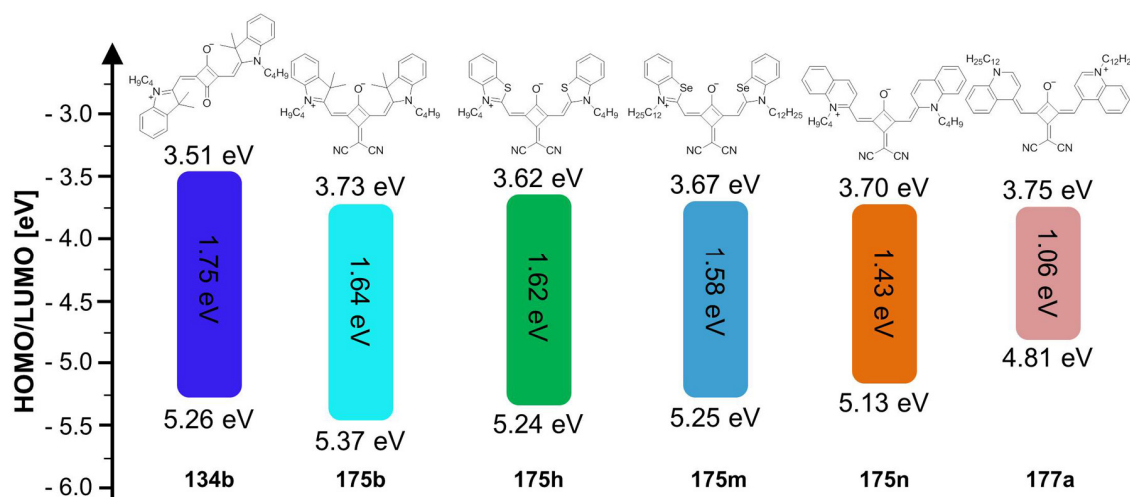


Abbildung 51. Schematische Darstellung des Einflusses verschiedener Donor- und Akzeptoreinheiten auf die FMO-Energieniveaus der untersuchten Squaraine und Illustration der resultierenden HOMO-LUMO-Bandlücke. Redoxpotentiale wurden mittels CV in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4}$ M; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)) bestimmt und die FMO-Energien über $E_{\text{HOMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Ox}}$ bzw. $E_{\text{LUMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Red}}$ berechnet.

Zum einen sind dies die unterschiedlichen Donoreinheiten, die mit zunehmender Donorstärke eine Absenkung des Oxidationspotentials und damit gleichbedeutend eine energetische Anhebung der HOMO-Energieniveaus bewirken. In Übereinstimmung mit der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande der Squaraine mit zunehmender Stärke der Donoreinheiten ist somit auch elektrochemisch als Folge der HOMO-Anhebung eine Abnahme der Bandlücke zu beobachten. Der zweite Einflussfaktor ist die Natur der Akzeptoreinheit. Mit zunehmender Akzeptorstärke der Squarainakzeptoreinheit kommt es aufgrund der reduzierten Elektronendichte des Chromophores zu einem Anstieg der

Redoxpotentiale, was einem energetischen Absinken der FMO-Niveaus entspricht. Dies wird in Abbildung 51 beim Übergang vom klassischen Squarain **134b** zum Dicyanovinyl-funktionalisierten Squarain **175b** deutlich, wobei man eine Absenkung des LUMO-Niveaus um ca. 0.2 eV und des HOMO-Niveaus um 0.1 eV beobachtet. Eine Übersicht über die Redoxdaten der in dieser Arbeit untersuchten Squaraine ist in Tabelle 5 gegeben. Dabei ist es möglich, durch die Variation der Donor- und Akzeptoreinheiten die Redoxpotentiale in einem Bereich von $E_{\text{Ox}} = 0.21 \text{ V}$ bis $E_{\text{Ox}} = -0.21 \text{ V}$ und $E_{\text{Red}} = -1.40 \text{ V}$ bis $E_{\text{Red}} = -1.74 \text{ V}$ zu variieren.

Tabelle 5. Übersicht der mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Redoxpotentiale der Squaraine **85**, **134b**, **152**, **153**, **154**, **175a-o**, **176**, **177a-d** und **181a-e** in CH_2Cl_2 ($c = 3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; vs. Fc/Fc^+ ; 100 mV s^{-1} ; TBAHFP (0.1 M)).

Squarain	$E_{\text{Ox1}} / \text{V}$	$E_{\text{Ox2}} / \text{V}$	$E_{\text{Red1}} / \text{V}$
85 ^[b]	0.21	0.68	-1.50
134b ^[a]	0.01	0.52	-1.74
152 ^[a]	0.01	0.36	-1.51
153 ^[a]	0.03	0.20	-1.57
154 ^[a]	0.21	—	-1.49
175a ^[b]	-0.01	0.54	-1.79
175b ^[a]	0.12	0.52	-1.52
175c ^[a]	0.14	0.54	-1.59
175d ^[a]	0.19	0.56	-1.43
175e ^[a]	0.20	0.56	-1.43
175f ^[a]	0.20	0.57	-1.42
175g ^[a]	0.07	0.50	-1.54
175h ^[b]	-0.01	0.51	-1.63
175i ^[b]	-0.01	0.51	-1.63
175k ^[b]	-0.09	0.44	-1.64
175l ^[b]	-0.01	0.51	-1.64
175m ^[b]	-0.01	0.51	-1.64
175n ^[a]	-0.12	0.33	-1.55
175o ^[a]	-0.24	0.27	-1.64
176 ^[a]	0.11	0.50	-1.25
177a ^[a]	-0.34	—	-1.40
177b ^[a]	-0.24	0.31	-1.33
177c ^[a]	-0.25	0.33	-1.32
177d ^[a]	-0.24	0.40	-1.31
181a ^[b]	0.02	0.49	-1.60
181b ^[b]	0.00	0.52	-1.71
181c ^[b]	-0.01	0.52	-1.71
181d ^[b]	-0.01	0.51	-1.60
181e ^[b]	-0.01	0.52	-1.61

[a] Reduktion reversibel: Halbstufenpotential; [b] Reduktion irreversibel: Peakpotential.

Zusammenfassend lässt sich über die Redoxeigenschaften der untersuchten Squaraine festhalten, dass alle Squaraine ein sehr ähnliches Redoxverhalten aufweisen. Dabei zeigen alle untersuchten Verbindungen zwei reversible Oxidationsprozesse, die bei relativ niedrigen Potentialen auftreten, sodass Squaraine relativ leicht zu oxidierende Chromophore darstellen. Durch Variation der Donor- bzw. der Akzeptoreinheiten können dabei die Oxidationspotentiale über einen Bereich von $E_{1/2}(\text{Ox1}) = -0.34 \text{ V}$ bis $E_{1/2}(\text{Ox1}) = 0.21 \text{ V}$ abgestimmt werden, wodurch eine Variation des HOMO-Energieniveaus von etwa 0.55 eV möglich ist. In Bezug auf die Reduktionen zeigen die untersuchten Squaraine ein differenzierteres Verhalten, wobei unterschiedliche Donorbausteine zu reversiblen bzw. irreversiblen Reduktionen führen. So scheinen Anilindonoren, wie im Falle von **85**, sowie Methylenbasen mit zusätzlichen Heteroatomen, wie Schwefel (**175h**), zu irreversiblen Reduktionen zu führen, während Chromophore mit Methylenbasen ohne weitere Heteroatome, wie im Falle des Indolenindonors bei **134b** und **175b**, Folgereaktionen des gebildeten Radikalanions zu unterdrücken scheinen und somit reversible Reduktionen aufweisen. Aufgrund ihres praktisch identischen Oxidationsverhaltens zeigen die untersuchten vier Squaraine **85**, **134b**, **175b** und **175h** auch ein analoges Verhalten im SEC, allerdings besitzen die entsprechenden oxidierten Spezies der Verbindungen alle individuelle und spezifische spektrale Eigenschaften, die für das jeweilige Squarain charakteristisch sind.

3.2.4 Wechselwirkung mit Metallkationen

Aufgrund der Bedeutung von zahlreichen Metallkationen für biologische Prozesse in Organismen besteht ein großes wissenschaftliches Interesse, die Wechselwirkung zwischen Metallkationen und organischen Molekülen zu untersuchen.^[242] Im Bezug auf funktionale Farbstoffe ist dabei insbesondere ihr potentieller Einsatz als Sensoren für verschiedene Metallkationen von Interesse. Wie bereits in Kapitel 2.1.5.2 vorgestellt, gibt es bereits zahlreiche Arbeiten, die Squaraine als Sensoren für diverse Metallkationen zum Gegenstand haben.^[82,108-120]

Neben diesen Anwendungen können Metallkationen aber auch als Bausteine zur Vernetzung einzelner Moleküle zur Ausbildung supramolekularer Strukturen genutzt werden.^[243] Arbeiten von Fabre *et al.* nutzten dabei die Bindungsaffinität von Kupferkationen an Cyaningruppen, um cyanofunktionalisierte Quadratsäurederivate, wie in Abbildung 52 dargestellt, zu vernetzen.^[244,245]

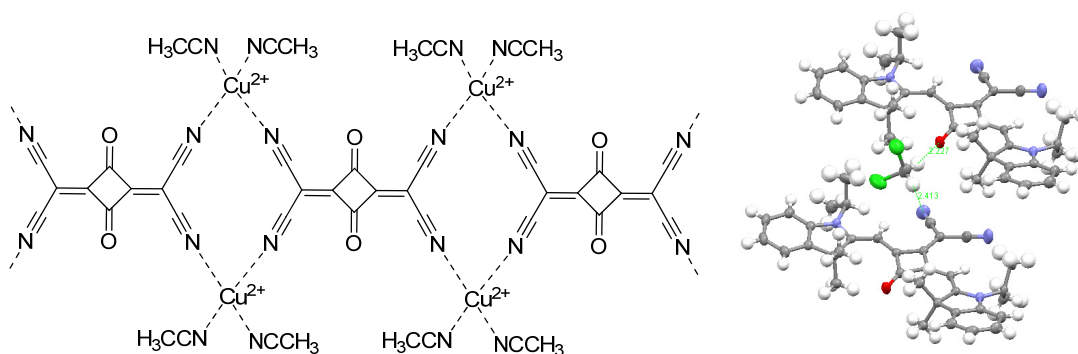


Abbildung 52. links: Schematische Darstellung der Komplexierung von Cu²⁺-Ionen über Cyanoliganden;^[244] rechts: Komplexierung von CH₂Cl₂ durch Squarain **152** im Kristallgitter.

Diese Arbeiten sowie eine im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Kristallstruktur des akzeptorsubstituierten Squaraines **152**, welches eine gerichtete Komplexierung von Dichlormethan-Lösungsmittelmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen im Kristallgitter zwischen der Dicyanovinylakzeptoreinheit eines Moleküls und dem Sauerstoffakzeptor am zentralen Squarainvierring eines benachbarten Moleküls zeigte, bildeten die Motivation, die potentiellen Wechselwirkungen solcher akzeptorsubstituierter Squaraine mit Metallkationen zu untersuchen, um ihren potentiellen Nutzen zur Bildung supramolekularer Strukturen und für Sensorikanwendungen zu untersuchen.

Hierzu wurden UV/Vis/NIR-Wirt-Gast-Titrationen in Acetonitril durchgeführt, wobei die Squaraine als Wirt und die Metallkationen als Gast fungierten. Die Konzentration der

Wirtmoleküle wurde analog dem von Martínez-Mañez und Rurack^[108] beschriebenen Verfahren konstant gehalten, während die Konzentration des Gastes kontinuierlich erhöht wurde. Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die erhaltenen UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der Squaraine **175b** und **175h** bei einer Wirt-Gast-Titration mit Cu^{2+} -Ionen in Acetonitril. In Abbildung 53 wird deutlich, dass die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen signifikante Auswirkungen auf die Absorptions-eigenschaften von **175b** hat. Die Nebengrafik in Abbildung 53 veranschaulicht eindrücklich die deutliche Abnahme der Hauptabsorptionsbande des Squarains **175b** bei 673 nm und die Ausbildung einer neuen hypsochrom verschobenen Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 619 nm, die nach Zugabe von 1.1 Äquivalenten Cu^{2+} ihre maximale Ausprägung erreicht. Bei Zugabe von weiteren Äquivalenten Cu^{2+} beobachtet man wiederum eine Abnahme dieser neu gebildeten Bande (in Abbildung 53 als rote Linien gekennzeichnet). Nach Zugabe von drei Äquivalenten Cu^{2+} ist ein stationärer Zustand erreicht, bei dem keine weitere Änderung der Absorption mehr beobachtet wird. Dieser Punkt ist in Abbildung 53 durch die blaue Linie gekennzeichnet. Die spektralen Änderungen gehen dabei mit einer sichtbaren Farbänderung der Squarainlösung einher, wobei ausgehend von der ursprünglich grünen Squarainlösung zunächst eine Rotfärbung zu beobachten ist, bevor die Lösung ausbleicht und nur noch eine schwach gelbliche Färbung aufweist.

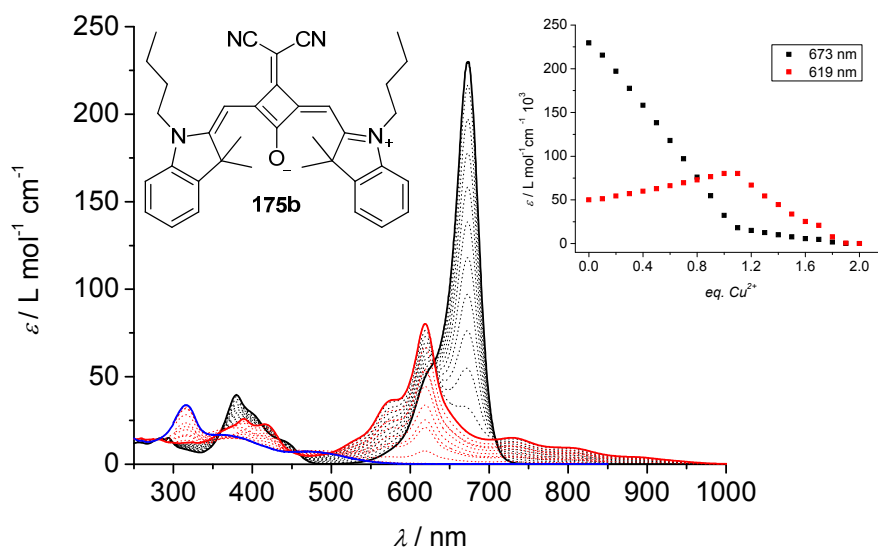


Abbildung 53. UV/Vis/NIR-Titrationsstudie von Squarain **175b** mit Cu^{2+} in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5}$ M); rote Linie: 1.0 Äquivalente Cu^{2+} ; blaue Linie: 3 Äquivalente Cu^{2+} . Einsatz: Verlauf des molaren Extinktionskoeffizienten ε bei 673 nm (schwarze Quadrate) und 619 nm (rote Quadrate) in Abhängigkeit der zugegebenen Cu^{2+} -Äquivalente.

Squarain **175h** zeigt, wie aus Abbildung 54 ersichtlich wird, ein analoges Verhalten wie **175b**. Bei Zugabe von Cu^{2+} -Ionen beobachtet man eine Abnahme der Squarainabsorptionsbande bei 688 nm und die Ausbildung einer hypsochrom verschobenen Bande bei 569 nm. Zur vollständigen Ausbildung dieser neuen Bande bei 569 nm sind dabei im Vergleich zu **175b** ein wesentlich größerer Anteil an Cu^{2+} -Ionen von Nöten. So erreicht man erst nach Zugabe von zwei Äquivalenten Cu^{2+} das Maximum dieser neu entstehenden Bande. Bei weiterer Zugabe von Cu^{2+} tritt in Analogie zu **175b** wiederum eine Abnahme der Absorptionsbande bei 569 nm auf und eine weitere hypsochrom verschobene Bande bei 488 nm tritt in Erscheinung, die bei Zugabe von fünf Äquivalenten Cu^{2+} den finalen stationären Zustand erreicht, der in Abbildung 54 durch die blaue Linie gekennzeichnet ist.

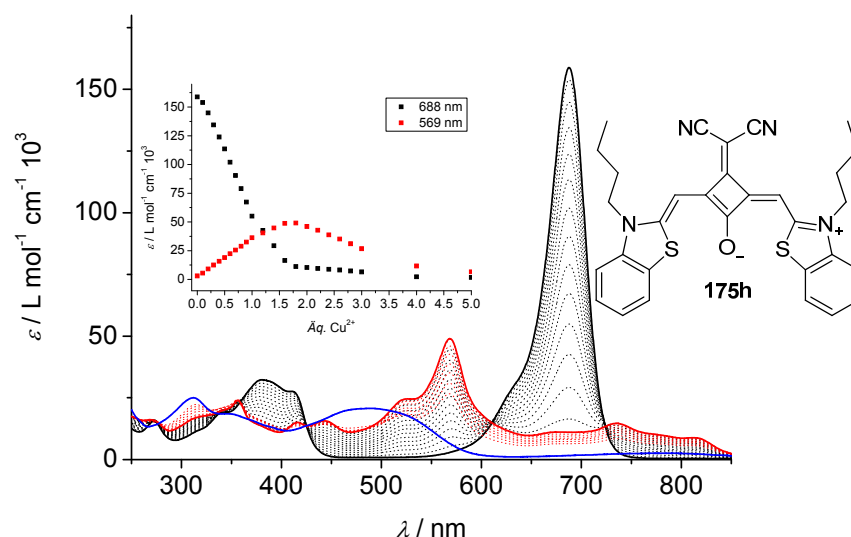


Abbildung 54. UV/Vis/NIR-Titrationsstudie von Squarain **175h** mit Cu^{2+} in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5}$ M); rote Linie: 2 Äquivalente Cu^{2+} ; blaue Linie: 5 Äquivalente Cu^{2+} . Einsatz: Verlauf des molaren Extinktionskoeffizienten ε bei 688 nm (schwarze Quadrate) und 569 nm (rote Quadrate) in Abhängigkeit der zugegebenen Cu^{2+} -Äquivalente.

Die beobachteten spektralen Veränderungen sind allerdings nicht nur auf akzeptorsubstituierte Squaraine wie **175b** und **175h** beschränkt, sondern treten in analoger Weise auch für die klassischen Squaraine **134b** und **85** in Erscheinung. Wie aus Abbildung 55 hervorgeht, führt die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen zu einer Lösung von **134b** in Acetonitril ebenfalls zu deutlichen spektralen Veränderungen, wobei nach Zugabe von drei Äquivalenten Cu^{2+} ein stationärer Zustand erreicht wird.

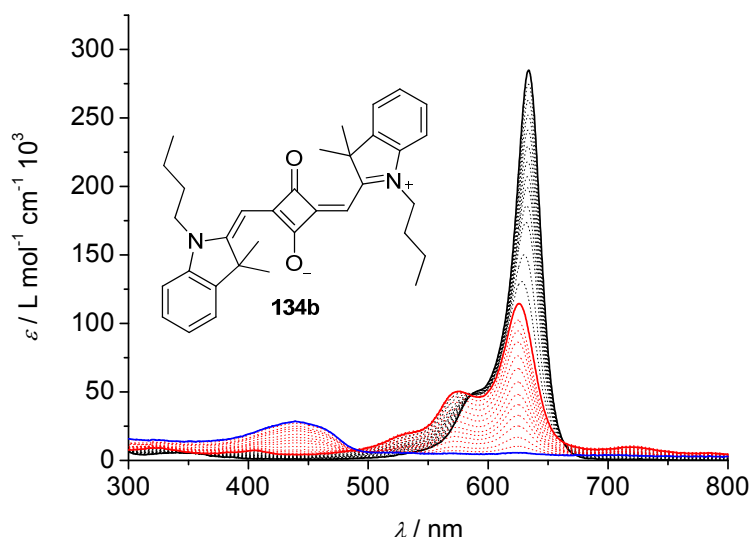


Abbildung 55. UV/Vis/NIR-Titrationsstudie von Squarain **134b** mit Cu^{2+} in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5}$ M); rote Linie: 1.5 Äquivalente Cu^{2+} ; blaue Linie: 3 Äquivalente Cu^{2+} .

Da alle untersuchten Squaraine ein analoges und unspezifisches Verhalten auf die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen zeigen, stellt sich die Frage nach dem Ursprung dieser spektralen Veränderungen. Martínez-Máñez und Rurack beschreiben in ihrer Arbeit aus dem Jahr 2008 für eine Serie von verschiedenen Squarainen des Typs **85** ein analoges Verhalten in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen in Acetonitril.^[108] Sie führen in dieser Arbeit die beobachteten spektralen Änderungen auf die Komplexierung der Cu^{2+} -Ionen durch die Squaraine zurück. Nach ihrer Interpretation führt eine Komplexierung der Cu^{2+} -Ionen am Squarainsauerstoff zu einer bathochrom verschobenen Komplexabsorptionsbande, wohingegen durch Koordination an ein Stickstoffatom der Donoreinheiten der Squaraine eine hypsochrom verschobene Bande entsteht. Eine gleichzeitige Komplexierung von zwei oder mehr Metallionen an mehreren Koordinationsstellen des Squarains führt nach ihrer Interpretation zur Ausbildung einer breiten Bande bei 480 nm oder zum vollständigen Ausbleichen der Lösung.

Anders als die von Martínez-Máñez und Rurack untersuchten Squaraine besitzen die hier untersuchten Squaraine **175b**, **175h** und **134b** allerdings keine freien Koordinationsstellen an der Donoreinheit sondern lediglich an der Akzeptoreinheit. Obwohl dies nach Martínez-Máñez und Rurack zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande des Squarain-Metallkomplexes führen sollte, zeigen diese Verbindungen allerdings alle eine mehr oder minder stark ausgeprägte hypsochrome Verschiebung der Absorption. Vergleicht man hingegen die mittels Titrationsexperimenten erhaltenen und die aus der SEC erhaltenen UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der Squaraine, so weisen diese auffällige und

charakteristische Parallelen auf. Abgesehen von leichten Variationen der Absorptionswellenlängen, die auf solvatochrome Effekte zurückzuführen sind, zeigen alle Squaraine in den durchgeführten SEC-Experimenten in Kapitel 3.2.3 die gleichen charakteristischen Bandenformen, wie die durch Titration mit Cu^{2+} -Ionen erhaltenen. Da die aus der SEC erhaltenen Bandenformen aber zweifelsfrei den reversiblen Oxidationsprozessen der Squaraine zuzuordnen sind, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die spektralen Änderungen, die durch Titration mit Cu^{2+} -Ionen auftreten, ursächlich nicht auf eine Metallionenkoordination der Metalle an die Squaraine, sondern vielmehr auf eine Oxidation der Chromophore durch die Kupferionen zurückzuführen sind. Ein solcher Oxidationsprozess steht auch im Einklang mit der beobachteten geringen Selektivität der Squaraine bei der Erkennung von Cu^{2+} -Ionen, da die Redoxreaktionen, anders als spezifische auf Wechselwirkung mit definierten Bindungsstellen der Moleküle basierenden Erkennungsmechanismen, durch bimolekulare Reaktion zwischen den Reaktionspartnern in Lösung erfolgt.

Als eindeutiger Beleg für das Vorliegen von Oxidationsprozessen in Lösung kann Squarain **85** herangezogen werden. Es handelt sich hierbei um das gleiche Squarain, das auch von Martínez-Máñez und Rurack in ihrer Arbeit *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10101 – 10114 untersucht wurde.^[108]

Abbildung 56 zeigt die Titration von Squarain **85** mit Cu^{2+} -Ionen. Analog der bisherigen Beobachtungen und ebenfalls in Einklang mit den beschriebenen spektralen Veränderungen von Martínez-Máñez und Rurack zeigt **85** bei Zugabe von Cu^{2+} -Ionen eine starke Abnahme der Squarainabsorptionsbande, und man beobachtet das Auftreten einer bathochrom verschobenen Absorptionsbande bei 657 nm. Zusätzlich zu dieser Bande tritt aber im NIR eine von Martínez-Máñez und Rurack nicht beschriebene Bande bei 1107 nm auf. Diese charakteristische Bande wird allerdings auch in der SEC bei der Bildung des Radikalkations von **85** beobachtet (siehe Abbildung 47), womit ein stichhaltiger Beleg für das Vorliegen einer Oxidation gegeben ist. Bei weiterer Erhöhung des Anteils an Cu^{2+} beobachtet man wiederum die Abnahme der Radikalkationenbande, und es kommt zur Ausbildung einer stark hypsochromen Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 427 nm. Diese zweite hypsochrome Bande unterscheidet sich allerdings von ihrer Position und Bandenform deutlich von der in der SEC erhaltenen Bande des Dikations. Sie ähnelt in Form und Lage eher der bei hohen Potentialen im SEC auftretenden hypsochromen Schulter, die eine Folge der Zersetzung des Chromophors ist. Es hat daher den Anschein, dass das Dikation des

Squaraines **85** zwar unter den Bedingungen der SEC stabil ist, anders aber als die dikationischen Spezies der Squaraine **175b**, **175h** und **134b** unter den bei der Titration herrschenden Bedingung instabil ist und ein Zersetzungsprozess stattfindet.

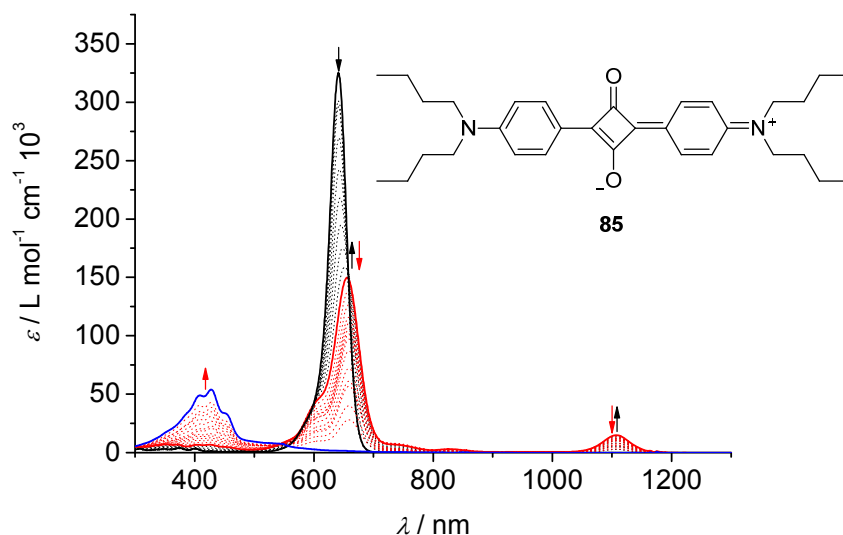


Abbildung 56. UV/Vis/NIR-Titrationsstudie von Squarain **85** mit Cu^{2+} in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5}$ M); rote Linie: 1.5 Äquivalente Cu^{2+} ; blaue Linie: 3 Äquivalente Cu^{2+} .

Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, dass eine frisch angesetzte $\text{Cu}^{2+}/\mathbf{85}$ -Lösung eine intensive Rotfärbung aufweist, diese aber innerhalb kurzer Zeit ausbleicht und einer schwachen Gelbfärbung weicht. Der zeitliche Verlauf dieses Zersetzungsprozesses kann mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Abbildung 57 zeigt die zeitabhängigen UV/Vis-Absorptionsspektren einer frisch hergestellten Squarain- Cu^{2+} -Lösung. Aus ihr wird deutlich, dass zu Beginn der Messung die charakteristische Absorptionsbande des Dikations von **85** (vgl. Abbildung 47, blaue Linie) vorliegt, wie sie auch in den SEC-Spektren zu finden ist. Im zeitlichen Verlauf der Messung nimmt diese Bande deutlich ab, bis sie schließlich nach zwei Stunden vollständig verschwunden ist. Dabei kommt es simultan zur Ausbildung einer hypsochromen Schulter, die sich schließlich zu der in Abbildung 56 beobachteten hypsochromen Absorptionsbande bei 427 nm entwickelt.

Der bei **85** auftretende oxidative Zerfall des Squarainchromophores ist dabei keine auf **85** beschränkte Reaktion, sondern wurde bereits für andere Squaraine beobachtet.^[246] Als Abbaumechanismus wurde von Rapozzi *et. al.*^[246] eine oxidative Bindungsspaltung zwischen dem Quadratsäureakzeptor und der Donoreinheit postuliert. Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit der Stabilität der Chromophore von den Umgebungsbedingungen gefunden,

wobei, wie bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten, trockene Reaktionsbedingungen und Schutzgasatmosphäre einen deutlichen Stabilitätsgewinn bewirkten. Die beim Abbau der Farbstoffe auftretende Absorptionsbande tritt bei einem Wellenlängenbereich auf, der typischer Weise der Absorption von Halbsquarainen zugeschrieben wird, welche als Intermediate bei der Squarainsynthese auftreten.^[28] Hochauflösende ESI-MS-Untersuchungen der Dekompositionsprodukte von **85** zeigen neben zahlreichen höhermolekularen Verbindungen auch Massensignale der zu erwartenden Monozersetzungsprodukte, was ein Indiz für das Vorliegen dieser Verbindungen während des Zersetzungsprozesses darstellt.

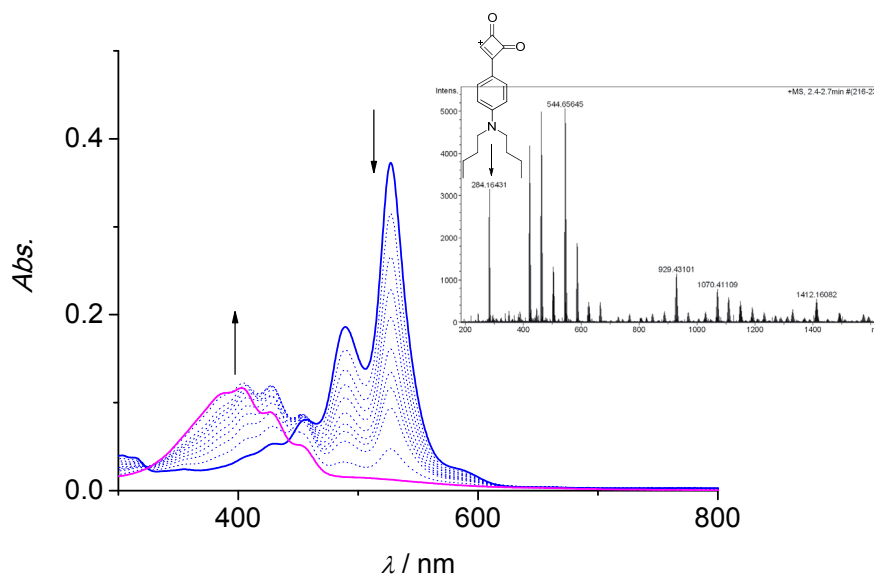


Abbildung 57. Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren, die den Zerfall einer **85**/ Cu^{2+} -Lösung in Acetonitril ($c(\mathbf{85}) = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{Cu}^{2+}) = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) über 2 h verfolgt (blaue Linie: $t = 0 \text{ min}$; magentafarbene Linie: $t = 120 \text{ min}$). Einsatz: HRMS-ESI einer **85**/ Cu^{2+} -Lösung, die das magentafarbene Absorptionsspektrum aufweist.

In Abbildung 58 sind die entscheidenden Messungen zum Vergleich nebeneinander aufgetragen. Der direkte Vergleich der SEC und Cu^{2+} -Titrationsexperimente zeigt die eindeutige Übereinstimmung der mittels SEC und Cu^{2+} -Titration erhaltenen Spektren und belegt damit das Vorliegen eines Oxidationsprozesses. Im direkten Vergleich der vorliegenden Daten mit den von Martínez-Máñez und Rurack publizierten Spektren^[108] wird ebenfalls deutlich, dass die untersuchten Prozesse identisch sind.

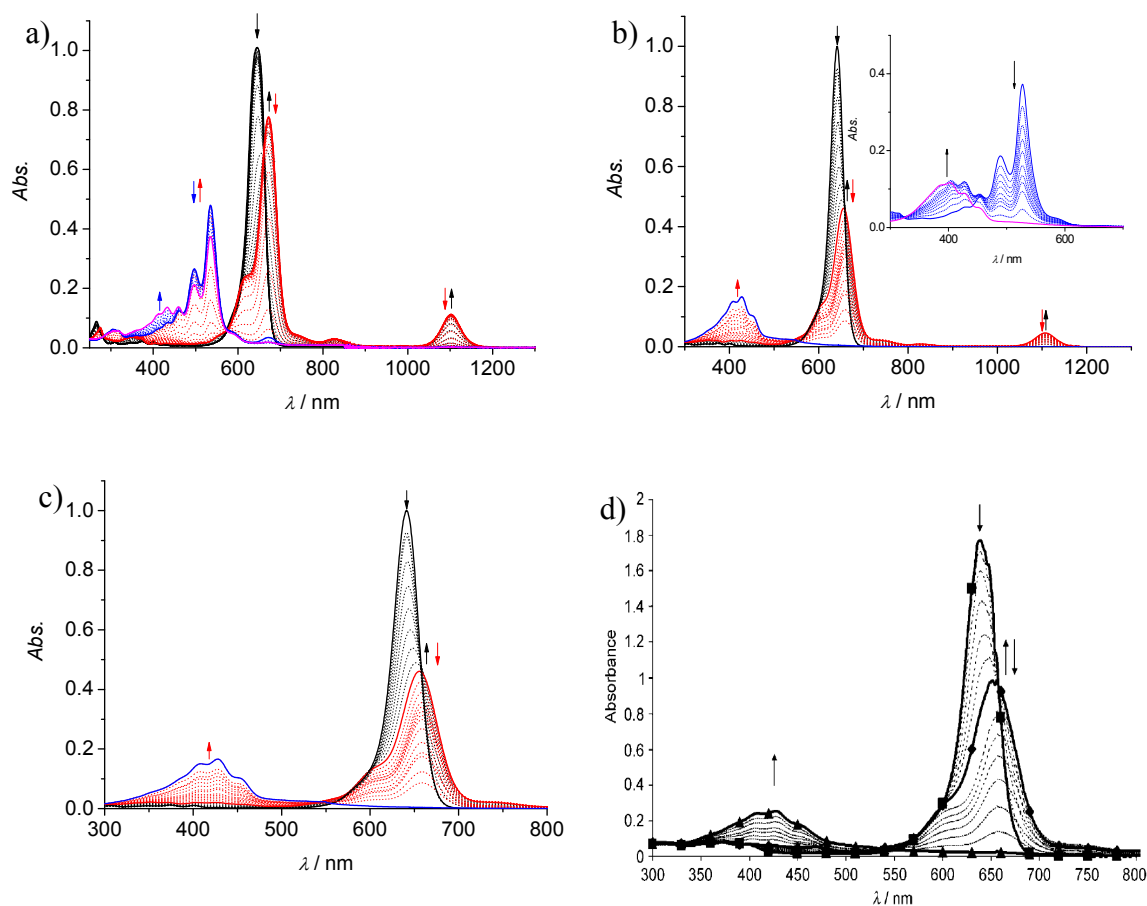


Abbildung 58. a) SEC von Squarain **85** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.3 \text{ M TBAHFP}$ Lösung bei 298 K ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$). Schwarze Linie: Anfängliches Absorptionsspektrum bei einem Potential von 0 mV; rote Linie: Absorptionsspektrum bei 600 mV; blaue Linie: Absorptionsspektrum bei 1000 mV. b) UV/Vis/NIR-Titrationsstudie von Squarain **85** mit Cu^{2+} in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$); rote Linie: 1.5 Äquivalente Cu^{2+} ; blaue Linie: 3 Äquivalente Cu^{2+} ; Einsatz: UV/Vis-spektroskopische zeitabhängige Verfolgung des Zerfalls einer **85**/ Cu^{2+} -Lösung in Acetonitril ($c(\mathbf{85}) = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $c(\text{Cu}^{2+}) = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) über 2 h; c) Ausschnitt des in b) gezeigten Spektrums auf den Wellenlängenbereich zwischen 300 nm – 800 nm; d) UV/Vis/NIR-Titrationspektren der Verbindung **85** entnommen aus Literatur 108. Abdruck der Grafik mit Erlaubnis von Lit. 108. Copyright (2008) John Wiley and Sons.

Die Bedeutung solcher Redoxprozesse von Squarainfarbstoffen ergibt sich aus den zahlreichen Anwendungsgebieten, die von ihnen abgedeckt werden (siehe Kapitel 2.1.5). Ein Beispiel, das genau die hier beschriebenen Prozesse zum Gegenstand haben kann, ist die Verfolgung von Oxidationsprozessen in Lipidmembranen. So beschreibt die Arbeit von Trusova *et al.* das Ausbleichen von Squarainfluoreszenzmarkern aufgrund der Komplexbildung an Fe^{3+} -haltige Proteine.^[247] Diesem Prozess könnte aber aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse auch eine simple Oxidation des Squarains zugrunde liegen. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Arbeiten, die die Detektion verschiedener Metallkationen mittels Komplexbildung

durch Squaraine zum Gegenstand haben.^[109-118,248] Einigen dieser Arbeiten unterlaufen dabei die gleichen Fehlinterpretationen der auftretenden spektralen Änderungen wie Martínez-Mañez und Rurack bezüglich der Wechselwirkungen von Squarainen mit Cu^{2+} -Ionen.^[109-114] Neben diesen eindeutigen Fehlinterpretationen gibt es aber auch eine Reihe von Arbeiten, die sich die Sensitivität von Squarainen gegenüber Cu^{2+} in Sensorikanwendungen zunutze machen.^[110,111,248] Die Ergebnisse dieser Arbeiten können in ihrer Aussage zwar korrekt sein, da Squaraine tatsächlich sehr sensitiv auf die Gegenwart von Cu^{2+} reagieren, allerdings basieren diese Arbeiten auf der fälschlichen Annahme des Vorliegens eines Cu^{2+} -Squarain-Komplexes. Daneben gibt es zahlreiche weitere Arbeiten, die sich mit der Wechselwirkung von Squarainen mit unterschiedlichsten Metallkationen beschäftigen. Aus diesem Grund erscheint es erstrebenswert zu klären, welche Metallkationen die potenzielle Gefahr der Oxidation von Squarainen bergen. Aufgrund ihrer niedrigen Oxidationspotentiale kann davon ausgegangen werden, dass die Metallkationen der ersten beiden Hauptgruppen als unproblematisch angesehen werden können. Bei den Elementen der Nebengruppen, die häufig eine komplizierte Redoxchemie aufweisen, sieht dies allerdings anders aus.

Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen zu den Redoxeigenschaften von Squarainen kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass für die überwiegende Mehrheit der Squaraine ein ähnliches Verhalten gegenüber Cu^{2+} -Ionen in Acetonitril zu erwarten ist. Kolthoff und Coetzee konnten allerdings mittels polarographischer Studien zeigen, dass Cu^{2+} -Ionen in Acetonitril und Wasser ein signifikant unterschiedliches Redoxverhalten aufweisen.^[249]

Tabelle 6. Übersicht über die in Literatur 249 ermittelten Halbstufenpotentiale verschiedener Metallkationen in Acetonitril gegen eine Platinelektrode.

Salz	$c / \text{mol L}^{-1}$	Elektrolyt	Reaktion	$E_{1/2} / \text{V}$
AgClO_4	1×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$	+0.1
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^0$	-0.5
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$	-0.9
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	4×10^{-4}	0.2 M NaClO_4	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+1.1
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	4×10^{-4}	0.2 M NaClO_4	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	+1.6
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	1.5×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$2\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.7
			$\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Hg}^0$	+0.5
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$	+1.0
			$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	-0.5
$\text{CuClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	2×10^{-4}	0.1 M NaClO_4	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	-0.5
			$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+1.0

Sie konnten zeigen, dass das Halbstufenpotential des Redoxpaares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ in wasserfreiem Acetonitril gegen eine Platinelektrode bei +1,0 V liegt (siehe Tabelle 6), während ein 4 %iger Wassergehalt zu einer Reduktion des Halbstufenpotentials auf +0.8 V und ein Wassergehalt von 68 % schließlich zu einem Halbstufenpotential von +0.4 V führt. Ursächlich für dieses Verhalten ist eine besondere Stabilisierung der Cu^+ -Ionen in Acetonitril durch die Ausbildung eines Nitrilkomplexes. Eine Übersicht über die von Kolthoff und Coetzee bestimmten Halbstufenpotentiale für einige Metallkationen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Aus diesen zusammengestellten Werten in Acetonitril lässt sich schlussfolgern, dass Metallkationen mit einem ähnlichen Redoxpotential wie $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ bezüglich der Oxidation von Squarainen problematisch sind. Zu diesen können Fe^{3+} und Hg^{2+} gezählt werden. Die gezeigte starke Abhängigkeit der Redoxpotentiale dieser Metallkationen von unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen macht aber deutlich, dass bei der Untersuchung von Squarain-Metall-Interaktionen keine pauschal gültige Antwort auf die Frage gegeben werden kann, ob eine Oxidation der Squaraine stattfinden kann. Vielmehr bedarf es einer gründlichen und individuellen Beurteilung, ob unter den bei dem Experiment vorliegenden Bedingungen eine Oxidation stattfindet oder nicht.

3.3 Squarainaggregate

Die in Kapitel 3.2 untersuchten molekularen Eigenschaften der Squaraine stellen die Grundlage für ihre funktionalen Anwendungen dar. Für Anwendungen in funktionalen Bauteilen sind jedoch Perkolationspfade für Exzitonen und Ladungsträger erforderlich, die in organischen Materialien über eng benachbarte π -Systeme realisiert werden. Selbstorganisierte Molekülverbände stellen daher eine attraktive Möglichkeit dar, eine gezielte Organisation funktionaler Farbstoffe in künstlichen Strukturen zu erzielen. Wie bereits in Kapitel 2.1.4.3 gezeigt, sind für die Aggregation von Squarainen bisher keine mechanistischen Aggregationsstudien bekannt, sodass die bei ihrer Aggregation ablaufenden Mechanismen und ihre Aggregationsstärke in organischen Lösungsmitteln bis heute kaum bekannt sind. Um ein besseres Verständnis des Verhaltens von Squarainen in organischen Lösungsmitteln zu gewinnen, wurden die Aggregation der hochlöslichen Squaraine **142** und **177a-e** untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in den folgenden zwei Unterkapiteln vorgestellt.

3.3.1 Kooperative Selbstorganisation von Squarain 142

Untersucht man die Absorptionseigenschaften des Squarains **142** in unterschiedlichen Lösungsmitteln in 10^{-5} M Lösungen, so zeigt dieses in polaren Solventien wie Dichlormethan eine für Squaraine typische scharfe und intensive Absorptionsbande im langwelligen Spektralbereich bei $\lambda = 664$ nm ($\epsilon = 221\,000$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), die eine hypsochrome vibronische Schulter aufweist (Abbildung 59). In THF zeigt sich eine bathochrome Verschiebung des Farbstoffes, indem die Absorptionsbande verglichen zu Dichlormethan um 5 nm auf $\lambda = 669$ nm ($\epsilon = 216\,000$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) verschoben ist. Beim Übergang zu unpolaren Lösungsmitteln setzt sich diese bathochrome Verschiebung fort. So findet man in Toluol ein Absorptionsmaximum bei 671 nm (grüne Linie in Abbildung 59). Allerdings beobachtet man eine starke Intensitätsabnahme und das Auftreten eines hypsochrom verschobenen zweiten Absorptionsmaximums bei $\lambda = 550$ nm, welches der Bildung von *H*-Aggregaten zugeschrieben werden kann. Diese *H*-Aggregatbande findet man auch in dem noch unpolaren Lösungsmittel Methylcyclohexan (rote Linie in Abbildung 59) bei einer Absorptionswellenlänge von $\lambda = 549$ nm, wobei die Moleküle aufgrund der zunehmenden Aggregationsstärke nun fast vollständig in aggregierter Form vorliegen. Die auftretende

starke hypsochrome Verschiebung von über 120 nm ($\approx 3311 \text{ cm}^{-1}$) deutet dabei auf die Bildung ausgedehnter Aggregate mit starker exzitonischer Wechselwirkung hin.

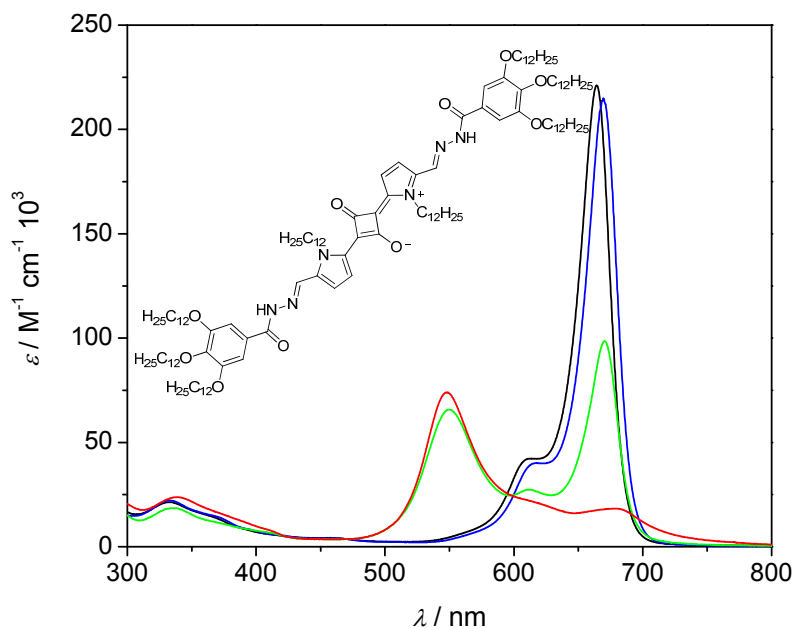


Abbildung 59. Lösungsmittelabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren des Squarains **142** in DCM (schwarz), THF (blau), Toluol (grün) und MCH (rot); ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie die Molekülstruktur von **142**.

Zur Aufklärung des vorliegenden Aggregationsprozesses wurde die Bildung der *H*-Aggregate in Toluol anhand von konzentrationsabhängigen UV/Vis/NIR-Absorptionsexperimenten untersucht. Hierzu wurden die Absorptionsspektren von **142** in einem Konzentrationsbereich zwischen $c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ und $c = 5 \times 10^{-8} \text{ M}$ bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Aus der Auftragung der Spektren in Abbildung 60 wird ersichtlich, dass in diesem Konzentrationsbereich ein Übergang vom Monomer zu vollständig aggregierter Spezies verfolgt werden kann. Dabei beobachtet man mit steigender Konzentration die Abnahme der Monomerbande bei 671 nm und den Anstieg der *H*-Aggregatbande bei 550 nm, wobei es bei 598 nm zur Ausbildung eines isosbestischen Punktes kommt, der für ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem aggregierten und monomeren Zustand spricht. Neben diesen konzentrationsabhängigen Studien kann die Aggregation auch über temperaturabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsstudien untersucht werden. Die temperaturabhängigen Absorptionsspektren von **142** in Toluol in einem Temperaturbereich zwischen $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sind ebenfalls in Abbildung 60 abgebildet. Analog zu den konzentrationsabhängigen Spektren kommt es bei einer Temperaturzunahme von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ zum Übergang von der aggregierten Spezies mit einer Absorptionsbande bei 550 nm zu

der monomeren Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei 671 nm, wobei man wiederum die Ausbildung eines isosbestischen Punktes beobachten kann.

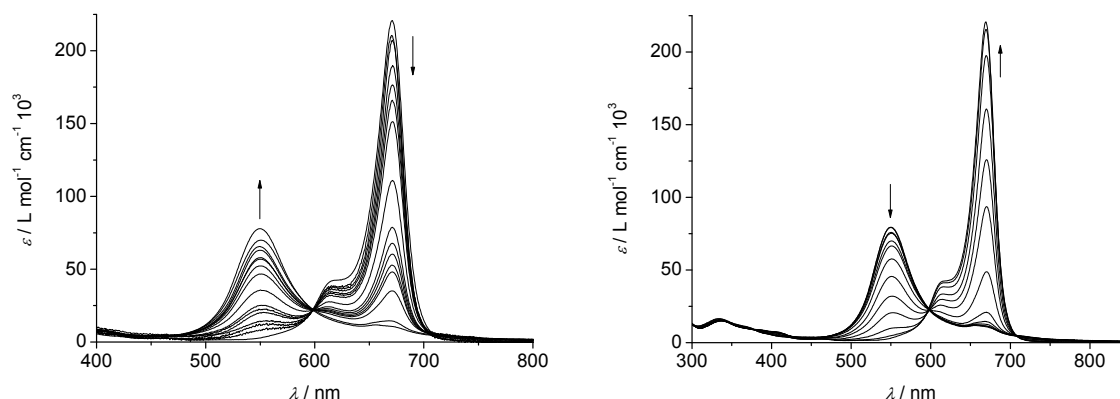


Abbildung 60. links: Konzentrationsabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von **142** in Toluol ($T = 20\text{ °C}$; $c = 5 \times 10^{-4}\text{ M} - c = 5 \times 10^{-8}\text{ M}$); rechts: Temperaturabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von **142** in Toluol zwischen 0 °C und 50 °C , ($c = 7 \times 10^{-5}\text{ M}$).

Mit Hilfe der aus den konzentrationsabhängigen Studien gewonnen Daten ist es möglich, den supramolekularen Polymerisationsprozess thermodynamisch zu interpretieren. Das einfachste Modell zur Beschreibung von supramolekularen Polymerisationsmechanismen ist das isodesmische Modell.^[250] In ihm wird von der Annahme ausgegangen, dass die Gleichgewichtskonstanten während der Aggregatbildung für jeden Bindungsvorgang äquivalent sind, d.h. dass die Anlagerung eines Monomers an ein anderes oder einer bereits bestehenden aggregierten Spezies durch die Gleichgewichtskonstante K ($K_2 = K_3 = K_4 \dots = K_i = K$) beschrieben werden kann. Der isodesmische Aggregationsprozess kann dabei über Gleichung 7 ausgedrückt und beschrieben werden,

$$\alpha_{\text{agg}} = 1 - \alpha_{\text{mon}} = 1 - \frac{c_{\text{mon}}}{c_{\text{T}}} = 1 - \frac{2Kc_{\text{T}} + 1 - \sqrt{4Kc_{\text{T}} + 1}}{2(Kc_{\text{T}})^2} \quad (7)$$

hierin sind α_{mon} und α_{agg} die molaren Anteile an monomerer und aggregierter Spezies, K die Gleichgewichtskonstante und c_{mon} und c_{T} die Konzentration an Monomeren in Lösung bzw. die Konzentration aller Chromophore in Lösung. Unter Verwendung der Definition von α_{agg} ,

$$a_{\text{agg}} = 1 - \frac{\varepsilon(c_{\text{T}}) - \varepsilon_{\text{agg}}}{\varepsilon_{\text{mon}} - \varepsilon_{\text{agg}}} \quad (8)$$

wobei ε_{mon} , ε_{agg} und $\varepsilon(c_{\text{T}})$ die molaren Extinktionskoeffizienten des reinen Monomers, der vollständig aggregierten Spezies sowie den Extinktionskoeffizienten bei der Konzentration c_{T} beschreibt, lässt sich aus Gleichung 7 eine Beziehung zu den Absorptionsspektren nach Gleichung 9 herstellen:

$$\varepsilon(c_T) = \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2(Kc_T)^2} (\varepsilon_{\text{mon}} - \varepsilon_{\text{agg}}) + \varepsilon_{\text{agg}} \quad (9)$$

Wie aus Abbildung 61 deutlich wird (braune Linie für $\sigma = 1$), beschreibt dieses Modell den beobachteten Aggregationsprozess aber nur unzureichend und man erhält einen doch beträchtlichen Fehler bei der Anpassung der Datenpunkte. Daher wurden die erhaltenen Datenpunkte anhand des kooperativen K_2/K -Modells analysiert (Abbildung 61).^[251] Diese Modellbeschreibung geht dabei im Gegensatz zum isodesmischen Modell von der Annahme aus, dass während des Aggregationsprozesses verschiedene Gleichgewichtskonstanten wirksam sind. Im K_2/K -Modell unterscheidet sich dabei lediglich der erste Dimerisierungsschritt mit der Gleichgewichtskonstanten K_2 energetisch von den darauffolgenden Wachstumsschritten. Dieser Prozess wird daher durch zwei unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten K_2 und K ($K_2 \neq K_3 = K_4 \dots = K_i = K$) beschrieben und kann strukturell so gedeutet werden, dass beim ersten Aggregationsprozess aufgrund elektronischer oder sterischer Faktoren eine andere Situation gegeben ist als bei nachfolgenden. Diese Beziehung kann mathematisch als kubische Funktion ausgedrückt werden:

$$\alpha_{\text{mon}}^3 (Kc_T)^2 (\sigma - 1) + \alpha_{\text{mon}}^2 Kc_T (Kc_T - 2(\sigma - 1)) - \alpha_{\text{mon}} (2Kc_T + 1) + 1 = 0 \quad (10)$$

Diese Gleichung ist gültig für einen Nukleus der Größe zwei und $\sigma = K_2/K$. Unter Verwendung obiger Gleichung ist es damit möglich, Kc_T als Funktion von Kc_{mon} für gegebene σ -Werte zu beschreiben:

$$Kc_T = (1 - \sigma)Kc_{\text{mon}} + \frac{\sigma Kc_{\text{mon}}}{(1 - Kc_{\text{mon}})^2} \quad (11)$$

Aus den erhaltenen Werten kann wiederum α_{agg} nach Gleichung 12 bestimmt werden:

$$\alpha_{\text{agg}} = 1 - \alpha_{\text{mon}} = 1 - \frac{Kc_{\text{mon}}}{Kc_T} \quad (12)$$

In Abbildung 61 sind die erhaltenen α_{agg} -Werte für unterschiedliche σ -Werte gegen Kc_T aufgetragen. Die erhaltenen Kurven für $\sigma = 1$ spiegeln dabei einen Aggregationsprozess wider, der dem isodesmischen Modell folgt. Kurven mit $\sigma > 1$ beschreiben dagegen einen antikooperativen Prozess, während die Kurven mit $\sigma < 1$ einen kooperativen Prozess beschreiben.

Die experimentell bestimmten Datenpunkte der H -Aggregatbildung von **142** in Toluol konnten manuell mit einer sehr guten Übereinstimmung an einen kooperativen Prozess nach dem K_2/K -Modell mit einem σ -Wert von $\sigma = 0.1$ angepasst werden. Anhand dieser

Anpassung konnte die Gleichgewichtskonstante K für den Wachstumsprozess auf $K = 4.87 \pm 0.13 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ abgeschätzt werden, woraus wiederum die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung auf $K_2 = 4.87 \pm 0.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bestimmt werden kann.

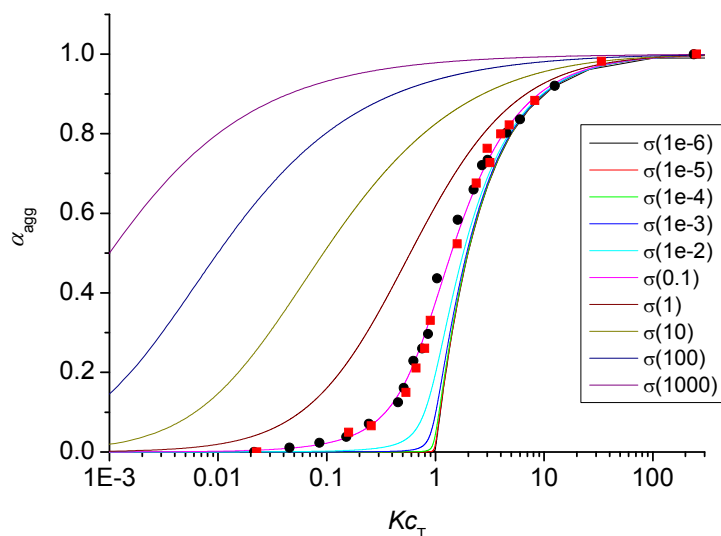


Abbildung 61. Anteil an aggregierter Spezies α_{agg} aufgetragen als Funktion von Kc_T mit unterschiedlichen σ -Werten nach dem kooperativen Wachstumsmodell für zwei unterschiedliche UV/Vis/NIR-Konzentrationsreihen bei 550 nm (schwarze Punkte) und 670 nm (rote Quadrate) für **142** in Toluol.

Neben der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus den konzentrationsabhängigen Spektren erlauben die aus den temperaturabhängigen Spektren erhaltenen Daten die Bestimmung der thermodynamischen Parameter des vorliegenden Aggregationsprozesses. Dabei ist zugleich auch eine Überprüfung des für die Beschreibung des Aggregationsprozesses angewendeten Modells möglich, da diese ein äußerst sensibles Verhalten auf Temperaturänderungen zeigen.^[252] Zur Analyse der erhaltenen Daten wurden Gleichungen verwendet, die von der *Meijer*-Gruppe in verschiedenen Arbeiten eingeführt wurden.^[253,254] Dabei wird die Aggregation in zwei getrennte Prozesse unterteilt – in die Bildung des Nukleus und den anschließenden Wachstumsprozess des Aggregatstrangs. Im Bereich des Wachstumsprozesses wird der Anteil an aggregierten Molekülen α_{agg} über Gleichung 13 beschrieben:

$$\alpha_{\text{agg}} = \alpha_{\text{SAT}} \left(1 - \exp \left[\frac{-h_e}{RT_e^2} (T - T_e) \right] \right) \quad (13)$$

In dieser Gleichung gibt h_e die molekulare Enthalpieabgabe durch die nichtkovalenten Wechselwirkungen während des Wachstums, T die absolute Temperatur, T_e die Elongations-

temperatur und R die allgemeine Gaskonstante wieder. α_{SAT} ist ein Parameter, der eingeführt wird, um zu verhindern, dass $\alpha_{\text{agg}}/\alpha_{\text{SAT}}$ Eins übersteigt.

Im Bereich des Nukleationsprozesses, also bei einer Temperatur über der Elongationstemperatur T_e , wird α_{agg} über die Gleichung 14 beschrieben,

$$\alpha_{\text{agg}} = K_a^{1/3} \exp\left[\left(2/3 K_a^{-1/3} - 1\right) \frac{h_e}{RT_e^2} (T - T_e)\right] \quad (14)$$

in der K_a die dimensionslose Gleichgewichtskonstante für den Aktivierungsschritt bei T_e ist.

Die entsprechenden Anpassungen der temperaturabhängigen Daten für den Wachstums- und Nukleationsprozess sind in Abbildung 62 dargestellt. Dabei lassen sich die erhaltenen Daten mit sehr guter Übereinstimmung an die entsprechenden Funktionen anpassen. Aus der Anpassung ergibt sich eine Elongationstemperatur von $T_e = 311$ K und ein molekularer Enthalpiegewinn von $h_e = -97$ kJ/mol. Die Gleichgewichtskonstante K_a konnte dabei aus der Anpassung des Nukleationsprozesses auf $K_a = 6.09 \times 10^{-2}$ bestimmt werden.

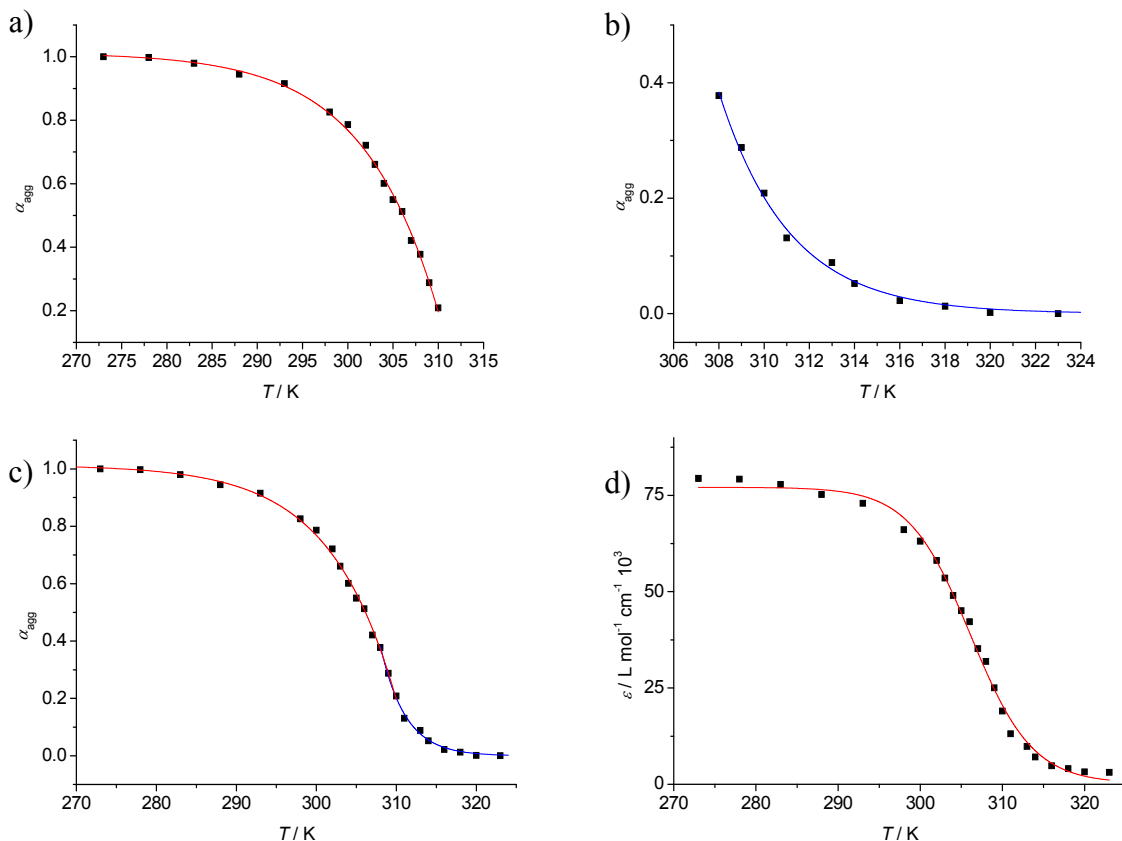


Abbildung 62. Anteil an aggregierter Spezies α_{agg} aufgetragen als Funktion von T : a) Auftragung für den Wachstumsprozess; b) Auftragung für den Nukleationsprozess; c) Kombinierte Auftragung des Nukleations- (blau) und des Wachstumsprozesses (rot) nach dem kooperativen Wachstumsmodell; d) Boltzmannanpassung der Datenpunkte nach dem isodesmischen Modell.

Vergleicht man dabei die Datenanpassung der Datenwerte nach dem kooperativen Modell (Abbildung 62c) mit einer Boltzmannanpassung, die die Temperaturabhängigkeit des isodesmischen Modells (Abbildung 62d) beschreibt, so werden die Daten durch das kooperative Modell wesentlich besser beschrieben. Damit wird deutlich, dass der vorliegende Aggregationsprozess von **142** tatsächlich mit einer wenn auch eher schwachen Kooperativität verläuft. Des Weiteren lässt sich über die Beziehung 15 die durchschnittliche Länge des Nukleus $N_N(T_e)$ bei der Elongationstemperatur T_e abschätzen:

$$\langle N_N(T_e) \rangle = \frac{1}{K_a^{1/2}} \quad (15)$$

Die Größe des Nukleus ist hierbei allerdings stark von der vorliegenden Konzentration abhängig, sodass lediglich eine grobe Abschätzung der Nukleusgröße möglich ist.^[253] Aus dem zuvor bestimmten Wert für K_a ergibt sich dabei eine durchschnittliche Länge des Nukleus von etwa zwei bis drei Molekülen. Hieraus schließen wir auf das Vorliegen eines kleinen Dimer-Nukleus. Die thermodynamisch geringere Triebkraft für die Dimerisierung im Vergleich zum nachfolgenden Wachstum in größere Aggregate könnte entropische Ursachen haben, indem bereits bei der ersten π - π -Stapelung zahlreiche intramolekulare Bewegungsfreiheitsgrade ausgefroren werden.^[255]

Ein charakteristisches Merkmal eines solchen kooperativen Aggregationsprozesses ist der Übergang von Monomeren in ausgedehnte Aggregate bei einer kritischen Konzentration $c = 1/K$ (Abbildung 61). Die Größe der in Toluol vorliegenden Aggregate wurde daher mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

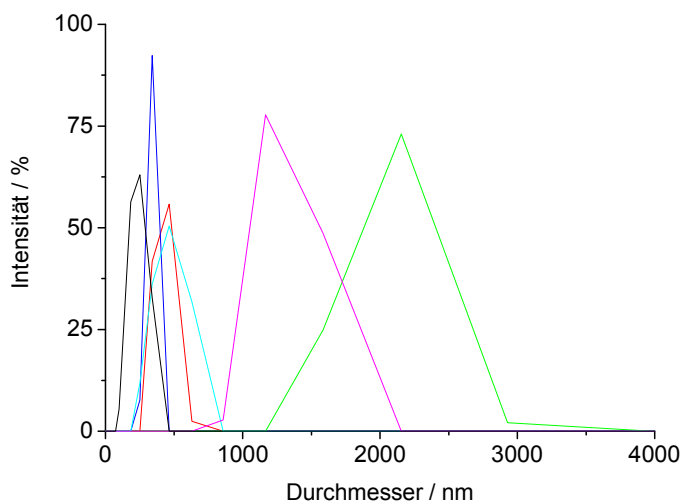


Abbildung 63. Grafische Darstellung der aus DLS-Experimenten erhaltenen winkelabhängigen Intensitätsverteilung einer Lösung von **142** in Toluol (schwarz: 90°; blau: 14°; rot: 10°; cyan: 26°; magenta: 66°; grün: 20°).

Die erhaltenen winkelabhängigen Intensitätswerte in Toluol in Abbildung 63 zeigen eine deutliche Winkelabhängigkeit der Aggregatgröße, was für das Vorhandensein von stark anisotropen Aggregaten spricht. Die erhaltenen Werte sprechen dabei für eine Aggregatgrößenverteilung von wenigen 100 nm bis zu einigen μm und zeigen damit eine Größenverteilung, wie sie für ausgedehnte kolumnare π -Stapel zu erwarten ist.

Um einen genaueren Einblick in die Struktur dieser Squarainaggregate zu erhalten, wurden Rasterkraftmikroskopieexperimente³ durchgeführt. Hierzu wurde eine 5×10^{-4} M Lösung der aggregierten Farbstoffe in MCH mittels Rotationsbeschichtung auf Silikat- und HOPG-Substrate aufgebracht. Auf beiden Substraten wurden lange, faserförmige Aggregate gefunden. Da ihre Größe und Struktur auf allen Substraten identisch war, werden die beobachteten Strukturen exemplarisch an den in Abbildung 64 abgebildeten AFM-Bildern auf einem HOPG-Substrat diskutiert. Die beobachteten ausgedehnten Aggregatfasern haben dabei eine Länge, die von 3 μm bis zu 10 μm variiert. Dabei sieht man sehr dünne Fasern, die sich zuweilen auch zu größeren Aggregatsträngen zusammenlagern. Mittels Querschnittsanalyse (Abbildung 64c)) erhält man für die einzelnen, isolierten dünnen Fasern eine Höhe von etwa 3 nm. Die Höhe der Aggregate erhöht sich dabei bei Anlagerungen mehrerer Aggregatstränge auf 9 bis 13 nm, die sich weiter zu Aggregaten von bis zu 50 nm zusammenlagern.

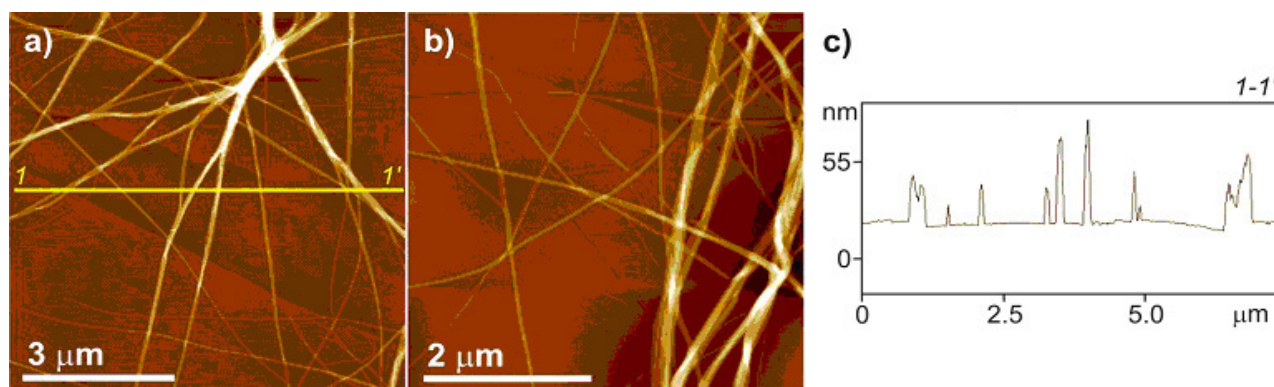


Abbildung 64. a), b) AFM-Bilder von Squarain **142** auf HOPG, abgeschieden mittels Rotationsbeschichtung aus einer MCH-Lösung ($c = 5 \times 10^{-4}$ M, 5000 rpm); c) Höhenanalyse entlang der gelben Linie in a).

Die Aggregate aus Toluollösungen konnten in ähnlicher Weise mittels SEM³ untersucht werden. Hierzu wurde eine konzentrierte Toluollösung ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) auf ein mit Graphit beschichtetes Kupfergitter aufgebracht. Wie aus Abbildung 65 deutlich wird, zeigen diese eine zu denjenigen Aggregaten identische Struktur, die mittels AFM aus MCH-Lösungen auf

³ Die hier beschriebenen rasterkraftmikroskopischen (AFM) und rasterelektronenmikroskopischen (SEM) Aufnahmen wurden von Dr. V. Stepanenko aufgenommen.

HOPG untersucht wurden. Die Aggregate weisen dabei die gleichen Dimensionen auf, wie sie bereits aus den oben beschriebenen AFM-Messungen erhalten wurden. Aufgrund der spektralen und strukturellen Übereinstimmungen kann daher davon ausgegangen werden, dass die Farbstoffaggregate in Toluol und MCH eine identische Struktur aufweisen.

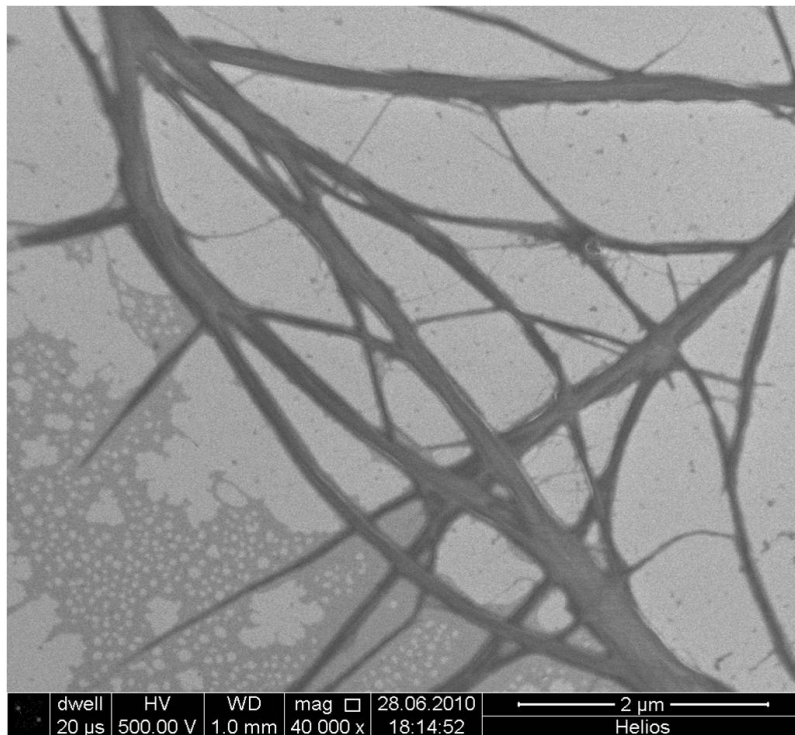


Abbildung 65. SEM-Bild einer aus Toluollösung ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) abgeschiedenen Probe des Squarains **142**.

Um eine genauere strukturelle Vorstellung der gefundenen Aggregate zu erhalten, wurde die Geometrie der Monomerbausteine mit AM1-Rechnungen ermittelt. Die voroptimierten Monomerbausteine wurden dann in einen Dimerbaustein eingebaut, der mittels weiterer Geometrieoptimierungen auf AM1-Basis das in Abbildung 66a gezeigte Dimer ergab. Innerhalb dieses Dimerbausteins tritt ein leichter rotatorischer Versatz der Chromophor- π -Flächen auf, wobei sich die löslichkeitsvermittelnden Trisalkoxybenzylsubstituenten aus der Ebene herausdrehen, wobei es zur Ausbildung zweier intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von 3.6 \AA zwischen der Carbonylgruppe des Amids und dem Hydrazinwasserstoff der Hydrazonbrücke zweier benachbarter Moleküle kommt. Ausgehend von diesem dimeren Nukleationskeim ist die Ausbildung von helikalen Polymersträngen möglich, wie sie in Abbildung 66b dargestellt sind. Dieses Strukturmodell des dimeren Nukleationskeims mit anschließendem kooperativem Wachstum in helikale Aggregate ist dabei im Einklang mit dem zuvor postulierten K_2/K -Modell. Mit der Dimerisierung geht eine starke Rigidisierung der beiden Moleküle einher, um sowohl π - π -

Kontakte als auch Wasserstoffbrücken zu ermöglichen. Bei der Elongation wird diese Rigidisierung nur noch einem Molekül abverlangt, womit sich die zehnfach höhere Bindungskonstante erklärt.

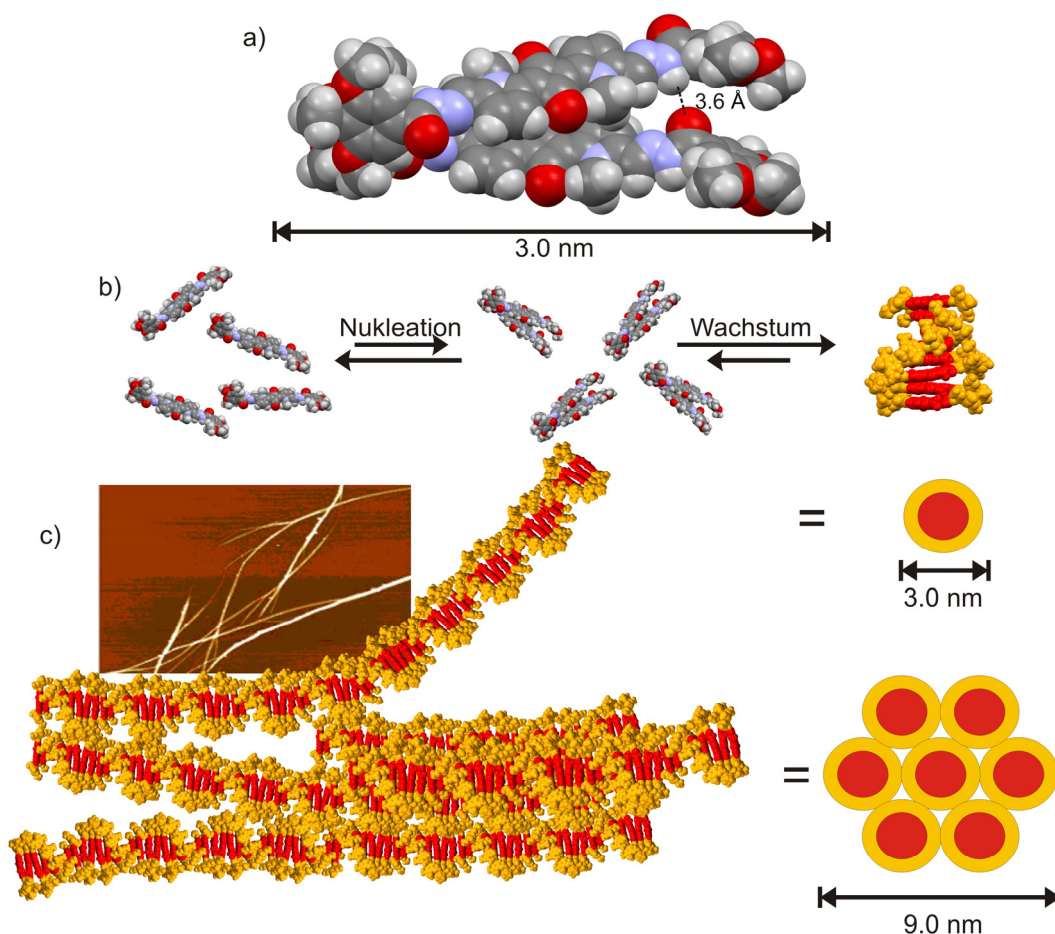


Abbildung 66. a) Schematische Darstellung eines gemodellten dimeren Nukleationskeims des Squarains 142 und Illustration der auftretenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung; b) Schematische Illustration des Aggregationsprozesses ausgehend von Monomerbausteinen über den Nukleationsprozess bis zur Ausbildung von helikalen supramolekularen Polymersträngen; c) Schematische Illustration der Vernetzung der gebildeten Polymerstränge über die Verflechtung der einhüllenden Alkylketten. Alle Geometrieoptimierungen wurden auf MM+ und AM1 Basis mit HyperChem v8.0 durchgeführt.

Der Verlauf dieses Aggregationsprozesses ist in Abbildung 66b schematisch skizziert. In diesen so geformten supramolekularen Polymersträngen weisen die löslichkeitsvermittelnden Dodecylketten nach außen und führen zu einer Umhüllung des Aggregatstranges, wodurch die hohe Löslichkeit der Aggregate in unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht wird. Über diesen Alkylmantel interagieren die isolierten Aggregate mit benachbarten Polymersträngen, wobei es zu einer Verflechtung ihrer nach außen weisenden Alkylketten kommt. Durch diese Zusammenlagerung mehrerer Stränge bilden sich ausgedehnte Aggregatverbände. Dieser

Kumulationsprozess kann in den AFM- und SEM-Aufnahmen über die Beobachtung unterschiedlich hoher und breiter Aggregate nachvollzogen werden. Ein einzelner isolierter Aggregatstrang dieser gemodellten Struktur weist dabei eine Breite von etwa 3.0 nm auf, was wiederum in gutem Einklang mit den gefundenen Dimensionen der Primäraggregate in den AFM-Messungen steht, in denen isolierte Fasern mit einer Höhe von etwa 3 nm gefunden wurden. Die Verflechtung der einzelnen Aggregatstränge zu den in den AFM-Aufnahmen beobachteten Aggregatbündeln ist in Abbildung 66c schematisch dargestellt.

Das resultierende Aggregatstrukturmodell steht dabei im Einklang mit der aus der Exzitonentheorie (siehe Kapitel 2.1.4.2) zu erwarteten H-Kopplung in solchen sandwichartigen π - π -Stapeln. So kann man mittels der Exzitonentheorie eine Abschätzung der zu erwartenden spektralen Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{agg-mon}}$ vornehmen. Sie ergibt sich aus Gleichung 16,

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{agg-mon}} = \frac{|\mu_{\text{ag}}|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{AB}}^3 hc} (\cos\alpha - 3 \cdot \cos^2\theta) \quad (16)$$

in der μ_{ag} das Übergangsdipolmoment des Monomers, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und r_{AB} der Abstand zwischen den Zentren zweier benachbarter Moleküle darstellt. Aus dem Strukturmodell erhält man dabei für $r_{\text{AB}} = 4.7 \text{ \AA}$ sowie für den translatorischen Versatzwinkel $\theta = 86^\circ$ und für den rotatorischen Versatzwinkel $\alpha = 26^\circ$. Aus den UV/Vis-Absorptionsspektren kann das Übergangsdipolmoment des Monomers auf $\mu_{\text{ag}} = 10.5 \text{ D}$ bestimmt werden. Aus diesen Daten ergibt sich eine hypsochrome Verschiebung von 4726 cm^{-1} . Ausgehend von der Monomerabsorption mit einem Maximum bei 671 nm ergibt sich somit für das H-Aggregat eine Absorptionswellenlänge von 510 nm, die in Anbetracht der bei der Exzitonentheorie eingegangenen Näherung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht. Darüber hinaus weisen die Aggregatspektren eine schwache bathochrome Schulter auf, die den Übergängen in die energetisch tieferliegenden exzitonischen Zustände zugeordnet werden können. Übergänge in diese Energieniveaus gewinnen dabei mit zunehmendem rotatorischem Versatz der Chromophore innerhalb des π -Stapels an Intensität.

Ein experimenteller Beweis für die Existenz der aus der gemodellten Aggregatstruktur postulierten Wasserstoffbrückenbindungen kann darüber hinaus über die FT-IR-Spektroskopie erbracht werden. Eine 10^{-3} M Aggregatlösung des Squarains **142** in MCH weist, wie in Abbildung 67 deutlich zu erkennen ist, eine für Wasserstoffbrückenbindungen typische, charakteristische N-H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3087 \text{ cm}^{-1}$ auf, die in CDCl_3 -

Lösung, in der die Chromophore frei solvatisiert vorliegen, nicht auftritt. Daneben kommt es zu einer Verschiebung der an der Wasserstoffbindung beteiligten Carbonylstreckschwingung von $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1642 \text{ cm}^{-1}$ in CDCl_3 auf $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 1605 \text{ cm}^{-1}$ in MCH. Die beobachteten Schwingungen in den aufgenommenen FT-IR-Spektren sprechen damit für die Gegenwart von $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in MCH.

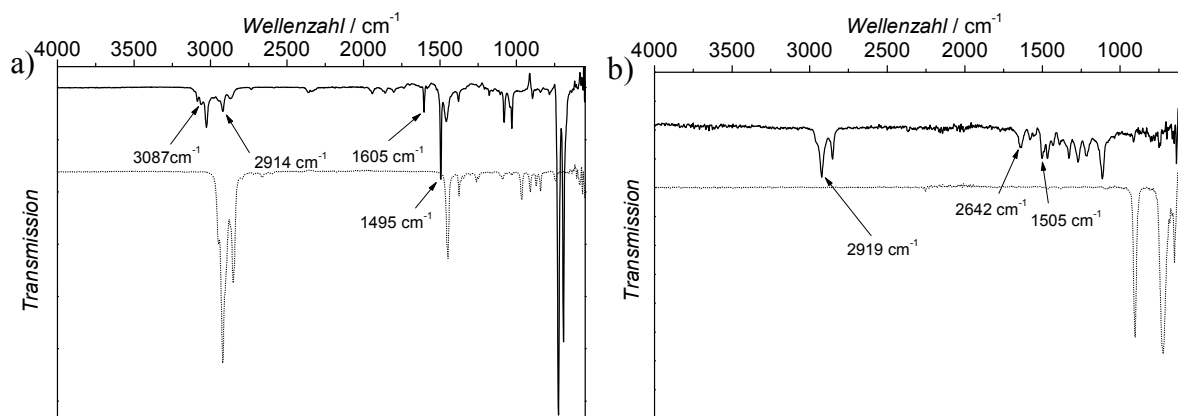


Abbildung 67. a) FT-IR Spektrum von MCH (gepunktete Linie) und einer Lösung des Squaraines **142** (10^{-3} M) in MCH (schwarze Linie) bei Raumtemperatur; b) FT-IR Spektrum von CDCl_3 (gepunktete Linie) und einer Lösung des Squaraines **142** (10^{-3} M) in CDCl_3 (schwarze Linie) bei Raumtemperatur.

Um die potentielle Funktionalität der gebildeten Aggregate zu untersuchen, wurde die Ladungsträgermobilität entlang der supramolekularen Aggregatstränge über PR-TRMC-Messungen untersucht.⁴ Aus diesen Messungen ergab sich eine Leitfähigkeit von $\mu_{\text{h}} = 0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[256,257] Die erhaltenen Mobilitäten belegen somit, dass entlang der ausgedehnten selbstorganisierten Polymerstränge ein Ladungstransport möglich ist, wodurch diese Aggregate von potenziellem Nutzen für Anwendungen in der organischen Elektronik sein könnten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Squarain **142** in MCH und Toluol ausgedehnte faserartige Aggregate mit einer Länge von mehreren μm ausbildet. In diesen Aggregaten ordnen sich die Moleküle in π - π -Stapeln an, die über dispersive Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Die Aggregation erfolgt dabei über einen kooperativen K_2/K -Prozess, der mit einer schwachen positiven Kooperativität von $\sigma = 0.1$ abläuft und Bindungskonstanten von $K_2 = 4.87 \pm 0.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ und $K = 4.87 \pm 0.13 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ liefert. Mittels PR-TRMC-Messungen konnte die Ladungsträger-

⁴ Die PR-TRMC-Messungen wurden in Zusammenarbeit von Dr. S. Patwardhan und Dr. F. Grozema in der Gruppe von Prof. Dr. L. D. A. Siebbeles an der Technischen Universität Delft, Niederlande, durchgeführt.

mobilität entlang der gebildeten supramolekularen Polymerstränge auf $\mu_h = 0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden, wodurch die Aggregate für potentielle Anwendungen von Interesse sein könnten.

3.3.2 Halogeninduzierte Selbstorganisation von akzeptorsubstituierten Squarainen

Akzeptorsubstituierte Squaraine besitzen, wie in Kapitel 3.2.2 ausgeführt, aufgrund ihrer *cis*-Konfiguration ein deutliches Dipolmoment. Neben dispersiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind bei ihnen daher zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Bedeutung, die auf die Bildung von supramolekularen Aggregaten Einfluss nehmen können. Um das Aggregationsverhalten solcher dipolaren Squaraine besser zu verstehen und die treibenden supramolekularen Wechselwirkungen zu untersuchen, wurde das Aggregationsverhalten der dipolaren Squaraine **177a-e** untersucht. Diese Chromophore basieren auf einer planaren dicyanovinylsubstituierten Squarainakzeptoreinheit und einer 4-Methylchinolin-donoreinheit, wobei als Variation zwischen den Chromophoren bei **177b**, **177c** und **177d** ein Wasserstoffatom der Donoreinheit in **177a** durch Chlor (**177b**), Brom (**177c**) und Iod (**177d**) ersetzt wurde. Um eine ausreichende Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu erreichen, wurden die Donoreinheiten mittels Dodecylketten funktionalisiert. Wie bereits anhand ihrer spektralen Eigenschaften in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, besitzen diese Chromophore ein intensives scharfes Absorptionsmaximum im langwelligen Spektralbereich, wobei die Einbringung der Halogenatome einen beträchtlichen Einfluss auf die Absorptionsstärke der Chromophore hat und eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande induziert. Abgesehen davon zeigen aber alle Squaraine dieser Serie eine identische Bandenform.

Untersucht man, ausgehend vom unsubstituierten Squarain **177a**, das Verhalten dieser Squaraine in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, so beobachtet man für **177a**, wie bereits oben diskutiert, eine negative Solvatochromie, die zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande von 870 nm in Dichlormethan auf 903 nm in Toluol führt. Des Weiteren wird die Absorptionsbande in Toluol deutlich schärfer, wodurch es zu einem Anstieg des Extinktionskoeffizienten kommt. Zugleich wird der zuvor als hypsochrome Schulter beobachtete Schwingungsübergang stärker betont, wodurch es zur Ausbildung eines zweiten Maximums bei 800 nm kommt. Diese spektralen Veränderungen können auf eine Versteifung

des Chromophorgerüsts aufgrund einer geänderten Solvatisierung in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol zurückgeführt werden. Neben diesen lösungsmittelbedingten Einflüssen auf die Bandenstruktur sind allerdings bei Konzentrationsänderungen keine weiteren spektralen Änderungen beobachtbar. Squarain **177e**, das eine zusätzliche Methylgruppe an den Donoreinheiten aufweist, zeigt dabei ein analoges spektrales Verhalten, so dass festgehalten werden kann, dass die Chromophore **177a** und **177e** unter den zugänglichen experimentellen Bedingungen (Konzentrationsbereich von $c = 1 \times 10^{-5}$ M bis $c = 1 \times 10^{-2}$ M) keine Aggregation aufweisen.

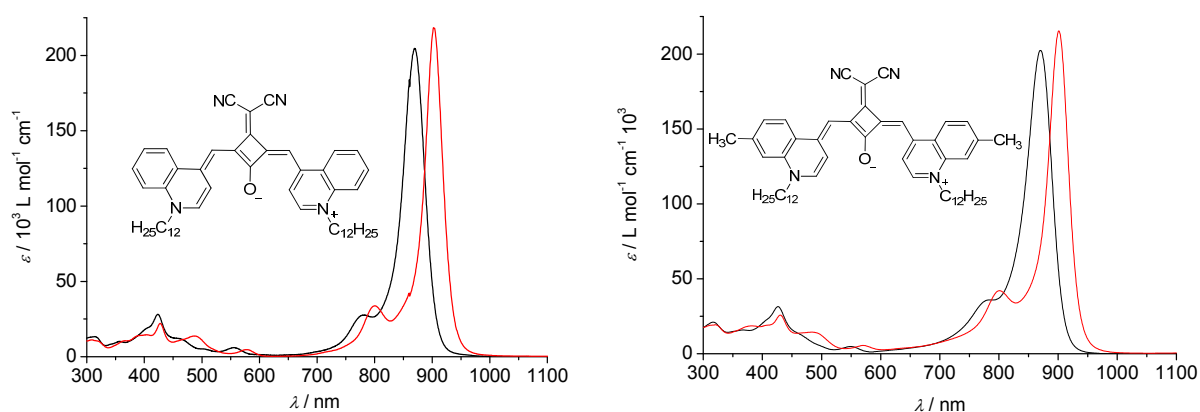


Abbildung 68. Lösungsmittelabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von Squarain **177a** (links) und **177e** (rechts) in Dichlormethan (schwarze Linie; $c = 1 \times 10^{-5}$ M) und in Toluol (rote Linie; $c = 1 \times 10^{-3}$ M) bei 298 K.

Die halogenierten Squaraine **177b-d** zeigen innerhalb der untersuchten Farbstoffserie dieselben spektroskopischen Charakteristika. Während die Bandenform der entsprechenden Monomerbanden in Dichlormethan identisch mit der von **177a** ist, führt das Einbringen der Halogensubstituenten zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, deren Betrag von Chlor über Brom zu Iod mit einem Absorptionsmaximum bei 900 nm zunimmt. Ein Überblick über die spektralen Eigenschaften der Squaraine ist in Tabelle 7 gegeben. Abgesehen von dieser spektralen Verschiebung der Absorptionsbanden, kommt der deutlichste Unterschied zwischen den halogenierten und den unhalogenierten Squarainen beim Übergang zu Toluol zum Tragen. Wie aus den konzentrationsabhängigen UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren in Abbildung 69 deutlich wird, beobachtet man für die halogen-substituierten Squaraine **177b-d** eine zweite hypsochrom verschobene Bande, die mit steigender Konzentration an Intensität gewinnt. Gleichzeitig beobachtet man eine Intensitätsabnahme der Monomerbande. Diese spektralen Veränderungen sind auf die Bildung von *H*-Aggregaten in Toluol zurückzuführen. Im Falle von **177b** liegt das Absorptions-

maximum der Monomerbande bei 915 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 12 nm verglichen mit **177a** entspricht. Mit steigender Konzentration nimmt die Monomerbande von **177b** ab, während sich eine hypsochrome *H*-Aggregatbande bei 808 nm entwickelt. Der Übergang von monomerer zu aggregierter Spezies wird dabei von der Ausbildung zweier isosbestischer Punkte bei 957 nm und 865 nm begleitet. Auch für die kurzwellige zweite Absorptionsbande des Squarains, die dem S_0 - S_2 -Übergang zugeordnet werden kann, findet man zusätzliche isosbestische Punkte. Allerdings sind die durch die Aggregation induzierten spektralen Veränderungen in diesem Bereich des Spektrums bei Weitem nicht so deutlich ausgeprägt, wie die Änderungen der langwelligen Hauptabsorptionsbande und werden daher hier nicht weiter diskutiert. Die Gegenwart dieser isosbestischen Punkte legt ein thermodynamisches Gleichgewicht zweier definierter Spezies nahe, dem Monomer mit einer Absorptionsbande bei 915 nm und dem *H*-Aggregat mit einer Absorptionsbande bei 808 nm.

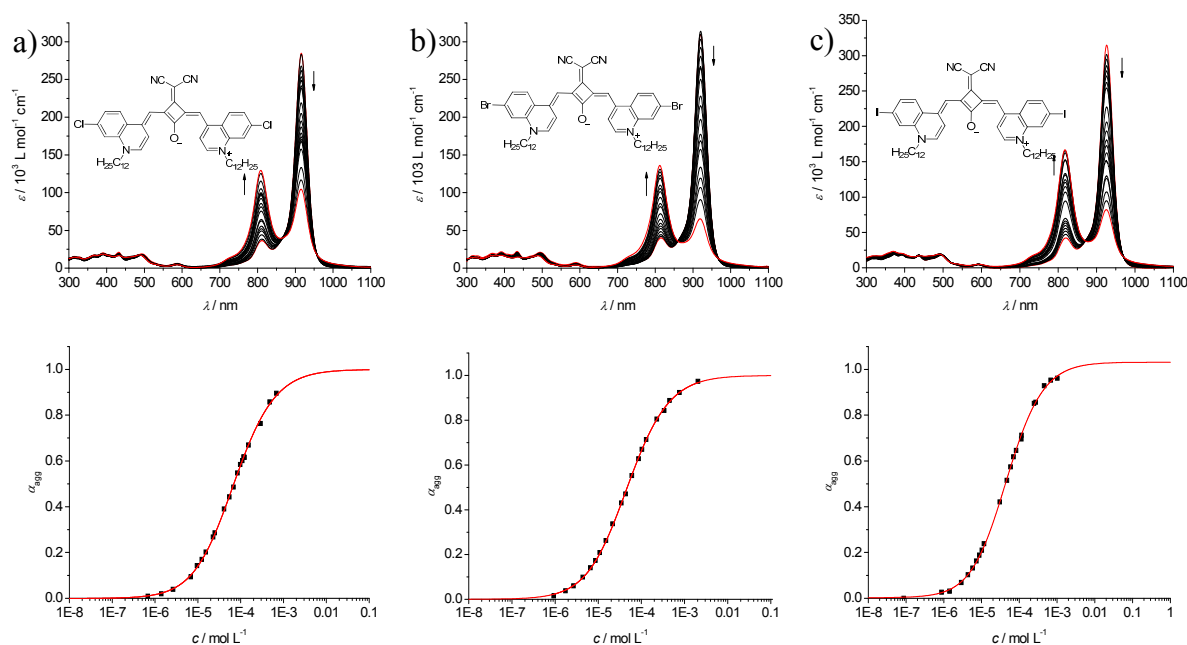


Abbildung 69. Konzentrationsabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren (oben) der Squaraine **177b** (a), **177c** (b) und **177d** (c) in Toluol und die Anpassung der Datenpunkte der entsprechenden Aggregationsprozesse nach dem isodesmischen Modell (unten). Pfeile symbolisieren die Änderungen mit zunehmender Konzentration.

Für **177c** und **177d** findet man das gleiche Aggregationsverhalten. Wie im Falle von **177b** beobachtet man einen Übergang vom monomeren Zustand zu *H*-aggregierten Spezies mit zunehmender Konzentration. Die Monomerbande von **177c** liegt dabei bei 923 nm und die *H*-Aggregatbande bei 813 nm, wodurch wiederum die zuvor gefundene, halogeninduzierte bathochrome Verschiebung zum Ausdruck kommt. Entsprechend findet man für **177d** die Monomerbande bei einer Wellenlänge von 928 nm und die *H*-Aggregatbande bei 818 nm. Um

die Ähnlichkeiten der konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren von **177b-d** abzurunden, findet man für **177c** und **177d** beim Übergang von monomerer zu aggregierter Spezies ebenfalls die Ausbildung zweier klar definierter isosbestischer Punkte. Für **177b** liegen diese bei 968 nm und 860 nm und für **177d** entsprechend bei 970 nm und 870 nm.

Das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen aggregierter und monomerer Spezies erlaubt eine thermodynamische Analyse des Aggregationsprozesses. Obwohl verschiedene mögliche Aggregationsprozesse (Dimerisierung, isodesmische und kooperative Aggregation) zur Analyse der erhaltenen Daten in Betracht gezogen wurden, konnte lediglich das isodesmische Modell die vorliegenden Gleichgewichte mit befriedigender Genauigkeit beschreiben. Dabei wird der Anteil an aggregierter Spezies α_{agg} über Gleichung 9 als Funktion der Konzentration c_T beschrieben. In Abbildung 69 sind die erhaltenen α_{agg} Werte gegen die Konzentration c_T und die entsprechenden Anpassungen nach dem isodesmischen Modell aufgetragen. Aus diesen erhält man für die Gleichgewichtskonstanten K_e der einzelnen isodesmischen Aggregationsprozesse bei einer Temperatur von $T = 293$ K Werte von $K_e = 8.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für **177b**, $K_e = 1.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ für **177c** und $K_e = 1.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ für **177d**. Die erhaltenen Werte deuten dabei auf einen leichten Anstieg der Aggregationskonstante von Chlor zu Brom und Iod hin. Die Werte sind allerdings alle sehr ähnlich, was in Übereinstimmung mit den nahezu identischen spektralen Eigenschaften der Aggregate für eine sehr ähnliche Struktur der erhaltenen Aggregate spricht, deren Bildung auf ähnlichen supramolekularen Wechselwirkungen beruht. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die charakteristischen spektralen Eigenschaften der Squaraine und ihrer Bindungskonstanten K_e .

Tabelle 7. Überblick über die spektralen Eigenschaften der Squaraine **177a-e** und die nach dem isodesmischen Modell bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_e in Toluol bei 293 K.

Farbstoff	λ_{max} (CH ₂ Cl ₂)	$\lambda_{\text{max-M}}$ (Toluol)	$\lambda_{\text{max-H}}$ (Toluol)	Isosbestische Punkte	K_e / M^{-1}
177a	870 nm	903 nm	—	—	$< 0.1^{[a]}$
177e	871 nm	902 nm	—	—	$< 0.1^{[a]}$
177b	885 nm	915 nm	808 nm	957 nm; 865 nm	8.5×10^3
177c	891 nm	923 nm	813 nm	968 nm; 860 nm	1.25×10^4
177d	900 nm	928 nm	818 nm	970 nm; 870 nm	1.27×10^4

[a] Abschätzung der Gleichgewichtskonstante unter der Annahme, dass ein isodesmischer Aggregationsprozess bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ einsetzt.

Zur zusätzlichen Bestätigung des vorliegenden Aggregationsmodells und zur Bestimmung der thermodynamischen Aggregationsparameter wurde die Aggregation der Squaraine **177b-d**

mittels temperaturabhängigen UV/Vis/NIR-Absorptionsexperimenten bei je drei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die entsprechenden temperaturabhängigen Spektren sind in Abbildung 70 abgebildet. Wie in den konzentrationsabhängigen Studien zeigen auch die temperaturabhängigen Spektren einen Übergang von monomerer zu aggregierter Spezies mit abnehmender Temperatur, wiederum unter Ausbildung von zwei isobestischen Punkten. Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurde der Anteil aggregierter Spezies α_{agg} , wie in Abbildung 70(b), e) und h) exemplarisch für eine Konzentration dargestellt, gegen die Temperatur T aufgetragen. Die erhaltenen α_{agg} Werte wurden dann nach literaturbekannten Verfahren nach dem isodesmischen Modell angepasst.^[252] α_{agg} kann dabei durch die Gleichung 17 abgeschätzt werden.

$$\alpha_{\text{agg}} \cong \frac{1}{1 + \exp\left[-0.908\Delta H \frac{T - T_m}{RT_m^2}\right]} \quad (17)$$

Nach Definition ist darin die Schmelztemperatur T_m die Temperatur, bei der $\alpha_{\text{agg}} = 0.5$ beträgt, während R die universelle Gaskonstante und ΔH der Enthalpiegewinn durch die Ausbildung nicht-kovalenter zwischenmolekularer Wechselwirkungen ist.

Des Weiteren sind über Gleichung 18 der durchschnittliche Aggregationsgrad DP_N und die Gleichgewichtskonstante K_e als Funktion der Temperatur für eine gegebene Konzentration c_T zugänglich.

$$DP_N = \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha(T)}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{4K_e(T)c_T + 1} \quad (18)$$

Die berechneten Werte für K_e erlauben dann die Bestimmung der thermodynamischen Parameter der vorliegenden Aggregationsprozesse der entsprechenden Squaraine über die van't Hoff Beziehung nach Gleichung 19:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (19)$$

Die entsprechenden Anpassungen sind für jeweils eine beispielhafte Konzentration in Abbildung 70(c), f) und i) dargestellt.

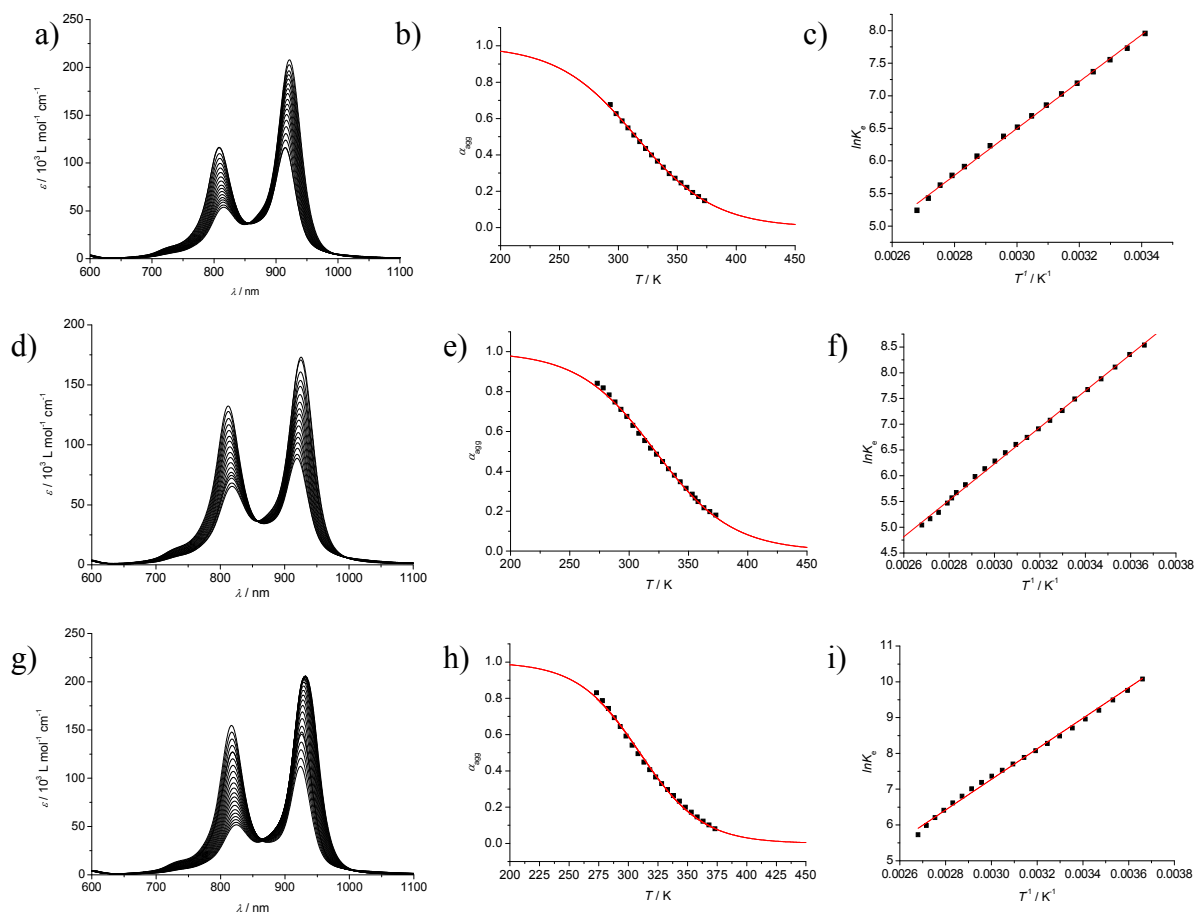


Abbildung 70. Temperaturabhängige Studien der Squaraine **177b** (a-c), **177c** (d-f), und **177d** (g-i) in Toluol; links: temperaturabhängige UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren: a) **177b**: $c = 3 \times 10^{-4}$ M; d) **177c**: $c = 3 \times 10^{-4}$ M; g) **177d**: $c = 1.45 \times 10^{-4}$ M; ($T = 273$ K– 373 K); Mitte: Boltzmannanpassung des Anteils aggregierter Spezies als Funktion der Temperatur für die jeweiligen Verbindungen (**177b** (b), **177c** (e), und **177d** (h)); rechts: van't Hoff-Auftragung der erhaltenen Datenpunkte (**177b** (c), **177c** (f), und **177d** (i)).

Eine Übersicht über die so erhaltenen thermodynamischen Parameter der jeweiligen Squaraine ist in Tabelle 8 gegeben. In ihnen kommt eine charakteristische Eigenschaft des isodesmischen Modells zum Ausdruck. Für alle Squaraine und Konzentrationen findet man bei 293 K relativ niedrige Polymerisationsgrade (DP_N), da bei einem isodesmischen Mechanismus große Kettenlängen nur für sehr hohe Konzentrationen erreicht werden. So werden lediglich für **177d** bei einer Konzentration von $c_T = 7.0 \times 10^{-4}$ M bei $T = 293$ K DP_N -Werte über drei erhalten. Des Weiteren sollte der Enthalpiegewinn ΔH für den jeweiligen Farbstoff temperaturunabhängig sein, was sich durch konstante thermodynamische Parameter über die Konzentrationsserie ausdrücken sollte. Die Werte, die für die jeweiligen Squaraine für den Enthalpiegewinn sowie für die Entropieänderung bestimmt wurden, erfüllen dieses Kriterium mit einer nur geringen Variation der erhaltenen Werte, die innerhalb

der Messungenauigkeit liegen. Für **177b** ergibt sich daraus ein mittlerer Enthalpiegewinn von $\Delta H \approx -31 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für **177c** nimmt dieser nur minimal auf $\Delta H \approx -32 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu. **177d** weist dabei in der Farbstoffserie mit $\Delta H \approx -35 \text{ kJ mol}^{-1}$ den höchsten Enthalpiegewinn auf, was für die stärkste Aggregationstendenz innerhalb der Serie spricht. Des Weiteren weisen alle thermodynamischen Parameter der drei untersuchten Verbindungen **177b-d** ähnliche Größenordnungen auf. Dies spricht wiederum für die enge Verwandtschaft der vorliegenden Aggregationsprozesse. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten sind etwas niedriger als die aus den konzentrationsabhängigen Studien bestimmten Werte. Allerdings sind sie immer noch im Bereich von 10^3 M^{-1} bis 10^4 M^{-1} , wobei wiederum für **177d** die höchsten Aggregationskonstanten K_e gefunden wurden, was darauf schließen lässt, dass **177d** der am stärksten aggregierende Farbstoff der gegenwärtigen Serie ist.

Tabelle 8. Thermodynamische Parameter für die Selbstorganisation von **177b-d** in Toluol bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Farbstoff	$c / \mu\text{M}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	T_m / K	$K_e^{[a]} / 10^3 \text{ M}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$DP_N^{[a]}$	$\Delta G^{[a]} / \text{kJ mol}^{-1}$
177b	50	-33.5	276	4.1	-43.9	1.2	-20.6
	300	-29.9	306	2.9	-35.7	1.6	-19.4
	500	-29.6	315	2.6	-35.7	1.8	-19.2
177c	50	-34.4	272	6.1	-45.1	1.2	-21.2
	300	-31.4	327	6.5	-33.8	2.0	-21.5
	430	-31.1	329	5.3	-35.1	2.1	-20.8
177d	145	-35.5	309	7.8	-46.1	1.6	-21.8
	505	-33.1	338	6.9	-39.7	2.4	-21.4
	700	-35.7	345	9.7	-47.4	3.1	-22.3

[a] Werte bestimmt für eine Temperatur von $T = 293 \text{ K}$.

Neben der Detektierung des Aggregationsprozesses über die UV/Vis/NIR-Spektroskopie kann dieser zusätzlich über NMR-spektroskopische Experimente beobachtet und untersucht werden. Wie aus den in Abbildung 71 gezeigten NMR-Spektren in d^8 -Toluol bei unterschiedlichen Konzentrationen zwischen $c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ und $c = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$ hervorgeht, weist **177d** in diesem Konzentrationsbereich definierte und scharfe Signale der Protonen auf. Für die aromatischen Protonensignale bei einer chemischen Verschiebung ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) von $\delta = 9.05 \text{ ppm}$, $\delta = 7.6 \text{ ppm}$ und $\delta = 6.8 \text{ ppm}$, die über die gesamte Konzentrationsreihe nicht durch Lösungsmittelsignale beeinflusst oder überdeckt werden, sowie für das Protonensignal der direkt an das Stickstoffatom gebundenen CH_2 -Gruppe bei $\delta = 3.2 \text{ ppm}$, beobachtet man eine deutliche Änderung ihrer chemischen Verschiebung mit abnehmender

Konzentration. Diese Änderungen der chemischen Verschiebung beruhen auf der durch die Aggregation bedingten veränderten elektronischen Umgebung der Protonen im Aggregat und im frei solvatisierten Zustand. Eine Hochfeldverschiebung, wie sie für das Proton H4 (blau) bei $\delta = 7.8$ ppm beobachtet wird, spricht dabei für eine zunehmende Abschirmung des Protons im Aggregat, wohingegen die Tieffeldverschiebung der übrigen Protonensignale für eine Entschirmung im Aggregat spricht. Die Veränderung der chemischen Verschiebung kann daher, wie in Abbildung 71 rechts gezeigt, zur Analyse des Aggregationsprozesses herangezogen werden. Die Analyse der Daten nach dem isodesmischen Modell ergibt dabei für die vier untersuchten Protonensignale eine Gleichgewichtskonstante K_e von $K_e = 9.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bis $K_e = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Damit erhält man sowohl aus den konzentrations- und temperaturabhängigen UV/Vis/NIR-Absorptionsexperimenten als auch aus NMR-spektroskopischen Messungen vergleichbare Werte für die Gleichgewichtskonstante K_e von **177d**, wodurch sowohl die Konsistenz der Messergebnisse als auch die Gültigkeit des isodesmischen Modells belegt wird.

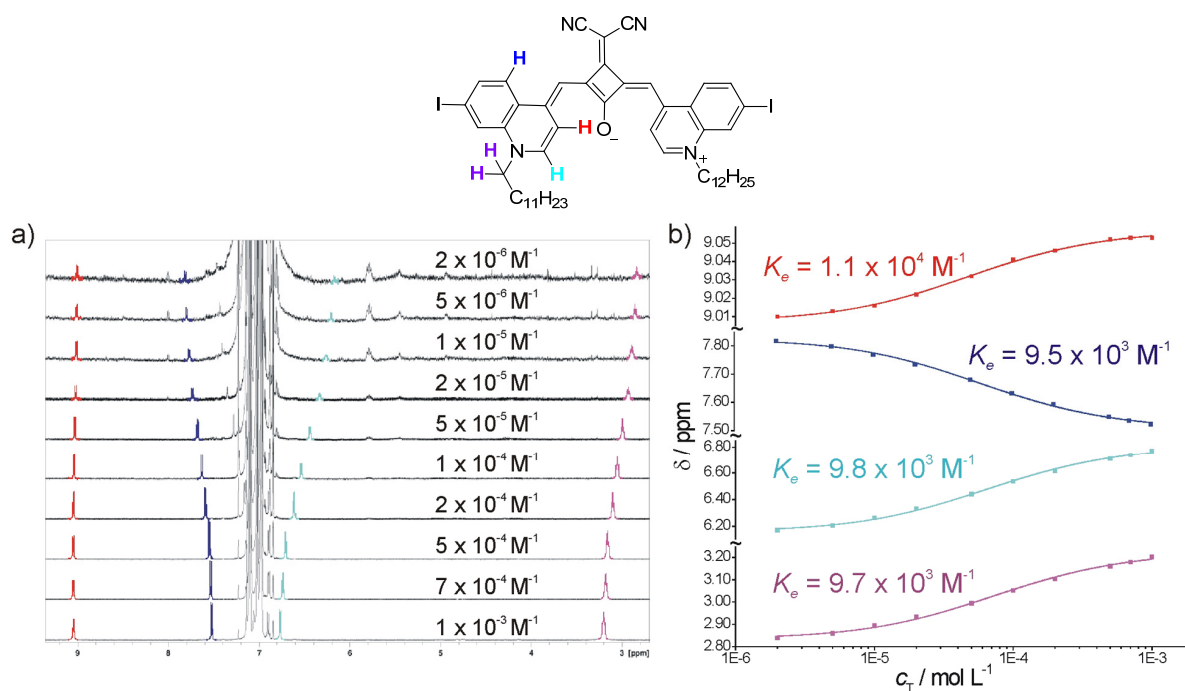


Abbildung 71. a) Konzentrationsabhängige NMR-Spektren von **177d** (d^8 -Toluol, 600 MHz); b) Analyse der Änderung der chemischen Verschiebung δ nach dem isodesmischen Modell.

Das Vorhandensein scharfer NMR-Signale bei hohen Konzentrationen ist ein vielversprechender Ausgangspunkt für die Strukturaufklärung des Aggregates in Lösung. Mittels zweidimensionalen COSY- und NOESY- sowie HMBC- und HMQC-NMR-Experimenten ist es dabei möglich, eine eindeutige Zuordnung der Protonensignale

vorzunehmen, wodurch die Interpretation und Identifizierung von intermolekularen Kreuzsignalen in den ROESY- und NOESY-Spektren zur Strukturaufklärung der Aggregate möglich sind.

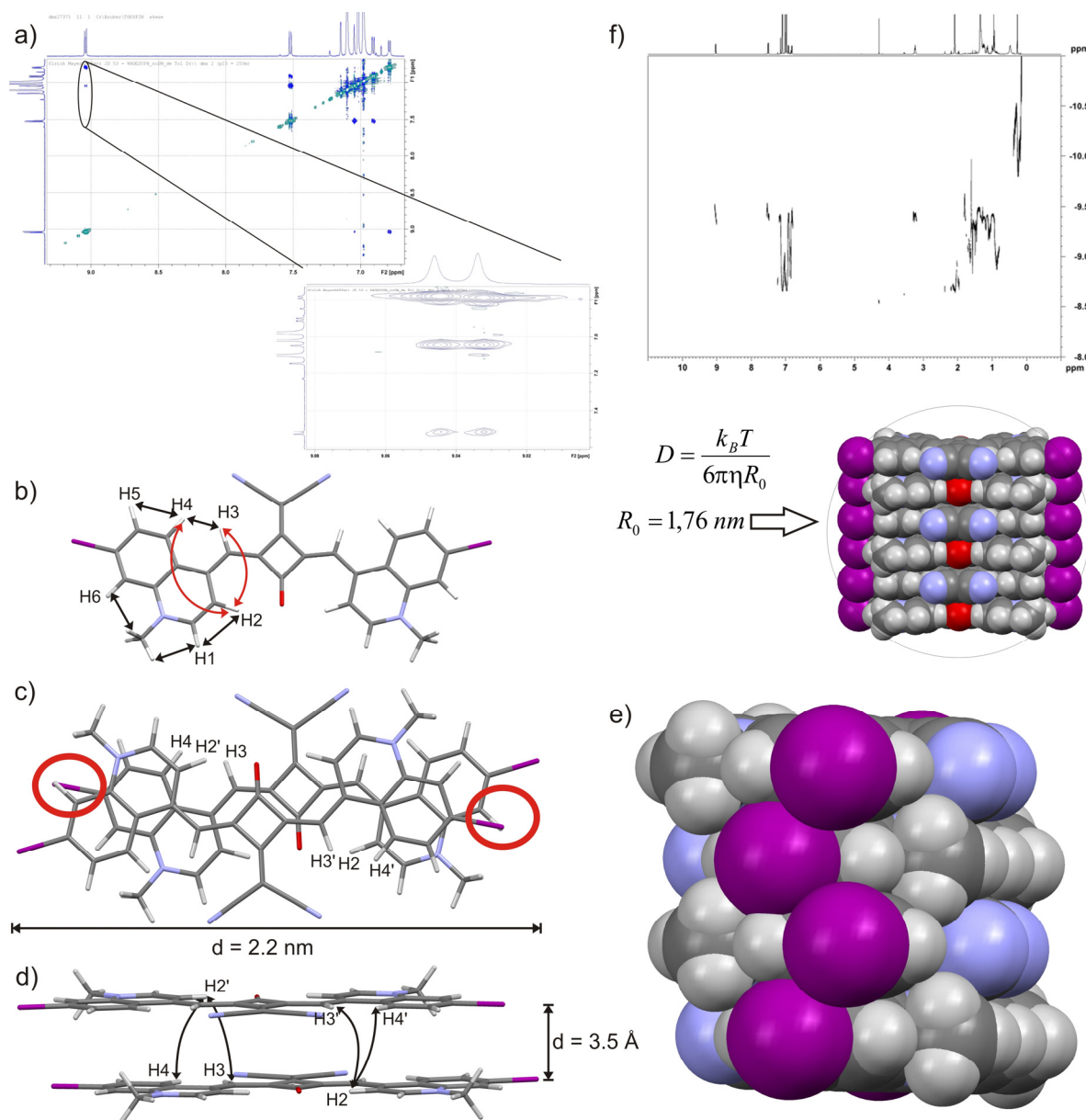


Abbildung 72. a) Ausschnitt des aromatischen Bereichs aus dem ROESY-Spektrum von **177d** und Vergrößerung der entscheidenden NOE-Kreuzsignale ($c = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$). b) Optimierte Molekülstruktur von **177d** und Zuordnung der Protonensignale. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die auftretenden intramolekularen NOE-Kreuzsignale in d^8 -Toluol und CDCl_3 , während die roten Pfeile die auf d^8 -Toluol beschränkten intermolekularen NOE-Kreuzsignale veranschaulichen. c) Aufsicht auf ein gemodelltes Dimer von **177d**. d) Seitenansicht des gemodellten Squaraindimers von **177d**. Pfeile kennzeichnen die im ROESY-Spektrum beobachteten intermolekularen NOE-Kreuzsignale. e) Darstellung der anhand der gefundenen Kreuzsignale vorgeschlagenen Aggregatstruktur. f) DOSY-NMR-Spektrum von **177d** in d^8 -Toluol ($c = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$) sowie Veranschaulichung des aus der Stokes-Einstein-Beziehung abgeleiteten hydrodynamischen Radius R_0 . Alle Geometrieoptimierungen wurden auf MM+ und AM1 Basis mit HyperChem v8.0 durchgeführt.

Die aufgenommenen ROESY- und NOESY-Spektren weisen dabei klare Kreuzsignale zwischen den Protonen H2 und H3' und H4' (siehe Abbildung 72) auf. Da diese Protonen in der Molekülstruktur räumlich voneinander getrennt sind, können die Kreuzsignale nur von intermolekularen und nicht von intramolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Kontrollexperimente in CDCl₃ belegen diese Annahme, da die benannten Kreuzsignale in ROESY- und NOESY-Spektren in Chloroform, in dem die Squaraine als Monomere vorliegen, nicht zu beobachten sind. Die auftretenden Kreuzsignale in den jeweiligen Lösungsmitteln sind in Abbildung 72d) und e) veranschaulicht.

Diese akzeptorsubstituierten Squaraine weisen aufgrund ihrer *cis*-Konfiguration, welche zusätzlich auch von den ROESY und NOESY Spektren durch intensive Kreuzsignale der Protonensignale von H4 und H3 gestützt wird, ein merkliches Grundzustandsdipolmoment auf. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass diese Chromophore im Aggregat, ähnlich dem Aggregationsverhalten von Merocyaninen, eine Tendenz zu einer antiparallelen Anordnung der Grundzustandsdipolmomente aufweisen, sodass es auf supramolekularer Ebene zu einer Löschung des Dipolcharakters kommt. Ein solches antiparallel angeordnetes Dimer wurde als Ausgangspunkt für eine computergestützte Modellierung der Aggregatstruktur genutzt. Hierzu wurde zunächst die Molekülgeometrie der Monomerbausteine auf AM1-Basis optimiert. Zwei solcher optimierter Strukturen wurden dann zur Modellierung eines Dimerbausteins benutzt. Aus diesen Strukturoptimierungen geht das in Abbildung 72 gezeigte antiparallele Dimer als energetisch günstigste Anordnung hervor. Dieses Dimer weist eine Länge von etwa 2.2 nm und einen intermolekularen Abstand der π -Gerüste von 3.5 Å auf. Darüber hinaus befinden sich in dieser modellierten Geometrie die Protonen H2 und H3' und H4' zweier benachbarter Chromophore in räumlicher Nähe, wodurch sich eine gute Korrelation mit den gefundenen intermolekularen ROESY- und NOESY-Kreuzsignalen ergibt. Die beobachteten intermolekularen ROESY- und NOESY-Kreuzsignale sind in Abbildung 72b) durch Pfeile veranschaulicht. Erweitert man dieses Dimer um zwei weitere Moleküle, so erhält man den in Abbildung 72c) gezeigten π -Stapel, in dem die Chromophore dicht gepackt und alternierend angeordnet sind, sodass sich innerhalb des gesamten π -Stapels eine antiparallele Anordnung der Grundzustandsdipolmomente ergibt. Des Weiteren konnte mittels DOSY-NMR-Experimenten eine Abschätzung der Aggregatgröße in Toluol vorgenommen werden. Dabei ließ sich aus dem erhaltenen gemittelten Diffusionskoeffizienten bei einer Konzentration von ($c = 3 \times 10^{-4}$ M) über die Stokes-Einstein-

Gleichung ein hydrodynamischer Radius von $R_0 = 1.76$ nm ermitteln. Dieser entspricht einer durchschnittlichen Größe der π -Stapel von 4-6 Molekülen.

Die Aggregatstruktur konnte zusätzlich mittels rasterkraftmikroskopischen Messungen untersucht werden. Hierzu wurden die Proben mittels Rotationsbeschichtung aus einer 10^{-3} M Toluollösung auf HOPG aufgebracht. Die erhaltenen rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zeigt Abbildung 73.

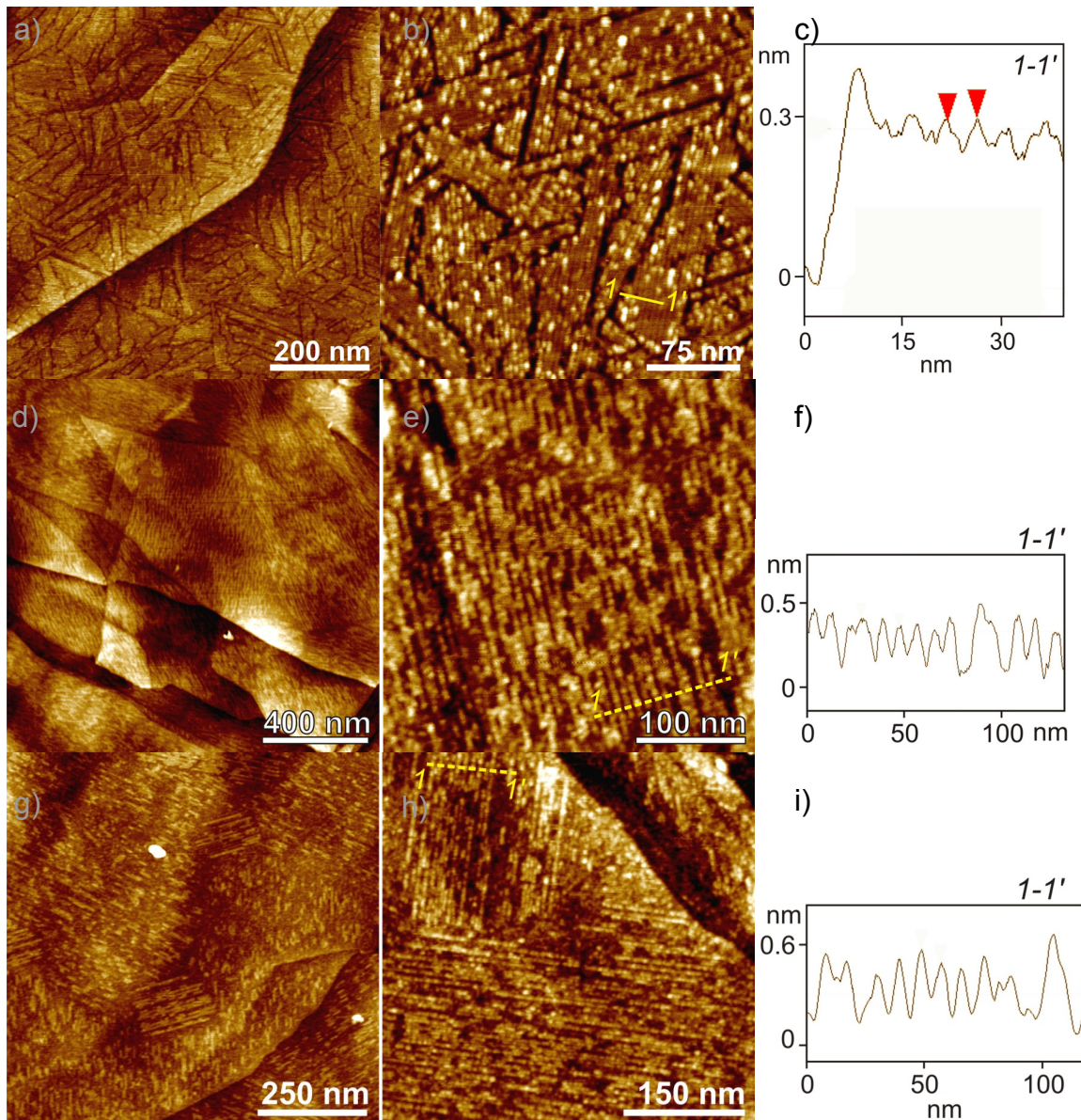


Abbildung 73. AFM-Aufnahmen der Squaraine **177b-d** auf HOPG: a), b) Höhenbilder von **177d**: Z-Skala ist 1.5 nm (a) und 0.6 nm (b); d), e) Höhenbilder von **177c**: Z-Skala ist 2 nm (d) und 1 nm (e); g), h) Höhenbilder von **177b**: Z-Skala ist 1.5 nm (a) und 1.3 nm (b); c), f) und i) Querschnittsanalyse entlang der gelben Linien von 1–1': **177d** (c), **177c** (f) und **177b** (i).

Für **177d** findet man dabei eine Monolage, die ein lamellenartiges Muster aufweist. Die Periodizität, also der Durchmesser dieser Lamellen auf HOPG, konnte mittels Querschnittsanalyse auf 4.0 ± 0.3 nm bestimmt werden. Die Domänen dieser Lamellen weisen dabei eine Länge von bis zu 200 nm auf. Dabei zeigen diese Domänen Grenzen, die in einem Winkel von 120° zueinander orientiert sind. Diese Orientierung spiegelt die zugrunde liegende sechsfache-Symmetrie der Graphitoberfläche wider und wird durch die epitaxische Adsorption der peripheren Alkylketten verursacht.^[258] Wie aus Abbildung 73 deutlich wird, zeigen auch die beiden anderen Squaraine **177b** und **177c** eine solche Lamellenstruktur auf HOPG, die ebenfalls eine ähnliche Breite von 4.3 ± 0.4 nm bzw. 4.5 ± 0.5 nm aufweisen.

Die aus den AFM-Messungen erhaltenen Strukturen passen dabei gut zu der aus der Geometrieoptimierung hervorgegangenen Aggregatstruktur. Diese weist für den reinen Chromophorkern der Aggregate einen Durchmesser von 2.2 nm auf. Da dieser in den Aggregaten aber noch von den Dodecylketten umhüllt ist und durch den „tip-broadening“-Effekt bei AFM-Messungen eine Überschätzung der tatsächlichen Aggregatbreite auftritt, sind die gefundenen Durchmesser von etwa 4.0 nm in guter Übereinstimmung mit diesem Strukturmodell. Jede dieser Lamellen auf der Oberfläche besteht dabei aus einem solchen Aggregatstrang, der über die ihn umgebenden Alkylketten mit den benachbarten Lamellen und der Oberfläche in Wechselwirkung tritt.

Angesichts des unterschiedlichen Aggregationsverhaltens der halogenierten Squaraine, verglichen zu den unsubstituierten Verbindungen **177a** und **177e**, stellt sich die Frage nach den treibenden supramolekularen Kräften, die die Aggregation der halogensubstituierten Squaraine **177b-d** begünstigen. Die berechnete Aggregatstruktur (Abbildung 72) zeigt eine Anordnung der Moleküle in einem eindimensionalen π -Stapel, bei dem die Halogenatome an der Seite nach außen weisen. Für dieses Packungsverhalten könnten sowohl sterische als auch elektronische Effekte verantwortlich sein. Angesichts eines van-der-Waalsradius des Iods von 198 pm sollten die sterischen Einflüsse vergleichbar mit der Sterik einer Methylgruppe mit einem van-der-Waalsradius von 200 pm sein. Da aber die methylierte Referenzverbindung **177e** analog zu **177a** im zugänglichen Konzentrationsbereich keine Aggregation aufweist, scheinen sterische Ursachen nicht die treibende Kraft der Aggregation zu sein.

Für Halogenatome konnten aber bereits mittels Kristallstrukturanalysen bindende Wechselwirkungen sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nukleophilen nachgewiesen werden.^[259-261] Dabei konnte mittels quantenchemischer Rechnungen gezeigt werden, dass kovalent gebundene Halogenatome auf ihrer äußeren elektrostatischen Potentialoberfläche

sowohl positive als auch negative elektrostatische Regionen aufweisen.^[262] Diese Gegebenheit bildet die Grundlage für die Ausbildung von sogenannten Halogenbindungen, unter denen bindende, nicht kovalente elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Halogenen und Nukleophilen sowie Elektrophilen zusammengefasst werden.^[263] Solche Halogenbindungen sind dabei hoch gerichtet, da die positive Potentialoberfläche, auch als „ σ -Loch“ bezeichnet, immer in einem 180° -Winkel zu der vom Halogen eingegangenen kovalenten Bindung liegt. Dieses „ σ -Loch“ ist umso ausgeprägter, je elektronegativer die an das Halogen gebundene Gruppe ist und drückt somit den Elektronenmangel aus, der in dem an der Bindung beteiligten p-Orbital herrscht. Die negative Potentialoberfläche wird hingegen von den vollbesetzten p-Orbitalen gebildet, die senkrecht zur kovalenten Bindung orientiert sind. Aus diesem Grund findet man für Halogenbindungen mit Nukleophilen einen Bindungswinkel von annähernd 180° , während für Elektrophile ein Winkel zwischen 90° und 120° gefunden wird.^[263] Einen solchen Winkel von annähernd 120° findet man in der hier vorgeschlagenen Aggregatstruktur zwischen den Halogensubstituenten und dem benachbarten Kontakt (C6, rote Kreise in Abbildung 72c) im „ σ -Gerüst“ der Chromophore. Da das π -System an C6 (ortho-Position zum Halogensubstituent) einen elektrophilen Charakter besitzt, kann diese Anordnung als Halogenbindung zwischen dem elektropositiven „ σ -Gerüst“ des Chinolins und der elektronegativen Potentialoberfläche der Halogenatome interpretiert werden. Damit stellt die Ausbildung von Halogenbindungen zwischen den Chromophoren innerhalb des π -Stapels die entscheidende und treibende Kraft für die Aggregation der hier vorgestellten Squaraine dar. Da die Stärke solcher Halogenbindungen mit der Polarisierbarkeit der jeweiligen Halogenatome zunimmt, lässt dies eine Abstufung der Aggregationskonstanten in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ erwarten und spiegelt somit den über die Experimente gefundenen Trend wider, der das iodsubstituierte Squarain **177d** als die am stärksten aggregierende Verbindung herauskristallisiert.

Die hier vorgestellte, halogeninduzierte Aggregation von Squarainen stellt damit das erste Beispiel für die Existenz von Halogenbindungen außerhalb einer definierten Kristallpackung dar. Des Weiteren lassen sich die so erhaltenen Aggregate mittels Rotationsbeschichtung auf Substrate aufbringen, wodurch gerichtete lamellare Strukturen gebildet werden können. Im Hinblick auf die vielseitige Anwendbarkeit von Squarainen in funktionalen optoelektronischen Bauteilen könnten aus diesen Strukturen interessante und vielversprechende Anwendungen hervorgehen.

3.4 Organisation von Squarainen im Festkörper

Neben den in Kapitel 3.2 beschriebenen molekularen Eigenschaften und den in Kapitel 3.3 untersuchten Aggregationsverhalten der Squaraine in Lösung, die die Basis und den Rahmen für ihre potentiellen funktionalen Anwendungen setzen, sind für ihren Einsatz in der organischen Elektronik insbesondere ihre Ladungs- und Exzitonentransporteigenschaften in organischen Schichten von Bedeutung. Diese werden allerdings in hohem Maße von der Organisation der Moleküle im Festkörper und die dadurch erwachsenden Transportkanäle bestimmt. Die folgenden Unterkapitel zeigen dabei auf, welche intermolekularen Wechselwirkungen die Organisation der Moleküle im Festkörper steuern und wie diese über molekulare Eigenschaften und Prozessierungstechniken beeinflusst und kontrolliert werden können.

3.4.1 Einkristallstrukturanalyse

Die hier untersuchten Squaraine weisen keine funktionalen Gruppen auf, die in der Lage wären, gerichtete, supramolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Aufgrund ihrer *cis*-Konfiguration, die anhand der Kristallstrukturen⁵ in Abbildung 74 zweifelsfrei belegt wird, besitzen diese akzeptorsubstituierten Squarainmonomere in Lösung ein Dipolmoment zwischen 5 D und 6 D (siehe Kapitel 3.2.2). Die Organisation der Moleküle im Festkörper wird daher im Wesentlichen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Dispersionskräfte bestimmt.

Wie aus den in Abbildung 74 gezeigten Molekülstrukturen im Einkristall deutlich wird, haben die unterschiedlichen Donoreinheiten einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die resultierende Molekülstruktur. Dabei führen die sterisch anspruchsvolleren Indolenindonoren in **175b** zu einer deutlichen Biegung des Squarain- π -Gerüsts, wobei die Dicyanovinylakzeptoreinheit mit einem Torsionswinkel von 9° aus der Ebene des zentralen Squarainvierrings gedreht ist. Im Gegensatz hierzu weisen die Squaraine **175h** und **175n** mit sterisch weniger anspruchsvollen Donoreinheiten ein fast perfekt planares π -System auf. Dieser sterische „Druck“ lässt sich auch anhand des Winkels β (siehe Abbildung 74a) deutlich verfolgen. Während die Indolenin-basierten Squaraine **175b-f** einen aufgeweiteten Winkel β

⁵ Die in diesem Kapitel beschriebenen Kristallstrukturen wurden von Dr. K. Größ (152, 175h) (AK-Braunschweig) und M. Gsänger (175b, 175c, 175n, 181a) (AK-Würthner) gemessen und gelöst.

zwischen 133° im Falle von **175b** und 130° bei **175f** aufweisen, beträgt dieser bei **175h** und **175n** lediglich 126° bzw. 128° . Am anschaulichsten wird dieser sterische Effekt anhand des unsymmetrischen Chromophores **181a**. Während der Benzothiazoldonor einen Winkel nahe der idealen sp^2 -Hybridisierung von $\beta = 126^\circ$ einnimmt, weist der Indolenindonor einen Winkel von $\beta = 132^\circ$ auf.

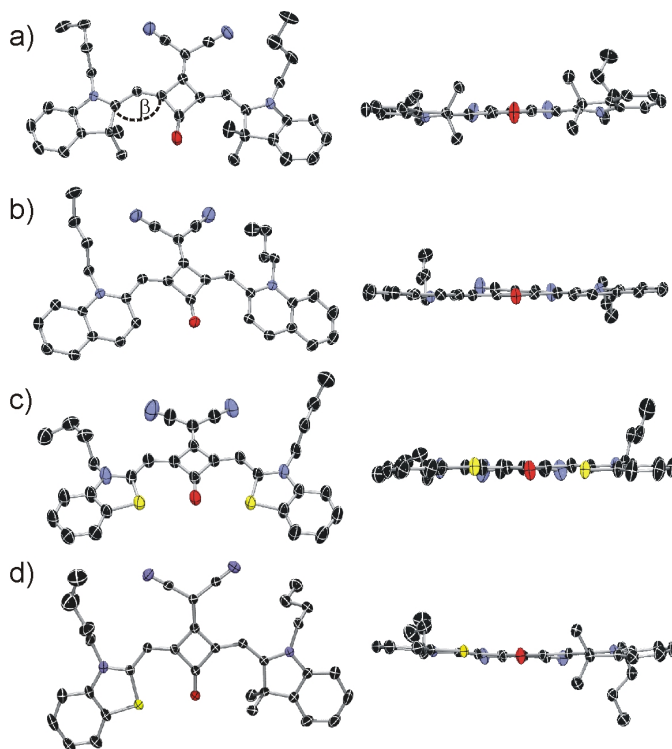


Abbildung 74. Molekülstrukturen und Frontansicht der Squaraine **175b** (a), **175n** (b), **175h** (c) und **181a** (d) (Schwingungsellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit; H-Atome und die Fehlordnung einer Alkylkette in **175b** und **175h** sind nicht gezeigt; schwarz: C, blau: N, rot: O, gelb: S).

Diese sterischen Gegebenheiten haben auch beachtliche Auswirkungen auf die Anordnungen der Moleküle im Kristallgitter. Dabei kann als zentrales supramolekulares „Synthon“ für jedes der untersuchten Squaraine, wie in Abbildung 75a-d und Abbildung 76a-d dargestellt, ein Dimerbaustein definiert werden. In diesem Baustein nehmen die beteiligten Chromophore eine antiparallele Anordnung ein. Durch diese Orientierung der Chromophore kommt es zu einer antiparallelen Ausrichtung ihrer Grundzustandsdipolmomente, wodurch es zu einer Annihilation des Dipolmomentes auf supramolekularer Ebene kommt. Der Dipolcharakter der akzeptorsubstituierten Squaraine scheint daher die treibende Kraft für diese antiparallele Anordnung der Chromophore im Kristall zu sein. Die genaue Struktur dieser antiparallelen Dimere ist darüber hinaus durch dispersive und sterische Wechselwirkungen bestimmt, die für den beobachteten Versatz der Chromophore in diesen Dimersynthonen verantwortlich sind.

Die planaren Squaraine **175h** und **175n** bilden dabei sehr eng gepackte Dimere aus, deren π -Ebenen einen zwischenmolekularen Abstand von 3.40 Å bzw. 3.23 Å aufweisen.

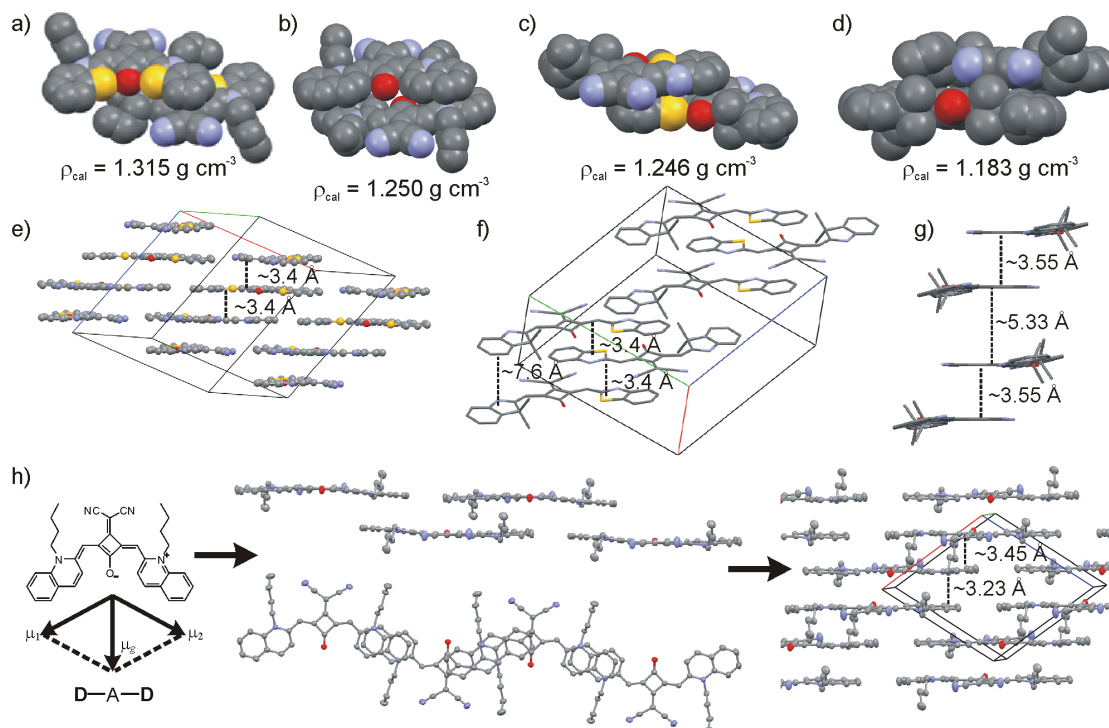


Abbildung 75. oben: Supramolekulare Dimere der Squaraine **175h** (a), **175n** (b), **181a** (c), und **175b** (d) im Kristallgitter; Mitte: räumliche Anordnung von **175h** (e), **181a** (f), und **175b** (g) im Kristallgitter (für die Übersichtlichkeit sind nur die Squarain- π -Systeme gezeigt); unten: Dipolinduzierte räumliche Anordnung von **175n** im Kristallgitter unter Ausbildung von *J*- und *H*-aggregatartigen Packungsmotiven.

Im Falle des unsymmetrischen Squarains **181a** weist der Chromophor mit der Benzothiazoleinheit eine planare, sterisch wenig anspruchsvolle π -Fläche auf, wohingegen die sterisch anspruchsvollere Indoleniniumeinheit auf der anderen Seite eine leichte Verdrillung der π -Fläche erfährt. Diese deutliche Differenzierung der beiden Donorgruppen des Chromophors über die Sterik führt zu einer deutlichen Verschiebung der π -Flächen im Dimer, sodass die sterisch weniger anspruchsvollen Benzothiazoleinheiten eine enge π - π -Wechselwirkung in einem Abstand von 3.40 Å eingehen können. Wie die anderen dipolaren Squaraine weist auch **175b** ein solches antiparallel orientiertes Dimermotiv im Kristall auf. Aufgrund des großen sterischen Anspruches der Indolenindonoreinheiten zeigt dieses aber mit 3.55 Å den größten π - π -Abstand der Chromophorserie.

Der Einfluss der Sterik der Donoreinheiten auf die Geometrie der Dimereinheiten hat entsprechende Konsequenzen für die Packung der Moleküle im Kristallgitter. Die vollständig planaren Chromophore **175h** und **175n** bilden eine dichte, planare Backsteinanordnung aus.

Dabei kristallisiert **175h** in der monoklinen Raumgruppe C2/c, während **175n** die monokline Raumgruppe P2₁/c aufweist. Diese Chromophore zeigen folgerichtig auch die höchsten berechneten Packungsdichten von $\rho_{\text{cal}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $\rho_{\text{cal}} = 1.250 \text{ g cm}^{-3}$. In beiden Packungen wird die Bedeutung des Grundzustandsdipolmomentes μ_g durch einen alternierenden Einbau der Dimersynthone deutlich, wodurch die gegenseitige Annihilation der Dipolmomente über das gesamte Kristallgitter gewährleistet wird. **175h** zeigt dabei, wie in Abbildung 75e deutlich wird, ein dreidimensional durchflochtenes Backsteinnetzwerk, in dem die Moleküle in parallelen Ebenen mit einem π - π -Abstand von 3.40 Å angeordnet sind. **175n** weist eine ähnliche Backsteinanordnung auf, allerdings können hier zwei unterschiedliche Wechselwirkungsmotive festgehalten werden, die einmal zu einem engen π - π -Kontakt von 3.22 Å und zu einem fernen π - π -Kontakt von 3.45 Å führen. Ersterer entsteht durch die Bildung des Dimerbausteins über die antiparallele Anordnung des Grundzustandsdipolmomentes μ_g , wodurch eine parallel H-aggregatartige Anordnung entsteht. Letztere durch eine antiparallele Anordnung der Partialdipolmomente μ_1 und μ_2 , wodurch eine alternierende J-aggregatartige Anordnung erreicht wird, die, wie in Abbildung 75h illustriert, zu einer zweidimensionalen Vernetzung der Chromophore führt.

Im Vergleich zu den Packungsmotiven von **175h** und **175n** weist **175b** ein völlig anderes Packungsverhalten auf. So kristallisiert **175b** nicht in einer monoklinen, sondern in einer orthorhombischen Pbc_a Raumgruppe. Die gebogene Molekülstruktur von **175b** unterbindet dabei einen vergleichbar engen π - π -Kontakt und die Ausbildung eines kompakten Netzwerkes analog zu den vorherigen Beispielen. Wie in Abbildung 75g dargestellt, ordnen sich die Moleküle in π -Stapeln an, in denen sich die einzelnen Moleküle alternierend in einem nahen und einem fernen antiparallelen Dimer anordnen. Der π - π -Abstand im nahen Dimer beträgt dabei 3.55 Å, wohingegen der Abstand im fernen Dimer 5.33 Å beträgt. Diese π -Stapel ordnen sich wiederum im Kristallgitter in einem Fischgrätenmotiv an, sodass anders als in den Backsteinanordnungen von **175h** und **175n** keine mehrdimensionale Vernetzung der π -Flächen erfolgt.

Das unsymmetrische Squarain **181a** ist strukturell zwischen **175h** und **175b** positioniert. Es kristallisiert in der triklinen P₁ Raumgruppe. Wie aus dem Dimerbaustein in Abbildung 75c bereits deutlich hervorgeht, wechselwirken die Chromophore hauptsächlich über den planaren Benzothiazoldonor. Im Kristallgitter bilden diese Dimerbausteine π -Stapel, in denen die Moleküle antiparallel alternierend mit einem kurzen π - π -Abstand von 3.4 Å zwischen den

Benzothiazoliumdonoren eingebaut sind. Dabei zeigen die sterisch anspruchsvollen Indolenindonoren nach außen, wobei die Indolenineinheiten jedes dritten Squarains mit einem Abstand von 7.6 Å überlappen. Die nach außen weisenden Indolenineinheiten schirmen die π -Stapel allerdings sterisch ab, wodurch eine Interkalation zwischen verschiedenen π -Stapeln im Kristallgitter unterbunden wird.

Bei den halogenierten Squarainen **175c-f** kommt in ihren Kristallpackungen ihre strukturelle Verwandtschaft zum Ausdruck (Abbildung 76). So kristallisieren sie alle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Mit steigender Polarisierbarkeit der Halogenatome von Fluor zu Iod kommt es dabei zu einer zunehmenden Abwinkelung der Indolenindonoreinheiten, wodurch die Halogenatome in engen Kontakt mit den π -Flächen benachbarter Moleküle treten. Der Torsionswinkel, um den sich die Donoreinheiten aus der Ebene des Squarainrings drehen, steigt dabei von 7.3° für die Fluorverbindung **175c** über Chlor (**175d**) mit 7.6° und Brom (**175e**) mit 8.6° zur Iodverbindung **175f** mit einem Torsionswinkel von 11.1° deutlich an. Diese Abwinkelung kann auf dispersive Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen und den π -Systemen benachbarter Moleküle zurückgeführt werden. Innerhalb der Packung im Kristallgitter führt dies zu einer Abnahme des kleinsten π - π -Kontaktabstandes von 4.8 Å in **175c** über 4.5 Å in **175d** und 4.1 Å in **175e** zu 3.9 Å in **175f**, die mit einer Zunahme der berechneten Packungsdichte von $\rho_{\text{cal}} = 1.229 \text{ g cm}^{-3}$ in **175c** zu **175f** mit $\rho_{\text{cal}} = 1.564 \text{ g cm}^{-3}$ einhergeht.

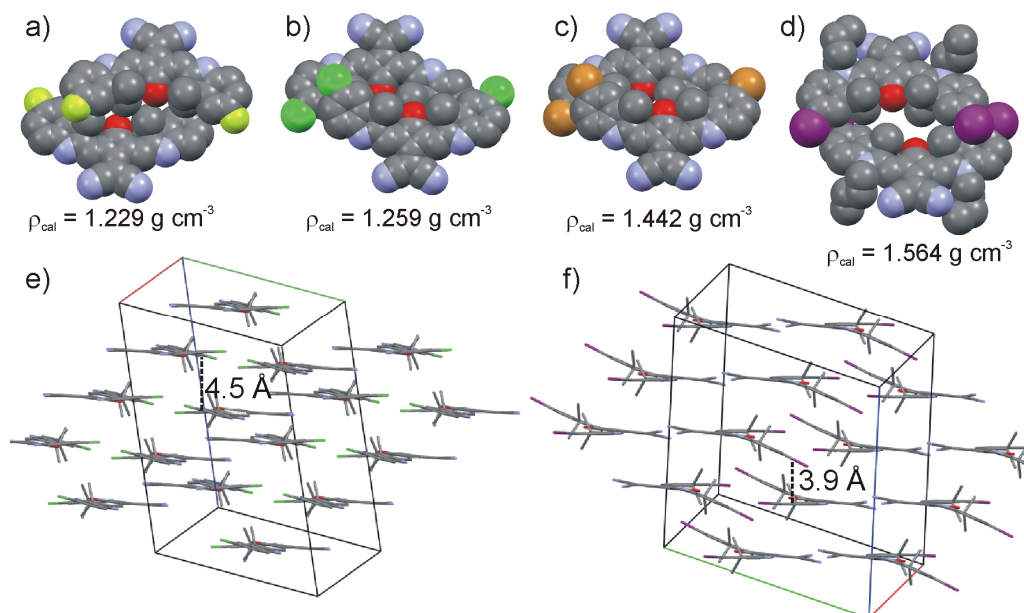


Abbildung 76. oben: Dimerbausteine der halogensubstituierten Squaraine **175c** (a), **175d** (b), **175e** (c) und **175f** (d); unten: räumliche Anordnung von **175d** (e) und **175f** (f) im Kristallgitter (für die Übersichtlichkeit sind nur die Squarain- π -Systeme gezeigt).

Diese Wechselwirkungen führen allerdings gleichzeitig dazu, dass die durch die Grundzustandsdipolmomente hervorgerufene antiparallele Dimeranordnung der Moleküle einen wesentlich geringeren π -Überlapp verglichen mit **175b** aufweisen. Innerhalb des Kristallgitters ordnen sich diese halogenfunktionalisierten Squaraine dabei in einer lamellenartigen Struktur an, in der die Grundzustandsdipolmomente μ_g , wie in Abbildung 76 dargestellt, innerhalb einer Lamelle parallel orientiert sind. Dabei überlappen sie über die Ausbildung antiparalleler Dimere mit einer benachbarten Lamelle, die eine entgegengesetzte Orientierung der Grundzustandsdipolmomente aufweist, wodurch wiederum eine Annihilation der Dipolmomente auf supramolekularer Ebene gegeben ist.

In einer abschließenden Betrachtung der aus den Kristallstrukturen erhaltenen Informationen der untersuchten Squaraine lässt sich festhalten, dass die Einführung der Dicyanovinylakzeptoreinheit zu einer *cis*-Konfiguration der Squaraine führt und diese auch im Festkörper näherungsweise eine C_{2v} -Symmetrie aufweisen. Sie stellen somit eine Bestätigung der aus den spektroskopischen Daten und quantenchemischen Berechnungen bereits abgeleiteten Molekülsymmetrie dar. Das aus dieser Molekülgeometrie resultierende Grundzustandsdipolmoment (siehe Kapitel 3.2.2) spielt bei der Organisation der Chromophore im Festkörper eine dominante Rolle. Wie aus allen erhaltenen Kristallstrukturen hervorgeht, bewirkt das Grundzustandsdipolmoment μ_g die Ausbildung von Squaraindimeren, in denen es zu einer antiparallelen Ausrichtung der Grundzustandsdipolmomente μ_g kommt.

Damit zeigen diese dipolaren Squaraine ein analoges Verhalten, wie es bereits für stärker dipolare Merocyanine beobachtet wurde.^[264] Im Hinblick auf Anwendungen, die auf dem Transport von Ladungen beruhen, erscheinen solche dipolaren Verbindungen häufig als ungeeignet, da eine zufällige Verteilung von permanenten Dipolen in (amorphen) organischen Festkörpern ein unregelmäßiges elektrostatisches Potential erzeugen, welches eine Verbreiterung der Zustandsdichtefunktion zur Folge hat.^[265] Wie in Abbildung 77 exemplarisch dargestellt ist, ergibt sich aus dieser bei Betrachtung des Ladungstransports als Hüpfprozess eine breite energetische Verteilung der Transportzustände.^[265] Da die permanenten Dipolmomente der Squaraine im Festkörper aber eine ordnende Wirkung haben und durch die Bildung der antiparallelen Dimere eine Annihilation der Grundzustandsdipolmomente auf supramolekularer Ebene eintritt, ist für diese dipolaren Squaraine im Festkörper nicht mit der Ausbildung eines solchen unregelmäßigen elektrostatischen Potentials zu rechnen, das eine Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung zur Folge hätte.

Durch diesen ordnenden Effekt des Grundzustandsdipolmoments μ_g der Monomere könnten für diese Squaraine somit vielversprechende Ladungstransporteigenschaften erwachsen.

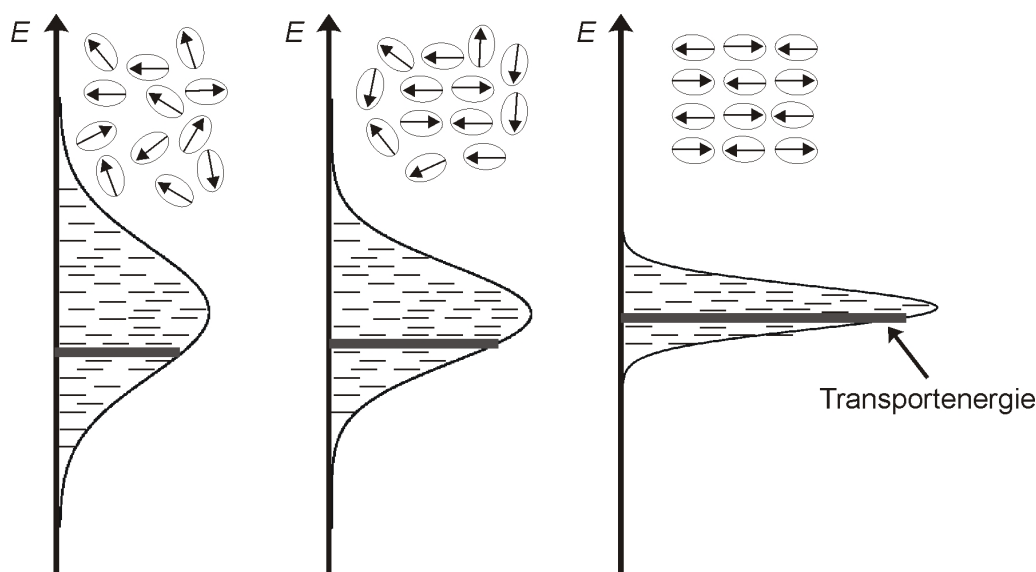


Abbildung 77. Schematische Darstellung der Zustandsdichteverteilung in Abhängigkeit der Orientierung der Dipole innerhalb eines organischen Festkörpers nach Bässler.^[265]

Neben dem überspannenden elektrostatischen strukturbestimmenden Dimermotiv dipolarer Squaraine sind insbesondere sterische Einflüsse für die Packungseigenschaften entscheidend. Im Hinblick auf Ladungstransporteigenschaften erweisen sich hierbei, wie zu erwarten, planare, sterisch wenig anspruchsvolle Donoreinheiten als vorteilhaft, da diese einen ausgeprägten π -Kontakt und die Ausbildung durchflochtener Backsteinanordnungen ermöglichen, die einen effizienten zweidimensionalen Ladungstransport erwarten lassen. Sterisch anspruchsvollere Donoren hingegen führen meist zu Packungen mit geringem π -Überlapp oder zur Bildung eindimensionaler π -Stapel, die als eher nachteilig für den Ladungs- und Exzitonentransport angesehen werden können.

3.4.2 Aggregationsverhalten in dünnen Filmen

Die Einkristallstrukturanalysen der Squaraine geben zwar hilfreiche Informationen in Bezug auf ihre Molekülstruktur sowie ihre Packungs- und Selbstorganisationseigenschaften im Festkörper, allerdings entsprechen sie in der Regel nicht der realen Morphologie einer organischen Schicht in lösungsprozessierten funktionalen Bauteilen. Um die Organisation der Squaraine in solchen mittels Rotationsbeschichtung erzeugten Schichten zu verstehen, wurde das Verhalten akzeptorsubstituierter Squaraine in dünnen Filmen untersucht. Abbildung 78 zeigt das Absorptionsverhalten eines Films von **175h**, welcher mittels Rotationsbeschichtung

eines Glassubstrates mit einer 10^{-3} M Lösung in Chloroform hergestellt wurde. Im Vergleich zu den Lösungsspektren in CH_2Cl_2 zeigt der frische Film eine deutliche Bandenverbreiterung der Absorption. Diese Verbreiterung kann auf eine stärkere exzitonische Kopplung der Chromophore und auf stärker ausgeprägte Molekülschwingungen im Festkörper zurückgeführt werden.

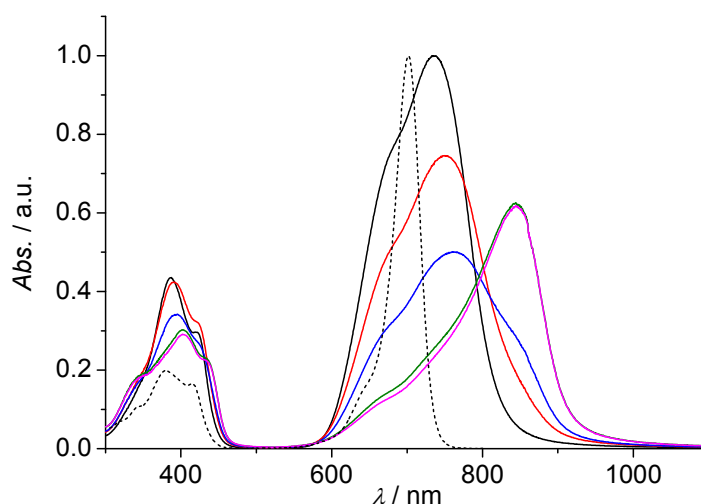


Abbildung 78. UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren eines mittels Rotationsbeschichtung erzeugten Films von **175h** auf einem Quarzsubstrat: schwarze Linie: Spektrum im Gusszustand; rote Linie: 15 min Tempern bei $110\text{ }^\circ\text{C}$; blaue Linie: 60 min Tempern bei $110\text{ }^\circ\text{C}$; grüne Linie: 120 min Tempern bei $110\text{ }^\circ\text{C}$; magentafarbene Linie: 180 min Tempern bei $110\text{ }^\circ\text{C}$; sowie das Absorptionsspektrum von **175h** in CH_2Cl_2 -Lösung (gestrichelte Linie; $c = 10^{-5}$ M, $T = 298$ K).

Führt man diesem frisch hergestellten Squarainfilm in Temperschritten thermische Energie zu, so beobachtet man im Zeitverlauf drastische spektrale Veränderungen. Beim Tempern des Films bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man dabei zunächst eine Bandenverbreiterung, die, wie das Absorptionsspektrum nach 60 min bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ (blaue Linie in Abbildung 78) zeigt, im Folgenden zur Ausbildung einer bathochromen Schulter führt. Diese Schulter entwickelt sich bei weiterer thermischer Energiezufuhr zu einer neuen Bande mit einer Absorptionswellenlänge von 846 nm , was einer bathochromen Verschiebung um 110 nm verglichen mit dem Absorptionsmaximum des frisch präparierten Films bei 736 nm entspricht. Diese spektralen Veränderungen deuten darauf hin, dass bei der Rotationsbeschichtung von **175h** zunächst ein ungeordneter Film abgeschieden wird, in dem sich die Moleküle erst nach Zuführung der notwendigen thermischen Energie neu ausrichten und in eine thermodynamisch günstigere Anordnung überführen lassen. In der durch Tempern erhaltenen Anordnung scheint es zu einer dichteren Packung der Moleküle zu kommen, die durch eine ausgeprägte exzitonische J -Kopplung geprägt ist. Die bathochrome Verschiebung sollte ihre

Ursache in einer Molekulpackung mit deutlich gegeneinander verschobenen Übergangsdipolmomenten haben, wie sie für mauerwerkartige Packungen typisch ist.^[266]

Untersucht man das Verhalten weiterer akzeptorsubstituierter Squaraine in solchen dünnen Filmen, so lassen sich diese grob in drei Gruppen einteilen: Chromophore, die keine spektrale Verschiebung im Film aufweisen, Chromophore, die nach Tempern eine spektrale Verschiebung aufweisen und Chromophore, die bereits nach dem Prozessieren spektrale Veränderungen aufweisen. Exemplarisch ist das spektrale Verhalten dieser drei Gruppen in Abbildung 79 zusammengefasst.⁶ Die Squaraine **175b**, **175g** und **181a** repräsentieren dabei die erste Gruppe, die im Film keine spektralen Veränderungen aufweisen, wohingegen **181b**, **175n** und **181d** die Gruppe repräsentieren, bei der analog zu **175h** thermisch eine Reorganisation der Moleküle induziert werden kann und schließlich **175m**, **175i** und **181e** der letzteren Gruppe zuzuordnen sind, bei der bereits nach Filmpräparation eine spektrale Verschiebung beobachtet wird.

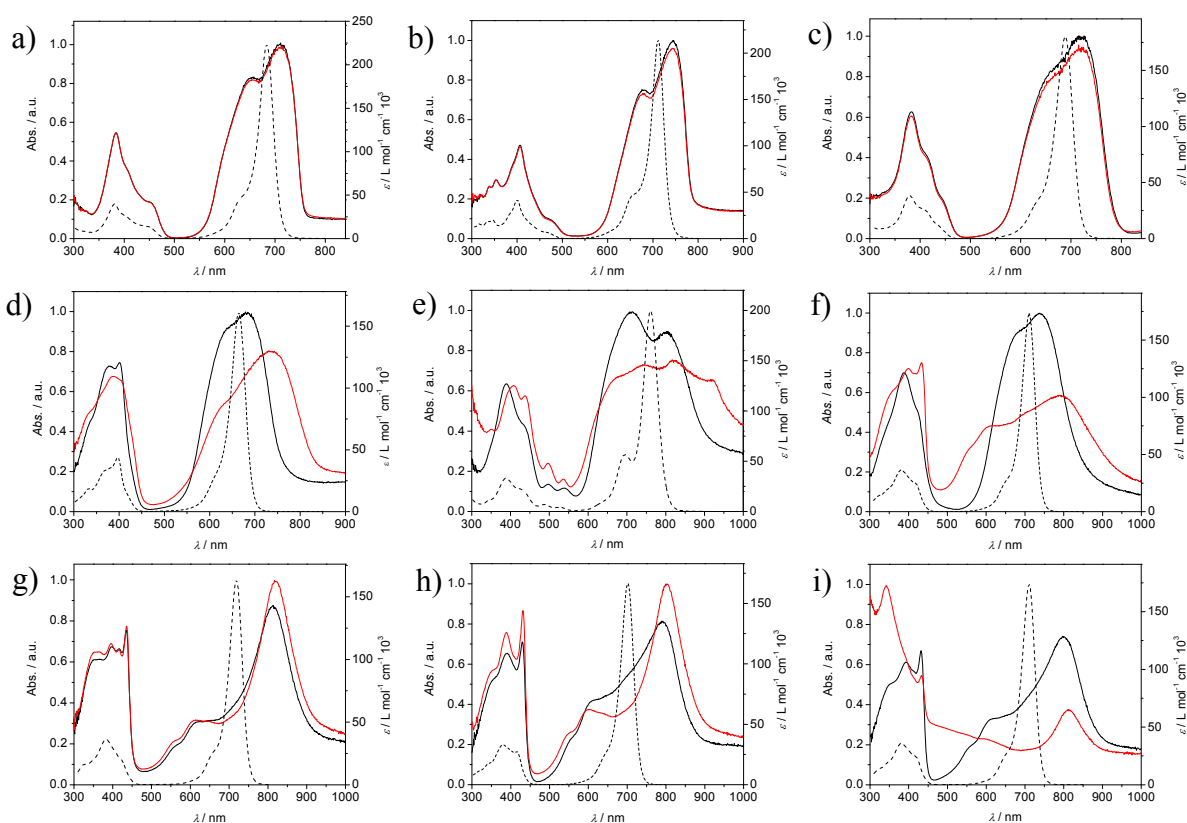


Abbildung 79. UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren in CH_2Cl_2 (schwarze gestrichelte Linien; $c = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) und das Absorptionsspektrum eines Films auf einem mit ITO/PEDOT:PSS beschichteten Glassubstrates im Gusszustand (schwarze Linien) und nach Tempern für 15 min bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Linien) der Squaraine **175b** (a), **175g** (b), **181a** (c), **181b** (d), **175n** (e), **181d** (f), **175m** (g), **175i** (h) und **181e** (i).

⁶ Die in Abbildung 79 gezeigten Filmabsorptionsspektren auf ITO/PEDOT:PSS-substraten wurden von Dr. K. Deing in der Gruppe von Prof. Dr. K. Meerholz an der Universität Köln gemessen.

Wie aus den in Abbildung 79a-c gezeigten Spektren der Filme von **175b**, **175g** und **181a** deutlich wird, weisen die Squarainfilme vor und nach dem Tempern eine annähernd identische Form auf. Die Abwesenheit jeglicher spektraler Veränderungen im Film können dabei als klares Indiz dafür gewertet werden, dass in den Filmen dieser Chromophore auch durch thermischen Energieeintrag keine wesentlichen strukturellen Veränderungen ablaufen. Betrachtet man hingegen die Absorptionsspektren der Chromophore der zweiten Gruppe in Abbildung 79d-f, so sieht man analog zu den bereits für **175h** beschriebenen Veränderungen signifikante Unterschiede zwischen den Spektren vor und nach den Tempersritten. Dabei zeigen die einzelnen Chromophore ein deutlich unterschiedliches Verhalten. **181b** zeigt dabei wie **175h** die Ausbildung einer bathochrom verschobenen *J*-Bande, wobei diese nicht ganz so stark bathochrom verschoben ist wie im Falle von **175h**. **175n** hingegen zeigt lediglich die Ausbildung einer bathochromen Schulter, die allerdings auch bei längerer thermischer Behandlung nicht in eine isolierte *J*-Bande überführt werden kann. Das unsymmetrische Squarain **181d** als letztes Beispiel dieser Gruppe zeigt wiederum ein gänzlich anderes Verhalten, da durch das Tempern bei diesem Chromophor eine signifikante Bandenverbreiterung beobachtet wird, wobei es zur Ausbildung sowohl einer hypsochromen als auch einer bathochromen Schulter kommt. Betrachtet man nun abschließend das Absorptionsverhalten der letzten Gruppe von Chromophoren, **175m**, **175i** und **181e**, so zeigen alle Mitglieder dieser Gruppe bereits im frisch hergestellten Film eine deutlich bathochrom verschobene Absorptionsbande, die mit der Bandenform von **175h** nach dem Tempern vergleichbar ist. Tempert man diese Filme, so kommt es bei **175m** nur zu geringfügigen Änderungen der Bandenform, was für eine nur geringe Reorganisation der Moleküle im Film spricht. Dagegen kommt es durch das Tempern bei **175i** zu einer schärferen Ausprägung der bathochromen Bande und im Falle von **181e** zu einer deutlichen Abnahme der Absorbanz der Hauptabsorptionsbande. Diese beobachteten spektralen Änderungen deuten dagegen auf eine Morphologieänderung in den Squarainfilmen hin.

Die beobachteten unterschiedlichen Bandenformen der Absorptionsspektren im Film erlauben es, Rückschlüsse auf das Selbstorganisationsverhalten der Squaraine im Film zu ziehen und stellen daher eine Möglichkeit zur direkten Verfolgung und gezielten Beeinflussung der Filmmorphologie dieser Squarainfilme dar. Aus den vorliegenden Daten können einige grundlegende Bedingungen abgeleitet werden, die die Molekülstruktur erfüllen muss, um eine solche Aggregation im Festkörper zu ermöglichen. Der wesentliche Punkt besteht dabei in der Sterik der Chromophore. Alle Chromophore der ersten Gruppe weisen sterisch anspruchsvolle

Indolenindonoreinheiten auf. Wie bereits an den Kristallstrukturen von **175b** und **181a** ersichtlich wurde, führt der Raumanspruch dieser Gruppen zu einer sterischen Abschirmung der Chromophore, wodurch die Ausbildung einer dicht gepackten und vernetzten Struktur unterbunden wird. Bei der Lösungsprozessierung dieser Chromophore scheint es dabei zur Ausbildung ähnlicher Strukturen zu kommen. Die Sterik dieser Chromophore unterbindet dabei eine nachträgliche Reorganisation der Moleküle im Festkörper in eine dichtere *J*-Packung, in der aggregierte mauerwerkartige Anordnungen zu beobachten wären. Die Chromophore hingegen, die eine solche Packung im Festkörper zeigen, weisen alle ein planares π -Gerüst und damit einen geringen sterischen Anspruch auf. So findet man in den Kristallen von **175h** und **175n** auch eine ausgedehnte, dicht gepackte und vernetzte Mauerwerkordnung, in der die planaren Moleküle in parallelen Ebenen eingebaut sind. Bei der Lösungsprozessierung dieser Chromophore scheint es dabei zunächst zu einer zufälligen Anordnung der Chromophore ohne Fernordnung zu kommen, wobei durch den Dipolcharakter der Chromophore eine gewisse Vororganisation der Chromophore und die Abscheidung in antiparallel orientierten Ebenen wahrscheinlich ist. Durch das Tempern erhalten die Moleküle schließlich die nötige Energie, um die thermodynamisch günstigste Anordnung einzunehmen. Durch die planare Struktur dieser Chromophore erfordert dies einen weitaus geringeren Energieaufwand als bei den sterisch anspruchsvollen Chromophoren, da lediglich eine Reorganisation der Chromophore entlang der planaren Ebenen erfolgen muss. Diese Reorganisation drückt sich im Absorptionsverhalten der Squarainfilme in Form der beobachteten spektralen Veränderungen aus. Im Falle von **175h** deutet die relativ scharfe bathochrome Absorptionsbande auf eine fast vollständige und langreichweitige Ausbildung dieser *J*-aggregatartigen Struktur im Film hin. Die Chromophore der dritten Gruppe schließlich, die bereits nach Abscheiden aus Lösung Aggregationsverhalten im Film zeigen, unterscheiden sich von den Verbindungen der zweiten Gruppe lediglich durch die Länge ihrer Alkylketten. Alle Verbindungen der dritten Gruppe besitzen Dodecylketten, die ihnen eine deutlich höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln vermittelt. Beim Abscheiden des Films bleiben diese Verbindungen bis zu einer weitaus höheren Konzentration in Lösung, bevor sie sich als organischer Feststoff auf dem Substrat abscheiden, wodurch bereits in Lösung eine Aggregation einsetzt und sie dadurch mit einer gewissen Präorganisation als Film abgeschieden werden. Das Tempern der Filme ruft daher nur noch verhältnismäßig kleine spektrale Veränderungen hervor, da durch die bereits erfolgte Organisation der Chromophore eine deutlich geringere Reorganisation im Film stattfindet. Die beim Tempern

beobachtete Abnahme der Absorbanz im Falle von **181e** könnte dabei auf eine veränderte Orientierung der Aggregate auf der Substratoberfläche zurückzuführen sein, die zu einer geringeren Kopplung des Übergangsdipolmoments mit der einfallenden Strahlung führt.

Für ein umfassendes Verständnis der exakten Morphologie der Squarainfilme wäre es dabei wünschenswert, wenn man den beobachteten Aggregaten eine exakte Struktur zuordnen könnte. Im Falle der Squaraine **175n** und **181d**, die keine eindeutige Aggregatbandenstruktur, sondern lediglich eine Bandenverbreiterung und die Ausbildung von Schultern aufweisen, dürfte das Tempern zwar zu einer höheren Ordnung und dichteren Packung führen, wodurch zwischen den Chromophoren eine exzitonische Kopplung zustande kommt, allerdings setzt sich die Bande bei diesen Chromophoren aus mehreren und nicht aus einer spezifischen exzitonischen Wechselwirkung zusammen. Eine genaue Beschreibung der vorliegenden Struktur erscheint daher in diesen Fällen äußerst schwierig.

Im Falle von **175h** hingegen scheint eindeutig eine *J*-artige exzitonische Kopplung vorzuliegen. Ein Vergleich der Festkörperabsorption von **175h** in unterschiedlichen Zuständen, wie in Abbildung 80 gezeigt, macht dabei deutlich, wie sich die Absorptionsspektren von **175h** in Lösung und im Film von den Absorptionsspektren von **175h** im durch Gefriertrocknung erhaltenen amorphen (dunkel blaue Linie), im durch Ausfällen erhaltenen teilkristallinen (cyanfarbene Linie) und im kristallinen Zustand (rote Linie) unterscheiden. Hierzu wurden die entsprechend präparierten Feststoffproben von **175h** in BaSO₄ eingebracht und als BaSO₄-Pressling in einer Ulbrichtkugel vermessen.

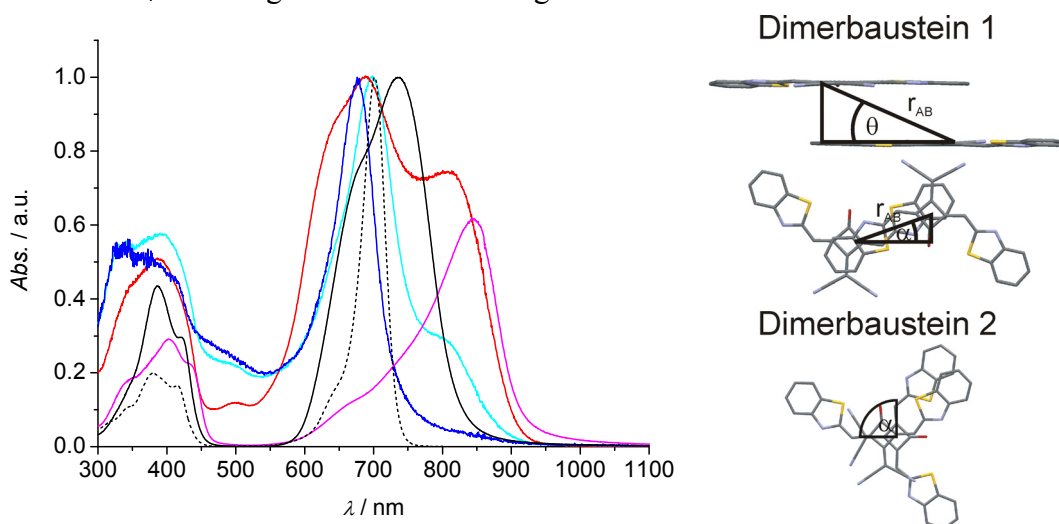


Abbildung 80. links: Vergleich der UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren von **175h** im Film (schwarze Linie: im Gusszustand; magentafarbene Linie: nach 180 min Tempern bei 110 °C), im amorphen Zustand (blaue Linie), im teilkristallinen Zustand (cyanfarbene Linie) und im Einkristall (rote Linie) sowie in Lösung (schwarze gestrichelte Linie; CH₂Cl₂; $c = 10^{-5}$ M, $T = 25$ °C); rechts: Schematische Darstellung der Dimerbausteine von **175h** im Einkristall.

Die amorphe Probe zeigt dabei eine Bandenstruktur, die im Wesentlichen mit der Monomerbandenstruktur in Lösung übereinstimmt, wobei man eine geringfügige hypsochrome Verschiebung beobachtet. Die Ähnlichkeit der Spektren in Lösung und im amorphen Zustand lassen sich durch die Unordnung der Moleküle im amorphen Zustand erklären, wodurch keine spezifische exzitonische Kopplung stattfindet. Die teilkristalline Probe zeigt im Vergleich dazu eine leicht bathochrom verschobene Absorptionsbande, die allerdings als signifikantesten Unterschied eine deutlich ausgeprägte bathochrome Schulter aufweist. Geht man schließlich zur kristallinen Probe, so zeigt das Festkörperspektrum eine deutlich verbreiterte Absorptionsbande, die ein zweites bathochrom verschobenes Maximum aufweist. Der Vergleich mit der Position dieser Bande mit der im getemperten Film beobachteten Bande weist eine deutliche Ähnlichkeit auf, woraus man ableiten kann, dass in dem getemperten Film eine ähnliche exzitonische Wechselwirkung vorherrscht, wie sie auch im Kristall anzutreffen ist.

Im Einkristall sind dabei zwei geometrische Anordnungen identifizierbar, die in Abbildung 80 als Dimereinheit 1 und Dimereinheit 2 dargestellt sind, in denen eine direkte exzitonische Wechselwirkung eintritt. Zieht man diese im Einkristall identifizierten Dimereinheiten von **175h** als Modellbausteine (siehe Kapitel 3.4.1) zur Interpretation des Absorptionsspektrums des Einkristalls heran, so kann man an diesen mittels der Exzitonentheorie (siehe Kapitel 2.1.4.2) eine Abschätzung der zu erwartenden spektralen Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{agg-mon}}$ vornehmen. Sie ergibt sich aus Gleichung 16,

$$\Delta\tilde{\nu}_{\text{agg-mon}} = \frac{|\mu_{\text{ag}}|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{AB}}^3 hc} (\cos\alpha - 3 \cdot \cos^2\theta) \quad (16)$$

in der μ_{ag} das Übergangsdipolmoment des Monomers, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und r_{AB} der Abstand zwischen den Zentren zweier benachbarter Moleküle darstellt. r_{AB} sowie der translatorische Versatzwinkel θ und der rotatorische Versatzwinkel α sind in Abbildung 80 anhand der Dimerbausteine von **175h** dargestellt. Aus dem Dimerbaustein 2 ergibt sich dabei ein rotatorischer Versatzwinkel α von $\alpha = 90^\circ$, woraus nach Gleichung 19 keine spektrale Verschiebung hervorgehen sollte. Dieses Strukturmotiv kann daher als Ursprung des Absorptionsmaximums bei 686 nm im Einkristallabsorptionsspektrum von **175h** gedeutet werden. Dagegen erhält man für die im Kristall gefundene *J*-aggregatartige Anordnung der Chromophore aus dem Dimerbaustein 1 Werte von $r_{\text{AB}} = 6.8 \text{ \AA}$, $\mu_{\text{ag}} = 10.7 \text{ D}$ sowie $\alpha = 10^\circ$ und $\theta = 32^\circ$. Aus diesen Werten ergibt

sich anhand des Exzitonenmodells eine Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu}_{\text{agg-mon}} = -2149 \text{ cm}^{-1}$, was einer energetischen Differenz von 0.26 eV entspricht. Dieses Strukturmotiv kann damit wiederum als Ursprung der im Einkristallspektrum beobachteten bathochromen Schulter bei 814 nm interpretiert werden. Vergleicht man diesen Wert nun mit der experimentell bestimmten Verschiebung in den Filmen von **175h**, so zeigen diese vor dem Tempern eine Absorptionswellenlänge von 736 nm ($13\,587 \text{ cm}^{-1}$) und nach dem Tempern eine Aggregatbande mit einem Absorptionsmaximum bei 846 nm ($11\,820 \text{ cm}^{-1}$), woraus sich eine spektrale Verschiebung von 1767 cm^{-1} oder 0.22 eV ergibt. Berücksichtigt man die Näherungen der Exzitonentheorie sowie die Vernachlässigung der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie, so ergibt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung der theoretisch und experimentell bestimmten Werte. Aus diesem Zusammenhang kann man für die *J*-aggregierten Chromophore in den Filmen eine ähnliche *J*-Aggregatstruktur ableiten, wie man sie für den Dimerbaustein 1 im Kristall findet.

3.4.3 Flüssigkristalline Phasen

Flüssigkristalline Phasen weisen auf der einen Seite eine für Flüssigkeiten typische Fluidität und auf der anderen Seite eine anisotrope Abhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften auf. Für Squaraine wurden bis heute noch keine solchen Mesophasen beschrieben. Die vorausgegangenen Studien zum Organisationsverhalten akzeptorsubstituierter Squaraine haben allerdings gezeigt, dass diese Chromophore mittels dispersiven und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dazu neigen, ein gewisses Maß an Fernordnung im Festkörper auszubilden. Untersucht man das thermische Verhalten dieser Squaraine im Festkörper, so findet man häufig Übergänge zwischen verschiedenen kristallinen Zuständen, bevor schließlich der Übergang in die isotrope Phase beobachtet wird. Eine Ausnahme stellt hierbei allerdings Verbindung **175o** dar. Wie aus Abbildung 81 hervorgeht, zeigt das mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) erhaltene Thermogramm von **175o** bei einer Heizrate von 10 °C/min bei 153 °C einen Übergang von der kristallinen in eine scheinbar isotrope Phase, weist aber beim Abkühlen und erneutem Erhitzen keine Rekristallisation mehr auf. Führt man dieselbe Messung bei einer niedrigeren Heiz- und Kühlrate von 3 °C/min aus, so werden die vorliegenden Phasenübergänge deutlicher sichtbar und man beobachtet den Übergang von der kristallinen Phase in eine Mesophase bei 153.2 °C ($\Delta H = 24.9 \text{ J g}^{-1} \equiv 21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), die erst bei einer Temperatur von 182.1 °C

($\Delta H = 0.0884 \text{ J g}^{-1} \equiv 0.075 \text{ kJ mol}^{-1}$) in die eigentliche isotrope Phase übergeht (Abbildung 81, rechts).

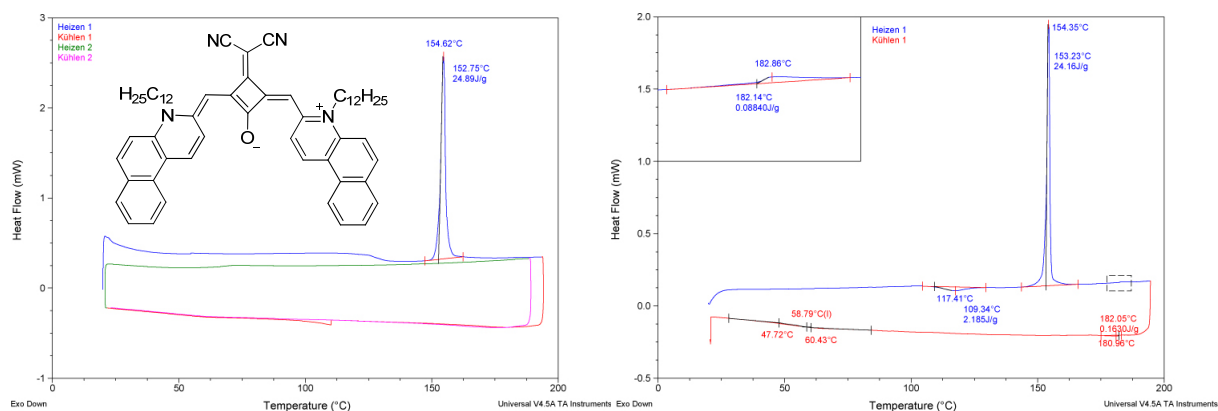


Abbildung 81. DSC-Thermogramme von Squarain **175o** (links: 10 °C/min; rechts: 3 °C/min).

Im folgenden Kühlzyklus beobachtet man dabei den Übergang von der isotropen in die flüssigkristalline Phase bei 182.1 °C ($\Delta H = 0.163 \text{ J g}^{-1} \equiv 0.138 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es tritt allerdings keine erneute Kristallisation auf, sondern es entsteht eine unterkühlte, flüssigkristalline Phase, die bei etwa 60 °C direkt in das flüssigkristalline Glas übergeht. Im zweiten Heizzyklus beobachtet man dann lediglich einen Übergang vom flüssigkristallinen Glas in die flüssigkristalline Phase und von dieser in die isotrope Phase. Die dabei auftretenden geringen Enthalpieänderungen sprechen dabei für eine flüssigkristalline Phase mit einem niedrigen Ordnungsgrad.

Für eine genauere Bestimmung der vorliegenden flüssigkristallinen Phase wurde ihre Textur unter dem optischen Polarisationsmikroskop (OPM) untersucht. Ein Hauptproblem für diese Studien stellt dabei die hohe Absorptionsstärke des Squarainchromophors dar, da nur in extrem dünnen Schichten ausreichende Transparenz erreicht werden kann, um die entsprechenden Untersuchungen durchführen zu können. Untersucht man jedoch eine wenige Mikrometerdicke Schicht, so beobachtet man bei 173 °C zunächst eine pseudo-isotrope Textur. Bei leichtem Druck auf das Glassubstrat kommt es zu einer blitzartigen Aufhellung und die Textur der flüssigkristallinen Phase wird sichtbar (Abbildung 82a).

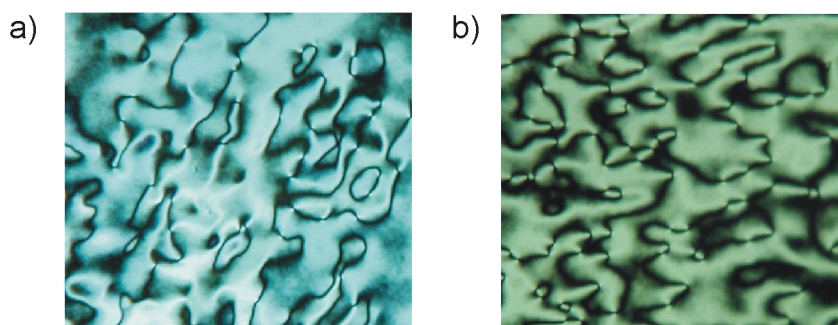


Abbildung 82. OPM-Aufnahmen von Squarain **175o**; a) beobachtete Schlierentextur bei 173 °C; b) beobachtete Schlierentextur bei 100 °C nach Kühlen aus der isotropen Phase.

Das beobachtete Verhalten bei Druck auf das Glassubstrat wird durch eine mechanische Neuorientierung des Direktors und damit der optischen Achse ausgelöst. Ein solches Verhalten, sowie die von **175o** gezeigte Schlierentextur, die hauptsächlich zweifach gebürstete Defekte aufweist, sind typische Eigenschaften einer nematischen Phase.^[267] Diese Einordnung der flüssigkristallinen Phase wird darüber hinaus durch das DSC-Thermogramm unterstützt, das die typischen Eigenschaften einer mesogenen Phase mit niedriger Ordnung zeigt. Die V-förmige Molekülstruktur und die im DSC-Thermogramm gefundenen Plateaus beim Übergang von der nematischen in die isotrope sowie von der isotropen in die nematische Phase deuten darauf hin, dass es sich bei **175o** um eine biaxiale nematische Phase handeln könnte, die für zahlreiche Anwendungen von Interesse ist.^[268,269] Weitere orthoskopische und konoskopische Untersuchungen, die diese Annahme unterstützen könnten, scheiterten allerdings an der bereits erwähnten starken Absorbanz und der hohen Doppelbrechung der Verbindung.

3.5 Lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen⁷

Squaraine besitzen vielversprechende Eigenschaften, die sie zu idealen Kandidaten für den Einsatz als p-Halbleitermaterialien in organischen Solarzellen machen. Insbesondere ihre optischen Eigenschaften erscheinen nahezu ideal, da sie den langwelligen Spektralbereich abdecken, für den es bisher nur wenige effiziente photovoltaisch aktive Materialien gibt. Wie aus dem Vergleich des Absorptionsprofils einer Squarain/PCBM-Schicht und einer **P3HT**/PCBM-Schicht in Abbildung 83 deutlich wird, ergänzen sich die Absorptionseigenschaften von **152** und **P3HT** ideal, um das komplette sichtbare Spektrum abzudecken, wodurch Squaraine auch insbesondere im Hinblick auf Tandemzellarchitekturen äußerst interessante Verbindungen darstellen.

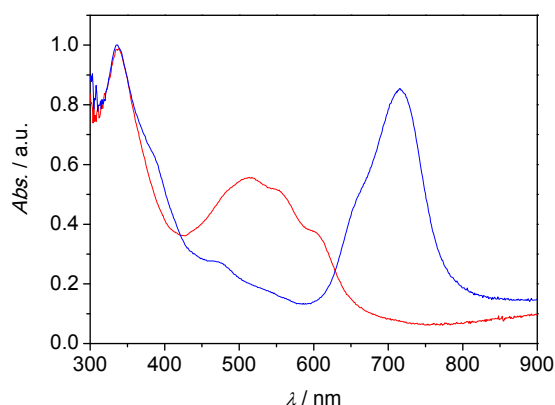


Abbildung 83. Vergleich der Absorptionseigenschaften einer **P3HT**/PCBM-Schicht (30:70 w/w, $d = 63$ nm) und einer **152**/PCBM-Schicht (30:70 w/w, $d = 62$ nm).

3.5.1 Einfluss der Akzeptoreinheit auf den Wirkungsgrad

Um geeignete Kandidaten für weitere Optimierungen zu identifizieren, sollte zunächst der Einfluss der neu eingeführten Akzeptoreinheiten auf die Photovoltaikeigenschaften der Squaraine untersucht werden. Dazu wurde eine Serie von Squarainen, ausgehend von dem unsubstituierten Squarain **134a** in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen in Kombination mit PCBM als Elektronenakzeptorkomponente, untersucht. Hierzu wurden Squarain/PCBM-

⁷ Die Herstellung der in diesem Kapitel beschriebenen lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen sowie die Messung der hier beschriebenen photovoltaischen Kennzahlen, der Ladungsträger-mobilitäten und der Solarzellenabsorptionsspektren erfolgte von Dr. K. Deing in der Gruppe von Prof. Dr. K. Meerholz an der Universität Köln.

Lösungen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen mittels Rotationsbeschichtung auf ITO/PEDOT:PSS-Substrate aufgebracht und anschließend Calcium und Aluminium als Kathode auf die aktive organische Schicht aufgedampft. Die photovoltaischen Eigenschaften dieser Zellen wurden unter Standard-AM 1.5-Sonnenstrahlung bestimmt. Die Werte der jeweils besten Solarzellen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Elektronische Eigenschaften der untersuchten Squaraine und Kennzahlen der entsprechenden BHJ-Solarzellen mit Ca/Al-Deckelektrode und einer typischen Schichtdicke von etwa 80 nm.

Squarain	$\lambda_{\max}/\text{nm}^{[c]}$ ($\epsilon_{\max}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$E_{1/2}(\text{Ox})/\text{V}^{[d]}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}^{[e]}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}^{[f]}$	wt% PCBM	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/\text{mA cm}^{-2}$	FF	$PCE/\%$
134a ^[a]	646 (250 000)	0.013	-5.16	-3.24	70	0.44	1.08	0.31	0.15
152 ^[b]	683 (185 000)	0.101	-5.25	-3.43	70	0.63	3.28	0.36	0.74
153 ^[b]	678 (113 000)	-0.032	-5.12	-3.29	70	0.45	1.38	0.31	0.19
154 ^[b]	657 (80 000)	0.210	-5.36	-3.47	70	0.61	1.95	0.25	0.30

[a] Beste Zelle für Squarain/PCBM-Mischung ohne Tempern; [b] beste Zelle für Squarain/PCBM-Mischung nach Tempern bei 110 °C für 15 min; [c] UV/Vis-Messungen in CH₂Cl₂-Lösungen ($c = 10^{-5}$ M); [d] bestimmt durch Cyclovoltammetrie und kalibriert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar; [e] $E_{\text{HOMO}} = -5.15 \text{ eV} - E_{\text{Ox}} \times 1 \text{ eV/V}$; [f] $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + (hc/\lambda_{\max})$.

Vergleicht man die erhaltenen Werte, so weist das klassische, unsubstituierte Squarain **152** einen sehr geringen Wirkungsgrad (PCE) von 0.15 % auf. Dieser geht einher mit einer niedrigen Leerlaufspannung von $V_{\text{OC}} = 0.44 \text{ V}$ sowie einer niedrigen Kurzschlussstromdichte von $J_{\text{SC}} = 1.08 \text{ mA cm}^{-1}$ bei einem Squarain/PCBM-Gewichtsverhältnis von 3:7, welches sich in einer Konzentrationsserie als Optimum herauskristallisierte. Vergleicht man diese Werte mit den erzielten Wirkungsgraden der akzeptorsubstituierten Verbindungen, so zeigt das indandionsubstituierte Squarain **153** ähnlich schlechte Werte wie **134a**, mit einem PCE von 0.19 % sowie $V_{\text{OC}} = 0.45 \text{ V}$ und $J_{\text{SC}} = 1.38 \text{ mA cm}^{-1}$. Eine deutliche Verbesserung wird erst durch Einbringen einer dicyanovinylsubstituierten Indandionakzeptorfunktion in **154** erreicht. Mit einem PCE von 0.30 % weist dieses Squarain bei einem Squarain/PCBM-Verhältnis von ebenfalls 3:7 verglichen mit **134a** einen doppelt so hohen Wirkungsgrad auf. Die Verbesserung beruht dabei im Wesentlichen auf einer Steigerung der V_{OC} um 0.20 V sowie einer verbesserten J_{SC} mit 1.95 mA cm^{-1} , wohingegen sich der Füllfaktor mit $FF = 0.25$ im Vergleich zu **134a** mit $FF = 0.31$ verschlechtert. Die photovoltaische Leistung aller Squaraine dieser Serie wird allerdings durch das dicyanovinylsubstituierte Squarain **152** in einer Zelle mit einem Squarain/PCBM-Verhältnis von ebenfalls 3:7 deutlich übertroffen. Mit einer V_{OC} von 0.63 V und $J_{\text{SC}} = 3.28 \text{ mA cm}^{-1}$ liefert es sowohl die höchste Spannung als auch die höchste Stromdichte. Zusammen mit einem verbesserten Füllfaktor von 0.36 liefert die Zelle innerhalb dieser Serie den mit Abstand höchsten Wirkungsgrad von 0.74 %.

Die photovoltaischen Werte machen deutlich, dass die Einführung der Akzeptorfunktionen am zentralen Squarainvierring signifikante Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit dieser Materialien in Solarzellen hat. Am deutlichsten werden diese an den beobachteten V_{OC} der einzelnen Zellen. Die V_{OC} dieser BHJ-Solarzellen stehen in direktem Zusammenhang mit dem HOMO-Energieniveau der Elektronenakzeptorkomponente. Eine nachteilige Eigenschaft von Squarainen ist ihr energetisch relativ hochliegendes HOMO-Niveau, wodurch die nutzbare Bandlücke zum LUMO-Niveau des PCBM relativ klein wird und somit die V_{OC} limitiert. Aus den bestimmten HOMO-Energien der Squaraine wird aber deutlich, dass die Dicyanovinyleinheit in **152** einen günstigen Einfluss auf das HOMO-Energieniveau der Squaraine hat und dieses um etwa 0.1 eV absenkt, wodurch die nutzbare Bandlücke vergrößert wird. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man bei **154**, wo das HOMO-Niveau sogar um 0.2 eV abgesenkt wird, wohingegen die Indandioneinheit in **153** einen negativen Einfluss auf das HOMO-Niveau hervorruft und es zu einem Anstieg der HOMO-Energie um 0.04 eV kommt. Diese durch die Substituenten induzierten energetischen Änderungen manifestieren sich in der V_{OC} der Solarzellen. Während die Zellen aus **134a** und **153** niedrige V_{OC} Werte von 0.44 V bzw. 0.45 V aufweisen, führt das Absenken der HOMO-Energieniveaus bei **152** und **154** zu einer deutlichen Verbesserung der V_{OC} um fast 0.2 V auf 0.63 V bzw. 0.61 V. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} als zweiter wichtiger effizienzbestimmender Faktor zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von den verwendeten Akzeptoren. Sie wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Der Fähigkeit des Farbstoffes, Licht zu absorbieren und die so erzeugten Exzitonen an die Heterogrenzfläche zu transportieren, sowie eine effiziente Ladungstrennung zu gewährleisten und die erzeugten Ladungsträger an die Elektroden zu transportieren. Aus energetischer Sicht sollte die Ladungstrennung an der Heterogrenzfläche bei allen Squarainen der vorliegenden Serie problemlos stattfinden, da alle Verbindungen ein LUMO-Niveau besitzen, welches deutlich über den für die Ladungstrennung erforderlichen 0.3 – 0.4 eV liegt.^[151] Bezogen auf die Absorptionsfähigkeiten der Chromophore weist **134a** zwar den höchsten Extinktionskoeffizienten auf, allerdings besitzt es nur eine scharfe Absorptionsbande und kann damit lediglich die eingestrahlte Energie in einem sehr engen Wellenlängenbereich nutzen. Die akzeptorsubstituierten Squaraine **152**, **153** und **154** dagegen sind immer noch relativ absorptionsstarke Verbindungen. Sie weisen aber darüber hinaus breitere Hauptabsorptionsbanden und eine zusätzliche zweite Absorptionsbande im blauen Spektralbereich auf, wodurch sie in der Lage sind, einen wesentlich breiteren Absorptionsbereich abzudecken, was ein Grund für die verbesserten J_{SC} -Werte dieser

Squaraine darstellen könnte. Darüber hinaus bewirken die zusätzlichen Akzeptoreinheiten eine bathochrome Verschiebung der Absorption in den Spektralbereich, in dem der solare Photonenstrom sein Maximum durchläuft.

Die niedrigen Füllfaktoren aller Verbindungen machen aber deutlich, dass das Hauptproblem der auf diesen Chromophoren basierenden Zellen der effektive Transport von Ladungen in der aktiven Schicht ist. Hohe Füllfaktoren werden bei einer ausgeglichenen Ladungsträgermobilität im Donor- und Akzeptormaterial sowie bei einem geringen Zellwiderstand erreicht. Beides scheint in den hier vorliegenden Zellen nicht der Fall zu sein. Der relativ hohe PCBM-Anteil von 70 % kann als Beleg für diese schlechten Ladungstransporteigenschaften der Squaraine gewertet werden, da durch die höhere Ladungsträgermobilität des PCBM der Zellwiderstand sinkt, wodurch eine Verbesserung des Füllfaktors zu erwarten ist. Die schlechten Transporteigenschaften der Squaraine dürften dabei auf die sterisch anspruchsvollen Chromophore zurückzuführen sein, die im Festkörper eine für den Ladungstransport vorteilhafte dichte Packung unterbinden (vgl. Kapitel 3.4.1). Auffällig ist dabei, dass das dicyanovinylsubstituierte Squarain **152** von allen Squarainen auch die höchste J_{SC} und den höchsten FF aufweist. Die Dicyanovinylakzeptoreinheit scheint daher auch positive Auswirkungen auf die Transporteigenschaften der Squaraine zu haben. Das durch ihre Einbringung hervorgerufene Dipolmoment kann dabei zum einen eine ordnende Wirkung auf die Moleküle in der aktiven Schicht haben und zu einer besseren Phasenseparation beitragen, zum anderen hat sie den mit Abstand geringsten Raumbedarf der hier verwendeten Akzeptoreinheiten, wodurch eine dichte Packung im Festkörper begünstigt wird.

Fasst man die aus den photovoltaischen Daten gewonnenen Erkenntnisse zusammen, so scheint die Dicyanovinylakzeptoreinheit sowohl in Bezug auf die FMO-Energieniveaus als auch auf die Absorptions- und Ladungstransporteigenschaften, die Materialeigenschaften der Squaraine positiv zu beeinflussen. Verglichen mit den anderen untersuchten Akzeptoreinheiten zeichnet sie dabei ein relativ geringer sterischer Anspruch bei gleichzeitig deutlichen elektronischen Einflüssen auf die Chromophoreigenschaften aus. Aus diesem Grund stellen diese dicyanovinylsubstituierten Squaraine einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Optimierungen in Bezug auf ihre photovoltaischen Eigenschaften dar.

3.5.2 Einfluss der Donoreinheit auf den Wirkungsgrad

Aus den vorangegangenen Studien wurde deutlich, dass man durch Variation der Donoren sowohl die spektralen und elektronischen Eigenschaften als auch die Packungseigenschaften der Squaraine stark beeinflussen kann. Für sie sollten daher auch deutlich unterschiedliche photovoltaische Eigenschaften zu beobachten sein. Wie bereits oben beschrieben, wurden die photovoltaischen Kennzahlen der Farbstoffe hierzu in lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen unter Standard-AM 1.5-Sonnenstrahlung bestimmt. Diese wurden wiederum aus Squarain/PCBM-Lösungen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen durch Rotationsbeschichtung auf ITO/PEDOT:PSS-Substraten und anschließendem Aufdampfen von Calcium und Aluminium als Kathode auf die aktive organische Schicht hergestellt. Die Werte der jeweils besten Solarzellen sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10. Ladungsträgermobilitäten der untersuchten Squaraine und Kennzahlen der entsprechenden BHJ Solarzellen mit Ca/Al-Deckelektrode und einer typischen Schichtdicke von etwa 80 nm.

Squarain	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ^[d] ($\epsilon_{\max} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\mu_{\text{h}}^{[e]}$ / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu_{\text{h}}^{[f]}$ / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	wt% PCBM	V_{OC} / V	$J_{\text{SC}} /$ mA cm^{-2}	FF	$PCE /$ %
175a ^[a]	625 (142 000)	2.5×10^{-6}	1.5×10^{-4}	40	0.42	2.79	0.42	0.49
175b ^[a]	683 (195 000)	8.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	70	0.66	3.49	0.37	0.84
175h ^[a]	701 (170 000)	1.2×10^{-5}	1.6×10^{-3}	40	0.31	12.6	0.47	1.79
175i ^[b]	701 (178 000)	1.8×10^{-5}	1.5×10^{-2}	40	0.33	6.06	0.47	0.93
175m ^[a]	719 (163 000)	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	40	0.36	7.40	0.50	1.34
175n ^[a]	761 (200 000)	2.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}	60	0.47	5.08	0.52	1.26
181a ^[a]	688 (180 000)	1.4×10^{-5}	3.6×10^{-5}	70	0.54	3.00	0.39	0.64
181b ^[c]	664 (161 000)	3.5×10^{-6}	4.0×10^{-5}	40	0.31	8.57	0.45	1.22
181c ^[b]	664 (161 000)	2.5×10^{-7}	5.0×10^{-3}	50	0.42	3.08	0.46	0.60
181d ^[a]	710 (172 000)	1.0×10^{-5}	8.0×10^{-3}	40	0.43	4.32	0.54	1.00
181e ^[b]	710 (172 000)	2.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	60	0.38	7.77	0.42	1.23

[a] beste Zelle für Squaraine/PCBM nach Tempern bei 110 °C für 15 min; [b] beste Zelle für Squaraine/PCBM nach Tempern bei 110 °C für 120 min; [c] beste Zelle für Squaraine/PCBM nach Tempern bei 110 °C für 60 min; [d] UV/Vis/NIR-Absorptionsmessung in CH_2Cl_2 ($c = 10^{-5} \text{ M}$); [e] Ladungsträgermobilität μ_{h} in lösungsprozessierten OFETs im Gusszustand; [f] Ladungsträgermobilität μ_{h} in lösungsprozessierten OFETs nach Tempern bei 110 °C für 15 min.

Die erhaltenen Wirkungsgrade variieren dabei stark mit einem PCE von 0.46 % für das Benzoxazolsquarain **175a** bis zur besten erzielten Solarzellenleistung mit einem PCE von 1.79 % für das Benzothiazolderivat **175h**. Bemerkenswert an den erhaltenen photovoltaischen Kennzahlen ist, dass alle untersuchten Solarzellen erst nach Tempern ihre höchste Leistung liefern. Wie dabei aus Abbildung 84c deutlich wird, hat das Tempern bei den verschiedenen Squarain Akzeptormaterialien unterschiedlich starke Auswirkungen auf den Wirkungsgrad der Solarzelle. So erreicht man durch das Tempern im Falle von **175b** lediglich eine minimale Steigerung des Wirkungsgrades von 0.76 % auf 0.84 %, die durch leichte Verbesserungen des

FF und der J_{SC} erreicht wird, wohingegen die V_{OC} leicht von 0.68 V auf 0.66 V sinkt. Im Gegensatz dazu führt das Tempern eines auf **175h** basierenden Bauteils zu einer dramatischen Verbesserung der Solarzellenleistung. Dabei beobachtet man einen sprunghaften Anstieg des Wirkungsgrades von 0.14 % auf 1.79 %, was einer prozentualen Steigerung des Wirkungsgrades von fast 1200 % entspricht. Obwohl durch das Tempern die V_{OC} der Solarzelle deutlich um 0.05 V von 0.36 V auf 0.31 V abfällt, wird dieser Verlust an V_{OC} durch eine deutliche Verbesserung des FF von 0.31 auf 0.47 und einer signifikanten Steigerung der J_{SC} von $J_{SC} = 1.27 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$ kompensiert.

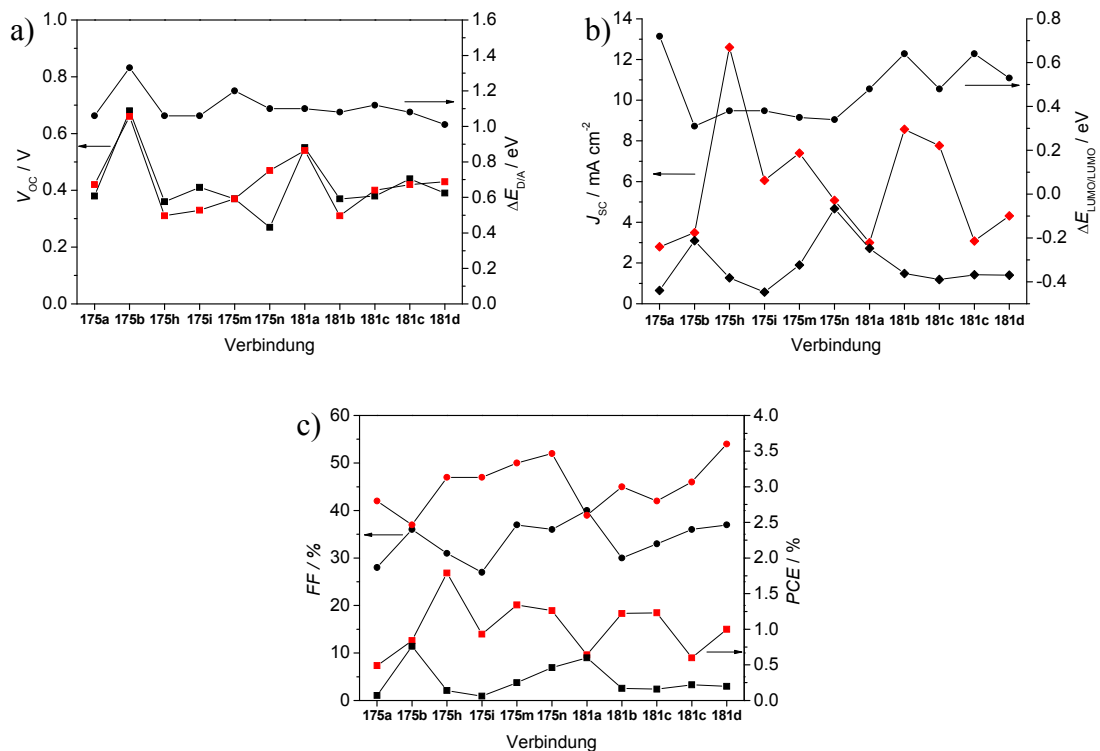


Abbildung 84. a) V_{OC} (rote Quadrate: nach Tempern; schwarze Quadrate: im Gusszustand) der besten Squarain/PCBM-Solarzellen in Relation zu ihrer Donor-Akzeptorbandlücke $\Delta E_{D/A}$ (schwarze Punkte); b) J_{SC} (rote Rauten: nach Tempern; schwarze Rauten: im Gusszustand) der besten Squarain/PCBM Solarzellen in Relation zu ihrem energetischen LUMO-LUMO-Versatz $\Delta E_{LUMO/LUMO}$ (schwarze Punkte); c) FF (rote Punkte: nach Tempern; schwarze Punkte: im Gusszustand) und PCE (rote Quadrate: nach Tempern; schwarze Quadrate: im Gusszustand) der besten Squarain/PCBM-Solarzellen.

Vergleicht man die erhaltenen photovoltaischen Daten aller untersuchten Squarainendonoren, so zeigt ähnlich wie **175b** lediglich noch **181a** eine nur unwesentliche Verbesserung des Wirkungsgrades, der sich von 0.60 % auf 0.64 % erhöht, wobei FF und V_{OC} annähernd unverändert bleiben und lediglich eine leichte Verbesserung der J_{SC} von $J_{SC} = 2.72 \text{ mA cm}^{-2}$

auf $J_{SC} = 3.00 \text{ mA cm}^{-2}$ beobachtet wird. Die übrigen Squaraine zeigen dabei ähnlich zu **175h** eine deutliche Steigerung der photovoltaischen Leistung. Der Ursprung dieser Verbesserungen ist aber nicht in allen Fällen auf dieselben Ursachen zurückzuführen. Während man außer für **175b** und **181a** für alle Squaraine durch das Tempern eine deutliche Steigerung des FF beobachtet (Abbildung 84c), zeigen sich bei den anderen Kennzahlen deutliche Unterschiede. So ist **175n** das einzige Squarain, das eine merkliche Steigerung der V_{OC} durch das Tempern des Filmes zeigt, wobei eine Steigerung um 0.2 V von $V_{OC} = 0.27 \text{ V}$ auf $V_{OC} = 0.47 \text{ V}$ erzielt werden kann, wohingegen die J_{SC} nur unmerklich von 4.67 mA cm^{-2} auf 5.08 mA cm^{-2} ansteigt. In Kombination mit einer Zunahme des FF von 0.36 auf ausgezeichnete 0.52 erhält man aus **175n** bei einem Massenanteil an PCBM von 60% (w/w) eine Zelle mit einem Wirkungsgrad von 1.26% , was einer Steigerung um 173% entspricht. Die übrigen Squaraine **175a**, **175m**, **175i** und **181b-e** zeigen hingegen nach dem Tempern ein ähnliches Verhalten wie **175h** und weisen wie dieses einen zum Teil signifikanten Anstieg der J_{SC} auf. Insbesondere **175m**, **181b** und **181e** mit Werten zwischen 7.40 mA cm^{-2} und 8.57 mA cm^{-2} liefern dabei beachtliche Kurzschlussstromdichten, die zwar nicht ganz an die herausragende Kurzschlussstromdichte von **175h** von 12.6 mA cm^{-2} heranreichen, aber dennoch beachtliche Werte für lösungsprozessierte BHJ-Solarzellen in Kombination mit PCBM darstellen. Die V_{OC} -Werte dieser Zellen hingegen geben ein etwas diffuseres Bild. Bei ihnen zeichnet sich kein klarer Trend ab. Während die V_{OC} im Falle von **175m** als Elektronendonormaterial keine Abhängigkeit von den Temperbedingungen zeigt, beobachtet man für **175a**, **181d** und **181e** einen leichten Anstieg der V_{OC} , während **181c** eine minimale und **175i** und **181b** wie **175h** eine doch deutliche Abnahme der V_{OC} nach dem Tempern zeigen.

Neben diesen photovoltaischen Kennzahlen wurde auch die Lochmobilität der verwendeten Elektronendonormaterialien in lösungsprozessierten OFETs untersucht. Wie aus den in Tabelle 10 aufgeführten Mobilitäten μ_h vor und nach dem Tempern der Transistoren hervorgeht, zeigt sich auch hier in den meisten Fällen ein deutlich positiver Effekt auf die Ladungsträgermobilität. Lediglich bei **175b** und **181e** kommt es zu einer leichten Verschlechterung der Lochmobilität. **181e** weist dabei mit einer Lochmobilität von $\mu_h = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine um einen Faktor 1000 höhere Mobilität auf als **175b** mit $\mu_h = 3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die anderen Squaraine warten mit zum Teil beachtlichen Mobilitätssteigerungen auf, so erhöht sich unter anderem die Lochmobilität von **175h** und **175i** durch das Tempern von $\mu_h = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $\mu_h = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im

Falle von **175h** und bei **175i** von $\mu_h = 1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $\mu_h = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wodurch beide Squaraine aber insbesondere **175i** ausgesprochen gute Lochmobilitäten besitzen. Vergleichbar gute Werte wie **175i** zeigt dabei auch das Squarain **175m** mit einer Mobilität von $\mu_h = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Im Falle von **175m** wird die Lochmobilität der Verbindung nicht durch das Tempern beeinflusst, sodass bereits die frisch präparierten Filme eine ebenso hohe Ladungsträgermobilität aufweisen.

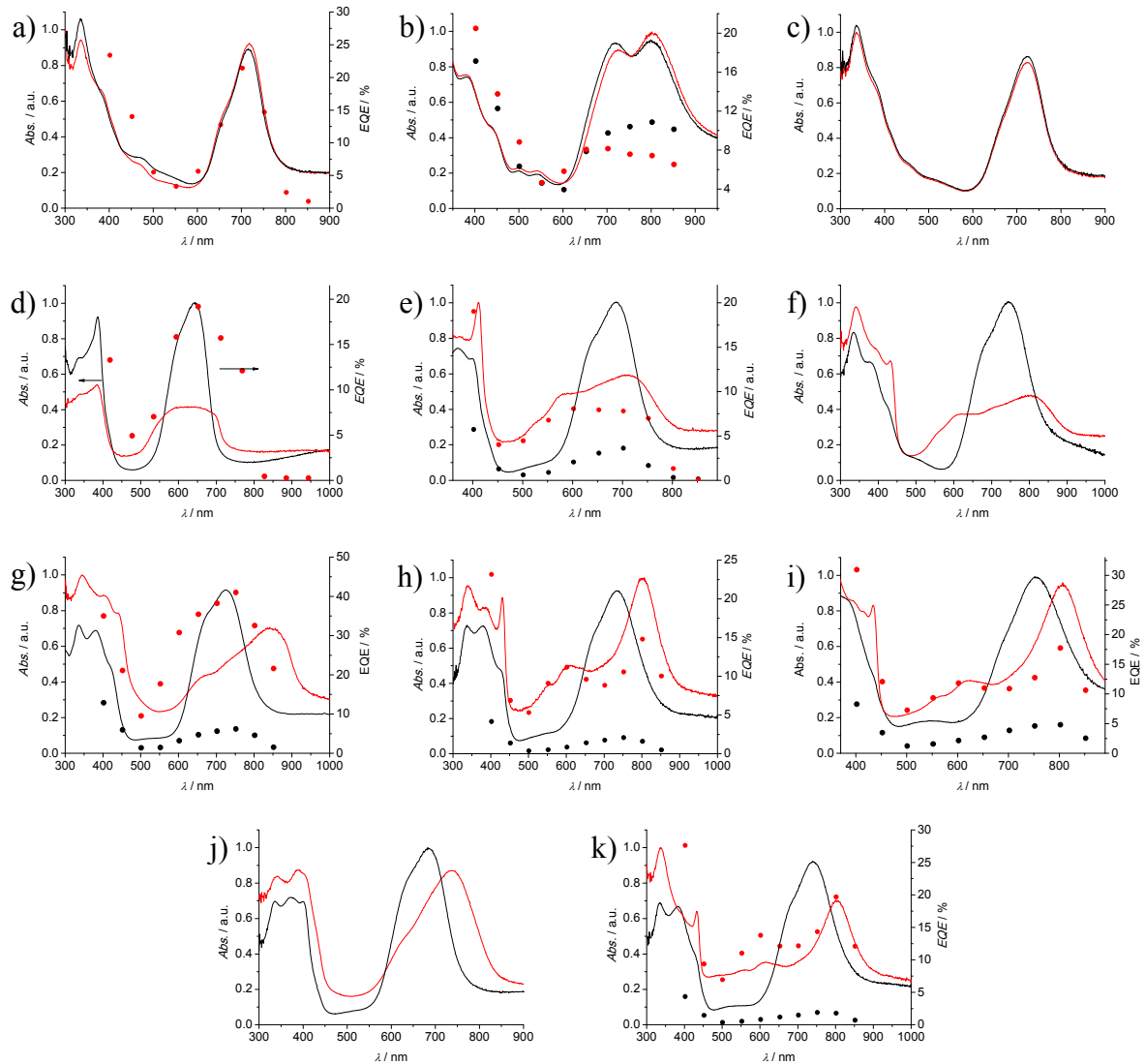


Abbildung 85. UV/Vis/NIR-Absorptionspektrum (schwarze Linie: Gusszustand; rote Linie: nach Tempern) und *EQE* (schwarze Punkte: Gusszustand; rote Punkte: nach Tempern) der besten Solarzellen (a) **175b**; b) **175n**; c) **181a**; d) **175a**; e) **181c**; f) **181d**; g) **175h**; h) **175i**; i) **175m**; j) **181b**; k) **181e**).

Aus den oben beschriebenen photovoltaischen und auf den Ladungstransport bezogenen Daten wird eine starke Abhängigkeit der funktionalen Eigenschaften der Squaraine von der thermischen Nachbehandlung der aktiven Schichten deutlich. Dieses Verhalten deutet auf

drastische Veränderungen der Morphologie innerhalb dieser Schichten hin. Betrachtet man die Absorptionsspektren der frisch präparierten und der getemperten Zelle in Abbildung 85, so spiegeln sich diese Morphologieänderungen vom Temperprozess in den spektralen Veränderungen der aktiven Schichten wider. In Anbetracht dieses spektralen Verhaltens der aktiven Schichten der Zellen kann man die Squaraine wiederum in drei Gruppen einteilen: Squaraine, die keine spektralen Veränderungen nach dem Tempern aufweisen, Squaraine, bei denen das Tempern zu einer Bandenverbreiterung führt, und schließlich Squaraine, bei denen das Tempern eine *J*-Aggregation induziert.

Zu den Verbindungen der ersten Gruppe zählen die Squaraine **175h** und **181a**. Diese beiden Squaraine zeigten bereits in dünnen Filmen (siehe Kapitel 3.4.2) keine Aggregations-tendenzen. Ein weiteres Squarain, das keine wesentlichen spektralen Absorptionsänderungen der aktiven Schicht zeigt, ist **175n**. Wie aus Abbildung 85b allerdings deutlich wird, hat das Tempern einen Einfluss auf die externe Quantenausbeute (*EQE*). Diese nimmt bei der Absorption des Farbstoffes im langwelligen Bereich merklich ab, was für die eigentliche Solarzellenleistung von Nachteil ist. Dafür nimmt sie im kurzwelligen Spektralbereich, in dem auch Beiträge der PCBM-Absorption ins Spiel kommen, signifikant zu.

Die Gruppe der Chromophore, die eine Verbreiterung ihrer Absorption aufweisen, wird von den Squarainen **175a**, **181c** und **181d** repräsentiert. In ihnen zeigt sich eine Verbreiterung des Absorptionsspektrums und im Falle von **181c** auch eine Zunahme der *EQE*. **175h**, **175i**, **175m** sowie **181b** und **181e** bilden schließlich die dritte Gruppe, bei der das Tempern zur Ausbildung einer bathochromen Bande führt, wie sie bereits in den Filmen in Kapitel 3.4.2 beobachtet wurde. Diese spektralen Änderungen deuten darauf hin, dass in der aktiven Schicht eine Morphologieänderung stattfindet, durch die es zwischen den Chromophoren zu einer *J*-aggregatartigen exzitonischen Wechselwirkung kommt. Diese Aggregation innerhalb der aktiven Schicht geht dabei mit einem signifikanten Anstieg der *EQE*-Werte einher, wie aus Abbildung 85g-i und k hervorgeht. Anders als in den zuvor untersuchten Absorptionsspektren der Filme der reinen Squarainmaterialien kommt es in den Mischungen mit PCBM nicht zu einer direkten Ausbildung dieser Aggregatbanden, wie es zuvor unter anderem für **175m** beobachtet wurde, sondern erst nach Zuführung thermischer Energie. Dieser Unterschied kann darauf zurückzuführen sein, dass durch das Tempern eine bessere Phasenseparation zwischen p- und n-Halbleiterkomponente einsetzt und sich dadurch größere Squaraindomänen bilden, in denen Aggregation stattfindet.

Vergleicht man die reinen molekularen Größen der untersuchten Squaraine, die für eine effiziente Solarzelle berücksichtigt werden müssen, so wird deutlich, dass die beobachteten unterschiedlichen photovoltaischen Eigenschaften nicht auf diese Parameter zurückgeführt werden können. Wie aus Abbildung 84a und b deutlich wird, haben die Squaraine alle relativ ähnliche elektronische Eigenschaften. Lediglich **175b** weist eine deutlich größere Bandlücke $\Delta E_{D/A}$ als die übrigen Squaraine auf, was prinzipiell eine höhere V_{OC} ermöglichen sollte. Darüber hinaus besitzen die auf Benzoxazoldonoren basierende Chromophore **175a**, **181b** und **181c** ein energetisch deutlich höher liegendes LUMO, wodurch aufgrund der sehr großen $\Delta E_{LUMO/LUMO}$ Differenz die für die Spannungsgenerierung nutzbare Bandlücke $\Delta E_{D/A}$ ungünstig verringert wird. Nichts desto trotz weisen alle Squaraine $\Delta E_{LUMO/LUMO}$ -Werte > 0.3 eV auf, welche für eine effiziente Ladungstrennung von Nöten sind sowie eine Bandlücke $\Delta E_{D/A} > 1$ eV, die die Generierung einer ausreichend hohen V_{OC} gewährleisten sollte. Darüber hinaus zeigen alle Squaraine ein relativ ähnliches Absorptionsverhalten. Aus diesen Gründen muss das unterschiedliche photovoltaische Verhalten der Chromophore einzig auf unterschiedliche Morphologien der aktiven Schicht zurückzuführen sein. Folgerichtig zeigen auch die Squaraine die besten Solarzellenleistungen, die über Änderungen in ihren Absorptionseigenschaften deutliche Morphologieänderungen anzeigen. Für die Squaraine **175b** und **181a**, die aufgrund ihrer Sterik nicht in der Lage sind, unter Zuführung thermischer Energie eine Reorganisation mit einer definierten und langreichweitigen Anordnung der Chromophore einzugehen, beobachtet man daher auch die geringsten Änderungen ihrer Kennzahlen nach dem Tempern. Da sie wie in Kapitel 3.4.1 gezeigt, aufgrund ihres sterischen Anspruchs auch keine dichte und vernetzte Packung aufweisen, die einen effizienten Ladungstransport ermöglicht, weisen sie mit 0.37 und 0.39 auch die geringsten Füllfaktoren auf, was auf einen relativ hohen Serienwiderstand der Zelle hindeutet. Sie sind daher auch die Chromophore mit dem höchsten PCBM-Gehalt, der in diesen Zellen einem Massenanteil von 70 % entspricht. Durch diesen relativ hohen PCBM Anteil wird zwar die Ladungsträgermobilität in der aktiven Schicht erhöht, zugleich verringert sich dadurch aber die Anzahl an Photonen, die durch die Squarainchromophore absorbiert werden können, was wiederum nachteilhaft im Hinblick auf die Generierung von hohen EQE und J_{SC} -Werten ist. Die anderen Chromophore weisen dagegen alle ein planares π -Gerüst auf, wodurch sie wesentlich dichtere Packungen eingehen können. Sie weisen alle einen $FF \geq 0.42$ auf, was als ein deutliches Indiz für eine ausgeglichene Ladungsträgermobilität zwischen dem p-halbleitenden und n-halbleitenden Material gewertet werden kann. Ein wesentlicher Faktor,

der die Leistung von BHJ-Solarzellen limitiert, ist die Ausbildung von Raumladungszonen, welche auftreten können, wenn sich die Loch- und Elektronenmobilität innerhalb der aktiven Schicht um zwei Größenordnungen unterscheiden. In diesem Fall ist der FF auf Werte < 0.42 beschränkt.^[270,271] Im Falle von **175n** sind dabei auf Seiten des Squarains keine spektralen Veränderungen detektierbar. Dagegen scheinen im EQE die Beiträge des PCBM überproportional anzusteigen. Die markanten Verbesserungen der Zelle, basierend auf **175n**/PCBM, scheinen daher insbesondere auf eine durch das Tempern induzierte, verbesserte Phasenseparation und einer erhöhten Kristallinität des PCBM zurückzuführen zu sein, wodurch sich insbesondere die V_{OC} und der FF deutlich verbessern.

Die übrigen Chromophore zeigen dagegen durch das Tempern ausgeprägte spektrale Veränderungen auf Seiten der Squarainchromophore, die mit einer deutlichen Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften einhergehen. Diese spektralen Veränderungen zeigen eine Zunahme der exzitonischen Kopplung der Chromophore in der aktiven Schicht, was auf die Ausbildung von dichtgepackten Squarainaggregaten hinweist. Dabei beobachtet man insbesondere einen deutlichen Anstieg der EQE . Dieser lässt sich wiederum mit einem effizienteren Exziton- und Ladungstransport innerhalb der aktiven Schicht durch diese dichtgepackten Squarainaggregate erklären. Dadurch kann zum einen in der aktiven Schicht der Squarainanteil verglichen zu **175b** und **181a** deutlich erhöht werden, wodurch mehr Photonen innerhalb der dünnen Schicht absorbiert werden, zum anderen findet man aufgrund der dichten Chromophorpackung deutlich höhere Lochmobilitäten, wodurch eine deutliche Verbesserung der Füllfaktoren auf bis zu $FF = 0.54$ im Falle von **181d** erreicht werden kann. Betrachtet man insbesondere die beste Solarzelle der hier vorgestellten Serie, bestehend aus **175h**/PCBM mit einem Gewichtsverhältnis von 6:4 (w/w), so erhält man nach dem Tempern eine Zelle mit einer J_{SC} von $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$. Solch hohe Photoströme sind dabei dem Vorhandensein gut gepackter Domänen von PCBM und **175h** zuzuschreiben, die einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport von Elektronen und Löchern ermöglichen. Dies wird durch die in OFETs gefundene erstaunlich hohe Ladungsträgermobilität von $\mu_h = 1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und dem für kleine Moleküle vergleichsweise guten Füllfaktor von $FF = 0.47$ unterstützt. Der erzielte Photostrom dieser Zelle ist mit $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$ einer der höchsten erzielten Photoströme in BHJ-Solarzellen, die auf kleinen Molekülen basieren und ist in einer vergleichbaren Größenordnung mit den Photoströmen guter polymerbasierter BHJ-Solarzellen. Dieses herausstechende Merkmal der Squaraine, extrem hohe Photoströme in BHJ-Solarzellen erzeugen zu können, wird durch weitere Beispiele dieser Serie mit **175i**,

175m, **181b** und **181e** untermauert. Diese liefern in Kombination mit PCBM ebenfalls bemerkenswert hohe Photoströme, die sich zwischen $J_{SC} = 6.06 \text{ mA cm}^{-2}$ im Falle von **175i** und $J_{SC} = 8.57 \text{ mA cm}^{-2}$ für **181b** bewegen. Bemerkenswerterweise zeigen dabei alle Squaraine, die diese ausgesprochen hohen Photoströme generieren, die bereits zuvor beschriebene *J*-Aggregation nach dem Tempern (siehe Abbildung 85 und Abbildung 86). Daher scheint die Reorganisation der Chromophore in solche *J*-Aggregate der ausschlaggebende Faktor bei der durch das Tempern induzierten Morphologieänderung der Chromophore im Hinblick auf die Generierung hoher Photoströme zu sein. Die Ausbildung der *J*-Aggregate hat dabei zugleich mehrere positive Auswirkungen. Zum einen wird die Absorptionsbande des Squarains im Film verbreitert, wodurch sich der Absorptionsquerschnitt für die Sonnenstrahlung erhöht. Zum anderen wird das Absorptionsmaximum bathochrom in den NIR-Bereich, in dem der solare Photonenstrom sein Maximum durchläuft, verschoben. Desweiteren sind *J*-Aggregate dafür bekannt, dass sie bessere Exzitonentransporteigenschaften aufweisen, wodurch mehr Exzitonen vor ihrer Deaktivierung an die Heterogrenzfläche transportiert werden können.^[162,163,272,273] Diese günstigen Eigenschaften manifestieren sich in den *EQE*-Werten. So weist die **175h**/PCBM-Zelle eine maximale *EQE* von 41 % bei 750 nm auf, wobei sich die *EQE* der Zelle zwischen 300-400 nm und 600-800 nm konstant über 30 % bewegt und selbst im NIR bei 850 nm noch über 20 % liegt.

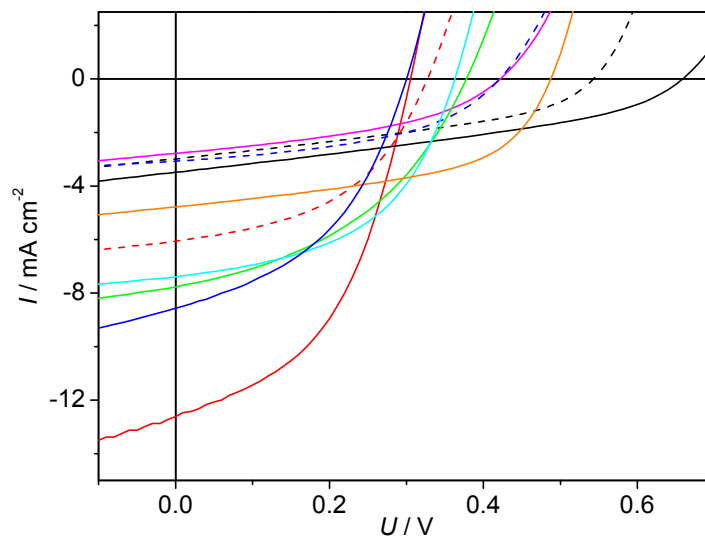


Abbildung 86. *UI*-Kennlinien der besten Squarain/PCBM-basierten Solarzellen (magentafarbene Linie: **175a**; schwarze Linie: **175b**; rote Linie: **175h**; rote gestrichelte Linie: **175i**; cyanfarbene Linie: **175m**; orange Linie: **175n**; schwarze gestrichelte Linie: **181a**; blaue Linie: **181b**; blaue gestrichelte Linie: **181c**; grüne Linie: **181e**).

Die einzige Limitierung einer effektiven Nutzung der Sonneneinstrahlung erwächst aus den relativ niedrigen Leerlaufspannungen, die wiederum insbesondere für die Squaraine, die die

Bildung von *J*-Aggregaten aufweisen, zu beobachten ist. So erzielen **175h**, **175i** und **181b** lediglich V_{OC} -Werte von 0.31 V bis 0.33 V, wodurch trotz der hervorragenden Photoströme und Füllfaktoren der Zellen der Wirkungsgrad bei vergleichsweise niedrigen Werten verharret. Auch **175m** und **181e** weisen nur geringfügig bessere V_{OC} -Werte von $V_{OC} = 0.36$ V bzw. $V_{OC} = 0.38$ V auf. Verglichen mit der V_{OC} von **175b** von 0.66 V generieren einige dieser Bauteile eine um mehr als 50 % geringere Spannung. Trotz der extrem positiven Auswirkungen der zu beobachtenden Morphologieänderung auf den Wirkungsgrad, scheint diese somit aber ungünstige Auswirkungen auf die V_{OC} zu haben.

Im Hinblick auf die V_{OC} werden in der Literatur zahlreiche limitierende Faktoren und ihre Ursachen diskutiert, darunter auch Charge-Transfer-Zustände und energetische Unordnung.^[274,275] Daneben kommt nach Maurano *et al.* der Rekombinationsdynamik in organischen Solarzellen eine entscheidende Bedeutung für die V_{OC} zu.^[276] Viele dieser limitierenden Faktoren können in den vorliegenden BHJ-Solarzellen als maßgebliche Verlustfaktoren nicht ausgeschlossen werden, da ihre Bestimmung mit den vorhandenen technischen Mitteln nicht möglich war. Allerdings lassen sich bei der Interpretation der erhaltenen V_{OC} -Daten zwei grundsätzliche Überlegungen anstellen. Zum einen zeigt die Ausbildung der doch scharfen *J*-Aggregatbanden in den aktiven Schichten der Zelle, dass die Chromophore eine hochgeordnete Struktur mit definierter exzitonischer Wechselwirkung eingehen. Eine solche Anordnung der Chromophore konnte bereits in den Kristallen für **175h** und in dünnen Filmen über die Absorptionseigenschaften nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.4.2, Abbildung 79). Aufgrund der spektralen Übereinstimmungen zwischen Kristall, Dünnschicht und Blend kann daher über die Absorption der Squaraine im Blend auf ihre Organisation in *J*-artige antiparallele Dimere, analog der in Abbildung 80 beschriebenen, geschlossen werden. Somit kann man auch davon ausgehen, dass es im Blend durch die Aggregation der Squaraine zu einer Auslöschung ihres Grundzustandsdipolmoments auf supramolekularer Ebene kommt, wodurch zumindest Verluste der V_{OC} durch eine energetische Unordnung aufgrund einer Verbreiterung der Zustandsdichte in den vorliegenden Fällen eher zu vernachlässigen sein dürfte.

Der weitaus bedeutendere Faktor ergibt sich allerdings ebenfalls aus der Aggregation der Squaraine. Aufgrund der Wechselwirkung im Festkörper kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, wodurch die energetische Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus im Blend nicht den gemessenen Werten in Lösung entspricht.^[277] Quantenchemische Berechnungen an Anthrazenkristallen konnten belegen, dass eine dichtere Packung der Moleküle zu einer

stärkeren Bandaufspaltung führt.^[278] Überträgt man diese Ergebnisse auf die hier vorgestellten Squaraine, so könnte dies bedeuten, dass durch die Aggregation die Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund der dichteren Packung der Chromophore zunimmt, wodurch sich die tatsächliche Bandlücke $\Delta E_{D/A}$ im Blend verglichen mit der in Lösung gefundenen deutlich verringert.

Daneben darf aber nicht vergessen werden, dass eine Ausbeutung des NIR-Bereichs immer mit einer Verringerung der nutzbaren Bandlücke und damit einer Verringerung der V_{OC} einhergeht. So besitzt ein Photon bei 400 nm eine nutzbare Anregungsenergie von 3.1 eV. Bei 600 nm, dem Wellenlängenbereich in dem der Großteil der photovoltaischen Rekordhaltermaterialien absorbiert, beträgt die Anregungsenergie pro Photon immerhin noch 2.1 eV, während sie bei 900 nm lediglich noch 1.4 eV beträgt. Wie von Janssen und Mitarbeitern herausgearbeitet werden konnte, summieren sich darüber hinaus die in der Zelle zwangsläufig auftretenden Verluste an V_{OC} zu ca. 0.6 eV.^[279] Angesichts dieser Zahlen wird deutlich, dass V_{OC} -Werte von 1 V, wie sie in den momentanen Rekordzellen gefunden werden, für NIR-Materialien weitaus schwieriger zu realisieren, wenn nicht sogar unmöglich zu erreichen sind. Nichts desto trotz stellen diese Squaraine aufgrund ihrer hohen J_{SC} und FF interessante Materialien für den Einsatz in Tandemzellen zur Nutzbarmachung der NIR-Strahlung dar, da in einer solchen Tandemarchitektur der niedrigste Füllfaktor und die niedrigste Stromdichte die Grenzen für das gesamte Bauteil bestimmen, während sich die Spannung der Zellen lediglich addiert. Darüber hinaus könnte ihr Aggregationsverhalten im Festkörper eine direkte optische Kontrolle und Interpretation ihrer Organisation innerhalb der aktiven Schicht ermöglichen.

3.5.3 Vergleich mit anderen Squarain-basierten BHJ-Solarzellen

Parallel zu der hier beschriebenen Arbeit haben sich, wie bereits in Kapitel 2.1.5.4 vorgestellt, zwei andere Gruppen mit dem Einsatz von Squarainen in BHJ-Solarzellen beschäftigt.^[13,172,173]

Die Gruppe um Marks und Pagani setzten dabei auf Squaraine des Typs **104** mit elektronenreichen Pyrroldonereinheiten, wie sie in Abbildung 87 dargestellt sind. In Kombination mit PCBM erzielten diese Zellen Wirkungsgrade von bis zu 1.34 %. Als limitierenden Faktor dieser Zellen können die niedrigen J_{SC} - und FF -Werte von $J_{SC} = 5.70 \text{ mA cm}^{-2}$ und $FF = 0.35$ für die Kombination **104a**/PCBM angesehen werden.^[13]

Diese niedrigen Werte können ihren Ursprung zum einen in der schmalen Absorptionsbande der Squaraine haben, die lediglich den Spektralbereich von 550 nm bis 850 nm abdecken, zum anderen in den Packungseigenschaften der Chromophore, die zwar dichtgepackte π -Stapel ausbilden, aber aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Diphenylseitengruppen keine mehrdimensional vernetzten Strukturen ausbilden, wie sie für einen effizienten Exzitonen- und Ladungstransport in der aktiven Schicht von Nöten sind.^[171] Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass eine merkliche Steigerung des Wirkungsgrades auf 1.99 % erst in Kombination mit PC₇₁BM erreicht werden konnte, welches zusätzliche Absorbanz im blauen Spektralbereich erzeugt.^[171] Dadurch konnten die J_{SC} auf respektable Werte von $J_{SC} = 9.32 \text{ mA cm}^{-2}$ gesteigert werden, während der FF nur unmerklich von 0.35 auf 0.37 anstieg.

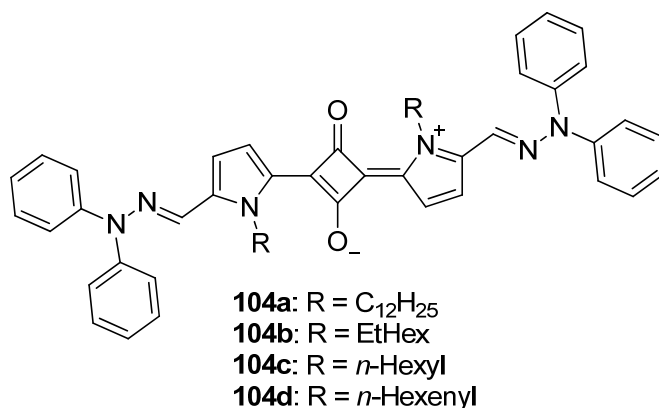


Abbildung 87. Molekülstrukturen der von Marks und Pagani in BHJ-Solarzellen eingesetzten Squaraine **104a-d**.

Die Gruppe um Forrest und Thompson setzten dagegen das Squarain **105** (Abbildung 88) sowohl in lösungsprozessierten als auch in vakuumprozessierten Solarzellen ein.^[172-174] Der höchste Wirkungsgrad konnte dabei für eine lösungsprozessierte Zelle bestehend aus **105**/PC₇₀BM erhalten werden.^[172]

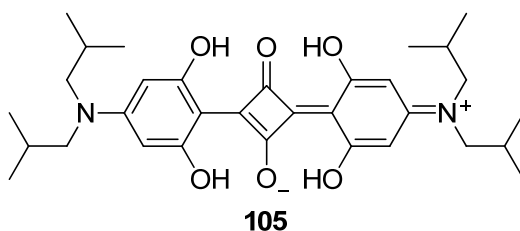


Abbildung 88. Molekülstruktur des sowohl lösungs- als auch vakuumprozessierbaren Squarains **105**.

Die beste Solarzelle in dieser Serie erreichte dabei einen Wirkungsgrad von 5.5 % bei J_{SC} - und FF -Werte von $J_{SC} = 12.0 \text{ mA cm}^{-2}$ und $FF = 0.5$. Sie erreicht damit ähnlich gute J_{SC} -

Werte wie die beste in dieser Arbeit vorgestellte Zelle mit $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$. Obwohl das Squarain **105** an sich, wie die von Marks eingesetzten Squaraine des Typs **104**, nur eine schmale langwellige Absorptionsbande aufweist, kann durch die Verwendung von PC₇₀BM der komplette sichtbare Spektralbereich von 300 nm bis 700 nm abgedeckt werden.

Vergleicht man nun die photovoltaischen Kennzahlen dieser und der in dieser Arbeit vorgestellten Squaraine, so wird deutlich, dass diese sich, abgesehen von den etwas schlechteren J_{SC} - und FF -Werten der Marks-Squaraine, insbesondere in einer Größe unterscheiden: der V_{OC} . Insbesondere das Squarain **105** von Forrest und Thompson liefert mit einer V_{OC} von $V_{OC} = 0.92 \text{ V}$ einen signifikant höheren Wert als die übrigen beschriebenen Squaraine, woraus die herausragenden Wirkungsgrade im Vergleich zu den anderen Squarainen resultieren. Im Vergleich mit der besten hier beschriebenen Zelle (**175h**/PCBM) ist dies eine Differenz von 0.61 eV. Betrachtet man allerdings die Absorptionswellenlängen der Squaraine, so besitzt **105** mit einem Absorptionsmaximum im Film bei 700 nm auch eine um 220 nm hypsochromere Absorptionswellenlänge als **175h**. Dieser Unterschied ist gleichbedeutend mit einer um 0.42 eV größeren Bandlücke im Falle von Squarain **105**, worin der entscheidende Unterschied in Bezug auf die V_{OC} und die erreichbaren Wirkungsgrade begründet liegen dürfte. An dieser Betrachtung wird daher nochmals deutlich, dass eine Nutzbarmachung des NIR-Bereiches zwangsläufig mit Abstrichen in der V_{OC} einhergeht.

Kapitel 4

—

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese NIR-absorbierender Squaraine mit optimierten Absorptions- und elektronischen Eigenschaften für den Einsatz in lösungsprozessierten organischen BHJ-Solarzellen, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Meerholz (Köln) gebaut und charakterisiert wurden. Hierzu sollte durch eine detaillierte Untersuchung der Moleküleigenschaften und durch die Aufklärung ihrer supramolekularen Selbstorganisation in organischen Lösungsmitteln sowie ihrer Organisation im Festkörper über Einkristallstrukturanalysen und Festkörperspektren eine Struktur-Wirkungsbeziehung abgeleitet werden.

Einen umfassenden Überblick über die bekannten Synthesestrategien zur Herstellung von Squarainchromophoren sowie die Grundlagen supramolekularer Wechselwirkungen und die Funktionsweise von BHJ-Solarzellen gibt Kapitel 2. Daneben werden in diesem Kapitel auch die Eigenschaften und die daraus resultierenden bisherigen funktionalen Anwendungen von Squarainen vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die gefundenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Dabei wird zunächst die Synthese von klassischen Squarainen sowie die Einbringung verschiedener Akzeptorfunktionen an den zentralen Squarainvierring und ihr Einfluss auf die Stabilität der resultierenden akzeptorsubstituierten Squaraine vorgestellt, bevor schließlich die Variation der Donoreinheiten an dicyanovinylsubstituierten Squarainen beschrieben wird. Das dicyanovinylsubstituierte Quadratsäurederivat **171** erwies sich dabei als eine ideale Ausgangsverbindung für eine breite Donorvariation, über die selbst Chinoliniumdonoren wie **174a-e** verwendet werden können, die über die klassische Squarainsynthese bei Umsetzung mit

Quadratsäure lediglich das 1,2-Substitutionsprodukt hervorbringen. Im weiteren Verlauf konnte dabei anhand detaillierter Untersuchungen der molekularen Eigenschaften der synthetisierten Squaraine gezeigt werden, dass die Einbringung von zusätzlichen Akzeptorfunktionen deutliche Auswirkungen auf die Molekülgeometrie und somit auch auf die spektralen und elektronischen Eigenschaften hat. Der zusätzliche Raumbedarf der Akzeptorfunktion führt zu einer *cis*-Konfiguration der Donoreinheiten, wodurch sich die Symmetrie der akzeptorsubstituierten Squaraine von der für klassische Squaraine gefundenen C_{2h} -Symmetrie in eine C_{2v} -Symmetrie ändert. Diese Symmetrieänderung hat geänderte Auswahlregeln zur Folge, die sich in den spektralen Eigenschaften durch die Ausbildung einer zweiten hypsochromen Absorptionsbande ausdrücken, die durch die quantenchemische Berechnung der Grenzorbitalenergieniveaus eindeutig den Übergängen vom HOMO-Niveau in das LUMO+1-Niveau sowie vom HOMO-1-Niveau ins LUMO-Niveau zugeordnet werden kann. Elektronisch führen die zusätzlichen Akzeptorfunktionen zu einer energetischen Absenkung der Grenzorbitalenergien sowie zu einer Verkleinerung der Bandlücke, was sich spektral wiederum durch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande ausdrückt. Die Variation der Donoreinheiten hat mit steigender Donorstärke ebenfalls eine Abnahme der Bandlücke zur Folge, wodurch es möglich wird, einen breiten Absorptionsbereich abzudecken. Die in dieser Arbeit beschriebenen Chromophore sind dabei in der Lage, einen Wellenlängenbereich vom sichtbaren Spektralbereich bei 600 nm für **175a** bis weit in den NIR-Bereich bis nahe 1000 nm für **183** abzudecken. Dabei konservieren diese Verbindungen ihre ausgesprochen guten Fluoreszenzeigenschaften vom sichtbaren bis weit in den NIR-Bereich, so dass mit dieser Farbstoffserie auch bei der Emission ein ausgesprochen breiter Spektralbereich abgedeckt werden kann. So ist es möglich, die Emissionswellenlänge durch eine geeignete Wahl der Donorbausteine vom sichtbaren Spektralbereich von 620 nm für **175a** bis weit ins NIR durchzustimmen, sodass sich die Emission für **183** bis zu einer Wellenlänge von 1200 nm erstreckt. Die Chromophore weisen dabei über den gesamten Spektralbereich bis in den NIR-Bereich extrem hohe optische Helligkeiten auf. So besitzt der langwelligste Fluorophor dieser Serie, das Squarain **183**, in Toluol ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 989$ nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\max} = 310\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und kombiniert mit der für solch langwellige Fluorophore ausgezeichneten Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{fl}} = 0.10$ eine optische Helligkeit von $31\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die ausgezeichneten Absorptions- und Emissionseigenschaften dieser Farbstoffe können über das rigide π -Gerüst der Chromophore erklärt werden, wodurch Beiträge zur Fluoreszenzlöschung

über Schwingungsrelaxationen verringert werden. Die rigide Chromophorstruktur drückt sich dabei ebenfalls in der geringen Stokes-Verschiebung aus, die für diese Chromophore charakteristisch ist. Neben den beobachteten spektralen Veränderungen erzeugt die geänderte Molekülgeometrie darüber hinaus ein permanentes Grundzustandsdipolmoment μ_g , dessen Größe mittels EOAM für eine ausgewählte Serie akzeptorsubstituierter Squaraine untersucht wurde und zwischen 4.3 D und 6.0 D variiert. Dabei weisen die Chromophore eine ausgeprägte negative Elektrochromie auf und man findet eine orthogonale Orientierung des Übergangsdipolmoments μ_{ag} zum Grundzustandsdipolmoment μ_g , das in der Akzeptorachse orientiert ist. Ebenso wie bei den elektronischen Eigenschaften zeigen diese akzeptorsubstituierten Squaraine auch ein sehr ähnliches Oxidations- und Reduktionsverhalten. So weisen alle Squaraine relativ niedrige und vollständig reversible Oxidationshalbprozesse zwischen -0.02 V und 0.20 V auf. Diese leichte Oxidierbarkeit hat zur Folge, dass Squaraine in Acetonitrillösung von Cu^{2+} -Ionen oxidiert werden können. Anhand von SEC-Studien konnte dabei eindeutig gezeigt werden, dass die Oxidation der Chromophore spezifische spektrale Veränderungen, die bisher häufig der Komplexbildung von Metallkationen zugeschrieben wurden, hervorruft und diese somit nicht aufgrund einer spezifischen Wechselwirkung sondern einzig durch die Oxidation der Chromophore verursacht werden.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Squarain **142** aufgrund von π - π -Wechselwirkungen und in Kombination mit gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen in Toluol in einem kooperativen Selbstorganisationsprozess lange Fasern mit H -Kopplung zwischen den Chromophoren ausbildet, die eine Länge von mehreren μm aufweisen. Die Bindungskonstante des supramolekularen Polymerisationsprozesses konnte dabei auf $K = 4.87 \pm 0.13 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ abgeschätzt werden, woraus sich eine Gleichgewichtskonstante der Nukleation von $K_2 = 4.87 \pm 0.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ergibt. Die so erzeugten supramolekularen Polymerfasern zeigten in PR-TRMC-Messungen eine Lochmobilität entlang des Chromophorkerns von $\mu_h = 0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, welche potentielle Anwendungen der Aggregate in der organischen Elektronik ermöglichen könnte.

Für die akzeptorsubstituierten Squaraine **177b**, **177c** und **177d** konnte gezeigt werden, dass das Grundzustandsdipolmoment zur Ausbildung antiparalleler Dimere führt, welche über zusätzliche halogeninduzierte dispersive Wechselwirkungen in einem isodesmischen Wachstumsprozess H -Aggregate ausbilden. Die Stärke der Aggregation nimmt dabei in Abhängigkeit des Halogens in der Reihe von **177b** nach **177d**, d.h. von Chlor über Brom nach Iod, zu und man findet bei einer Temperatur von $T = 293$ K Werte von $K_e = 8.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für

177b, $K_e = 1.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ für **177c** und $K_e = 1.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ für **177d**. Mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnte dabei eine exakte Strukturaufklärung erfolgen. Auf HOPG-Substraten ordnen sich diese *H*-Aggregate in lamellaren Strukturen an, woraus wiederum funktionale Eigenschaften in elektronischen Bauteilen erwachsen könnten.

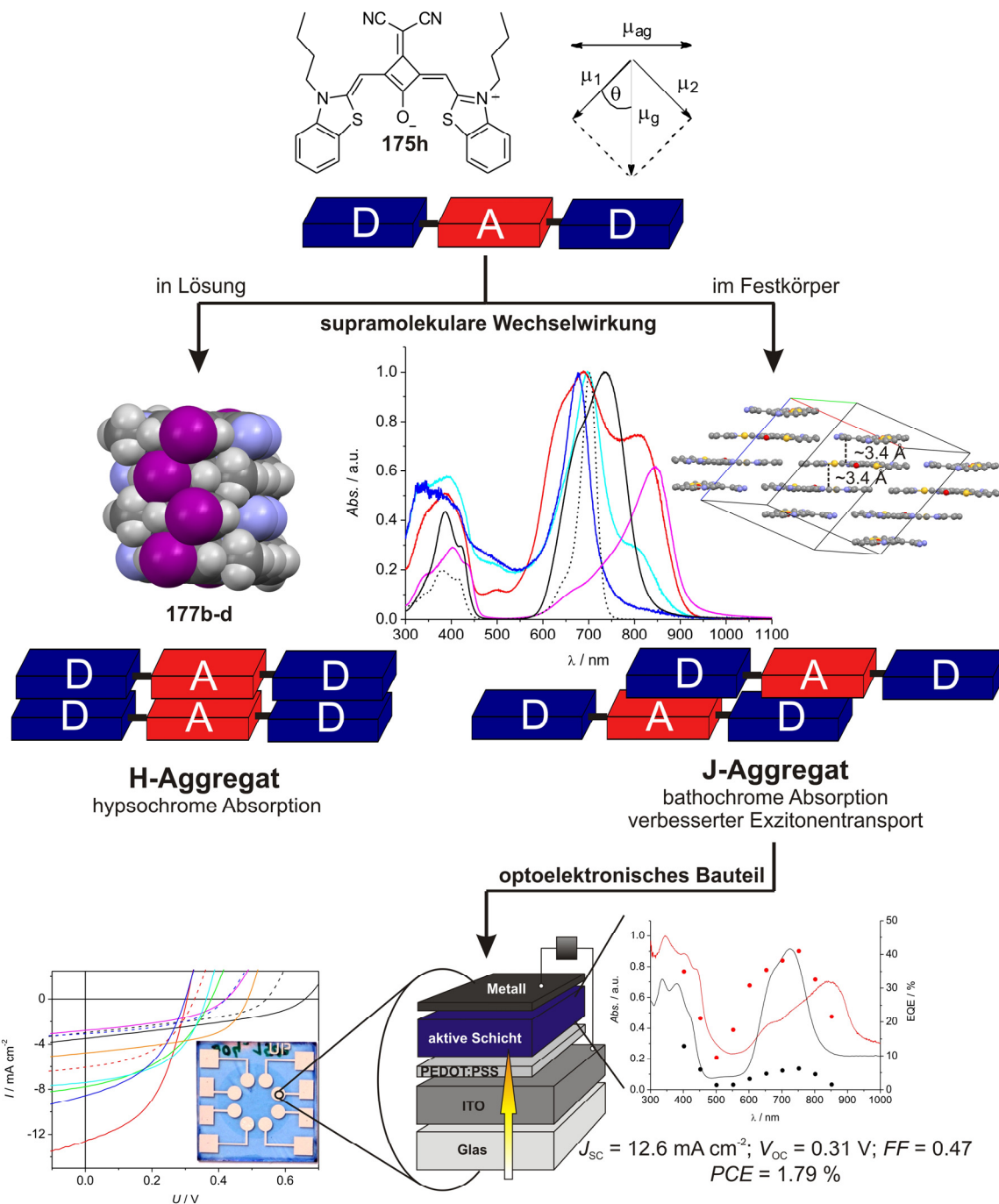


Abbildung 89. Schematische Darstellung von Squarainaggregationsmotiven in Lösung und im Festkörper. Basierend auf ihren molekularen Eigenschaften führt das Grundzustandsdipolmoment der akzeptorsubstituierten Squaraine zu einer antiparallelen Anordnung der Moleküle. Im Festkörper kommt es zur Ausbildung von *J*-aggregierten Domänen, die in BHJ-Solarzellen ausgezeichnete Exziton- und Ladungs-transporteigenschaften zeigen.

Beim Übergang von gelösten Aggregaten in den Festkörper findet man die in den *H*-Aggregaten der akzeptorsubstituierten Squaraine gefundene antiparallele Anordnung der Chromophore in den Einkristallstrukturen dieser Squaraine wieder. Anhand der Einkristallstrukturen von **175b**, **175h**, **175n** und **181a** wird dabei deutlich, dass das Grundzustandsdipolmoment zu einer antiparallelen Anordnung der Chromophore im Kristallgitter führt und für jedes Squarain ein „Dimersynthon“ identifiziert werden kann. Für planare Squaraine mit sterisch wenig anspruchsvollen Donorbausteinen wie **175h** und **175n** findet man dabei diese „Dimersynthone“ in einer Backsteinanordnung, die eine dichte Packung der Chromophore ermöglicht und dadurch gute Ladungstransporteigenschaften erwarten lässt. Sterisch anspruchsvolle Donoren wie in **175b** und **181a** führen dagegen zu Anordnungen, in denen keine mehrdimensionale Vernetzung der Chromophore gefunden wird. In Filmen dieser Squaraine führen diese Packungsunterschiede zu deutlich unterschiedlichen Eigenschaften. Während in Filmen von **175b** über Tempern keine Morphologieänderungen induziert werden können, sind planare Squaraine in der Lage, eine Reorganisation einzugehen, die sich in den Absorptionsspektren der Filme durch Ausbildung von Aggregatbanden ausdrücken. Für **175h** beobachtet man dabei beim Tempern die Ausbildung einer bathochrom verschobenen Bande, die auf einer *J*-aggregatartigen exzitonischen Wechselwirkung beruht. Diese exzitonische Kopplung findet man auch im Absorptionsspektrum des Einkristalls von **175h**, wodurch man das für **175h** gefundene *J*-aggregatartige Dimersynthon in der Einkristallstruktur von **175h** als Strukturmodell für die im Film auftretende *J*-Aggregatanordnung heranziehen kann. Diese Ausbildung von *J*-Aggregaten in den Squarainfilmen findet man auch in den aktiven Schichten dieser Squaraine in organischen BHJ-Solarzellen wieder. Im Blend mit PCBM kommt es dabei wie im Falle von **175h** beim Tempern der aktiven Schicht wieder zur Ausbildung von *J*-aggregatartigen Domänen innerhalb des Blends, was auf eine bessere Phasenseparation und eine Reorganisation der PCBM und Squarainmoleküle innerhalb der aktiven Schicht zurückzuführen ist. Diese Aggregation führt in den Solarzellen zu einer dramatischen Steigerung der Wirkungsgrade und die Solarzellen der Squaraine, die eine solche *J*-Aggregation in der aktiven Schicht aufweisen, zeigen extrem hohe Stromdichten J_{SC} . Die beste Zelle der untersuchten Serie aus **175h**/PCBM erreicht dabei einen Wirkungsgrad von 1.79 % und weist dabei erstaunlich hohe J_{SC} und FF von $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$ und $FF = 0.47$ auf. Diese ausgezeichneten Kennzahlen der Solarzellen lassen sich auf gute Exziton- und Ladungstransporteigenschaften dieser *J*-Aggregate zurückführen. Insbesondere die hohen

Photoströme sind damit in der Größenordnung der besten heute bekannten organischen Solarzellen und ihr Wirkungsgrad wird lediglich durch die niedrige Leerlaufspannung V_{OC} beschränkt, die für die beste in dieser Arbeit beschriebene Zelle lediglich 0.31 V beträgt. Angesichts der extrem guten NIR-Absorptionseigenschaften mit einer Absorption bis über 900 nm und einer EQE von 22 % bei 850 nm sind diese Farbstoffe trotz der limitierenden Spannungen jedoch ausgezeichnete Kandidaten für den Einsatz in Tandem-Solarzellen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Squaraine herausragend gute NIR-Absorptions- und NIR-Emissionseigenschaften aufweisen, die sie für zahlreiche Anwendungen interessant machen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass ihre besondere *cis*-Konfiguration und ihr daraus resultierendes Dipolmoment zu vorteilhaften Anordnungen in dünnen Filmen und in Blends mit PCBM führen. Diese Strukturen zeigen für dipolare Moleküle beeindruckende Exziton- und Ladungstransporteigenschaften, die vielversprechende Anwendungen in der organischen Elektronik wie in hier untersuchten lösungsprozessierten BHJ-Solarzellen oder auch in OFETs erwarten lassen.

Kapitel 5

—

Summary

The aim of this work was the synthesis of a series of novel NIR absorbing squaraine dyes with optimised electronic and absorption properties for application in solution processed organic BHJ solar cells, which were built and characterised in cooperation with the group of Prof. Dr. K. Meerholz (Cologne). For this, a detailed investigation of their molecular properties and their self-assembly in organic solvents, as well as their organization tendencies in solid state by single crystal analysis and solid state UV/vis absorption spectroscopy, should be performed in order to derive a structure-property relation.

A comprehensive overview of the different known synthetic pathways towards squaraine chromophores as well as the fundamental supramolecular interactions and the basics of BHJ solar cells are given in Chapter 2. Beside this, the chapter presents the properties and the resultant functional applications of known squaraines.

Finally, Chapter 3 presents and discusses the obtained results. Initially the synthesis of classic squaraines and the introduction of different acceptor moieties at the central four membered squaraine rings is described, along with their influence on the stability of the resulting acceptor-substituted squaraines. In the following, the donor variation of dicyanovinyl substituted squaraines is presented. The dicyanovinyl substituted squaric acid derivative **171** proved to be an ideal starting point for a broad donor variation, which even allowed the introduction of quinolinium donor moieties as seen in **177a-e**. These products cannot be attained by classic squaraine syntheses as they would afford the undesired 1,2-condensation product. Successive detailed investigations of the molecular properties of the synthesised squaraines showed, that the introduction of the additional acceptor units have significant

influences on the molecular geometry and thus also on the spectral and electronic properties. The additional steric demand of these acceptor functions leads to an all *cis*-configuration of the donor moieties resulting in a C_{2v} molecular symmetry for the acceptor-substituted squaraines compared to the C_{2h} molecular symmetry found for classical symmetric squaraines. The change of symmetry induces different selection rules which are expressed in the change of the spectral properties by the evolution of a second hypsochromic absorption band. By quantum chemical calculations, this additional absorption band can doubtless be ascribed to the transitions from the HOMO level to the LUMO+1 level and from the HOMO-1 level to the LUMO level. Concomitantly, the additional acceptor function leads to an energetic lowering of the frontier molecular orbital levels and to a decrease of the band gap which is expressed by a bathochromic shift of the absorption band. The variation of the donor moieties also induces a decrease of the optical band gap with increasing donor strength. Thereby, the absorption can be tuned over a broad wavelength range. Thus, the squaraine chromophores, described in this work, cover the wavelength range from 600 nm (**175a**) in the visible region to far in the NIR at 1000 nm (**183**). Simultaneously, their excellent fluorescence properties are preserved from the visible to the NIR range. By that, the emission of the synthesised squaraines can be tuned over a broad wavelength region, affording chromophores with emission from 620 nm (**175a**) to 1200 nm (**183**). Over the whole spectral range up to the far NIR, the studied chromophores exhibit excellent optical brightness. Thus, the longest wavelength dye of the series (**183**) exhibits an absorption maximum in toluene at $\lambda = 989$ nm and a molar absorption coefficient of $\epsilon_{\max} = 310\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Combined with the excellent fluorescence quantum yield, considering the NIR emission wavelength, of $\Phi_{\text{fl}} = 0.10$ an optical brightness of $31\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ is achieved. The excellent absorption and emission properties of those dyes can be explained by the rigid chromophore π -system. Thereby, contributions to the fluorescence quenching related to molecular vibrations are minimized. Furthermore, the rigid chromophore structure is expressed by the small Stokes shift observed, suggesting that only minor structural changes upon excitation are taking place. Beside the spectral changes, the change in symmetry induces a permanent ground state dipole moment μ_{g} , which was studied by EOAM for an exemplary squaraine series. By this, values between 4.3 D and 6.0 D were obtained. Thereby, the chromophores exhibit a pronounced negative electrochromic behaviour. Furthermore, the transition dipole moment μ_{ag} features an orthogonal orientation towards the ground state dipole moment μ_{g} which is oriented in the acceptor axis.

Alike their electronic properties, the studied acceptor-substituted squaraines also exhibit a similar oxidation and reduction behaviour. All squaraines exhibit relatively low and totally reversible first oxidation potentials which range between -0.02 V and 0.20 V. These low oxidation potentials give rise to an easy oxidation of squaraines by Cu^{2+} -ions in acetonitrile solutions. It could further be proven by SEC experiments that previously observed spectral changes upon addition of copper ions can doubtlessly be ascribed to the oxidation of the chromophores rather to the previously postulated complexation of the metal cations by binding sites of the chromophore.

Furthermore, the self-assembly of different squaraines could successfully be studied within this work. Thereby it was shown that squaraine **142** forms extended *H*-aggregated fibres with a length of several μm in toluene solution by a cooperative growth mechanism. The binding between the monomeric units within the supra-molecular polymer strands is thereby mediated by π - π -interactions in combination with directed H-bonding. The binding constants could be determined to $K = 4.87 \pm 0.13 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ affording an equilibrium constant for the nucleation of $K_2 = 4.87 \pm 0.13 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. PR-TRMC measurements showed a notable charge carrier mobility along the polymer fibres of $\mu_{\text{h}} = 0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ giving rise to potential future applications of those aggregates in organic electronic devices.

In the case of the acceptor-substituted squaraines **177b**, **177c** and **177d** it could be further shown that the permanent ground state dipole moment induces an antiparallel stacking of the chromophores within their *H*-aggregates which are stabilized by additional halogen induced dispersive and electrostatic interactions. Within the observed isodesmic aggregation processes, the aggregation strength increases depending on the nature of the halogen atom in the series **177b**, **177c** to **177d** or equivalent to the series chlorine via bromine to iodine. The aggregation constants for the three studied processes could thereby be determined to be $K_{\text{e}} = 8.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ for **177b**, $K_{\text{e}} = 1.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ for **177c** and $K_{\text{e}} = 1.27 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ for **177d** at $T = 293$ K. The exact aggregate structure could be elucidated by two-dimensional NMR spectroscopy. Further studies of the aggregates on HOPG surfaces gave nicely ordered lamellar patterns of the *H*-aggregates giving once again rise to future applications in organic electronic devices.

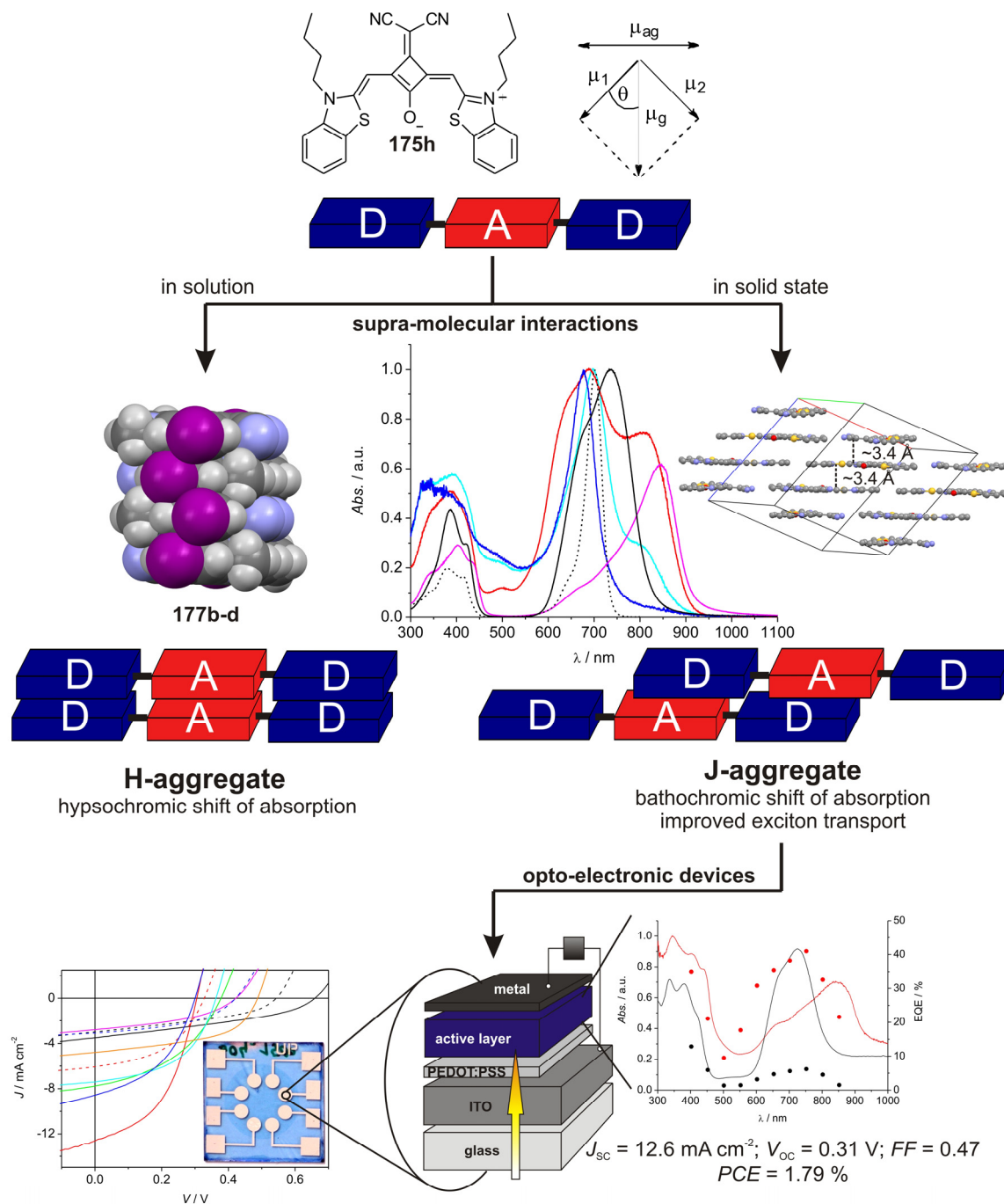


Figure 89. Schematic illustration of the observed squaraine aggregation motives in solution and solid state. Based on their molecular properties, the ground state dipole moment of acceptor-substituted squaraines leads to an antiparallel organisation of the chromophores within functional dye architectures. In solid state, the formation of *J*-type domains in BHJ solar cells affords excellent exciton and charge carrier mobility.

When switching from liquid to solid state, the antiparallel orientation of the acceptor-substituted squaraines found in *H*-aggregates in solution is also observed in their crystal structures. By means of the crystal structures of **175b**, **175h**, **175n** and **181a** it becomes clear

that the ground state dipole moment leads to an antiparallel orientation of the chromophores in the crystal lattice. There, a dimer synthon can be identified for each squaraine. For planar squaraines featuring sterically less demanding donor moieties like **175h** and **175n**, a dense brickstone packing of these dimer synthons within the crystal lattice is found. In such dense arrangements excellent charge transport properties can be expected. However, sterically demanding donor moieties as present in **175b** and **181a** cause solid state arrangements which do not facilitate a multi-dimensional cross-linked arrangement of the chromophores. In thin organic films these packing differences of the squaraines provoke significant property changes.

Whilst annealing has no influence on the morphology of films consisting of **175b**, films of planar squaraines do show tremendous morphology changes upon annealing which can be monitored by the evolving of aggregate bands in the absorption spectra of these films. For **175h** the annealing leads to the formation of a bathochromic shifted absorption band which indicates a *J*-type excitonic interaction. The same excitonic interaction is found in the single crystal absorption of **175h** which allows the structure assignment of the *J*-type aggregate in the films to the found *J*-type dimer synthon of **175h**. The same *J*-aggregation as observed in the films is also found in the active layers of those squaraines in solution processed BHJ solar cells. As in the case of **175h**, the same *J*-type aggregation pattern is also observed in blends with PCBM, which show the formation of *J*-type domains upon annealing of the active layer in BHJ devices. This behaviour can be ascribed to an improved phase separation and a reorganisation of the PCBM and squaraine molecules within the active layer. This aggregation leads to a significant increase of the *PCE* of the respective solar cells. Furthermore, squaraine based devices featuring the described *J*-type aggregation exhibit extremely high J_{SC} values. The best solar cell of the studied series consisting of **175h**/PCBM features a *PCE* of 1.79 % and exhibits favourably high J_{SC} and *FF* values of $J_{SC} = 12.6 \text{ mA cm}^{-2}$ and $FF = 0.47$. These extreme high characteristic photovoltaic figures can be ascribed to good exciton and charge transport properties of these *J*-aggregates. In particular, the extremely high photo currents are in the same range as the best organic solar cells known today. Their *PCE* is only limited by the low V_{OC} of 0.31 V, found for the best device. In view of the excellent NIR properties with absorption above 900 nm and an *EQE* of 22 % at 850 nm, these dyes are, despite their limited V_{OC} , excellent candidates for the use in tandem architectures.

Concluding the results of the present work, the here described acceptor-substituted squaraines exhibit extremely favourable NIR absorption and emission properties which make them ideal candidates for a broad variety of functional applications. Furthermore, the additional acceptor functions provoke a *cis*-configuration, resulting in a permanent ground state dipole moment which becomes a dominating ordering force in supramolecular arrangements of those squaraine dyes in solution as well as in thin organic films and in blends with PCBM. These structures feature unprecedented exciton and charge carrier mobilities for dipolar molecules with promising properties for the application in organic photovoltaics, as demonstrated in this work and for possible future applications such as OFETs.

Kapitel 6

—

Experimententeil

6.1 Materialien und Methoden

Massenspektrometrie

ESI-Spektren wurden mit einem Bruker micrOTOF focus aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AV 400 MHz oder DMX 600 MHz Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ der gemessenen Spektren sind in ppm-Werten angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard ($\delta = 0.00$) bzw. auf das entsprechende Lösungsmittelsignal. Multiplizitäten sind als s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), dt (Dublett von Triplets), tt (Triplet von Triplets), q (Quartett), m (Multipllett) und bm (breites Multipllett) am jeweiligen Signalschwerpunkt angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde in selbstgepackten Glassäulen verschiedener Größe mit Kieselgel (Korngröße 35-70 μm , 60 Å der Firma Acros bzw. Merck) durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Olympus BX41 ermittelt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

UV/Vis/NIR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 950, einem Perkin Elmer Lambda 40 oder einem Perkin Elmer Lambda 35 Spektrometer aufgenommen. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Perkin Elmer PTP-1+1 Pelitier System. Für alle Messungen wurden spektroskopisch reine Lösungsmittel und herkömmliche Quarzglas-küvetten (Hellma) mit einer Ganglänge von 10 cm, 5 cm, 1 cm, 5 mm, 2 mm, 1 mm, 0.1 mm und 0.01 mm verwendet.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden mit einem PTI QM-4/2003 Spectrofluorometer und mit einem PTI QM-4/2003 Spectrofluorometer mit NIR-Erweiterung (Q-73; 500 nm-1700 nm) im Arbeitskreis von Prof. Lambertgemessen. Die Fluoreszenzspektren sind gegen die Detektorsensitivität und die Lampenintensität korrigiert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden über die Hochverdünnungsmethode ($OD < 0.05$) und als Mittelwert für drei verschiedene Anregungswellenlängen bestimmt,^[280] wobei Rhodamin 800 ($\Phi_{fl} = 0.21$ in Ethanol)^[228] und Indocyaningrün ($\Phi_{fl} = 0.13$ in DMSO)^[236] als Standard verwendet wurden.

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.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Dynamische Lichtstreuungsmessungen wurden mit einem Beckman Coulter N5 submicron Particle Size Analyzer und Helma Fluoreszenzküvetten unter Verwendung spektroskopisch reiner Lösungsmittel durchgeführt.

DSC

DSC-Thermogramme wurden mit einem DSC Q1000 von TA Instruments aufgenommen.

GPC

Für die Aufreinigung mittels GPC wurde die präparative Recycling-GPC LC-9105, Japan Analytical Industry Co., Ltd. (JAI) mit JAIGEL 2H+2.5H Säulen verwendet.

Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammetrie wurde mit einem kommerziellen elektrochemischen Standardanalysator (EC epsilon; BAS Instruments, UK) in einer drei-Elektrodeneinraumzelle durchgeführt. Dichlormethan (HPLC Reinheitsstufe) wurde über Calciumhydrid unter Argonatmosphäre getrocknet und vor Gebrauch entgast. Der Hilfelektrolyt Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) wurde nach Literaturvorschriften synthetisiert,^[281] aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die Messungen wurden unter Argonatmosphäre bei einer Konzentration von etwa 10^{-4} M in Dichlormethan mit dem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar als internen Standard zur Kalibrierung des Potentials durchgeführt: Arbeitselektrode: Platindisk; Referenzelektrode: Ag/AgCl; Hilfelektrode: Platindraht.

Spektroelektrochemie (SEC)

Spektroelektrochemie wurde in einer speziell entworfenen Versuchsanordnung, bestehend aus einer zylindrischen Quarzglaszelle, einer scheibenförmigen Platinelektrode (\varnothing 6 mm), einer goldbeschichteten Metallplatte (V2A) als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl pseudo-Referenzelektrode im Arbeitskreis von Prof. Lambert durchgeführt. Lösungsmittel und Elektrolyt waren die gleichen wie für die CV-Experimente. Die Messung erfolgte unter Argonatmosphäre. Die Spektren wurden mit einem JASCO V-670 UV/Vis/NIR Spektrometer im Reflexionsmodus aufgenommen. Die optische Ganglänge wurde manuell über die vertikale Position der Arbeitselektrode mit einer Mykrometerschraube auf 500 μm eingestellt. Das Potential wurde mittels eines EG & G Princeton Applied Research Model 283 Potentiostaten angelegt und wurde in Schritten von 25 – 100 mV variiert.

Röntgenkristallographie

Die Kristallstrukturdaten wurden mit einem Bruker D8 Diffraktometer mit einem Apex CCD Flächendetektor und graphitmonochromatischer $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden durch Anwendung direkter Methoden gelöst, mit dem SHELX Softwarepaket verfeinert und mittels Fouriertechniken entwickelt.^[282] Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugeordnet und in die Berechnung der Strukturdaten mit einbezogen.

Verwendete Chemikalien

Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid (Aldrich)

Cyanamid (Acros Organics)

Deuteriochloroform (euriso-top)

Deuterodichlormethan (Deutero GmbH)

Deuterodimethylsulfoxid (Deutero GmbH)

Deuteromethanol (Deutero GmbH)

Deuterotetrahydrofuran (Deutero GmbH)

Deuterotoluol (Deutero GmbH)

N,N-Dibutylanilin (Acros Organics)

Hydrazinhydrat (Merck)

Indandion (Acros Organics)

3-Iodanilin (Alfa Aesar)

1-Iodbutan (Aldrich)

1-Ioddodecan (Aldrich)

1-(4-Iodphenyl)hydrazin (Alfa Aesar)

Malonsäuredinitril (Merck)

3-Methyl-2-butanon (Merck)

Methylvinylketon (Merck)

3-Oxo-2,3-dihydrobenzo[b]thiophen 1,1-dioxid (Wako)

Phenylacetylen (Acros Organics)

Quadratsäure (Acros Organics)

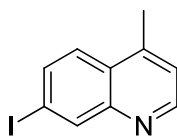
Lösungsmittel für die Spektroskopie (spektroskopisch rein): Methylcyclohexan (Aldrich), Chloroform, Dichlormethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Toluol (Uvasol Merck).

Alle weiteren Chemikalien wurden über die Chemikalienversorgung der Hochschule bezogen und falls nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Verwendete Lösungsmittel wurden, falls nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet.^[283]

6.2 Synthese

Synthese von 7-Iod-4-methylchinolin (**131**) (analog Ref. [284]):

In 135 mL Eisessig wurden 10.0 g (45.7 mmol) 3-Iodanilin und 13.0 g (47.9 mmol) Eisen(III)chloridhexahydrat gelöst und 30 min bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wurden 4 mL (48.8 mmol) Methylvinylketon über 5 min zugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene hellbraune Niederschlag abfiltriert und der Filtrerrückstand in 400 mL Ethylacetat gelöst und mit 1 M NaOH-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Zielverbindung als farbloses Öl isoliert.



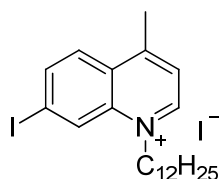
C₁₀H₈IN (269.08)

Ausbeute: 4.35 g (16.2 mmol, 35 %), farbloses Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.72 (d, ³J(H,H) = 4.36, 1H, CH_{arom}), 8.49 (d, ⁴J(H,H) = 1.8, 1H, CH_{arom}), 7.83 (dd, ³J(H,H) = 8.8, ⁴J(H,H) = 1.8, 1H, CH_{arom}), 7.74 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, CH_{arom}), 7.26 (d, ³J(H,H) = 4.36, 1H, CH_{arom}), 2.68 (s, 3H, CH₃).

Synthese von 1-Dodecyl-7-iod-4-methylchinoliniumiodid (**132**) (analog Ref. [285]):

In 16 mL Acetonitril wurden 3.34 g (12.4 mmol) 7-Iod-4-methylchinolin (**131**) und 12 mL (48.7 mmol) 1-Ioddodecan für 72 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte die Zielverbindung aus der Reaktionsmischung aus und wurde abfiltriert. Der kristalline Filtrerrückstand wurde mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.



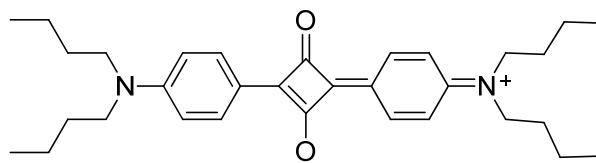
C₂₂H₃₃I₂N (565.31)

Ausbeute: 6.61 g (11.7 mmol, 94 %), beiger kristalliner Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 10.05 (d, ³J(H,H) = 6.1, 1H, CH_{arom}), 8.58 (s, 1H, CH_{arom}), 8.25 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, CH_{arom}), 8.05 (d, ³J(H,H) = 8.8, 1H, CH_{arom}), 7.98 (d, ³J(H,H) = 5.8, 1H, CH_{arom}), 5.09 (t, ³J(H,H) = 7.6, 2H, NCH₂), 2.97 (s, 3H, CH₃), 2.08 (m, 2H, CH₂), 2.21 (m, 2H, CH₃), 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.26 (m, 16H, CH₂), 1.49 (m, 2H, CH₂), 0.87 (t, ³J(H,H) = 7.0, 3H, CH₃).

Squarain **85** wurde nach Literaturvorschrift [116] hergestellt:

Eine Mischung von 342 mg (3.00 mmol) Quadratsäure und 1.23 g (6.00 mmol) *N,N*-Dibutylanilin wurden in 24 mL Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von 2 mL Triethylorthoformiat wurde die Reaktionsmischung unter Rühren für 4 h auf 100 °C erhitzt. Im Anschluß wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt. Die gebildeten dunkelgrünen Kristalle wurden isoliert und mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen.



$C_{32}H_{44}N_2O_2$ (488.72)

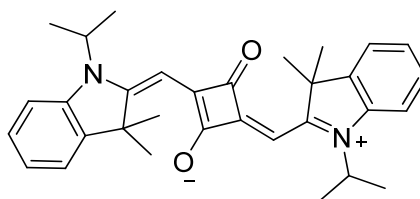
Ausbeute: 524 mg (1.07 mmol, 36 %), grüne Kristalle.

Schmp.: 192 – 194 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 8.28 (d, $^3J(H,H)$ = 9.2, 4H, CH_{arom}), 6.64 (d, $^3J(H,H)$ = 9.3, 4H, CH_{arom}), 3.35 (t, $^3J(H,H)$ = 7.7, 8H, NCH_2), 1.57 (m, 8H, CH_2), 1.31 (m, 8H, CH_2), 0.91 (t, $^3J(H,H)$ = 7.7, 12H, CH_3). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} / nm (ϵ_{max} / $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$) = 640 (325 000). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): E_{red} (X^-/X) = -1.41 V, E_{ox} (X/X^+) = 0.21 V.

Synthese von Squarain **134a,b** (analog Ref. [286]):

Eine Mischung von 228 mg (2.00 mmol) Quadratsäure und 1.37 g (4.00 mmol) 1-Butyl-2-methylen-3,3-dimethylindoliniumiodid (1.32 g (4.00 mmol) 1-Isopropyl-2-methylen-3,3-dimethylindoliniumiodid) wurden in 20 mL eines 1:4 Benzol/*n*-Butanol-Gemisches gelöst und 3 h bei 120 °C am Wasserabscheider erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silica, $CHCl_3/MeOH$ 9:1 v/v). Die analysenreine Verbindung **134b** (**134a**) wurde nach Umfällen aus einer Dichlormethan/*n*-Hexan-Mischung als grüne Kristalle erhalten.

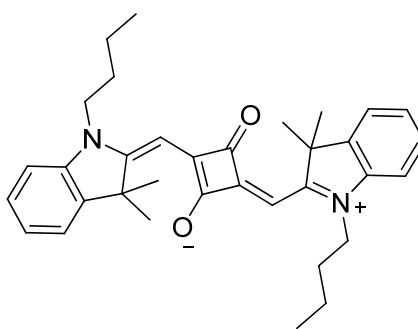
134a:



$C_{32}H_{36}N_2O_2$ (480.64)

Ausbeute: 836 mg (1.74 mmol, 87 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 282 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.32$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, $^4J(\text{H,H}) = 0.7$, 2H, CH_{arom}), 7.23 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$, 2H, CH_{arom}), 7.16 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$, 2H, CH_{arom}), 7.09 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, $^4J(\text{H,H}) = 1.1$, 2H, CH_{arom}), 6.03 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.92 (m, 2H, NCH), 1.73 (s, 12H, CH_3), 1.53 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, 12H, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 182.2$, 180.3, 170.5, 143.3, 127.7, 126.8, 123.6, 122.7, 112.3, 87.3, 49.4, 48.2, 27.3, 19.5. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 480.27713 [M^+], berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2^+$: 480.27768. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 637 (250 000); Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 646 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{fl}} = 0.24$. CHN (%): berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: C, 78.98; H, 7.54; N, 5.90; gefunden: C, 78.88; H, 7.41; N, 5.90.

134b:

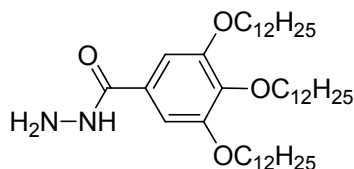
$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ (508.71)

Ausbeute: 904 mg (1.78 mmol, 89 %), grüne Kristalle.

Schmp.: 260 – 263 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.31$ (m, 4H, CH_{arom}), 7.15 (m, 2H, CH_{arom}), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 2H, CH_{arom}), 6.08 (brs, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.03 (brs, 4H, N- CH_2), 1.79 (m, 16H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.47 (m, 4H, CH_2), 0.99 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 638 (302 000). CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1.74 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 0.01 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 0.52 \text{ V}$.

Synthese von **138** (analog Ref. [287]):

Zu einer Lösung von 2.70 g (3.92 mmol) 3,4,5-Tridodecyloxymethylbenzoat (**137**)^[288] in 15 mL Ethanol wurden 2 mL (41.2 mmol) Hydrazinhydrat zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 25 mL Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der wachsartige gelbe Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und ergab das Reinprodukt in Form eines weißen wachsartigen Feststoffes.



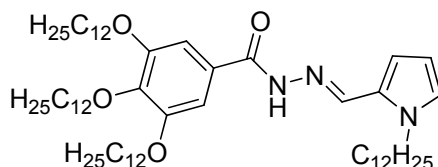
$C_{26}H_{36}N_4O_2$ (689.11)

Ausbeute: 2.46 g (3.56 mmol, 91 %).

Schmp.: 66 – 67 °C. 1H MNR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.19 (m, 1H, NH), 6.84 (s, 2H, CH_{arom}), 3.89 (m, 6H, O- CH_2), 1.70 (m, 4H, CH_2), 1.63 (m, 2H, CH_2), 1.41 (m, 8H, CH_2 ; NH_2), 1.19 (m, 48H, CH_2), 0.80 (m, 9H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 689.61909 [$M+H^+$], berechnet für $C_{43}H_{81}N_2O_4^+$: 689.61909.

Synthese von **141**:

Zu einer Lösung von 1.38 g (2.00 mmol) von Verbindung **138** und 0.53 g (2.00 mmol) *N*-Dodecyl-pyrol-2-aldehyd (**140**)^[13] in 20 mL Ethanol wurden langsam 136 mg (2.00 mmol) Imidazol portionsweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluss erhitzt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Silica, CH_2Cl_2) gereinigt. Verbindung **141** wurde als weißer Feststoff erhalten.



$C_{60}H_{107}N_3O_4$ (934.51)

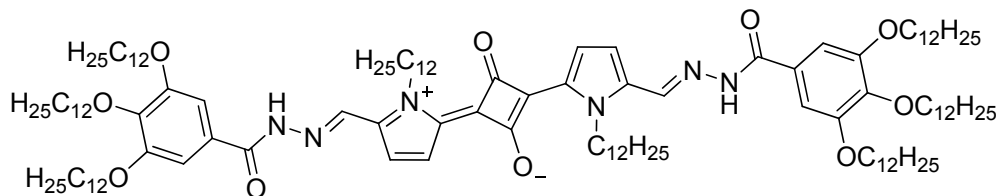
Ausbeute: 953 mg (1.02 mmol, 55 %).

Schmp.: 80 °C. 1H -MNR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 10.51 (s, 1H, NH), 8.21 (s, 1H, CH), 7.05 (s, 2H, CH_{arom}), 6.70 (s, 1H, CH_{arom}), 6.39 (s, 1H, CH_{arom}), 6.03 (t, 1H, CH_{arom}), 3.90 (m, 8H, NCH_2 , OCH_2), 1.67 (m, 8H, CH_2), 1.39 (m, 8H, CH_2), 1.19 (m, 64H, CH_2), 0.80 (m, 12H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 934.83346 [$M+H^+$], berechnet für $C_{60}H_{108}N_3O_4^+$: 934.83344.

Synthese von Squarain **142**:

In 4 mL eines 1:2 (v/v) Gemisches an *n*-Butanol/Benzol wurden 49.6 mg (53.0 μ mol) von Verbindung **141** und 3.03 mg (27.0 μ mol) 3,4-Dihydroxycyclobut-3-en-1,2-dion (**3**) gelöst und in Gegenwart von aktiviertem Molekularsieb der Porengröße 3 Å zum Sieden erhitzt.

Nach 4 h wurde das Reaktionsgemisch in 10 mL Methanol gegossen und das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert. Dieses wurde säulenchromatographisch (Silica, DCM/Methanol 99.8-99.5:0.2-0.5 v/v) vorgereinigt und mittels Recycling-GPC und anschließendem Umfällen aus einer DCM/Methanol-Lösung isoliert.



$C_{124}H_{212}N_6O_{10}$ (1947.04)

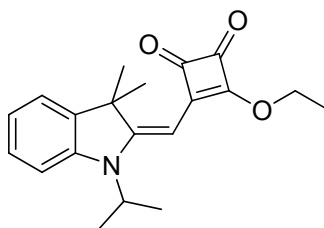
Ausbeute: 6.83 mg (3.51 μ mol, 11 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 179 °C - 181 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 9.18 (s, 2H, NH), 8.38 (s, 2H, CH), 7.89 (d, $^3J(H,H)$ = 4.8, 2H, CH_{arom}), 7.06 (s, 4H, CH_{arom}), 6.99 (d, $^3J(H,H)$ = 4.9, 2H, CH_{arom}), 4.94 (m, 4H, NCH_2), 4.03 (t, $^3J(H,H)$ = 6.5, 12H, OCH_2), 1.82 (m, 8H, CH_2), 1.83 (m, 8H, CH_2), 1.48 (m, 16H, CH_2), 1.26 (m, 128H, CH_2), 0.87 (m, 24H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 1946.63589 [$M+H^+$], berechnet für $C_{124}H_{213}N_6O_{10}^+$: 1946.63377. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 664 (220 000).

Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von Halbsquarainen:

In 8 mL Ethanol und 1 mL Triethylamin wurden 7.06 mmol des entsprechenden Iodids (**133a,b**, **162**, **178c**) gelöst und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluss wurde dann 1.00 g (5.88 mmol) 3,4-Diethoxy-3-cyclobuten-1,2-dion zugegeben. Nach 15 min wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Silica, Ethylacetat) gereinigt.

Synthese von **143a**:



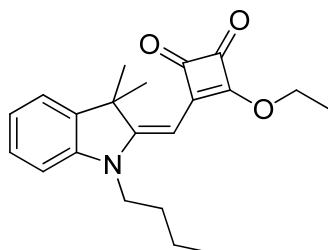
$C_{20}H_{23}NO_3$ (325.40)

Ausbeute: 1.70 g (5.22 mmol, 89 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 65 – 67 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 7.27 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.22 (dt, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, $^4J(H,H)$ = 1.3 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.07 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz,

2H, CH_{arom}), 7.05 (dt, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, CH_{arom}), 5.52 (s, 1H, CH_{methylen}), 4.72 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.60 (qq, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 1H, NCH), 1.59 (s, 6H, CH₃), 1.57 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.46 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 326.17535 [M+H⁺] (berechnet für C₂₀H₂₄NO₃⁺: 326.17507).

Synthese von **143b**:

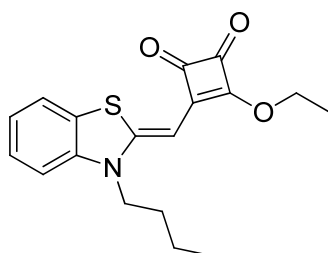


C₂₁H₂₅NO₃ (325.40)

Ausbeute: 1.70 g (5.22 mmol, 94 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 75 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.28 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.22 (td, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.09 (td, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.06 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1H, CH_{arom}), 5.52 (s, 1H, CH_{methylen}), 4.75 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.12 (t, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H, NCH₂), 1.81 (m, 2H, CH₂), 1.60 (s, 6H, CH₃), 1.53 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.02 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H, CH₃). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 339.18344 [M⁺], berechnet für C₂₁H₂₅NO₃⁺: 339.18344.

Synthese von **163**:



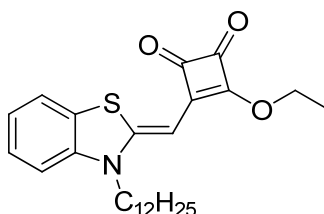
C₁₈H₁₉NO₃S (329.41)

Ausbeute: 3.54 g (10.8 mmol, 92 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 154 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.49 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, ⁵J(H,H) = 0.4 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.33 (td, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.16 (td, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, CH_{arom}), 7.06 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz,

1H, CH_{arom}), 4.85 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.98 (t, ³J(H,H) = 9.4 Hz, 2H, NCH₂), 1.81 (m, 2H, CH₂), 1.53 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.49 (m, 2H, CH₂), 1.02 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H, CH₃). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 329.10801 [M⁺], berechnet für C₁₈H₁₉NO₃S⁺: 329.10802.

Synthese von **179c**:



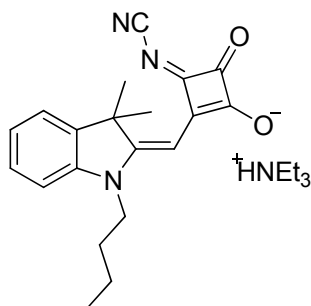
C₂₆H₃₅NO₃S (441.63)

Ausbeute: 12.2 g (27.6 mmol, 95 %), roter Feststoff.

Schmp.: 95 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.49 (d, ³J(H,H) = 7.8, 1H, CH_{arom}), 7.45 (t, ³J(H,H) = 7.5, 1H, CH_{arom}), 7.10 (t, ³J(H,H) = 7.5, 1H, CH_{arom}), 7.02 (d, ³J(H,H) = 7.8, 1H, CH_{arom}), 5.38 (s, 1H, CH_{methylen}), 4.74 (q, ³J(H,H) = 7.1, 2H, OCH₂-ethyl), 3.90 (t, ³J(H,H) = 9.4, 2H, NCH₂-dodecyl), 1.72 (m, 2H, CH₂-dodecyl), 1.42 (t, ³J(H,H) = 7.1, 3H, CH₃-ethyl), 1.36 (m, 4H, CH₂-dodecyl), 1.19 (s, 14H, CH₂-dodecyl), 0.79 (t, ³J(H,H) = 7.3, 3H, CH₃-dodecyl). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 442.24104 [M⁺], berechnet für C₂₆H₃₅NO₃S⁺: 442.24104. *R_f* (EtOAc, silica): 0.76.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der cyanamidfunktionalisierten Halbsquaraine **146** und **164**:

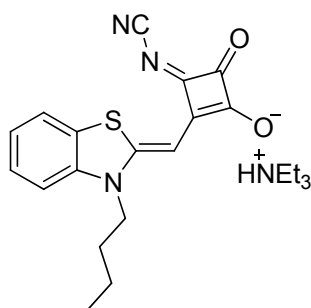
In 100 mL Ethanol wurden 31.8 mmol des entsprechenden Halbsquarains (**143b/163**) und 1.45 g (34.4 mmol) Cyanamid gelöst und auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurden 6 mL Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Silica, CH₂Cl₂/MeOH 95:5 v/v) gereinigt.

Synthese von **146**:

$C_{26}H_{36}N_4O_2$ (436.59)

Ausbeute: 3.27 g (7.50 mmol, 26 %), rotes Öl.

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.14 (m, 2H, CH_{arom}), 6.90 (t, $^3J(H,H)$ = 7.5, 1H, CH_{arom}), 6.76 (d, $^3J(H,H)$ = 7.9, 1H, CH_{arom}), 5.68 (s, 2H, $CH_{methylen}$), 3.72 (m, 2H, NCH_2), 3.16 (q, $^3J(H,H)$ = 7.3, 6H, $NCH_2ammonium$), 1.63 (m, 2H, CH_2), 1.55 (s, 6H, CH_3), 1.37 (m, 2H, CH_2), 1.28 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 9H, $CH_3ammonium$), 0.89 (t, $^3J(H,H)$ = 7.2, 3H, CH_3). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): m/z 334.15612 [$M^-(HNEt_3^+)$], berechnet für $C_{20}H_{20}N_3O_2^-$: 334.15610.

Synthese von **164**:

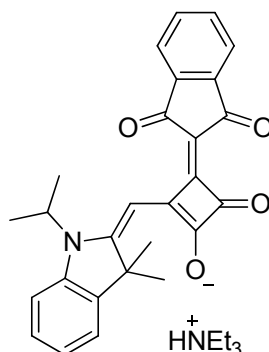
$C_{23}H_{30}N_4O_2S$ (426.57)

Ausbeute: 2.73 g (6.40 mmol, 26 %), rotes Öl.

1H NMR (400 MHz, d^4 -MeOD, TMS): δ = 7.41 (d, $^3J(H,H)$ = 6.9, 1H, CH_{arom}), 7.23 (t, $^3J(H,H)$ = 7.4, 1H, CH_{arom}), 7.10 (d, $^3J(H,H)$ = 8.0, 1H, CH_{arom}), 7.01 (t, $^3J(H,H)$ = 7.4, 1H, CH_{arom}), 5.79 (s, 2H, $CH_{methylen}$), 3.93 (t, $^3J(H,H)$ = 7.7, 2H, NCH_2), 3.11 (q, $^3J(H,H)$ = 7.3, 6H, $NCH_2ammonium$), 1.67 (m, 2H, CH_2), 1.40 (m, 2H, CH_2), 1.21 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 9H, $CH_3ammonium$), 0.91 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 3H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 426.20841 [M^+], berechnet für $C_{23}H_{30}N_4O_2S^+$: 426.20840.

Synthese von **148**:

Zu einer Lösung von 429 mg (1.32 mmol) des Halbsquarains **143a** und 208 mg (1.43 mmol) Indandion (**50**) in 30 mL Ethanol wurden 0.5 mL Triethylamin zugetropft und für 4 h zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Silica, CH₂Cl₂/MeOH 95:5 v/v) gereinigt.



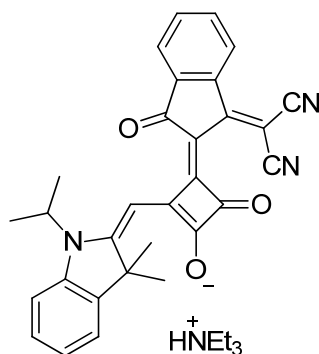
C₃₃H₃₈N₂O₄ (526.67)

Ausbeute: 330 mg (0.62 mmol, 47 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 151 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.01 – 7.94 (m, 4H, CH_{arom}), 7.88 – 7.80 (m, 3H, CH_{arom}), 7.74 (ddd, ³J(H,H) = 7.5, ⁴J(H,H) = 1.0, 1H, CH_{arom}), 6.15 (s, 1H, CH_{methylen}) 4.60 (m, 1H, NCH), 4.16 (s, 1H, CH), 4.10 (q, ³J(H,H) = 7.1, 6H, NCH₂CH₃), 2.03 (s, 6H, CH₃), 1.90 (d, ³J(H,H) = 7.0, 6H, CH₃), 1.24 (t, ³J(H,H) = 7.1, 9H, NCH₂CH₃). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): *m/z*: 424.15513 [M⁻-(HNEt₃⁺)], berechnet für C₂₇H₂₂N₁O₄⁻: 424.15543. R_f (CH₂Cl₂/Methanol 90:10 v/v, Silica): 0.31.

Synthese von **149**:

Zu einer Lösung von 703 mg (2.16 mmol) des Halbsquarains **143a** und 454 mg (2.34 mmol) des Indandionderivats **144** in 30 mL Ethanol wurden 0.75 mL Triethylamin zugetropft und für 4 h zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Silica, CH₂Cl₂/MeOH 95:5) gereinigt.



C₃₆H₃₈N₄O₃ (574.71)

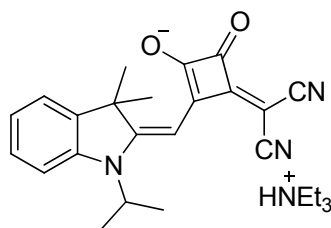
Ausbeute: 150 mg (0.26 mmol, 12 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 149 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.08 - 7.99$ (m, 4H, CH_{arom}), 7.90 – 7.82 (m, 3H, CH_{arom}), 7.76 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, $^4J(\text{H,H}) = 0.9$, 1H, CH_{arom}), 6.23 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 4.63 (m, 1H, NCH), 4.16 (bs, 1H, NH), 4.10 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 6H, NCH_2CH_3), 2.03 (s, 6H, CH_3), 1.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 6H, CH_3), 1.24 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 9H, NCH_2CH_3). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): m/z 472.16653 [$\text{M}^- - (\text{HNEt}_3^+)$], berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_1\text{O}_4^-$: 472.16667. R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 90:10 v/v, Silica): 0.28.

Allgemeine Synthesevorschrift der dicyanovinylfunktionalisierten Halbsquaraine:

Zu einer Lösung von 1.84 mmol des entsprechenden Halbsquarains und 131 mg (1.99 mmol) Malonsäuredinitril (**48**) in 35 mL Ethanol wurden 0.5 mL Triethylamin zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95:5 v/v) gereinigt.

Synthese von **147**:

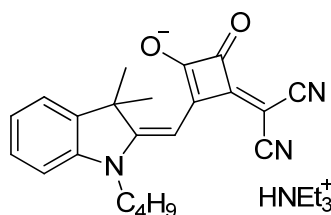


$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$ (446.58)

Ausbeute: 740 mg (1.66 mmol, 90 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 135 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.23$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$, 1H, CH_{arom}), 7.20 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$, 1H, CH_{arom}), 7.01 (m, 2H, CH_{arom}), 6.13 (brs, 3H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 4.55 (m, 1H, NCH), 4.16 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 6H, N^+CH_2), 1.61 (s, 6H, CH_3), 1.56 (d, 6H, CH_3), 1.24 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 9H, CH_3). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): m/z 344.14039 [$\text{M}^- - (\text{HNEt}_3^+)$], berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2^-$: 344.14045.

Synthese von **180a**:



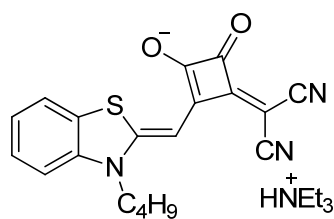
C₂₈H₃₆N₄O₂ (460.61)

Ausbeute: 2.08 g (4.51 mmol, 88 %), oranger Feststoff.

Schmp.: 130 – 135 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.29 (dd, ³J(H,H) = 7.8, ⁴J(H,H) = 0.8, 1H, CH_{arom}), 7.20 (t, ³J(H,H) = 8.4, 1H, CH_{arom}), 6.99 (d, ³J(H,H) = 8.1, 1H, CH_{arom}), 6.96 (t, ³J(H,H) = 7.8, 1H, CH_{arom}), 5.91 (s, 1H, CH_{methylen}), 3.56 (q, ³J(H,H) = 7.1, 2H, NCH₂), 3.05 (q, ³J(H,H) = 7.3, 6H, N⁺CH₂), 1.62 (m, 2H, CH₂), 1.58 (s, 6H, CH₃), 1.38 (m, 2H, CH₂), 1.17 (t, ³J(H,H) = 7.3, 9H, CH₃), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.3, 3H, CH₃). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 358.15610 [M⁻-(HNEt₃⁺)], berechnet für C₂₂H₂₀N₃O₂⁺: 358.15610.

Synthese von **180b**:

Verbindung **180b** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei das Reaktionsgemisch für 2 h bei 50 °C gerührt wurde.



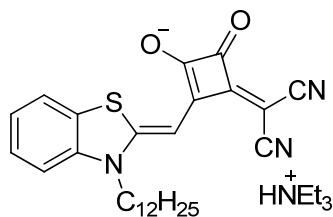
C₂₅H₃₀N₄O₂S (450.59)

Ausbeute: 3.32 g (7.39 mmol, 70 %), oranger Feststoff.

Schmp.: > 180 °C (Zers.). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.44 (dd, ³J(H,H) = 7.8, ⁴J(H,H) = 0.8, 1H, CH_{arom}), 7.22 (t, ³J(H,H) = 8.4, 1H, CH_{arom}), 7.07 (d, ³J(H,H) = 8.1, 1H, CH_{arom}), 7.04 (t, ³J(H,H) = 7.8, 1H, CH_{arom}), 5.81 (s, 1H, CH_{methylen}), 3.53 (q, ³J(H,H) = 7.1, 2H, N-CH₂), 3.05 (q, ³J(H,H) = 7.3, 6H, N⁺-CH₂), 1.62 (m, 2H, CH₂), 1.38 (m, 2H, CH₂), 1.17 (t, ³J(H,H) = 7.3, 9H, CH₃), 0.89 (t, ³J(H,H) = 7.3, 3H, CH₃). HRMS (ESI, negativ, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 348.08121 [M⁻-(HNEt₃⁺)], berechnet für C₁₉H₁₄N₃O₂S⁻: 348.08122.

Synthese von **180c**:

Verbindung **180c** wurde analog der allgemeinen Synthesevorschrift synthetisiert, wobei das Reaktionsgemisch für 2 h bei 50 °C gerührt wurde.



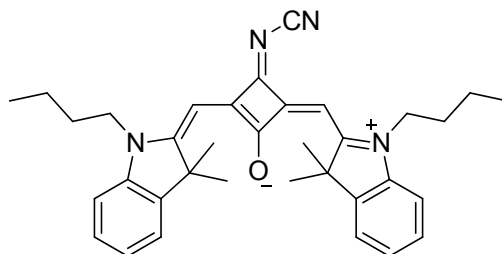
$C_{33}H_{46}N_4O_2S$ (562.81)

Ausbeute: 12.0 g (21.3 mmol, 77 %), roter Feststoff.

Schmp.: > 180 °C (decomp.). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.36 (d, $^3J(H,H)$ = 7.8, 1H, H_{arom}), 7.22 (t, $^3J(H,H)$ = 8.4, 1H, H_{arom}), 7.01 (d, $^3J(H,H)$ = 8.1, 1H, H_{arom}), 6.94 (t, $^3J(H,H)$ = 7.8, 1H, H_{arom}), 5.45 (s, 1H, $H_{methylen}$), 3.43 (q, $^3J(H,H)$ = 7.1, 2H, NCH_2), 3.18 (q, $^3J(H,H)$ = 7.3, 6H, N^+CH_2), 1.70 (m, 2H, CH_2), 1.50 (m, 2H, CH_2), 1.37 (m, 2H, CH_2), 1.27 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 9H, CH_3), 1.37 (m, 14H, CH_2), 0.79 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 3H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Dichlormethan): m/z 562.33360 [M^+], berechnet für $C_{33}H_{46}N_4O_2S^+$: 562.33360. R_f (CH_2Cl_2 /Methanol 90:10 v/v, Silica): 0.35.

Allgemeine Synthesevorschrift der cyanamidfunktionalisierten Squaraine:

In 50 mL eines Lösungsmittelgemischs aus *n*-Butanol/Benzol (1:1 v/v) wurden 1.34 mmol des entsprechenden cyanamidfunktionalisierten Halbsquarains und 1.37 mmol des entsprechenden Donorbausteins am Wasserabscheider für 8 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und mittels Säulenchromatographie (Silica, $CHCl_3$) gereinigt.

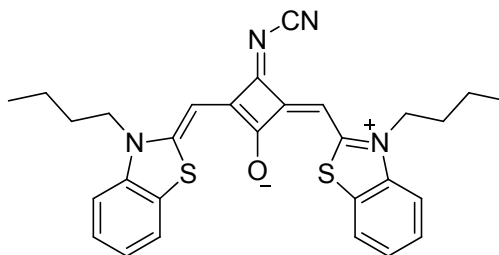
Synthese von **151**:

$C_{35}H_{40}N_4O$ (532.72)

Ausbeute: 3 mg (5.63 μ mol, 0.01 %), blauer Feststoff (Produkt ist instabil).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta =$ (m, 2H, CH_{arom}), (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$, 1H, CH_{arom}), (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$, 1H, CH_{arom}), (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), (m, 2H, NCH_2), (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, $\text{NCH}_2\text{ammonium}$), (m, 2H, CH_2), (s, 6H, CH_3), (m, 2H, CH_2), (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 9H, $\text{CH}_3\text{ammonium}$), (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, 3H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 532.31966 [M^+] berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}^+$: 532.31966.

Synthese von **169**:



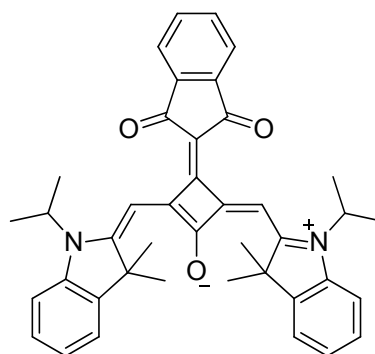
$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}_2$ (512.68)

Ausbeute: 104 mg (203 μmol , 3 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 248 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta =$ 7.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 2H, CH_{arom}), 7.35 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$, 2H, CH_{arom}), 7.18 (m, 4H, CH_{arom}), 6.03 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.05 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$, 4H, NCH_2), 1.75 (m, 4H, CH_2), 1.43 (m, 4H, CH_2), 0.93 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 512.16990 [M^+], berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}_2^+$: 512.16990. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 680 (216 000); 350 (32 000).

Synthese von **153**:

In 50 mL eines Lösungsmittelgemischs bestehend aus *n*-Butanol/Benzol (1:1 v/v) wurden 706 mg (1.34 mmol) des Halbsquarains **148** und 451 mg (1.37 mmol) 1-Isopropyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliniumiodid (**133a**) am Wasserabscheider für 8 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und mittels Säulenchromatographie (Silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 99:1 v/v) gereinigt.



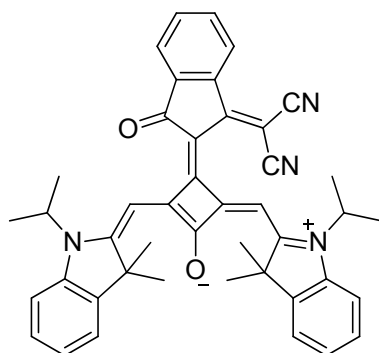
C₄₁H₄₀N₂O₃ (608.77)

Ausbeute: 175 mg (0.29 mmol, 50 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 231 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.66 (dd, ³J(H,H) = 5.3, ⁴J(H,H) = 3.0, 2H, CH_{arom}), 7.57 (m, 2H, CH_{arom}), 7.48 (dd, ³J(H,H) = 5.3, ⁴J(H,H) = 3.0, 2H, CH_{arom}), 7.35 – 7.27 (m, 4H, CH_{arom}), 7.26 (brs, 2H, CH_{methylen}), 7.14 (m, 2H, CH_{arom}), 5.03 (qq, ³J(H,H) = 6.8, 2H, NCH), 1.74 (s, 12H, CH₃), 1.72 (d, ³J(H,H) = 7.0, 12H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 191.3, 179.1, 172.8, 170.3, 170.0, 150.8, 143.7, 141.6, 141.2, 136.2, 132.4, 131.9, 129.8, 129.7, 128.2, 127.8, 126.8, 125.2, 124.1, 123.8, 122.6, 121.5, 120.2, 112.8, 105.3, 95.5, 49.7, 49.5, 26.9, 19.6. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 608.30334 [M⁺], berechnet für C₄₁H₄₀N₂O₃⁺: 608.30389. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε_{max} / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 685 (113 000). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{em} = 705 nm, Φ_{fl} = 0.07. CHN (%): berechnet für C₄₁H₄₀N₂O₃: C, 80.89; H, 6.62; N, 4.60; gefunden: C, 80.73; H, 6.56; N, 4.35. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): E_{red} (X⁻/X) = -1.57 V, E_{ox} (X/X⁺) = 0.03 V, E_{ox} (X⁺/X²⁺) = 0.20 V. R_f (CHCl₃, Silica): 0.6.

Synthese von **154**:

In 10 mL eines Lösungsmittelgemischs bestehend aus *n*-Butanol/Benzol (1:1 v/v) wurden 120 mg (0.21 mmol) des Halbsquarains **149** und 69.0 mg (0.210 mmol) 1-Isopropyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliniumiodid (**133a**) am Wasserabscheider für 8 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und mittels Säulenchromatographie (Silica, CH₂Cl₂/Methanol 99:1 v/v) gereinigt.



C₄₄H₄₀N₄O₂ (656.81)

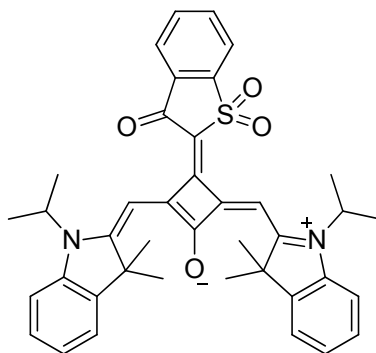
Ausbeute: 75 mg (0.11 mmol, 54 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 200 °C – 203 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.60 (m, 1H, CH_{arom}), 7.51 – 7.40 (m, 5H, CH_{arom}), 7.37 – 7.34 (m, 3H, CH_{arom}), 7.32 (s, 2H, CH_{methylen}), 7.26 – 7.22 (m, 3H, CH_{arom}), 4.90 (qq, ³J(H,H) = 7.0, 2H, NCH), 1.76 (s, 12H, CH₃), 1.72 (d, ³J(H,H) =

7.0, 6H, CH₃), 1.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, 6H, CH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, TMS): $\delta = 187.7, 179.4, 174.0, 173.1, 170.1, 160.3, 143.5, 141.5, 141.3, 137.3, 132.2, 130.9, 128.8, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.0, 125.2, 125.0, 124.6, 123.1, 122.8, 122.6, 121.7, 121.4, 120.0, 119.5, 119.2, 118.1, 113.4, 112.3, 104.0, 92.5, 50.1, 49.9, 27.4, 27.1, 26.8, 26.3, 23.2, 19.8, 19.7, 19.6$. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 679.30439 [$\text{M}^+ + \text{Na}$], berechnet für C₄₄H₄₀N₄NaO₂⁺: 679.30435. UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 658 (80 000). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{em}} = 701 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{fl}} = 0.01$. CHN (%): berechnet für C₄₄H₄₀N₄O₂: C, 80.46; H, 6.14; N, 8.53; gefunden: C, 80.43; H, 6.26; N, 8.36. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{\text{red}}(\text{X}^{2-}/\text{X}^-) = -2.09 \text{ V}$, $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1.49 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 0.21 \text{ V}$. R_f (CHCl₃, Silica): 0.56.

Synthese von **155**:

Zu einer Mischung von 430 mg (1.33 mmol) des Halbsquarains **143a** und 210 mg (1.43 mmol) 3-Oxo-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophen 1,1-Dioxid (**145**) in 20 mL Ethanol wurden 0.5 mL Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h zum Sieden erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Silica, CHCl₃/Methanol 95:5) vorgereinigt und ohne weitere Aufreinigung direkt weiter umgesetzt. 242 mg (0.43 mmol) der erhaltenen Halbsquarainzwischenstufe **150** wurden mit 152 mg (0.47 mmol) 1-Isopropyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliniumiodid in 50 mL einer *n*-Butanol/Benzol Mischung (1:1 v/v) am Wasserabscheider für 8 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Silica, CHCl₃) gereinigt.



C₄₀H₄₀N₂O₄S (644.82)

Ausbeute: 20 mg (0.03 mmol, 7 %), blauer kristalliner Feststoff (Produkt instabil).

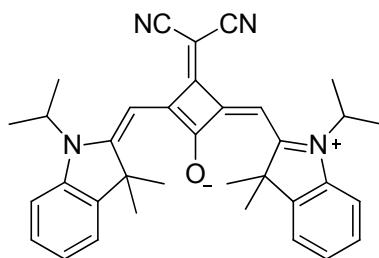
Schmp.: 180 – 182 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.66$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$, $^4J(\text{H,H}) = 3.0$, 2H, CH_{arom}), 7.57 (m, 2H, CH_{arom}), 7.48 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.3$, $^4J(\text{H,H}) = 3.0$, 2H,

CH_{arom}), 7.35 – 7.27 (m, 4H, CH_{arom}), 7.26 (brs, 2H, CH_{methylen}), 7.14 (m, 2H, CH_{arom}), 5.03 (qq, ³J(H,H) = 6.8, 2H, NCH), 1.74 (s, 12H, CH₃), 1.72 (d, ³J(H,H) = 7.0, 12H, CH₃). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 644.27033 [M⁺], berechnet für C₄₀H₄₀N₂O₄S⁺: 644.27033. *R_f* (CHCl₃, Silica): 0.50.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese symmetrischer und unsymmetrischer dicyanovinylsubstituierter Squaraine über funktionalisierte Halbsquaraine:

In 50 mL eines *n*-Butanol/Benzol (1:1 v/v) Lösungsmittelgemisches wurden 1.34 mmol des entsprechenden Halbsquarains (**147**, **180a-c**) und 1.37 mmol des entsprechenden Donorbausteins für 8 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (Silica, CH₂Cl₂/Methanol 99:1) gereinigt. Die Zielverbindungen wurden im Anschluss durch Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/Hexan Lösungsmittelgemisch isoliert.

Synthese von **152**:



C₃₅H₃₆N₄O (528.69)

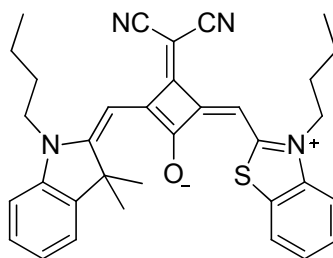
Ausbeute: 1.60 g (3.03 mmol, 54 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 244 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.31 (d, ³J(H,H) = 7.0, 2H, CH_{arom}), 7.24 (t, ³J(H,H) = 6.7, 2H, CH_{arom}), 7.18 (d, ³J(H,H) = 7.9, 2H, CH_{arom}), 7.11 (t, ³J(H,H) = 7.3, 2H, CH_{arom}), 6.42 (brs, 2H, CH_{methylen}), 4.74 (qq, ³J(H,H) = 7.0, 2H, NCH), 1.65 (s, 12H, CH₃), 1.58 (d, ³J(H,H) = 7.0, 12H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 186.5, 173.5, 172.7, 168.0, 166.8, 143.5, 141.5, 128.0, 124.6, 122.7, 119.5, 112.6, 90.1, 49.8, 49.6, 26.8, 19.6. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 528.28839 [M⁺], berechnet für C₃₅H₃₆N₄O⁺: 528.28836. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε_{max} / L mol⁻¹ cm⁻¹) = 683 (185 000), 380 (32 000). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): λ_{em} = 698 nm, Φ_{fl} = 0.21. CHN (%): berechnet für C₃₅H₃₆N₄O·CH₂Cl₂: C, 70.46; H, 6.24; N, 9.13; gefunden: C, 70.43; H, 6.26; N, 9.16. CV

(CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1511.5 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -101 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 359.5 \text{ mV}$.

Kristallstrukturdaten für **152**: C₃₆H₃₈Cl₂N₄O, $M_r = 613.60$, grüner Block, 0.27×0.18×0.07 mm³, monokline Raumgruppe P2(1), $a = 8.5520(7) \text{ \AA}$, $b = 8.6734(7) \text{ \AA}$, $c = 21.8150(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 93.6230(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 1614.9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.262 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.236 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 648$, $T = 166(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0554$, $wR^2 = 0.1055$, 8034 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.66^\circ$] und 396 Parameter.

Synthese von **181a**:



C₃₄H₃₄N₄OS (546.73)

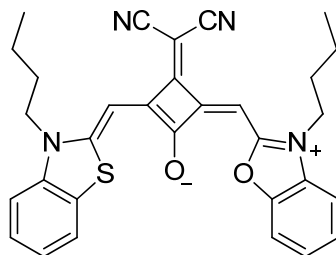
Ausbeute: 294 mg (0.54 mmol, 10 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 270 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): $\delta = 7.62$ (d, ³ $J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.42 (t, ³ $J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.26 (m, 4H, CH_{arom}), 6.92 (m, 2H, CH_{arom}), 5.23 (br s, 2H, CH_{methylen}), 4.16 (m, 4H, NCH₂), 1.78 (m, 2H, CH₂), 1.69 (m, 2H, CH₂), 1.63 (s, 6H, CH₃), 1.43 (m, 4H, CH₂), 0.92 (m, 6H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, TMS): $\delta = 180.9, 177.9, 172.9, 171.4, 165.1, 163.9, 141.3, 141.2, 140.1, 140.0, 128.1, 127.1, 127.0, 124.8, 124.5, 122.8, 121.8, 121.3, 111.9, 108.7, 87.2, 82.9, 47.9, 46.4, 46.3, 43.1, 28.9, 28.4, 25.9, 19.4, 12.9, 12.7$. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): $m/z 546.24540 [M^+]$, berechnet für C₃₄H₃₄N₄OS⁺: 546.24533. UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} (\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 688 (180\ 000), 379 (38\ 000)$. Fluoreszenz (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{em}} = 707 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{fl}} = 0.57$. CHNS (%): berechnet für C₃₄H₃₄N₄OS: C, 74.69; H, 6.27; N, 10.25; S, 5.91; gefunden: C, 74.46; H, 6.21; N, 10.20; S, 5.91. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1602 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 20 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 487 \text{ mV}$.

Kristallstrukturdaten für **181a**: C₃₄H₃₄N₄OS, $M_r = 546.71$, violetter Block, 0.67×0.18×0.1 mm³, triklone Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 7.6156(15) \text{ \AA}$, $b = 14.439(3) \text{ \AA}$, $c = 14.691(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.261(3)^\circ$, $\beta = 103.847(3)^\circ$, $\gamma = 98.311(3)^\circ$, $V = 1456.8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$,

$\rho_{\text{calcd}} = 1.246 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.145 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 580$, $T = 167(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.1061$,
 $wR^2 = 0.2660$, 7277 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.9^\circ$] und 385 Parameter.

Synthese von **181b**:

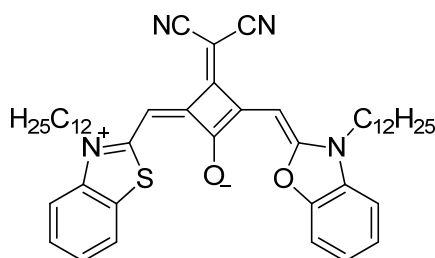


$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (520.64)

Ausbeute: 364 mg (699 μmol , 16 %), blauer kristalliner Feststoff.

Schmp.: 304°C . $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.59$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.84$, 1H, CH_{arom}), 7.40 (t, $^4J(\text{H,H}) = 1.24$, 1H, CH_{arom}), 7.37 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.60$, 1H, CH_{arom}), 7.28 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.60$, 1H, CH_{arom}), 7.22 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.64$, 3H, CH_{arom}), 7.12 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.00$, 1H, CH_{arom}), 5.66 (s, 1H, CH), 6.28 (s, 1H, CH), 4.07 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.72$, 2H, NCH_2), 3.92 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.52$, 2H, NCH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.41 (m, 4H, CH_2), 0.93 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.44$, 6H, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 213.8$, 175.3, 169.1, 168.5, 164.6, 164.0, 162.7, 150.1, 143.6, 134.3, 131.2, 130.1, 128.2, 127.2, 127.1, 125.0, 121.6, 114.9, 113.7, 112.2, 89.5, 75.1, 49.5, 47.3, 32.4, 32.2, 22.9, 22.8, 16.2, 16.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 520.19277 [M^+], berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}^+$: 520.19275. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 664 (160 000); 397 (44 000). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C, 71.51; H, 5.42; N, 10.76; S, 6.16. gefunden: C, 71.33; H, 5.31; N, 10.88; S, 6.03. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1710 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -3.5 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 523.5 \text{ mV}$.

Synthese von **181c**:

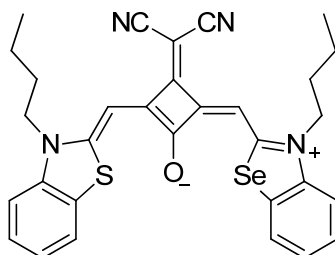


$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (745.07)

Ausbeute: 150 mg (201 μmol , 11 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 172 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.58$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$, 1H, CH_{arom}), 7.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 1H, CH_{arom}), 7.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$, 1H, CH_{arom}), 7.28 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$, 1H, CH_{arom}), 7.21 (m, 3H CH_{arom}), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 1H, CH_{arom}), 6.28 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 5.66 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.06 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$, 2H, NCH_2), 3.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 2H, NCH_2), 1.77 (m, 4H, CH_2), 1.37 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 4H, CH_2), 1.18 (m, 28H, CH_2), 0.78 (m, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 172.8$, 166.6, 166.0, 162.1, 160.2, 147.6, 141.2, 131.2, 128.7, 127.6, 125.7, 124.7, 124.6, 122.5, 119.1, 112.4, 111.2, 109.7, 87.0, 72.6, 47.2, 45.0, 39.1, 32.1, 29.82, 29.79, 29.72, 29.68, 29.65, 29.60, 29.53, 29.52, 29.48, 29.35, 27.86, 27.68, 27.00, 26.97, 22.88, 14.07. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 744.44314 [M^+], berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}^+$: 744.44315. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 663 (200 000); 397 (45 000). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: 75.77; H, 8.12; N, 7.52; S, 4.30. gefunden: C, 75.52; H, 8.02; N, 7.56; S, 4.10. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1709$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -6.50$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 524.5$ mV.

Synthese von **181d**:



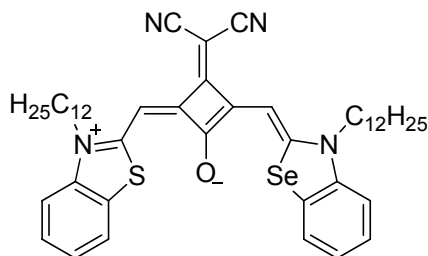
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OSSe}$ (584.11)

Ausbeute: 448 mg (768 μmol , 32%), blauer Feststoff.

Schmp.: 333 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.58$ (m, 2H, CH_{arom}), 7.38 (m, 2H, CH_{arom}), 7.21 (m, 2H, CH_{arom}), 7.13 (m, 2H, CH_{arom}), 6.39 (s, 1H, CH), 6.26 (s, 1H, CH), 4.05 (q, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$, 4H, NCH_2), 1.73 (m, 4H, CH_2), 1.42 (m, 4H, CH_2), 0.93 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 8.4$, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 213.8$, 175.3, 169.1, 168.5, 164.6, 164.0, 162.7, 150.1, 143.6, 136.5, 131.2, 130.1, 128.2, 127.7, 127.6, 125.3, 117.9, 115.9, 113.7, 112.6, 91.4, 75.8, 50.1, 47.2, 29.8, 29.79, 20.53, 20.52, 13.92, 13.90. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 578.12026 [M^+], berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OSSe}^+$: 578.12031. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 709 (170 000); 380 (36 000). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OSSe}$: C, 63.80; H, 4.84; N, 9.60; S, 5.49. gefunden: C,

63.94; H, 4.84; N, 9.78; S, 5.55. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1599$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -8.0$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 507.0$ mV.

Synthese von **181e**:



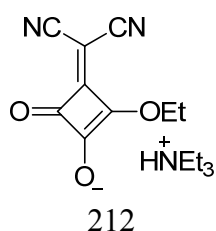
$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{OSSe}$ (808.03)

Ausbeute: 900 mg (1.11 mmol, 68 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 212 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.56$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$, 2H, H_{arom}), 7.35 (m, 2H H_{arom}), 7.20 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$, 2H H_{arom}), 7.15 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.9$, 2H, H_{arom}), 6.32 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 4.04 (m, 4H, N- CH_2), 1.75 (m, 4H, CH_2), 1.39 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 4H, CH_2), 1.18 (m, 28H, CH_2), 0.79 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 215.6, 174.7, 171.5, 164.3, 161.8, 149.3, 142.8, 141.6, 128.8, 127.9, 127.7, 125.5, 125.0, 124.7, 122.8, 118.9, 114.0, 112.6, 94.3, 86.3, 48.09, 47.42, 32.3, 30.00, 29.92, 29.89, 29.85, 29.82, 29.73, 29.69, 29.65, 27.87, 27.67, 27.15, 27.15, 27.13, 23.07, 14.25$ HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 808.36515 [M^+], berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{OSSe}^+$: 808.36520. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 711 (173 000); 380 (36 000). CHNS (%): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{OSSe}$: C, 69.86; H, 7.48; N, 6.93; S, 3.97. gefunden: C, 69.85; H, 7.38; N, 7.01; S, 4.06. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1612$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -11.5$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 517.0$ mV.

Synthese von **171**:

Zu einer gerührten Lösung von 1.91 g (28.9 mmol) Malonsäuredinitril (**48**) in 115 mL Benzol wurden 5.00 g (29.4 mmol) 3,4-Diethoxy-cyclobut-3-en-1,2-dion (**24**) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurden 2.87 g (28.4 mmol) Triethylamin langsam zutropft und das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss kristallisierte die Zielverbindung **171** über Nacht als gelbe Nadeln aus.



$C_{15}H_{21}N_3O_3$ (291.35)

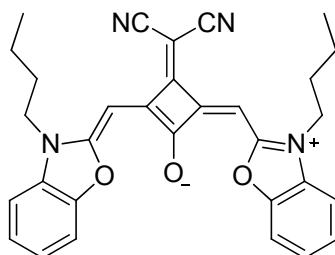
Ausbeute: 8.32 g (28.6 mmol, 97 %).

Schmp.: 83 – 85°C. 1H NMR (400 MHz, MeOD): δ = 4.60 (q, $^3J(H,H) = 7.04$, 2H, OCH_2), 3.11 (q, $^3J(H,H) = 7.32$, 6H, NCH_2), 1.34 (t, $^3J(H,H) = 7.12$, 3H, OCH_2CH_3), 1.21 (t, $^3J(H,H) = 7.32$, 9H, NCH_2CH_3).

Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese symmetrischer dicyanovinyl-substituierter Squaraine:

In 45 mL eines Lösungsmittelgemischs aus Benzol und *n*-Butanol (1:1 v/v) wurden 1.00 g (3.43 mmol) **171** und 6.86 mmol der entsprechenden Donorbausteine am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach 8 h wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Silica, DCM/Methanol 99:1 v/v) gereinigt. Die jeweiligen Zielverbindungen wurden im Anschluss durch Umkristallisation oder Ausfällen aus einer CH_2Cl_2 /Hexan Lösung isoliert.

Synthese von **175a**:



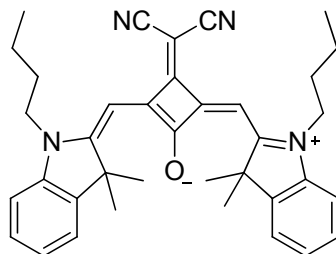
$C_{31}H_{28}N_4O_3$ (504.58)

Ausbeute: 140 mg (0.28 mmol, 10 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 270 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.50 (d, $^3J(H,H) = 7.2$, 2H, CH_{arom}), 7.29 (dt, $^3J(H,H) = 7.6$, $^4J(H,H) = 1.2$, 2H, CH_{arom}), 7.24 (dt, $^3J(H,H) = 7.6$, $^4J(H,H) = 1.3$, 2H, CH_{arom}), 7.13 (d, $^3J(H,H) = 7.1$, 2H, CH_{arom}), 5.70 (s, 2H, H5, $CH_{methylene}$), 3.94 (t, $^3J(H,H) = 7.2$, 4H, $N-CH_2$), 1.79 (m, 4H, CH_2), 1.38 (m, 4H, CH_2), 0.92 (t, $^3J(H,H) = 7.4$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 183.7, 167.7, 159.5, 152.5, 146.7, 137.5, 131.3, 130.8, 124.8, 123.9, 110.4, 108.8, 83.2, 43.9, 28.9, 19.4, 12.7. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 504.21559 [M^+], berechnet für $C_{31}H_{28}N_4O_3^+$: 504.21559. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 625 (142 000), 382 (62 000); Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{em} = 647 nm$, $\Phi_{fl} = 0.91$. CHN (%) berechnet für $C_{31}H_{28}N_4O_3$: C, 73.79; H, 5.59;

N, 11.10; gefunden: C, 73.79; H, 5.56; N, 11.18. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1789$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -9.0$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 536$ mV.

Synthese von **175b**:



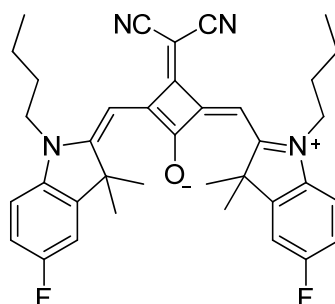
$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}$ (556.74)

Ausbeute: 95 mg (0.17 mmol, 25 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 228 – 230 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.34$ (m, 4H, CH_{arom}), 7.15 (m, 2H, CH_{arom}), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 2H, CH_{arom}), 5.34 (brs, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.03 (m, 4H, NCH_2), 1.78 (m, 16H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.49 (m, 4H, CH_2), 0.99 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 183.9$, 173.4, 172.4, 167.8, 166.8, 143.8, 142.9, 128.3, 124.8, 122.6, 119.9, 110.6, 89.4, 49.8, 44.7, 29.7, 26.7, 20.5, 14.0. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 556.31922 [M^+], berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}^+$: 556.31966. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 683 (195 000), 380 (35 000); Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{em}} = 699$ nm, $\Phi_{\text{fl}} = 0.37$. CHN (%) berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O} \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: C, 78.97; H, 7.28; N, 9.96; gefunden: C, 78.86; H, 7.24; N, 9.77. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1519$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 120$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 518$ mV.

Kristallstrukturdaten für **175b**: $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 556.73$, grüner Block, $0.352 \times 0.341 \times 0.092$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 20.618(3)$ Å, $b = 11.7594(18)$ Å, $c = 25.795(4)$ Å, $\beta = 90.00^\circ$, $V = 6254.0(17)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.183$ g cm⁻³, $\mu = 0.072$ mm⁻¹, $F(000) = 2384$, $T = 174(2)$ K, $R_1 = 0.0750$, $wR^2 = 0.1560$, 7870 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.98^\circ$] und 414 Parameter.

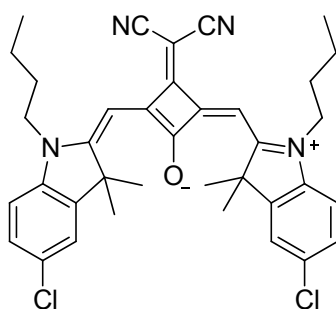
Synthese von **175c**:

$C_{37}H_{38}F_2N_4O$ (592.72)

Ausbeute: 1.41 g (2.38 mmol, 25 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 229 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.34 (m, 4H, CH_{arom}), 7.07 (m, 6H, CH_{arom}), 6.34 (brs, 2H, $CH_{methylen}$), 4.00 (m, 4H, N- CH_2), 1.79 (m, 16H, CH_2+CH_3), 1.49 (m, 4H, CH_2), 0.99 (t, $^3J(H,H) = 7.3$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 182.4, 173.5, 145.0, 115.2, 115.0, 111.5, 111.4, 110.9, 110.6, 97.4, 90.4, 80.5, 64.3, 50.1, 45.1, 29.9, 29.8, 26.9, 20.7, 14.2. HRMS: (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 592.30098 [M^+], berechnet für $C_{37}H_{38}F_2N_4O^+$: 592.30082. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 684 (205 000). CHN (%): berechnet für $C_{37}H_{38}F_2N_4O$: C, 74.98; H, 6.46; N, 9.45; gefunden: C, 74.62; H, 6.39; N, 9.39. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{red}(X^-/X) = -1591$ mV, $E_{ox}(X/X^+) = 136$ mV, $E_{ox}(X^+/X^{2+}) = 542$ mV.

Kristallstrukturdaten für **175c**: $C_{37}H_{38}F_2N_4O$, $M_r = 592.71$, roter Block, $0.56 \times 0.40 \times 0.31$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.8852(10)$ Å, $b = 14.9300(16)$ Å, $c = 24.462(3)$ Å, $\beta = 99.299(2)^\circ$, $V = 3202.3(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{calcd} = 1.229$ g cm⁻³, $\mu = 0.083$ mm⁻¹, $F(000) = 1256$, $T = 173(2)$ K, $R_1 = 0.0552$, $wR^2 = 0.1375$, 7748 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.14^\circ$] und 402 Parameter.

Synthese von **175d**:

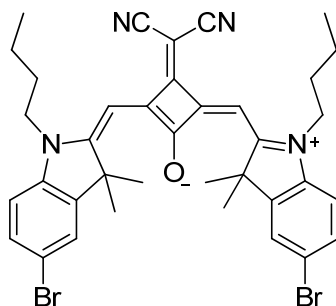
$C_{37}H_{38}Cl_2N_4O$ (625.63)

Ausbeute: 1.33 g (2.12 mmol, 62 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 270 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.26$ (m, 4H, CH_{arom}), 6.92 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, 2H, CH_{arom}), 6.39 (brs, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 3.90 (m, 4H, NCH_2), 1.698 (m, 16H, CH_2+CH_3), 1.40 (m, 4H, CH_2), 0.90 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 182.3$, 173.4, 130.5, 128.6, 123.4, 120.2, 116.4, 113.9, 111.7, 97.3, 90.4, 80.5, 64.3, 50.1, 45.1, 29.9, 29.8, 26.9, 20.7, 14.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 624.24186 [M^+], berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}^+$: 624.24172. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 694 (215 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 71.03; H, 6.12; N, 8.96; gefunden: C, 70.65; H, 6.15; N, 8.83. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1434$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 190$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 558$ mV.

Kristallstrukturdaten für **175d**: $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 625.61$, grüner Block, $0.362 \times 0.356 \times 0.215 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.0149(6) \text{ \AA}$, $b = 15.4053(11) \text{ \AA}$, $c = 24.0203(18) \text{ \AA}$, $\beta = 98.488(4)^\circ$, $V = 3299.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.259 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.232 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1320$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0472$, $wR^2 = 0.1024$, 6489 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.18^\circ$] und 403 Parameter.

Synthese von **175e**:



$\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$ (714.53)

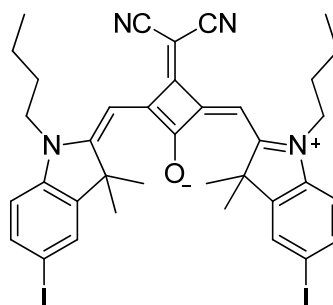
Ausbeute: 1.26 g (1.76 mmol, 51 %), roter kristalliner Feststoff.

Schmp.: 271 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.50$ (m, 4H, CH_{arom}), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, 2H, CH_{arom}), 6.51 (brs, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 3.99 (m, 4H, NCH_2), 1.79 (m, 16H, CH_2+CH_3), 1.48 (m, 4H, CH_2), 0.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 182.2$, 173.1, 130.5, 128.6, 123.4, 120.2, 116.4, 113.9, 111.7, 97.3, 90.4, 80.5, 64.3, 50.1, 45.1, 29.9, 29.8, 26.9, 20.7, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 712.14082 [M^+], berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}^+$: 712.14069. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 695 (216 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 62.19; H, 5.36; N, 7.84; gefunden: C, 61.70; H, 5.51; N, 7.49. CV (CH_2Cl_2 ,

0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1432 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 195 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 563 \text{ mV}$.

Kristallstrukturdaten für **175e**: $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 714.53$, grüner Block, $0.362 \times 0.356 \times 0.215 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.1271(12) \text{ \AA}$, $b = 16.391(2) \text{ \AA}$, $c = 22.304(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99.377(7)^\circ$, $V = 3292.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.442 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.498 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1464$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0714$, $wR^2 = 0.1479$, 6571 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.8^\circ$] und 403 Parameter.

Synthese von **175f**:

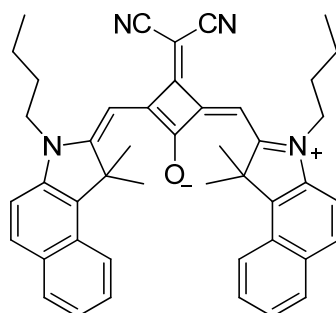


$\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}$ (808.53)

Ausbeute: 2.19 g (2.68 mmol, 78 %), blauer kristalliner Feststoff.

Schmp.: 137°C . $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.65$ (m, 4H, CH_{arom}), 6.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$, 2H, CH_{arom}), 6.45 (brs, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 3.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 4H, NCH_2), 1.78 (m, 16H, $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.45 (m, 4H, CH_2), 0.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 6H, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 183.1$, 173.4 , 145.3 , 142.5 , 137.5 , 132.0 , 123.0 , 115.2 , 112.6 , 97.3 , 90.1 , 88.7 , 88.2 , 49.9 , 44.9 , 29.8 , 26.9 , 20.6 , 14.2 . HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 808.11315 [M^+], berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}^+$: 808.11295. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 699 (221 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 54.96; H, 4.74; N, 6.93; gefunden: C, 54.74; H, 4.70; N, 6.75. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1421 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 197 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 565 \text{ mV}$.

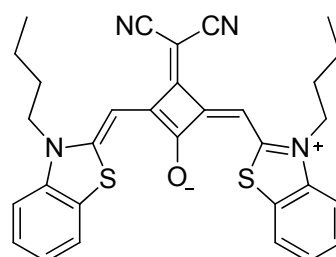
Kristallstrukturdaten für **175f**: $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 808.51$, grüner Block, $0.364 \times 0.326 \times 0.235 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.3207(8) \text{ \AA}$, $b = 16.9033(13) \text{ \AA}$, $c = 22.0941(18) \text{ \AA}$, $\beta = 99.427(4)^\circ$, $V = 3433.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.564 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.866 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1608$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0311$, $wR^2 = 0.1117$, 6703 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 52.06^\circ$] und 403 Parameter.

Synthese von **175g**:

C₄₅H₄₄N₄O (656.86)

Ausbeute: 261 mg (397 μ mol, 12 %), roter Feststoff.

Schmp.: 270 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 8.16 (d, ³J(H,H) = 8.1, 2H, H_{arom}), 7.86 (m, 4H, H_{arom}), 7.53 (m, 2H, H_{arom}), 7.38 (t, ³J(H,H) = 7.8, 2H, H_{arom}), 7.30 (d, ³J(H,H) = 8.1, 2H, H_{arom}), 6.48 (s, 2H, CH_{methylen}), 4.06 (m, 4H, NCH₂), 1.98 (s, 12H, CH₃), 1.76 (m, 4H, CH₂), 1.45 (m, 4H, CH₂), 0.93 (t, ³J(H,H) = 7.3, 6H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 173.8, 173.5, 167.9, 165.8, 139.8, 135.4, 132.0, 130.2, 130.1, 128.8, 127.7, 125.0, 123.0, 122.8, 111.0, 110.8, 51.6, 44.8, 30.1, 26.5, 23.0, 20.6, 14.1. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): *m/z* 656.35097 [M⁺] berechnet für C₄₅H₄₄N₄O⁺: 656.35096. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} /nm (ϵ_{max} /L mol⁻¹ cm⁻¹) = 712 (214 000); 400 (42 000). CHN (%): berechnet für C₄₅H₄₄N₄O: C, 82.28; H, 6.75; N, 8.53; gefunden: C, 82.08; H, 6.77; N, 8.44. CV (CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): E_{red} (X⁻/X) = -1539 mV, E_{ox} (X/X⁺) = 66 mV, E_{ox} (X⁺/X²⁺) = 499 mV.

Synthese von **175h**:

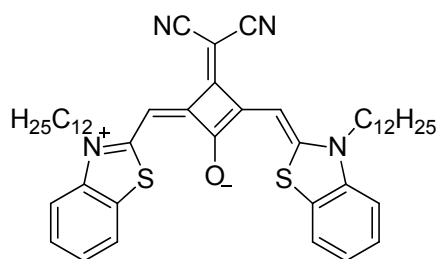
C₃₁H₂₈N₄OS₂ (536.71)

Ausbeute: 204 mg (0.38 mmol, 17 %), grüner kristalliner Feststoff.

Schmp.: 296 – 298 °C. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 7.56 (d, ³J(H,H) = 8.0, 2H, CH_{arom}), 7.41 (br t, ³J(H,H) = 7.4, 2H, CH_{arom}), 7.23 (m, 4H, CH_{arom}), 4.13 (t, ³J(H,H) = 7.3, 4H, NCH₂), 1.83 (m, 4H, CH₂), 1.52 (m, 4H, CH₂), 1.01 (t, ³J(H,H) = 7.3, 6H, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, TMS): δ = 174.2, 173.4, 164.5, 162.6, 160.9, 141.3, 128.7,

128.2, 127.8, 124.8, 122.6, 112.4, 87.0, 47.1, 29.7, 20.5, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 536.17003 [M^+], berechnet für $C_{31}H_{28}N_4OS_2^+$: 536.16990. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 701 (170 000), 379 (34 000); Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\lambda_{em} = 719 nm$, $\Phi_{fl} = 0.79$. CHNS (%): berechnet für $C_{31}H_{28}N_4OS_2$: C, 69.37; H, 5.26; N, 10.44; S, 11.95; gefunden: C, 69.41; H, 5.41; N, 10.45; S, 12.11. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{red}(X^-/X) = -1630 mV$, $E_{ox}(X/X^+) = -13 mV$, $E_{ox}(X^+/X^{2+}) = 505 mV$. Kristallstrukturdaten für **175h**: $C_{31}H_{28}N_4OS_2$, $M_r = 536.69$, violetter Block, $0.228 \times 0.189 \times 0.148 mm^3$, monoklinie Raumgruppe $C2/c$, $a = 20.148(3) \text{ \AA}$, $b = 15.220(2) \text{ \AA}$, $c = 19.878(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.220(2)^\circ$, $V = 5420.6(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{calcd} = 1.315 g cm^{-3}$, $\mu = 0.229 mm^{-1}$, $F(000) = 2256$, $T = 174(2) K$, $R_1 = 0.1088$, $wR^2 = 0.2174$, 6827 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.96^\circ$] und 371 Parameter.

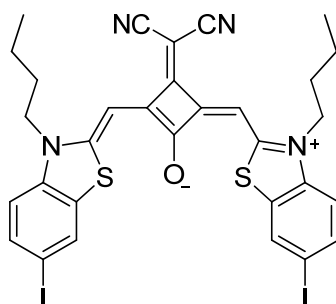
Synthese von **175i**:



$C_{47}H_{60}N_4OS_2$ (761.13)

Ausbeute: 178 mg (228 μmol , 7 %), blauer Feststoff.

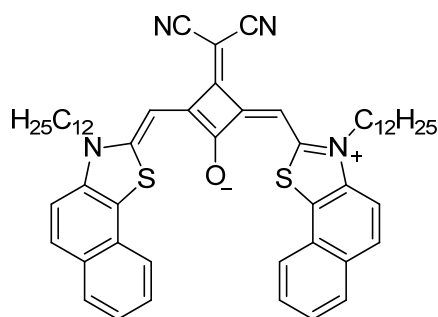
Schmp.: 202 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.55$ (d, $^3J(H,H) = 7.7$, 2H, H_{arom}), 7.36 (td, $^3J(H,H) = 7.5$, $^4J(H,H) = 1.24$, 2H, H_{arom}), 7.19 (m, 4H, H_{arom}), 6.24 (s, 2H, H_{methyl}), 4.04 (t, $^3J(H,H) = 7.5$, 4H, NCH_2), 1.76 (m, 4H, CH_2), 1.40 (m, 4H, CH_2), 1.30 (m, 4H, CH_2), 1.18 (m, 28H, CH_2), 0.79 (t, $^3J(H,H) = 6.7$, 6H CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 174.0$, 164.4, 162.5, 160.9, 141.4, 128.9, 127.8, 124.8, 122.6, 119.0, 112.4, 87.2, 47.3, 40.1, 32.3, 30.0, 29.99, 29.91, 29.85, 29.73, 29.67, 27.84, 27.17, 23.1, 14.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 760.42030 [M^+], berechnet für $C_{47}H_{60}N_4OS_2^+$: 760.42031. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 702 (180 000); 380 (36 000). CHNS (%): berechnet für $C_{47}H_{60}N_4OS_2$: C, 74.17; H, 7.95; N, 7.36; S, 8.43; gefunden: C, 74.09; H, 7.87; N, 7.50; S, 8.56. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc⁺): $E_{red}(X^-/X) = -1629 mV$, $E_{ox}(X/X^+) = -9 mV$, $E_{ox}(X^+/X^{2+}) = 507 mV$.

Synthese von **175j**:

$C_{31}H_{28}I_2N_4OS_2$ (788.50)

Ausbeute: 95 mg (0.17 mmol, 25 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 313 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 7.80 (d, $^4J(H,H)$ = 1.4, 2H, CH_{arom}), 7.68 (dd, $^3J(H,H)$ = 8.7, $^4J(H,H)$ = 1.6, $^3J(H,H)$ = 7.4, 2H, CH_{arom}), 6.88 (d, $^3J(H,H)$ = 8.7, 2H, CH_{arom}), 6.32 (s, 2H, $CH_{methylen}$), 4.08 (t, $^3J(H,H)$ = 7.4, 4H, NCH_2), 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.46 (m, 4H, CH_2), 1.00 (t, $^3J(H,H)$ = 7.4, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 174.2, 173.4, 164.5, 162.6, 160.9, 141.3, 128.7, 128.2, 127.8, 124.8, 122.6, 112.4, 87.0, 47.1, 29.7, 20.5, 13.9. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 787.96328 [M^+], berechnet für $C_{31}H_{28}I_2N_4OS_2^+$: 787.96254. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 718 (195 000). CHNS (%): berechnet für $C_{31}H_{28}I_2N_4OS_2$: C, 47.22; H, 3.32; N, 7.11; S, 8.13; gefunden: C, 46.71; H, 3.539; N, 6.76; S, 7.96.

Synthese von **175k**:

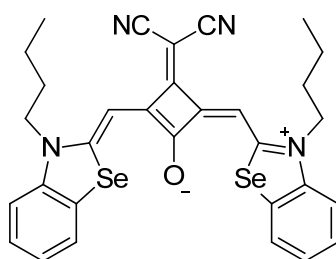
$C_{55}H_{46}N_4OS_2$ (861.25)

Ausbeute: 1.77 g (2.06 mmol, 60 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 238 °C. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 7.83 (m, 6H, CH_{arom}), 7.90 (m, 4H, CH_{arom}), 7.33 (m, 6H, CH_{arom}), 5.91 (s, 2H, $CH_{methylen}$), 4.04 (m, 4H, NCH_2), 1.46 (m, 4H, CH_2), 1.40 (m, 4H, CH_2), 1.26 (m, 28H, CH_2), 1.03 (t, $^3J(H,H)$ = 7.3, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 174.1, 162.7, 161.6, 159.6, 141.3, 138.9, 130.6, 129.0, 128.9, 128.2, 127.5, 126.2, 124.9, 123.7, 111.8, 87.0, 47.6, 32.3, 30.04, 30.01, 29.94, 29.91, 29.74,

29.73, 28.14, 27.17, 23.1, 14.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 860.45158 [M^+], berechnet für $C_{55}H_{46}N_4OS_2^+$: 860.45161. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 729 (149 000); 392 (43 000). CHNS (%): berechnet für $C_{55}H_{46}N_4OS_2$: C, 76.70; H, 7.49; N, 6.51; S, 7.45; gefunden: C, 76.71; H, 7.49; N, 6.51; S, 7.45. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{red}(X^-/X) = -1640$ mV, $E_{ox}(X/X^+) = -87$ mV, $E_{ox}(X^+/X^{2+}) = 435$ mV.

Synthese von **175l**:

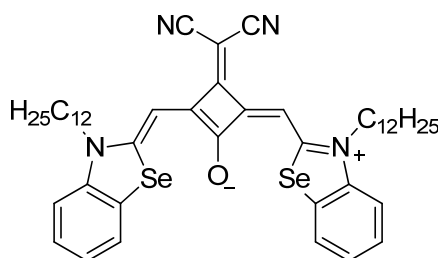


$C_{31}H_{28}N_4OSe_2$ (630.50)

Ausbeute: 309 mg (490 μ mol, 12%), blauer Feststoff.

Schmp.: 352°C. 1H MNR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.62$ (m, 2H, CH_{arom}), 7.37 (m, 2H, CH_{arom}), 7.19 (m, 4H, CH_{arom}), 6.38 (s, 2H, $CH_{methylen}$), 4.07 (t, $^3J(H,H) = 7.72$, 4H, NCH_2), 1.72 (m, 4H, CH_2), 1.44 (m, 4H, CH_2), 0.93 (m, 6H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 632.05941 [M^+], berechnet für $C_{31}H_{28}N_4OSe_2^+$: 632.05943. UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 719 (160 000); 383 (37 000). CHN (%): berechnet für $C_{31}H_{28}N_4OSe_2$: C, 59.05; H, 4.48; N, 8.89, gefunden: C, 58.67; H, 4.28; N, 8.88. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{red}(X^-/X) = -1637$ mV, $E_{ox}(X/X^+) = -13$ mV, $E_{ox}(X^+/X^{2+}) = 509$ mV.

Synthese von **175m**:

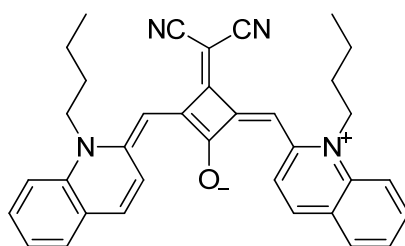


$C_{47}H_{60}N_4OSe_2$ (854.93)

Ausbeute: 2.10 g (2.46 mmol, 72 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 236 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 7.57$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 2H, CH_{arom}), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 2H, CH_{arom}), 7.14 (m, 4H, CH_{arom}), 6.41 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.03 (m, 4H, NCH_2), 1.76 (m, 4H, CH_2), 1.41 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 4H, CH_2), 1.19 (m, 28H, CH_2), 0.79 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 179.8$, 163.4, 162.5, 161.6, 157.1, 141.8, 128.1, 126.7, 124.5, 123.7, 117.6, 113.0, 90.4, 47.1, 31.2, 28.87, 28.86, 28.77, 28.70, 28.59, 28.54, 26.58, 25.99, 21.94, 13.1. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 719 (163000); 382 (36000). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 856.31035 [M^+], berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{OSe}_2^+$: 856.31024. CHN (%): berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{OSe}_2$: C, 66.03; H, 7.07; N, 6.55; gefunden: C, 65.90; H, 6.95, 6.64. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1635$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -11$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 511$ mV.

Synthese von **175n**:



$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$ (524.65)

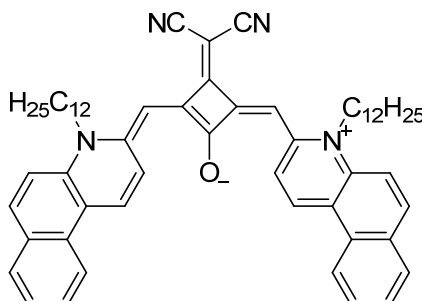
Ausbeute: 145 mg (276 μmol , 25 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 291 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 9.05$ (m, 2H, CH_{arom}), 7.50 (m, 6H, CH_{arom}), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$, 2H, CH_{arom}), 7.23 (m, 4H, CH_{arom}), 6.18 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.13 (m, 4H, NCH_2), 1.79 (m, 4H, CH_2), 1.54 (m, 4H, CH_2), 0.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 182.2$, 176.9, 159.5, 137.0, 134.5, 131.7, 128.4, 127.2, 120.2, 117.9, 116.4, 113.9, 92.4, 51.9, 31.7, 22.8, 16.7. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / Chloroform): m/z 524.25706 [M^+], berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}^+$: 524.25706. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 761 (200 000); 386 (33 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$: C, 80.12; H, 6.15; N, 10.57; gefunden: C, 79.88; H, 6.42; N, 10.64. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1554$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -115$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 329$ mV.

Kristallstrukturdaten für **175n**: $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$, $M_r = 524.65$, grüner Block, $0.352 \times 0.341 \times 0.092$ mm³, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.739(7)$ Å, $b = 20.351(12)$ Å, $c = 12.503(7)$ Å, $\beta = 111.046(8)^\circ$, $V = 2788(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.250$ g cm⁻³,

$\mu = 0.077 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1112$, $T = 174(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0612$, $wR^2 = 0.1239$, 6862 unabhängige Reflexe [$2\theta \leq 56.52^\circ$] und 363 Parameter.

Synthese von **175o**:

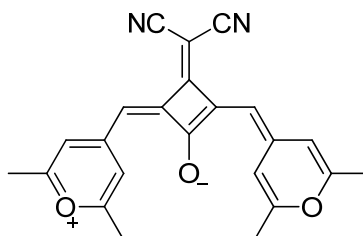


$\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}$ (849.20)

Ausbeute: 142 mg (167 μmol , 5 %), blauer Feststoff.

Schmp.: 163 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 9.20$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 2H, CH_{arom}), 8.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.0$, 2H, CH_{arom}), 8.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$, 2H, CH_{arom}), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.3$, 2H, CH_{arom}), 7.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 2H, CH_{arom}), 7.46 (m, 4H, CH_{arom}), 7.40 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$, 2H, CH_{arom}), 6.0 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 4.10 (m, 4H, NCH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.51 (m, 4H, CH_2), 1.39 (m, 4H, CH_2), 1.21 (m, 28H, CH_2), 0.81 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 173.8$, 163.5, 160.5, 149.2, 137.9, 131.8, 128.7, 128.3, 127.9, 127.6, 127.3, 125.4, 125.1, 121.2, 119.6, 118.1, 113.7, 92.2, 49.3, 31.2, 29.0, 28.9, 28.7, 26.4, 25.8, 22.0, 13.2. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 848.53880 [M^+] berechnet für $\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}^+$: 848.53876. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 786 (202 000); 396 (47 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}$: C, 83.45; H, 8.07; N, 6.60; gefunden: C, 83.28; H, 8.03; N, 6.74. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1642 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -238 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 274 \text{ mV}$.

Synthese von **176**:



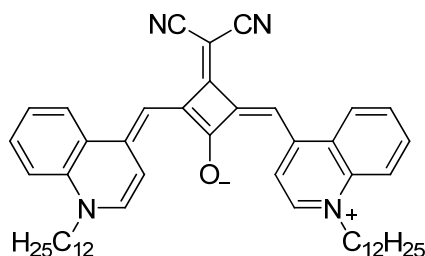
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (370.40)

Ausbeute: 190 mg (515 μmol , 15 %), roter Feststoff.

Schmp.: 299 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 8.28 (s, 1H, CH_{arom}), 8.08 (s, 1H, CH_{arom}), 6.8 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$, 2H, CH_{arom}), 6.03 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 5.90 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 370.13118 [M^+]; berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3^+$: 370.13119. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 759 (150 000); 452 (25 000); 365 (42 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 74.58; H, 4.90; N, 7.56; gefunden: C, 74.41; H, 5.02; N, 7.74. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1251 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = 111 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 499 \text{ mV}$.

Synthese von 177a:

Die Synthese erfolgte analog zur allgemeinen Synthesevorschrift, wobei die Reaktionszeit 4 d betrug.



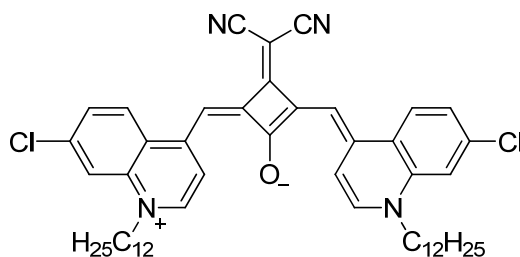
$\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}$ (749.08)

Ausbeute: 243 mg (320 μmol , 11 %), schwarzer Feststoff.

Schmp.: > 150 °C Zers. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): δ = 8.51 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$, 2H, CH_{arom}), 8.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$, 2H, CH_{arom}), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, 2H, CH_{arom}), 7.32 (m, 6H, CH_{arom}), 6.81 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.06 (m, 4H, NCH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.28 (m, 8H, CH_2), 1.19 (m, 28H, CH_2), 0.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, THF, TMS): δ = 189.4, 168.6, 138.8, 138.4, 135.8, 132.9, 131.3, 125.7, 125.3, 125.1, 116.0, 114.4, 110.4, 99.3, 88.3, 53.4, 31.9, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.2, 28.9, 26.6, 24.9, 22.5, 13.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 748.50748 [M^+], berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}^+$: 748.50746. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 870 (213 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}$: C, 81.77; H, 8.61; N, 7.48; gefunden: C, 81.77; H, 8.66; N, 7.36. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1404 \text{ mV}$, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -338 \text{ mV}$.

Synthese von **177b**:

Die Synthese erfolgte analog zur allgemeinen Synthesevorschrift, wobei die Reaktionszeit 12 h betrug.



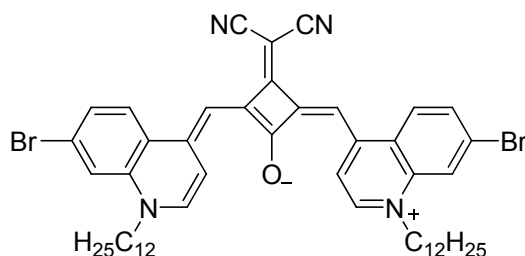
$C_{51}H_{62}Cl_2N_4O$ (817.97)

Ausbeute: 701 mg (0.86 mmol, 25 %), grüner Feststoff.

Schmp.: 251 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 8.55 (d, $^3J(H,H)$ = 8.0, 2H, CH_{arom}), 7.89 (d, $^3J(H,H)$ = 9.5, 2H, CH_{arom}), 7.38 (d, $^3J(H,H)$ = 7.2, 2H, CH_{arom}), 7.26 (m, 4H, CH_{arom}), 6.69 (brs, 2H, $CH_{methylen}$), 4.05 (m, 4H, NCH_2), 1.84 (m, 4H, CH_2), 1.37 (m, 4H, CH_2), 1.27 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, $^3J(H,H)$ = 7.0 Hz, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, THF, TMS): δ = 176.7, 140.3, 140.1, 138.0, 132.0, 128.9, 127.6, 126.1, 125.1, 121.7, 116.4, 108.8, 107.2, 101.8, 90.4, 54.3, 32.8, 30.6, 30.5, 30.5, 30.4, 30.2, 29.7, 27.5, 25.8, 23.5, 14.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 816.42914 [M^+], berechnet für $C_{51}H_{62}Cl_2N_4O^+$: 816.42952. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/L mol^{-1} cm^{-1}$) = 886 (258 000). CHN (%): berechnet für $C_{51}H_{62}Cl_2N_4O$: C, 74.89; H, 7.64; N, 6.85; gefunden: C, 74.85; H, 7.75; N, 6.69. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{red}(X^-/X)$ = -1330 mV, $E_{ox}(X/X^+)$ = -240 mV, $E_{ox}(X^+/X^{2+})$ = 305 mV.

Synthese von **177c**:

Die Synthese erfolgte analog zur allgemeinen Synthesevorschrift, wobei die Reaktionszeit 12 h betrug.



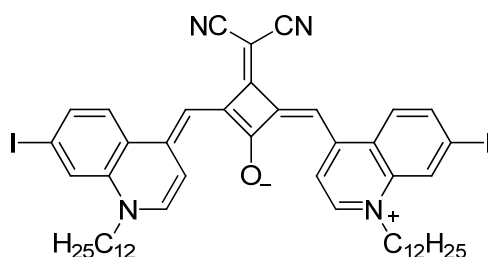
$C_{51}H_{62}Br_2N_4O$ (906.87)

Ausbeute: 777 mg (860 μ mol, 25 %), schwarzer Feststoff.

Schmp.: 246 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.44$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.2$, 2H, CH_{arom}), 7.59 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.6$, 2H, CH_{arom}), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$, 2H, CH_{arom}), 7.34 (m, 6H, CH_{arom}), 6.44 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 3.986 (m, 4H, NCH_2), 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.36 (m, 8H, CH_2), 1.28 (m, 28H, CH_2), 0.89 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): $\delta = 176.6$, 165.9, 163.9, 146.1, 139.2, 128.3, 126.9, 126.2, 124.7, 118.6, 115.5, 110.1, 108.5, 100.6, 86.1, 32.3, 30.0, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 29.1, 27.1, 23.1, 14.3. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 904.32833 [M^+], berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}^+$: 904.32849. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 891 (251 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 67.54; H, 6.89; N, 6.18; gefunden: C, 67.43; H, 6.97; N, 5.96. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1317$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -246$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 329$ mV.

Synthese von 177d:

Die Synthese erfolgte analog zur allgemeinen Synthesevorschrift, wobei die Reaktionszeit 12 h betrug.



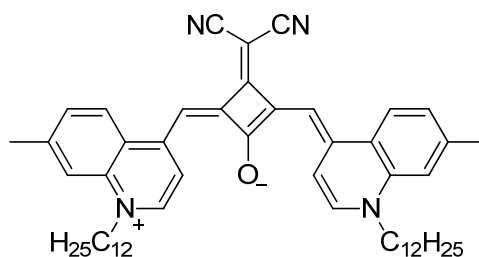
$\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}$ (1000.87)

Ausbeute: 745 mg (740 μmol , 22 %), schwarzer Feststoff.

Schmp.: 245 °C. ^1H NMR (400 MHz, d^4 -THF, TMS): $\delta = 8.49$ (m, 2H, CH_{arom}), 7.54 (s, 2H, CH_{arom}), 7.43 (m, 6H, CH_{arom}), 6.54 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 3.99 (m, 4H, NCH_2), 1.73 (m, 4H, CH_2), 1.19 (m, 36H, CH_2), 0.78 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (150 MHz, d^8 -Toluol, TMS): δ 176.9, 166.7, 164.3, 145.9, 139.0, 138.7, 133.6, 129.6, 126.9, 124.1, 124.1, 120.1, 116.3, 101.9, 97.6, 67.8, 53.4, 32.5, 30.4, 30.3, 30.2, 30.0, 29.6, 28.5, 26.9, 23.2, 14.4. HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 1000.30132 [M^+], berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}^+$: 1000.30075. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 900 (274 000). CHN (%): berechnet für $\text{C}_{51}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}$: C, 61.20; H, 6.24; N, 5.60; gefunden: C, 61.15; H, 6.25; N, 5.55. CV (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Fc/Fc^+): $E_{\text{red}}(\text{X}^-/\text{X}) = -1314$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}/\text{X}^+) = -244$ mV, $E_{\text{ox}}(\text{X}^+/\text{X}^{2+}) = 404$ mV.

Synthese von **177e**:

Die Synthese erfolgte analog zur allgemeinen Synthesevorschrift, wobei die Reaktionszeit 7 d betrug.



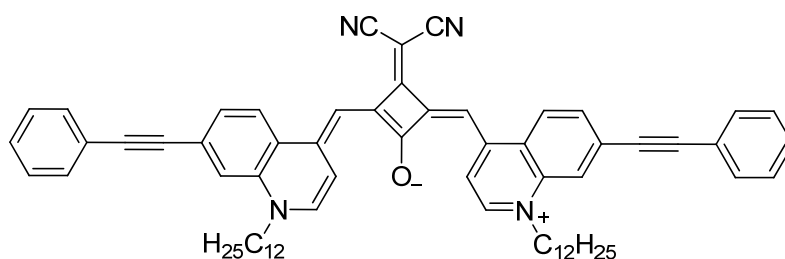
$C_{53}H_{68}N_4O$ (777.13)

Ausbeute: 131 mg (168 μmol , 10 %), schwarzer Feststoff.

Schmp.: $>180^\circ\text{C}$ Zers. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, THF, TMS): δ = 8.55 (bs, 2H, CH_{arom}), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$, 2H, CH_{arom}), 7.44 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$, 2H, CH_{arom}), 7.24 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$, 2H, CH_{arom}), 7.15 (s, 2H, CH_{arom}), 6.81 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylene}}$), 4.10 (m, 4H, NCH_2), 2.49 (s, 6H, CH_3), 1.76 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 8H, CH_2), 1.18 (m, 28H, CH_2), 0.78 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, 6H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 776.53914 [M^+], berechnet für $C_{53}H_{68}N_4O^+$: 776.53876. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 871 (202000). CHN (%): berechnet für $C_{53}H_{68}N_4O$: C, 81.91; H, 8.82; N, 7.21; gefunden: C, 81.79; H, 8.61; N, 7.48.

Synthese von **183**:

Eine entgaste Lösung von 100 mg (99.9 μmol) des Squarains **177d**, 1.91 mg (10.0 μmol) Kupferiodid und 7.02 mg (10.0 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in 10 mL THF und 10 mL Triethylamin wurde für 30 min unter einer Argonatmosphäre gerührt. Dann wurden 28.5 mg (280 μmol) Phenylacetylen (**182**) zugetropft und die Reaktionsmischung für weitere 60 min gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 99:1 v/v), gefolgt von Recycling-GPC aufgereinigt und durch Ausfällen aus einer Chloroform/Hexan Lösung isoliert.



$C_{67}H_{72}N_4O$ (949.31)

Ausbeute: 49.3 mg (52.0 μmol , 52 %), schwarzer Feststoff.

Schmp.: 224 °C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 7.88 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 2H, H_{arom}), 7.49 (m, 6H, H_{arom}), 7.33 (m, 10H, H_{arom}), 7.17 (m, 2H, H_{arom}), 5.31 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{methylen}}$), 4.12 (m, 4H, NCH_2), 1.80 (m, 4H, CH_2), 1.29 (m, 36H, CH_2), 0.86 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1, 6H, CH_3). HRMS (ESI, positiv, Acetonitril / CH_2Cl_2): m/z 948.57060 [M^+], berechnet für $C_{67}H_{72}N_4O^+$: 948.57006. UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 921 (260 000). CHN (%): berechnet für $C_{67}H_{72}N_4O$: C, 84.77; H, 7.64; N, 5.90; gefunden: C, 84.53; H, 7.87; N, 5.96.

6.3 Kristallstrukturdaten

Kristallstrukturdaten für Squarain **152**:

Tabelle 11. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **152**.

Squarain	152
Summenformel	$C_{36}H_{38}Cl_2N_4O$
Molekulargewicht ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	613.60
Temperatur (K)	166(2)
Strahlung, λ (Å)	$\text{MoK}\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
a (Å)	8.5520(7)
b (Å)	8.6734(7)
c (Å)	21.8150(18)
α (°)	90.00
β (°)	93.6230(10)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	1614.9(2)
Z	2
berechnete Dichte ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.262
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.236
$F(000)$	648
Messbereich für Winkel Theta	1.87 to 28.33°
aufgenommene Reflexe	30663
unabhängige Reflexe	8034
minimale/maximale Transmission	0.6639048/0.984

Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	8034 / 396 / 1
Goodness-of-fit für F^2	1.210
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0503$, $wR^2 = 0.1026$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0554$, $wR^2 = 0.1055$
maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.384 / -0.319

Tabelle 12. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Squarain **152**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
C1	0.4939(2)	0.6453(2)	0.23166(9)	0.0276(4)
C2	0.4025(2)	0.5143(2)	0.25492(9)	0.0260(4)
C3	0.2804(2)	0.5471(2)	0.20812(9)	0.0260(4)
C4	0.3578(2)	0.6847(2)	0.18855(9)	0.0250(4)
C5	0.1415(2)	0.4725(3)	0.18817(10)	0.0306(4)
C6	0.1029(3)	0.3249(3)	0.21032(11)	0.0360(5)
C7	0.0333(3)	0.5382(3)	0.14287(11)	0.0371(5)
C8	0.4055(2)	0.4001(2)	0.30057(9)	0.0273(4)
C9	0.3074(2)	0.7936(2)	0.14496(9)	0.0268(4)
C10	0.3698(2)	0.9342(2)	0.12767(9)	0.0252(4)
C11	0.5096(2)	1.0232(2)	0.15691(9)	0.0263(4)
C12	0.4934(2)	1.1764(2)	0.12426(10)	0.0283(4)
C13	0.5782(3)	1.3121(3)	0.13211(11)	0.0354(5)
C14	0.5385(3)	1.4369(3)	0.09468(11)	0.0399(5)
C15	0.4180(3)	1.4262(3)	0.04982(12)	0.0416(6)
C16	0.3323(3)	1.2901(3)	0.04039(11)	0.0369(5)
C17	0.3722(2)	1.1670(2)	0.07890(10)	0.0289(4)
C18	0.4985(3)	1.0424(3)	0.22649(10)	0.0352(5)
C19	0.6641(2)	0.9474(3)	0.14067(10)	0.0328(5)
C20	0.1675(3)	0.9779(3)	0.03813(10)	0.0345(5)
C21	0.0155(3)	0.9978(4)	0.06962(13)	0.0483(7)
C22	0.1827(3)	0.8214(3)	0.00713(11)	0.0431(6)
C30	0.5160(2)	0.3627(2)	0.34738(9)	0.0261(4)
C31	0.6726(2)	0.4396(2)	0.36486(9)	0.0272(4)
C32	0.7267(2)	0.3499(2)	0.42178(10)	0.0283(4)
C33	0.8600(3)	0.3684(3)	0.46047(11)	0.0371(5)
C34	0.8825(3)	0.2718(3)	0.51095(11)	0.0401(5)
C35	0.7728(3)	0.1609(3)	0.52240(11)	0.0396(5)
C36	0.6390(3)	0.1406(3)	0.48400(10)	0.0348(5)
C37	0.6181(2)	0.2369(2)	0.43320(9)	0.0279(4)
C38	0.6528(3)	0.6098(3)	0.38123(11)	0.0341(5)
C39	0.7881(3)	0.4156(3)	0.31390(11)	0.0356(5)
C40	0.3594(3)	0.1366(3)	0.38352(11)	0.0342(5)
C41	0.2446(3)	0.1841(4)	0.43013(15)	0.0546(7)
C42	0.4091(3)	-0.0315(3)	0.38816(13)	0.0466(6)

C50	0.9251(4)	0.8889(4)	0.28981(13)	0.0555(8)
Cl1	0.86517(10)	0.98369(9)	0.35560(4)	0.0644(2)
Cl2	1.07485(10)	0.75341(12)	0.30917(5)	0.0744(3)
N1	0.0703(3)	0.2041(3)	0.22695(12)	0.0561(6)
N2	-0.0551(3)	0.5898(3)	0.10709(11)	0.0545(6)
N3	0.3038(2)	1.0186(2)	0.08103(8)	0.0285(4)
N4	0.4954(2)	0.2430(2)	0.38657(8)	0.0278(4)
O1	0.62617(19)	0.6950(2)	0.24159(8)	0.0417(4)

Tabelle 13. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **152**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0317(10)	0.0256(10)	0.0254(10)	0.0040(8)	0.0003(8)	-0.0021(8)
C2	0.0264(9)	0.0261(10)	0.0257(10)	-0.0005(8)	0.0026(8)	-0.0016(8)
C3	0.0295(10)	0.0251(10)	0.0236(9)	-0.0010(8)	0.0038(8)	-0.0021(8)
C4	0.0265(9)	0.0255(10)	0.0232(9)	-0.0013(8)	0.0028(8)	-0.0022(8)
C5	0.0326(10)	0.0315(11)	0.0276(10)	0.0018(9)	0.0014(8)	-0.0048(9)
C6	0.0347(12)	0.0370(13)	0.0361(12)	0.0000(10)	-0.0001(9)	-0.0087(10)
C7	0.0362(12)	0.0390(12)	0.0348(12)	0.0016(10)	-0.0070(10)	-0.0159(10)
C8	0.0279(10)	0.0264(10)	0.0277(10)	0.0019(8)	0.0016(8)	-0.0055(8)
C9	0.0253(9)	0.0306(11)	0.0239(9)	0.0010(8)	-0.0032(7)	-0.0019(8)
C10	0.0245(9)	0.0275(10)	0.0238(9)	0.0004(8)	0.0029(7)	-0.0006(8)
C11	0.0294(10)	0.0254(10)	0.0238(10)	-0.0005(8)	-0.0002(8)	-0.0022(8)
C12	0.0303(10)	0.0275(10)	0.0275(10)	-0.0005(8)	0.0049(8)	-0.0011(8)
C13	0.0406(12)	0.0338(12)	0.0320(11)	-0.0043(9)	0.0041(9)	-0.0060(10)
C14	0.0503(14)	0.0270(11)	0.0438(13)	-0.0012(10)	0.0127(11)	-0.0061(10)
C15	0.0512(14)	0.0290(12)	0.0452(14)	0.0097(11)	0.0075(11)	0.0038(11)
C16	0.0382(12)	0.0322(12)	0.0399(13)	0.0094(10)	-0.0005(10)	0.0021(10)
C17	0.0288(10)	0.0256(10)	0.0327(11)	0.0004(8)	0.0068(8)	-0.0009(8)
C18	0.0458(13)	0.0320(11)	0.0277(11)	-0.0036(9)	0.0018(9)	-0.0026(10)
C19	0.0299(10)	0.0372(12)	0.0313(11)	0.0024(9)	0.0030(8)	0.0006(9)
C20	0.0349(11)	0.0356(11)	0.0316(11)	0.0092(10)	-0.0092(9)	-0.0064(10)
C21	0.0313(12)	0.0520(16)	0.0600(17)	0.0107(14)	-0.0094(11)	0.0004(12)
C22	0.0548(15)	0.0446(14)	0.0291(12)	0.0027(10)	-0.0043(10)	-0.0149(12)
C30	0.0315(10)	0.0218(9)	0.0259(10)	-0.0020(8)	0.0079(8)	-0.0003(8)
C31	0.0276(10)	0.0253(10)	0.0287(10)	0.0004(8)	0.0011(8)	-0.0028(8)
C32	0.0322(11)	0.0248(10)	0.0279(10)	-0.0010(8)	0.0016(8)	0.0025(8)
C33	0.0306(11)	0.0369(13)	0.0427(13)	-0.0036(10)	-0.0055(10)	-0.0008(9)
C34	0.0364(12)	0.0424(14)	0.0395(13)	-0.0055(11)	-0.0119(10)	0.0074(11)
C35	0.0462(13)	0.0406(13)	0.0312(12)	0.0041(10)	-0.0039(10)	0.0120(11)
C36	0.0404(12)	0.0316(11)	0.0328(11)	0.0041(9)	0.0040(9)	0.0034(10)
C37	0.0302(10)	0.0261(10)	0.0273(10)	-0.0013(8)	0.0015(8)	0.0035(8)
C38	0.0413(13)	0.0269(11)	0.0335(12)	-0.0005(9)	-0.0032(10)	-0.0013(9)
C39	0.0339(11)	0.0361(12)	0.0373(12)	0.0003(10)	0.0067(9)	-0.0029(10)
C40	0.0338(11)	0.0340(12)	0.0340(11)	0.0098(9)	-0.0058(9)	-0.0106(9)

C41	0.0358(13)	0.0564(17)	0.073(2)	0.0073(15)	0.0149(13)	-0.0041(13)
C42	0.0576(16)	0.0331(13)	0.0484(15)	0.0044(11)	-0.0031(12)	-0.0121(12)
C50	0.0581(17)	0.0624(19)	0.0442(15)	0.0073(13)	-0.0112(13)	-0.0292(15)
Cl1	0.0658(5)	0.0437(4)	0.0834(6)	-0.0038(4)	0.0030(4)	0.0062(4)
Cl2	0.0571(5)	0.0763(6)	0.0902(6)	-0.0330(5)	0.0084(4)	-0.0009(4)
N1	0.0604(15)	0.0427(13)	0.0642(16)	0.0105(12)	-0.0036(12)	-0.0213(11)
N2	0.0484(13)	0.0616(15)	0.0503(13)	0.0112(12)	-0.0221(11)	-0.0218(11)
N3	0.0299(9)	0.0266(9)	0.0285(9)	0.0043(7)	-0.0017(7)	-0.0028(7)
N4	0.0300(9)	0.0265(8)	0.0265(8)	0.0048(7)	-0.0012(7)	-0.0040(7)
O1	0.0307(8)	0.0441(10)	0.0488(10)	0.0187(8)	-0.0096(7)	-0.0112(7)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175b**:

Tabelle 14. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175b**.

Squarain	175b
Summenformel	C ₃₇ H ₄₀ N ₄ O
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	556.73
Temperatur (K)	174(2)
Strahlung, λ (Å)	MoKα 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
a (Å)	20.618(3)
b (Å)	11.7594(18)
c (Å)	25.795(4)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	6254.0(17)
Z	8
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.183
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.072
F(000)	2384
Messbereich für Winkel Theta	1.58 to 28.49°
aufgenommene Reflexe	116452
unabhängige Reflexe	7870
minimale/maximale Transmission	0.655/0.982
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	7870 / 414 / 3
Goodness-of-fit für F ²	1.149
finale R Indizes [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0629, wR ² = 0.1480
R Indizes (alle Datenpunkte)	R ₁ = 0.0750, wR ² = 0.1560
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.686 / -0.281

Tabelle 15. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Squarain **175b**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
C1	0.08939(8)	0.61004(13)	1.06837(6)	0.0338(3)
C2	0.07452(9)	0.53095(15)	1.10614(7)	0.0450(4)
C3	0.12416(11)	0.45774(16)	1.12104(7)	0.0521(5)
C4	0.18513(10)	0.46484(16)	1.09931(7)	0.0475(4)
C5	0.19906(9)	0.54571(14)	1.06166(6)	0.0390(4)
C6	0.15033(8)	0.61850(13)	1.04622(6)	0.0317(3)
C7	0.15040(7)	0.71267(12)	1.00630(6)	0.0304(3)
C8	0.07947(7)	0.74930(13)	1.00734(6)	0.0306(3)
C9	0.04544(7)	0.82600(13)	0.97674(6)	0.0338(3)
C10	0.06347(8)	0.89741(13)	0.93648(6)	0.0343(3)
C11	0.12022(8)	0.93894(15)	0.90583(7)	0.0415(4)
C12	0.02210(8)	0.97087(13)	0.90650(6)	0.0321(3)
C13	0.07510(8)	1.01326(13)	0.87617(6)	0.0344(3)
C14	0.07304(8)	1.09672(13)	0.83755(6)	0.0341(3)
C15	0.11861(8)	1.14102(13)	0.80403(6)	0.0331(3)
C16	0.18814(8)	1.10406(14)	0.79290(6)	0.0381(4)
C17	0.20595(8)	1.18075(13)	0.74784(6)	0.0369(3)
C18	0.26172(9)	1.18840(16)	0.71861(7)	0.0439(4)
C19	0.26507(9)	1.27016(16)	0.67967(7)	0.0467(4)
C20	0.21365(10)	1.34222(17)	0.67073(7)	0.0494(4)
C21	0.15752(9)	1.33659(16)	0.69994(7)	0.0448(4)
C22	0.15528(8)	1.25431(14)	0.73819(6)	0.0350(3)
C23	-0.04424(8)	0.99192(14)	0.90694(6)	0.0363(3)
C24	-0.08801(8)	0.93807(16)	0.94165(8)	0.0449(4)
C25	-0.07289(8)	1.07158(16)	0.87254(7)	0.0436(4)
C26	0.17114(9)	0.66800(15)	0.95313(6)	0.0422(4)
C27	0.19419(8)	0.81069(14)	1.02415(7)	0.0390(4)
C28	0.19075(11)	0.97772(15)	0.77753(8)	0.0547(5)
C29	0.23253(9)	1.12868(17)	0.83929(7)	0.0477(4)
C30	-0.01920(7)	0.70587(14)	1.06095(6)	0.0343(3)
C31	-0.06563(8)	0.63008(15)	1.03092(7)	0.0416(4)
C32	-0.13571(9)	0.64699(17)	1.04836(9)	0.0524(5)
C33	-0.14803(10)	0.61639(19)	1.10438(9)	0.0601(6)
C34	0.04326(8)	1.29264(17)	0.77038(7)	0.0455(4)
C35A	-0.0016(2)	1.2810(5)	0.72498(17)	0.0589(12)
C36A	-0.0258(2)	1.1642(4)	0.72027(17)	0.0676(13)
C37A	-0.0677(3)	1.1526(6)	0.6705(2)	0.0835(17)
C35B	0.0024(3)	1.2198(5)	0.7299(2)	0.0551(15)
C36B	-0.0603(2)	1.2740(4)	0.71813(19)	0.0536(14)
C37B	-0.0982(3)	1.2098(6)	0.6771(3)	0.0728(19)
N1	0.04851(6)	0.69149(11)	1.04522(5)	0.0328(3)
N2	-0.12450(9)	0.89619(17)	0.96907(9)	0.0688(6)

N3	-0.09581(9)	1.13613(18)	0.84491(8)	0.0677(5)
N4	0.10391(6)	1.22988(11)	0.77237(5)	0.0345(3)
O1	0.17793(6)	0.91982(13)	0.90539(6)	0.0630(4)

Tabelle 16. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **175b**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0383(8)	0.0322(7)	0.0310(7)	0.0003(6)	-0.0038(6)	-0.0011(6)
C2	0.0497(10)	0.0444(9)	0.0410(9)	0.0099(7)	0.0017(8)	-0.0027(8)
C3	0.0679(13)	0.0447(10)	0.0437(10)	0.0157(8)	-0.0035(9)	0.0016(9)
C4	0.0565(11)	0.0422(9)	0.0437(10)	0.0052(8)	-0.0093(8)	0.0121(8)
C5	0.0428(9)	0.0390(8)	0.0351(8)	-0.0014(7)	-0.0053(7)	0.0071(7)
C6	0.0376(8)	0.0297(7)	0.0279(7)	-0.0027(6)	-0.0032(6)	0.0003(6)
C7	0.0309(7)	0.0298(7)	0.0306(7)	0.0011(6)	0.0003(6)	0.0027(6)
C8	0.0315(7)	0.0305(7)	0.0297(7)	-0.0006(6)	0.0006(6)	-0.0009(6)
C9	0.0298(7)	0.0362(8)	0.0353(8)	0.0033(6)	0.0018(6)	0.0027(6)
C10	0.0335(7)	0.0344(8)	0.0351(8)	0.0020(6)	0.0021(6)	0.0060(6)
C11	0.0405(9)	0.0431(9)	0.0409(9)	0.0124(7)	0.0089(7)	0.0105(7)
C12	0.0370(8)	0.0295(7)	0.0298(7)	-0.0010(6)	0.0005(6)	0.0042(6)
C13	0.0367(8)	0.0341(8)	0.0323(8)	-0.0002(6)	0.0031(6)	0.0064(6)
C14	0.0369(8)	0.0337(7)	0.0317(7)	0.0008(6)	-0.0003(6)	0.0064(6)
C15	0.0419(8)	0.0305(7)	0.0268(7)	-0.0021(6)	-0.0015(6)	0.0044(6)
C16	0.0440(9)	0.0365(8)	0.0339(8)	0.0010(6)	0.0076(7)	0.0092(7)
C17	0.0453(9)	0.0355(8)	0.0299(7)	-0.0037(6)	0.0025(7)	-0.0002(7)
C18	0.0477(10)	0.0448(9)	0.0393(9)	-0.0064(7)	0.0078(7)	0.0013(8)
C19	0.0501(10)	0.0540(11)	0.0361(9)	-0.0051(8)	0.0088(8)	-0.0105(8)
C20	0.0556(11)	0.0548(11)	0.0378(9)	0.0100(8)	0.0010(8)	-0.0127(9)
C21	0.0461(10)	0.0482(10)	0.0401(9)	0.0104(8)	-0.0063(7)	-0.0042(8)
C22	0.0397(8)	0.0371(8)	0.0281(7)	-0.0025(6)	-0.0023(6)	-0.0036(6)
C23	0.0348(8)	0.0356(8)	0.0384(8)	0.0020(6)	-0.0032(6)	0.0036(6)
C24	0.0325(8)	0.0445(9)	0.0577(11)	0.0096(8)	-0.0027(8)	0.0068(7)
C25	0.0348(8)	0.0471(9)	0.0489(10)	0.0053(8)	-0.0046(7)	0.0024(7)
C26	0.0521(10)	0.0420(9)	0.0326(8)	-0.0003(7)	0.0056(7)	0.0129(8)
C27	0.0328(8)	0.0364(8)	0.0479(9)	-0.0006(7)	0.0008(7)	-0.0025(6)
C28	0.0703(13)	0.0362(9)	0.0577(11)	-0.0002(8)	0.0241(10)	0.0109(9)
C29	0.0423(9)	0.0589(11)	0.0418(9)	0.0092(8)	0.0007(7)	0.0111(8)
C30	0.0312(7)	0.0373(8)	0.0345(8)	-0.0008(6)	0.0033(6)	-0.0032(6)
C31	0.0390(9)	0.0431(9)	0.0426(9)	-0.0051(7)	-0.0004(7)	-0.0062(7)
C32	0.0352(9)	0.0442(10)	0.0779(14)	-0.0033(9)	-0.0082(9)	-0.0055(7)
C33	0.0446(10)	0.0605(12)	0.0752(14)	-0.0255(11)	0.0169(10)	-0.0160(9)
C34	0.0364(9)	0.0527(10)	0.0474(10)	0.0137(8)	-0.0069(7)	0.0024(7)
C35A	0.049(2)	0.064(3)	0.064(3)	0.025(2)	-0.0079(17)	0.006(2)
C36A	0.066(3)	0.080(3)	0.058(2)	0.002(2)	-0.006(2)	0.003(2)
C37A	0.064(3)	0.106(4)	0.080(3)	-0.022(3)	-0.034(3)	0.009(3)
C35B	0.060(3)	0.038(3)	0.067(3)	0.024(2)	-0.037(3)	-0.015(2)

C36B	0.040(2)	0.057(3)	0.064(3)	0.012(2)	-0.014(2)	0.0037(19)
C37B	0.055(3)	0.082(4)	0.082(4)	0.013(3)	-0.036(3)	-0.012(3)
N1	0.0316(6)	0.0337(6)	0.0330(7)	0.0035(5)	0.0003(5)	-0.0010(5)
N2	0.0418(9)	0.0703(12)	0.0943(15)	0.0315(11)	0.0142(9)	0.0064(8)
N3	0.0495(10)	0.0815(13)	0.0722(12)	0.0309(11)	-0.0070(9)	0.0137(9)
N4	0.0381(7)	0.0356(7)	0.0297(6)	0.0032(5)	-0.0009(5)	0.0019(5)
O1	0.0382(7)	0.0750(10)	0.0759(10)	0.0408(8)	0.0182(7)	0.0206(7)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175c**:**Tabelle 17.** Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175c**.

Squarain	175c
Summenformel	$C_{37}H_{38}F_2N_4O$
Molekulargewicht ($g \cdot mol^{-1}$)	592.71
Temperatur (K)	173(2)
Strahlung, λ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
a (Å)	8.8852(10)
b (Å)	14.9300(16)
c (Å)	24.462(3)
α (°)	90.00
β (°)	99.299(2)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	3202.3(6)
Z	4
berechnete Dichte ($Mg \cdot m^{-3}$)	1.229
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0.083
$F(000)$	1256
Messbereich für Winkel Theta	1.60 to 28.07°
aufgenommene Reflexe	60855
unabhängige Reflexe	7748
minimale/maximale Transmission	0.6896/0.7456
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	7748 / 402 / 0
Goodness-of-fit für F^2	1.065
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0489$, $wR^2 = 0.1307$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0552$, $wR^2 = 0.1375$
maximale/minimale Restelektronendichte ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.334 / -0.269

Tabelle 18. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Squarain **175c**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
F1	1.03252(11)	-0.34319(6)	0.24698(4)	0.0545(2)
F2	-0.20925(10)	0.13874(7)	0.51912(4)	0.0565(2)
N4	0.30214(11)	0.30640(6)	0.47285(4)	0.0299(2)
O1	0.56559(12)	0.03939(6)	0.39006(5)	0.0468(3)
N1	0.99173(12)	0.01978(7)	0.26735(4)	0.0337(2)
C11	0.62146(14)	0.11169(8)	0.38205(5)	0.0330(2)
C14	0.50297(13)	0.26042(8)	0.42483(5)	0.0304(2)
C17	0.14684(13)	0.18532(8)	0.47272(5)	0.0297(2)
C12	0.72544(13)	0.23274(8)	0.37283(5)	0.0295(2)
C13	0.59708(13)	0.20625(8)	0.39830(5)	0.0296(2)
C9	0.84686(13)	0.11509(8)	0.31790(5)	0.0314(2)
C41	0.80313(14)	0.31322(8)	0.36955(5)	0.0320(2)
C7	0.82340(13)	-0.06105(8)	0.31355(5)	0.0322(2)
C8	0.88350(13)	0.03070(8)	0.30039(5)	0.0300(2)
N2	1.04905(15)	0.31885(8)	0.32691(6)	0.0497(3)
C10	0.74703(13)	0.14348(8)	0.35298(5)	0.0297(2)
C42	0.93854(15)	0.31675(8)	0.34567(5)	0.0352(3)
C18	0.01950(14)	0.13824(9)	0.48226(5)	0.0352(3)
C6	0.91862(14)	-0.12253(8)	0.28342(5)	0.0343(3)
C43	0.75855(15)	0.39401(9)	0.39326(6)	0.0390(3)
C16	0.28215(13)	0.15486(7)	0.44721(5)	0.0279(2)
C61	0.35667(14)	0.39879(8)	0.48138(5)	0.0350(3)
C22	0.16620(13)	0.27411(8)	0.48886(5)	0.0303(2)
C21	0.06353(15)	0.31866(9)	0.51620(6)	0.0392(3)
C35	0.37486(14)	0.08593(8)	0.48590(5)	0.0363(3)
C15	0.37202(13)	0.24176(7)	0.44687(5)	0.0277(2)
C4	1.02447(16)	-0.25239(9)	0.24999(6)	0.0419(3)
C32	0.85515(16)	-0.08018(9)	0.37612(5)	0.0401(3)
C36	0.23183(15)	0.11748(9)	0.38875(5)	0.0364(3)
C19	-0.08371(15)	0.18371(9)	0.50876(6)	0.0393(3)
C51	1.07499(14)	0.09121(9)	0.24429(5)	0.0356(3)
N3	0.72378(17)	0.45959(9)	0.41246(7)	0.0578(4)
C3	1.11962(16)	-0.20259(10)	0.22281(6)	0.0439(3)
C1	1.01479(14)	-0.07164(9)	0.25661(5)	0.0347(3)
C5	0.92235(16)	-0.21505(9)	0.28062(6)	0.0400(3)
C2	1.11638(16)	-0.10981(10)	0.22585(6)	0.0416(3)
C20	-0.06455(16)	0.27112(10)	0.52592(6)	0.0431(3)
C31	0.65361(15)	-0.06996(10)	0.28854(6)	0.0442(3)
C62	0.30761(16)	0.45863(9)	0.43068(6)	0.0409(3)
C52	0.99463(17)	0.12482(10)	0.18837(6)	0.0450(3)
C63	0.14415(17)	0.49008(10)	0.42510(6)	0.0447(3)
C64	0.0948(2)	0.54537(11)	0.37299(7)	0.0561(4)

C53	1.07528(19)	0.20588(11)	0.16922(6)	0.0493(3)
C54	1.0077(3)	0.23611(15)	0.11095(8)	0.0781(6)

Tabelle 19. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 175c.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F1	0.0616(6)	0.0367(4)	0.0641(6)	-0.0105(4)	0.0073(4)	0.0126(4)
F2	0.0416(5)	0.0589(5)	0.0748(6)	0.0062(5)	0.0265(4)	-0.0093(4)
N4	0.0286(5)	0.0266(5)	0.0359(5)	-0.0033(4)	0.0094(4)	0.0013(4)
O1	0.0498(6)	0.0303(5)	0.0672(7)	-0.0040(4)	0.0303(5)	-0.0014(4)
N1	0.0341(5)	0.0356(5)	0.0339(5)	-0.0042(4)	0.0130(4)	-0.0006(4)
C11	0.0310(6)	0.0321(6)	0.0373(6)	-0.0032(5)	0.0098(5)	0.0032(4)
C14	0.0287(5)	0.0275(5)	0.0357(6)	-0.0027(4)	0.0079(4)	0.0015(4)
C17	0.0291(5)	0.0299(5)	0.0301(5)	0.0033(4)	0.0049(4)	0.0035(4)
C12	0.0271(5)	0.0313(6)	0.0301(5)	-0.0018(4)	0.0048(4)	0.0034(4)
C13	0.0269(5)	0.0303(5)	0.0316(5)	-0.0015(4)	0.0048(4)	0.0014(4)
C9	0.0296(5)	0.0323(6)	0.0331(6)	-0.0034(4)	0.0076(4)	-0.0010(4)
C41	0.0307(6)	0.0303(6)	0.0361(6)	-0.0014(4)	0.0087(5)	0.0019(4)
C7	0.0305(5)	0.0336(6)	0.0336(6)	-0.0044(4)	0.0088(4)	0.0001(4)
C8	0.0270(5)	0.0358(6)	0.0275(5)	-0.0038(4)	0.0053(4)	0.0002(4)
N2	0.0453(7)	0.0423(6)	0.0672(8)	0.0014(6)	0.0265(6)	-0.0006(5)
C10	0.0279(5)	0.0294(5)	0.0316(5)	-0.0020(4)	0.0040(4)	0.0019(4)
C42	0.0364(6)	0.0288(6)	0.0416(6)	0.0004(5)	0.0104(5)	0.0012(5)
C18	0.0339(6)	0.0331(6)	0.0388(6)	0.0043(5)	0.0064(5)	-0.0011(5)
C6	0.0337(6)	0.0355(6)	0.0341(6)	-0.0065(5)	0.0064(5)	0.0026(5)
C43	0.0361(6)	0.0331(6)	0.0497(7)	-0.0039(5)	0.0132(5)	-0.0018(5)
C16	0.0275(5)	0.0256(5)	0.0310(5)	0.0007(4)	0.0057(4)	0.0025(4)
C61	0.0338(6)	0.0281(6)	0.0441(7)	-0.0080(5)	0.0092(5)	-0.0015(4)
C22	0.0285(5)	0.0303(5)	0.0332(5)	0.0015(4)	0.0080(4)	0.0031(4)
C21	0.0394(7)	0.0351(6)	0.0466(7)	-0.0020(5)	0.0173(6)	0.0052(5)
C35	0.0362(6)	0.0323(6)	0.0405(6)	0.0072(5)	0.0064(5)	0.0073(5)
C15	0.0273(5)	0.0265(5)	0.0289(5)	-0.0013(4)	0.0035(4)	0.0035(4)
C4	0.0448(7)	0.0362(7)	0.0425(7)	-0.0093(5)	0.0002(6)	0.0093(5)
C32	0.0468(7)	0.0393(7)	0.0364(6)	0.0001(5)	0.0134(5)	0.0029(5)
C36	0.0341(6)	0.0390(6)	0.0356(6)	-0.0066(5)	0.0047(5)	-0.0015(5)
C19	0.0309(6)	0.0440(7)	0.0446(7)	0.0093(5)	0.0115(5)	-0.0019(5)
C51	0.0351(6)	0.0401(6)	0.0343(6)	-0.0025(5)	0.0132(5)	-0.0021(5)
N3	0.0577(8)	0.0387(6)	0.0828(10)	-0.0153(6)	0.0290(7)	-0.0015(6)
C3	0.0438(7)	0.0491(8)	0.0397(7)	-0.0100(6)	0.0097(6)	0.0120(6)
C1	0.0352(6)	0.0378(6)	0.0320(6)	-0.0056(5)	0.0075(5)	0.0032(5)
C5	0.0406(7)	0.0373(6)	0.0425(7)	-0.0047(5)	0.0077(5)	0.0016(5)
C2	0.0426(7)	0.0476(7)	0.0377(6)	-0.0050(5)	0.0155(5)	0.0048(6)
C20	0.0380(7)	0.0458(7)	0.0501(7)	0.0023(6)	0.0207(6)	0.0069(6)
C31	0.0324(6)	0.0460(7)	0.0544(8)	-0.0125(6)	0.0074(6)	-0.0045(5)
C62	0.0422(7)	0.0314(6)	0.0523(8)	-0.0025(5)	0.0175(6)	-0.0028(5)

C52	0.0476(8)	0.0509(8)	0.0360(6)	-0.0025(6)	0.0052(6)	-0.0022(6)
C63	0.0446(7)	0.0410(7)	0.0502(8)	0.0016(6)	0.0131(6)	0.0049(6)
C64	0.0634(10)	0.0473(8)	0.0577(9)	0.0100(7)	0.0097(8)	0.0057(7)
C53	0.0573(9)	0.0471(8)	0.0440(7)	0.0047(6)	0.0094(6)	0.0064(7)
C54	0.1025(16)	0.0765(13)	0.0524(10)	0.0223(9)	0.0039(10)	0.0106(12)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175d**:

Tabelle 20. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175d**.

Squarain	175d
Summenformel	C ₃₇ H ₃₈ Cl ₂ N ₄ O
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	625.61
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ /n
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	9.0149(6)
<i>b</i> (Å)	15.4053(11)
<i>c</i> (Å)	24.0203(18)
α (°)	90.00
β (°)	98.488(4)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	3299.3(4)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.259
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.232
<i>F</i> (000)	1320
Messbereich für Winkel Theta	1.58 to 26.09°
aufgenommene Reflexe	67653
unabhängige Reflexe	6489
minimale/maximale Transmission	0.4756/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	6489 / 403 / 0
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.064
finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0375, wR ² = 0.0946
R Indizes (alle Datenpunkte)	R ₁ = 0.0472, wR ² = 0.1024
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.397 / -0.327

Tabelle 21. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Squarain **175d**. *U*(\AA^2) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij} Tensors.

	x	y	z	<i>U</i> (\AA^2)
C12	0.8950(2)	-0.03651(12)	0.12512(8)	0.0300(4)
Cl1	-0.02556(4)	0.85393(3)	0.250404(17)	0.02491(11)
Cl2	1.22544(4)	0.36347(3)	-0.032629(18)	0.02754(12)

O1	0.43009(12)	0.45049(7)	0.10681(5)	0.0246(3)
C29	0.37199(17)	0.38095(11)	0.11442(6)	0.0196(3)
N2	0.68764(14)	0.19023(8)	0.02314(5)	0.0184(3)
N1	0.00730(14)	0.47596(9)	0.23075(5)	0.0199(3)
C14	0.14472(17)	0.38140(10)	0.17833(6)	0.0189(3)
C13	0.48984(17)	0.23591(10)	0.07259(6)	0.0189(3)
C27	0.26637(17)	0.26450(10)	0.12431(6)	0.0187(3)
C26	0.39570(17)	0.28915(11)	0.09879(6)	0.0191(3)
C4	0.08246(17)	0.70216(11)	0.21638(7)	0.0214(3)
C3	1.04715(18)	0.22238(11)	-0.03367(7)	0.0237(4)
C31	0.05795(18)	0.18311(10)	0.15457(7)	0.0216(3)
C36	-0.01821(18)	0.74105(11)	0.24767(7)	0.0221(3)
C5	-0.11359(18)	0.69288(11)	0.27583(7)	0.0235(3)
C37	0.11375(16)	0.46368(10)	0.19661(6)	0.0185(3)
C22	0.82222(17)	0.22077(11)	0.00620(6)	0.0193(3)
N4	-0.05047(16)	0.18052(10)	0.17472(6)	0.0292(3)
C28	0.24479(17)	0.35190(10)	0.14320(6)	0.0185(3)
C1	0.96801(17)	0.35169(11)	0.01192(7)	0.0204(3)
C23	0.84279(17)	0.30668(10)	0.02265(6)	0.0185(3)
N3	0.27226(17)	0.04254(10)	0.08812(7)	0.0340(4)
C35	-0.01292(17)	0.56449(11)	0.24170(6)	0.0205(3)
C33	0.17679(17)	0.55219(10)	0.18356(6)	0.0190(3)
C18	-0.07464(17)	0.40743(11)	0.25509(7)	0.0213(3)
C25	0.61960(17)	0.25361(10)	0.04968(6)	0.0180(3)
C34	0.08368(17)	0.61285(11)	0.21394(6)	0.0204(3)
C2	0.92159(18)	0.17680(11)	-0.02253(7)	0.0231(3)
C30	0.19104(17)	0.18661(10)	0.12894(7)	0.0200(3)
C8	0.62242(17)	0.40577(10)	0.01064(7)	0.0208(3)
C17	0.84713(18)	0.01542(11)	0.07174(7)	0.0255(4)
C6	-0.11225(18)	0.60309(12)	0.27311(7)	0.0243(4)
C32	0.23668(18)	0.10699(11)	0.10645(7)	0.0237(4)
C24	0.70969(17)	0.33740(10)	0.04922(6)	0.0180(3)
C7	0.75974(18)	0.37228(11)	0.10897(7)	0.0221(3)
C21	1.06898(17)	0.30748(11)	-0.01646(7)	0.0220(3)
C15	0.63359(17)	0.10100(10)	0.01490(7)	0.0209(3)
C16	0.68325(18)	0.04383(11)	0.06616(7)	0.0233(3)
C19	0.01037(19)	0.37080(11)	0.30916(7)	0.0260(4)
C9	0.34359(17)	0.56019(11)	0.20931(7)	0.0227(3)
C20	-0.06728(19)	0.29040(12)	0.32785(7)	0.0275(4)
C10	0.15035(18)	0.57053(11)	0.11991(7)	0.0228(3)
C11	0.0059(2)	0.25614(15)	0.38431(8)	0.0414(5)

Tabelle 22. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **175d**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C12	0.0332(10)	0.0278(9)	0.0306(9)	0.0013(7)	0.0098(7)	0.0039(8)
Cl1	0.0245(2)	0.0219(2)	0.0286(2)	-0.00183(16)	0.00489(16)	0.00501(15)
Cl2	0.0167(2)	0.0335(2)	0.0348(2)	0.00278(17)	0.01154(16)	-0.00277(16)
O1	0.0224(6)	0.0224(6)	0.0322(6)	-0.0016(5)	0.0148(5)	-0.0015(5)
C29	0.0162(7)	0.0236(8)	0.0205(8)	-0.0015(6)	0.0070(6)	0.0016(6)
N2	0.0157(6)	0.0201(7)	0.0211(7)	-0.0015(5)	0.0084(5)	-0.0002(5)
N1	0.0177(6)	0.0230(7)	0.0210(7)	-0.0016(5)	0.0098(5)	-0.0007(5)
C14	0.0159(7)	0.0219(8)	0.0203(8)	-0.0003(6)	0.0068(6)	-0.0024(6)
C13	0.0166(7)	0.0201(8)	0.0213(8)	-0.0012(6)	0.0072(6)	-0.0005(6)
C27	0.0147(7)	0.0242(8)	0.0181(7)	-0.0003(6)	0.0049(6)	0.0021(6)
C26	0.0156(7)	0.0246(8)	0.0178(7)	0.0015(6)	0.0050(6)	-0.0001(6)
C4	0.0178(8)	0.0249(8)	0.0225(8)	0.0006(7)	0.0063(6)	0.0010(6)
C3	0.0195(8)	0.0274(9)	0.0267(8)	0.0010(7)	0.0119(6)	0.0040(7)
C31	0.0220(8)	0.0182(8)	0.0262(8)	-0.0016(6)	0.0084(7)	-0.0003(6)
C36	0.0205(8)	0.0230(9)	0.0226(8)	-0.0023(6)	0.0028(6)	0.0031(6)
C5	0.0199(8)	0.0297(9)	0.0226(8)	-0.0030(7)	0.0085(6)	0.0046(7)
C37	0.0130(7)	0.0261(8)	0.0172(7)	-0.0005(6)	0.0050(6)	0.0006(6)
C22	0.0153(7)	0.0240(8)	0.0199(8)	0.0020(6)	0.0066(6)	0.0008(6)
N4	0.0260(8)	0.0254(8)	0.0399(9)	-0.0013(7)	0.0169(7)	-0.0014(6)
C28	0.0148(7)	0.0218(8)	0.0194(8)	-0.0004(6)	0.0048(6)	0.0007(6)
C1	0.0172(8)	0.0230(8)	0.0216(8)	0.0010(6)	0.0048(6)	0.0004(6)
C23	0.0165(7)	0.0221(8)	0.0178(7)	0.0012(6)	0.0053(6)	0.0018(6)
N3	0.0312(8)	0.0266(8)	0.0487(10)	-0.0086(7)	0.0212(7)	-0.0027(7)
C35	0.0188(8)	0.0237(8)	0.0198(8)	-0.0009(6)	0.0056(6)	0.0009(6)
C33	0.0159(7)	0.0210(8)	0.0216(8)	-0.0009(6)	0.0080(6)	0.0001(6)
C18	0.0190(8)	0.0227(8)	0.0247(8)	-0.0010(6)	0.0118(6)	-0.0028(6)
C25	0.0164(7)	0.0208(8)	0.0175(7)	0.0004(6)	0.0047(6)	0.0024(6)
C34	0.0169(7)	0.0251(8)	0.0202(8)	-0.0012(6)	0.0063(6)	0.0012(6)
C2	0.0223(8)	0.0231(8)	0.0260(8)	-0.0009(7)	0.0106(7)	0.0025(7)
C30	0.0167(7)	0.0219(8)	0.0231(8)	-0.0021(6)	0.0085(6)	0.0001(6)
C8	0.0186(7)	0.0216(8)	0.0234(8)	0.0013(6)	0.0070(6)	0.0012(6)
C17	0.0250(8)	0.0260(9)	0.0270(9)	-0.0004(7)	0.0096(7)	0.0032(7)
C6	0.0214(8)	0.0302(9)	0.0235(8)	-0.0002(7)	0.0111(6)	0.0000(7)
C32	0.0185(8)	0.0268(9)	0.0279(9)	0.0001(7)	0.0104(6)	-0.0034(7)
C24	0.0144(7)	0.0195(8)	0.0214(8)	-0.0010(6)	0.0069(6)	0.0009(6)
C7	0.0176(8)	0.0275(9)	0.0222(8)	-0.0030(7)	0.0058(6)	-0.0001(6)
C21	0.0147(7)	0.0292(9)	0.0232(8)	0.0042(7)	0.0067(6)	0.0004(6)
C15	0.0175(7)	0.0207(8)	0.0262(8)	-0.0051(6)	0.0084(6)	-0.0013(6)
C16	0.0231(8)	0.0205(8)	0.0284(9)	-0.0014(7)	0.0111(7)	-0.0020(6)
C19	0.0252(9)	0.0298(9)	0.0243(8)	-0.0009(7)	0.0079(7)	-0.0029(7)
C9	0.0174(8)	0.0232(8)	0.0285(8)	-0.0022(7)	0.0069(6)	-0.0001(6)
C20	0.0264(9)	0.0293(9)	0.0280(9)	0.0039(7)	0.0078(7)	0.0000(7)
C10	0.0218(8)	0.0252(9)	0.0230(8)	0.0013(7)	0.0088(6)	0.0018(7)

C11	0.0415(11)	0.0491(13)	0.0336(10)	0.0136(9)	0.0057(9)	-0.0018(10)
-----	------------	------------	------------	-----------	-----------	-------------

Kristallstrukturdaten für Squarain **175e**:**Tabelle 23.** Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175e**.

Squarain	175e
Summenformel	C ₃₇ H ₃₈ Br ₂ N ₄ O
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	714.53
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	9.1271(12)
<i>b</i> (Å)	16.391(2)
<i>c</i> (Å)	22.304(3)
α (°)	90.00
β (°)	99.377(7)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	3292.1(7)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.442
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.498
<i>F</i> (000)	1464
Messbereich für Winkel Theta	1.55 to 26.40°
aufgenommene Reflexe	65230
unabhängige Reflexe	6571
minimale/maximale Transmission	0.5417/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	6571 / 403 / 0
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.155
finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0588, wR ² = 0.1406
R Indizes (alle Datenpunkte)	R ₁ = 0.0714, wR ² = 0.1479
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.553 / -0.598

Tabelle 24. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Squarain **175e**. *U*(\ddot{a} q) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij} Tensors.

	x	y	z	<i>U</i> (\ddot{a} q)
Br1	0.45415(6)	0.18263(3)	0.23353(2)	0.04355(16)
Br2	1.71782(5)	0.63276(4)	-0.04663(3)	0.04823(17)
N2	0.4561(4)	0.8235(2)	0.17451(19)	0.0368(9)
C25	0.6202(4)	0.5601(3)	0.20059(18)	0.0256(8)
C30	0.5645(5)	0.8221(2)	0.15490(19)	0.0286(9)
C22	0.4905(5)	0.4642(3)	0.2438(2)	0.0316(9)
C10	1.2628(5)	0.6426(3)	0.1124(2)	0.0337(10)

C32	0.6972(5)	0.8188(3)	0.12895(18)	0.0266(8)
O1	0.9447(4)	0.57266(19)	0.11512(16)	0.0414(8)
C28	0.9014(5)	0.7221(3)	0.09951(19)	0.0279(9)
C13	0.6521(4)	0.6375(3)	0.18310(18)	0.0266(9)
C4	1.4148(5)	0.8168(3)	-0.0339(2)	0.0375(10)
N3	1.1880(4)	0.8093(2)	0.01666(16)	0.0270(7)
C34	1.1208(4)	0.7517(3)	0.04672(18)	0.0255(8)
N1	0.7824(5)	0.9545(2)	0.0879(2)	0.0431(10)
C23	0.5829(5)	0.4195(3)	0.21346(19)	0.0283(9)
C24	0.6833(4)	0.4787(3)	0.1848(2)	0.0282(9)
N4	0.5156(4)	0.5466(2)	0.23693(16)	0.0297(8)
C29	0.8816(5)	0.6370(3)	0.1192(2)	0.0313(9)
C27	0.7729(4)	0.7462(2)	0.12538(18)	0.0253(8)
C33	1.2079(5)	0.6721(3)	0.04724(19)	0.0275(9)
C1	0.5769(5)	0.3359(3)	0.2103(2)	0.0332(10)
C26	0.7519(5)	0.6648(3)	0.14657(19)	0.0264(9)
C31	0.7442(5)	0.8938(3)	0.1060(2)	0.0306(9)
C14	0.9939(5)	0.7704(3)	0.07025(19)	0.0274(9)
C35	1.3173(5)	0.7783(3)	-0.00159(19)	0.0292(9)
C9	1.1181(5)	0.6066(3)	0.0078(2)	0.0308(9)
C36	1.3363(5)	0.6982(3)	0.01699(19)	0.0284(9)
C37	1.5546(5)	0.6926(3)	-0.0268(2)	0.0362(10)
C8	0.6699(5)	0.4644(3)	0.1180(2)	0.0354(10)
C5	1.5349(5)	0.7723(3)	-0.0465(2)	0.0378(11)
C3	1.4582(5)	0.6541(3)	0.0054(2)	0.0324(10)
C2	0.3782(5)	0.3405(3)	0.2702(2)	0.0389(11)
C17	0.4533(7)	0.6990(3)	0.3624(2)	0.0504(13)
C21	0.4741(5)	0.2978(3)	0.2389(2)	0.0371(11)
C7	0.8432(5)	0.4704(3)	0.2206(2)	0.0348(10)
C15	0.4410(5)	0.6093(3)	0.2677(2)	0.0346(10)
C16	0.5244(7)	0.6279(3)	0.3310(2)	0.0514(14)
C6	0.3861(5)	0.4254(3)	0.2727(2)	0.0389(11)
C11	0.4885(9)	0.7784(4)	0.3388(3)	0.0677(19)
C18	1.1363(5)	0.8931(3)	0.0060(2)	0.0301(9)
C20	1.3494(5)	0.9743(3)	0.0658(2)	0.0330(10)
C19	1.1885(5)	0.9488(3)	0.0599(2)	0.0314(9)
C12	1.3990(6)	1.0264(3)	0.1224(2)	0.0395(11)

Tabelle 25. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 175e.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	0.0472(3)	0.0302(2)	0.0500(3)	-0.0009(2)	-0.0020(2)	-0.0137(2)
Br2	0.0284(2)	0.0606(4)	0.0592(3)	-0.0114(3)	0.0174(2)	0.0021(2)
N2	0.040(2)	0.028(2)	0.046(2)	0.0023(17)	0.0162(19)	0.0045(16)
C25	0.0189(18)	0.033(2)	0.025(2)	0.0052(17)	0.0034(15)	0.0006(16)

C30	0.034(2)	0.020(2)	0.031(2)	0.0040(17)	0.0062(18)	0.0032(17)
C22	0.030(2)	0.034(2)	0.030(2)	0.0023(18)	0.0048(18)	-0.0013(18)
C10	0.033(2)	0.037(2)	0.033(2)	0.0015(19)	0.0101(19)	0.0058(19)
C32	0.025(2)	0.029(2)	0.026(2)	0.0034(17)	0.0060(16)	0.0003(17)
O1	0.0428(19)	0.0282(17)	0.060(2)	0.0070(15)	0.0273(16)	0.0063(14)
C28	0.026(2)	0.026(2)	0.032(2)	0.0014(17)	0.0078(17)	0.0025(17)
C13	0.0237(19)	0.030(2)	0.027(2)	0.0037(17)	0.0068(16)	0.0067(17)
C4	0.039(3)	0.036(3)	0.040(3)	-0.003(2)	0.015(2)	-0.006(2)
N3	0.0272(17)	0.0255(18)	0.0291(18)	0.0000(14)	0.0072(14)	0.0006(14)
C34	0.0246(19)	0.026(2)	0.025(2)	-0.0014(16)	0.0031(16)	-0.0027(16)
N1	0.046(2)	0.030(2)	0.056(3)	0.0105(19)	0.015(2)	0.0033(18)
C23	0.028(2)	0.028(2)	0.027(2)	0.0023(17)	-0.0004(17)	-0.0022(17)
C24	0.0220(19)	0.023(2)	0.041(2)	-0.0017(17)	0.0071(17)	0.0027(16)
N4	0.0287(18)	0.034(2)	0.0285(18)	0.0026(15)	0.0119(15)	0.0034(15)
C29	0.032(2)	0.029(2)	0.036(2)	0.0057(19)	0.0162(19)	0.0012(18)
C27	0.026(2)	0.023(2)	0.026(2)	0.0016(16)	0.0029(16)	-0.0017(16)
C33	0.027(2)	0.026(2)	0.030(2)	-0.0001(17)	0.0077(17)	0.0015(17)
C1	0.034(2)	0.033(2)	0.033(2)	-0.0002(18)	0.0035(19)	-0.0031(19)
C26	0.025(2)	0.027(2)	0.028(2)	0.0046(16)	0.0044(16)	0.0015(16)
C31	0.028(2)	0.031(2)	0.034(2)	0.0046(19)	0.0094(18)	0.0067(18)
C14	0.029(2)	0.023(2)	0.031(2)	0.0036(17)	0.0077(17)	0.0048(17)
C35	0.028(2)	0.029(2)	0.030(2)	-0.0014(18)	0.0068(17)	-0.0009(17)
C9	0.030(2)	0.026(2)	0.038(2)	-0.0040(18)	0.0117(18)	-0.0018(17)
C36	0.026(2)	0.028(2)	0.030(2)	-0.0052(17)	0.0022(17)	-0.0020(17)
C37	0.025(2)	0.045(3)	0.040(3)	-0.011(2)	0.0098(19)	0.0007(19)
C8	0.034(2)	0.036(2)	0.039(2)	0.002(2)	0.013(2)	-0.0010(19)
C5	0.033(2)	0.043(3)	0.041(3)	-0.006(2)	0.016(2)	-0.009(2)
C3	0.031(2)	0.035(2)	0.032(2)	-0.0057(19)	0.0070(18)	0.0015(19)
C2	0.036(2)	0.042(3)	0.040(3)	0.007(2)	0.011(2)	-0.007(2)
C17	0.062(3)	0.051(3)	0.039(3)	0.003(2)	0.007(2)	-0.003(3)
C21	0.039(3)	0.034(2)	0.035(2)	0.005(2)	-0.003(2)	-0.011(2)
C7	0.029(2)	0.030(2)	0.045(3)	0.002(2)	0.0040(19)	0.0034(18)
C15	0.039(2)	0.032(2)	0.035(2)	0.0022(19)	0.012(2)	0.0045(19)
C16	0.071(4)	0.042(3)	0.038(3)	0.000(2)	0.000(3)	0.014(3)
C6	0.038(2)	0.042(3)	0.040(3)	0.006(2)	0.016(2)	0.001(2)
C11	0.102(5)	0.051(4)	0.059(4)	-0.014(3)	0.040(4)	-0.019(4)
C18	0.030(2)	0.025(2)	0.036(2)	0.0069(18)	0.0077(18)	0.0006(17)
C20	0.037(2)	0.033(2)	0.029(2)	0.0035(18)	0.0050(18)	-0.0030(19)
C19	0.032(2)	0.026(2)	0.036(2)	0.0004(18)	0.0064(18)	0.0045(18)
C12	0.042(3)	0.032(2)	0.044(3)	-0.002(2)	0.005(2)	-0.005(2)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175f**:**Tabelle 26.** Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175f**.

Squarain	175f
Summenformel	C ₃₇ H ₃₈ I ₂ N ₄ O
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	808.51
Temperatur (K)	100(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	9.3207(8)
<i>b</i> (Å)	16.9033(13)
<i>c</i> (Å)	22.0941(18)
α (°)	90.00
β (°)	99.427(4)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	3433.9(5)
<i>Z</i>	4
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.564
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.866
<i>F</i> (000)	1608
Messbereich für Winkel Theta	1.87 to 26.03°
aufgenommene Reflexe	91097
unabhängige Reflexe	6703
minimale/maximale Transmission	0.6301/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	6703 / 403 / 0
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.422
finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0225, wR ² = 0.0786
R Indizes (alle Datenpunkte)	R ₁ = 0.0311, wR ² = 0.1117
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	1.385 / -2.069

Tabelle 27. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Squarain **175f**. *U*(\AA^2) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij} Tensors.

	x	y	z	<i>U</i> (\AA^2)
I1	-0.054905(19)	1.307627(10)	0.227318(8)	0.02043(9)
I2	1.223323(18)	0.870595(11)	-0.053478(8)	0.02350(9)
C29	0.4096(3)	0.77291(15)	0.09950(11)	0.0118(5)
O1	0.4532(2)	0.91838(10)	0.11695(9)	0.0177(4)
C27	0.3895(3)	0.85596(15)	0.11963(12)	0.0133(5)
N2	0.0224(2)	0.94272(12)	0.23589(9)	0.0133(4)
C4	0.9550(3)	0.84063(15)	0.00433(11)	0.0150(5)
C22	-0.0058(3)	1.02405(15)	0.24233(11)	0.0139(5)
N1	0.6950(2)	0.68833(12)	0.01722(10)	0.0130(4)
C30	0.6277(3)	0.74405(14)	0.04744(11)	0.0120(5)

N3	0.2935(3)	0.54681(14)	0.08810(12)	0.0252(5)
C7	0.6268(3)	0.88659(15)	0.00995(12)	0.0151(5)
C19	0.6920(3)	0.55091(15)	0.05857(12)	0.0182(5)
C20	0.8512(3)	0.52727(16)	0.06502(12)	0.0190(5)
C15	0.1595(3)	0.85549(14)	0.18163(11)	0.0125(5)
C8	0.7685(3)	0.84890(16)	0.11508(11)	0.0157(5)
C2	-0.1208(3)	1.14183(16)	0.26864(12)	0.0191(5)
C40	0.2557(3)	0.60582(16)	0.10557(12)	0.0172(5)
C24	0.1856(3)	1.01146(14)	0.18416(11)	0.0126(5)
C34	1.0511(3)	0.80408(16)	-0.02936(12)	0.0172(5)
C13	-0.0453(3)	0.88164(15)	0.26856(12)	0.0155(5)
C28	0.2818(3)	0.74977(14)	0.12426(11)	0.0128(5)
C6	0.9174(3)	0.68138(16)	-0.03432(12)	0.0189(5)
C31	0.7141(3)	0.82156(15)	0.04879(11)	0.0122(5)
C35	0.0754(3)	0.67579(15)	0.15287(12)	0.0156(5)
C23	0.0854(3)	1.06706(15)	0.21086(11)	0.0129(5)
N4	-0.0315(3)	0.67325(14)	0.17244(11)	0.0216(5)
C18	0.6429(3)	0.60716(15)	0.00489(11)	0.0153(5)
C25	0.1257(3)	0.93097(14)	0.19957(11)	0.0119(5)
C36	0.2070(3)	0.67882(15)	0.12777(11)	0.0139(5)
C26	0.2598(3)	0.82922(15)	0.14572(11)	0.0124(5)
C10	0.3417(3)	1.02066(15)	0.21991(12)	0.0160(5)
C33	0.8217(3)	0.71849(15)	-0.00131(11)	0.0138(5)
C14	0.0445(4)	0.86441(17)	0.33145(13)	0.0264(7)
C5	1.0334(3)	0.72537(17)	-0.04800(12)	0.0202(6)
C32	0.8394(3)	0.79669(15)	0.01741(11)	0.0131(5)
C9	0.1756(3)	1.02490(15)	0.11491(12)	0.0169(5)
C17	0.5025(3)	0.72584(14)	0.07101(11)	0.0128(5)
C1	0.0743(3)	1.14842(15)	0.20736(12)	0.0154(5)
C12	0.8987(3)	0.47597(17)	0.12177(13)	0.0249(6)
C11	0.0043(4)	0.71557(19)	0.33515(15)	0.0318(7)
C3	-0.1082(3)	1.05955(16)	0.27207(12)	0.0183(5)
C16	-0.0171(4)	0.79524(17)	0.36385(13)	0.0243(6)
C21	-0.0305(3)	1.18470(15)	0.23666(12)	0.0162(5)

Tabelle 28. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **175f**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
I1	0.02714(14)	0.01486(13)	0.01814(13)	-0.00208(6)	0.00033(9)	0.00934(6)
I2	0.01335(13)	0.03462(14)	0.02367(13)	0.00186(7)	0.00642(8)	-0.00212(7)
C29	0.0114(11)	0.0122(12)	0.0114(11)	0.0003(9)	0.0004(9)	-0.0010(9)
O1	0.0183(9)	0.0121(9)	0.0250(10)	-0.0020(7)	0.0102(8)	-0.0013(7)
C27	0.0132(13)	0.0121(12)	0.0144(12)	-0.0002(9)	0.0022(9)	0.0026(9)
N2	0.0146(10)	0.0132(10)	0.0130(10)	-0.0018(8)	0.0051(8)	-0.0008(8)
C4	0.0139(12)	0.0159(13)	0.0152(12)	-0.0005(10)	0.0026(9)	0.0016(10)

C22	0.0139(12)	0.0145(12)	0.0130(12)	-0.0017(9)	0.0014(9)	-0.0003(10)
N1	0.0151(11)	0.0114(10)	0.0130(10)	-0.0016(8)	0.0040(8)	0.0014(8)
C30	0.0149(12)	0.0118(11)	0.0084(11)	-0.0007(9)	-0.0004(9)	0.0023(9)
N3	0.0276(13)	0.0162(12)	0.0329(14)	-0.0061(10)	0.0084(11)	-0.0004(10)
C7	0.0146(12)	0.0150(12)	0.0158(12)	0.0019(10)	0.0027(10)	0.0010(10)
C19	0.0224(14)	0.0130(12)	0.0200(13)	0.0003(10)	0.0055(11)	-0.0006(10)
C20	0.0220(14)	0.0175(13)	0.0174(13)	-0.0031(10)	0.0028(10)	0.0035(10)
C15	0.0121(12)	0.0120(11)	0.0137(12)	-0.0002(9)	0.0032(9)	-0.0018(9)
C8	0.0147(12)	0.0187(13)	0.0134(12)	-0.0037(10)	0.0017(10)	-0.0004(10)
C2	0.0199(14)	0.0216(13)	0.0170(13)	-0.0043(10)	0.0068(10)	0.0052(11)
C40	0.0181(13)	0.0160(13)	0.0177(12)	-0.0014(10)	0.0038(10)	-0.0049(10)
C24	0.0124(12)	0.0117(12)	0.0142(12)	-0.0003(9)	0.0035(9)	0.0016(9)
C34	0.0130(12)	0.0249(14)	0.0149(13)	0.0031(10)	0.0055(10)	0.0007(10)
C13	0.0171(13)	0.0158(12)	0.0151(12)	0.0006(9)	0.0074(10)	-0.0020(10)
C28	0.0133(12)	0.0158(12)	0.0087(11)	-0.0003(9)	0.0002(9)	0.0020(9)
C6	0.0231(14)	0.0180(13)	0.0169(13)	-0.0020(10)	0.0067(11)	0.0028(10)
C31	0.0124(12)	0.0114(11)	0.0130(12)	-0.0012(9)	0.0028(9)	0.0005(9)
C35	0.0209(14)	0.0090(11)	0.0167(12)	-0.0021(9)	0.0027(10)	-0.0028(10)
C23	0.0130(12)	0.0150(12)	0.0107(11)	-0.0022(9)	0.0014(9)	0.0017(9)
N4	0.0241(13)	0.0166(11)	0.0267(13)	-0.0016(10)	0.0118(10)	-0.0034(10)
C18	0.0179(13)	0.0124(12)	0.0157(12)	-0.0043(10)	0.0031(10)	0.0000(10)
C25	0.0102(11)	0.0161(12)	0.0091(11)	-0.0005(9)	0.0011(9)	0.0000(9)
C36	0.0154(12)	0.0122(11)	0.0147(12)	-0.0025(9)	0.0047(10)	-0.0007(9)
C26	0.0125(12)	0.0116(11)	0.0126(11)	0.0011(9)	0.0008(9)	0.0004(9)
C10	0.0137(12)	0.0127(12)	0.0219(13)	-0.0019(10)	0.0033(10)	-0.0008(9)
C33	0.0143(12)	0.0150(12)	0.0123(11)	0.0017(10)	0.0025(9)	0.0012(10)
C14	0.0374(18)	0.0220(15)	0.0171(14)	0.0002(11)	-0.0032(12)	-0.0106(12)
C5	0.0186(13)	0.0271(15)	0.0170(13)	-0.0012(11)	0.0087(10)	0.0062(11)
C32	0.0123(12)	0.0174(12)	0.0097(11)	0.0010(9)	0.0018(9)	0.0028(9)
C9	0.0207(13)	0.0155(13)	0.0157(13)	0.0028(10)	0.0064(10)	0.0038(10)
C17	0.0153(12)	0.0092(11)	0.0137(11)	-0.0007(9)	0.0020(9)	0.0005(9)
C1	0.0155(12)	0.0157(12)	0.0150(12)	0.0002(10)	0.0021(10)	0.0025(10)
C12	0.0290(16)	0.0193(14)	0.0255(15)	0.0011(11)	0.0019(12)	0.0071(11)
C11	0.048(2)	0.0210(15)	0.0306(16)	0.0044(13)	0.0178(14)	0.0009(14)
C3	0.0196(13)	0.0201(13)	0.0171(13)	-0.0021(10)	0.0085(10)	0.0000(10)
C16	0.0378(17)	0.0222(14)	0.0129(13)	0.0001(11)	0.0042(12)	-0.0014(12)
C21	0.0198(13)	0.0117(12)	0.0161(12)	-0.0023(9)	-0.0005(10)	0.0050(10)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175h**:

Tabelle 29. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175h**.

Squarain	175h
Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ N ₄ OS ₂
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	536.69
Temperatur (K)	174(2)

Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	20.148(3)
<i>b</i> (Å)	15.220(2)
<i>c</i> (Å)	19.878(3)
α (°)	90.00
β (°)	117.220(2)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	5420.6(15)
<i>Z</i>	8
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.315
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.229
<i>F</i> (000)	2256
Messbereich für Winkel Theta	1.76 to 28.48°
aufgenommene Reflexe	49778
unabhängige Reflexe	6827
minimale/maximale Transmission	0.4859/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	6827 / 371 / 28
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.214
finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0899, <i>wR</i> ² = 0.2079
R Indizes (alle Datenpunkte)	<i>R</i> ₁ = 0.1088, <i>wR</i> ² = 0.2174
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.517 / -0.349

Tabelle 30. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²) für Squarain **175h**. *U*($\ddot{a}q$) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij} Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ($\ddot{a}q$)
C60A	1.0569(3)	-0.1979(4)	0.0597(4)	0.0454(15)
C61A	1.0949(4)	-0.2532(5)	0.1290(4)	0.0622(19)
C62A	1.0664(5)	-0.3472(5)	0.1130(5)	0.070(2)
C63A	1.0864(6)	-0.4009(7)	0.0584(5)	0.081(2)
C60B	1.0984(6)	-0.2027(6)	0.1176(7)	0.049(3)
C61B	1.0375(7)	-0.2539(7)	0.0560(8)	0.070(4)
C62B	1.0377(9)	-0.3503(10)	0.0737(11)	0.070(2)
C63B	1.1125(10)	-0.3959(14)	0.0858(12)	0.081(2)
C1	0.87230(18)	0.4240(2)	0.1947(2)	0.0443(8)
C2	0.8436(2)	0.4992(2)	0.2120(2)	0.0516(9)
C3	0.8638(2)	0.5789(3)	0.1945(3)	0.0626(11)
C4	0.9112(2)	0.5860(3)	0.1624(3)	0.0680(13)
C5	0.9401(2)	0.5117(2)	0.1454(3)	0.0602(11)
C6	0.9195(2)	0.4311(2)	0.1613(2)	0.0474(8)
C7	0.89393(17)	0.2763(2)	0.1827(2)	0.0401(7)
C8	0.88877(18)	0.1863(2)	0.1881(2)	0.0416(7)
C9	0.92420(18)	0.1239(2)	0.16548(19)	0.0387(7)

C10	0.92322(18)	0.0292(2)	0.16470(19)	0.0396(7)
C11	0.97901(19)	0.1207(2)	0.1346(2)	0.0412(7)
C12	0.97815(18)	0.0251(2)	0.1376(2)	0.0400(7)
C13	1.0129(2)	-0.0445(2)	0.1215(2)	0.0469(8)
C14	1.06575(19)	-0.0393(2)	0.0957(2)	0.0449(8)
C15	1.1483(2)	-0.0923(3)	0.0529(2)	0.0511(9)
C16	1.1871(2)	-0.1512(3)	0.0315(3)	0.0649(12)
C17	1.2355(2)	-0.1190(3)	0.0068(3)	0.0606(11)
C18	1.2466(2)	-0.0309(3)	0.0035(3)	0.0610(11)
C19	1.2084(2)	0.0287(3)	0.0254(3)	0.0600(11)
C20	1.15916(19)	-0.0035(2)	0.0506(2)	0.0452(8)
C21	0.8277(2)	-0.0093(2)	0.2029(2)	0.0526(9)
C22	0.8827(2)	-0.0340(2)	0.1812(2)	0.0465(8)
C23	0.8921(2)	-0.1238(3)	0.1718(3)	0.0666(13)
C24	0.80806(19)	0.3140(2)	0.2373(2)	0.0469(8)
C25	0.8451(2)	0.3155(2)	0.3229(2)	0.0497(9)
C26	0.7921(2)	0.2823(3)	0.3523(3)	0.0666(12)
C27	0.8226(4)	0.2934(5)	0.4365(4)	0.105(2)
N1	1.09530(19)	-0.1100(2)	0.0781(2)	0.0611(9)
N5	0.85829(15)	0.33647(18)	0.20505(17)	0.0409(6)
N2	0.7824(2)	0.0093(3)	0.2200(3)	0.0757(12)
O1	1.00942(15)	0.17537(16)	0.11316(16)	0.0535(7)
S1	0.94680(5)	0.32835(5)	0.14544(6)	0.0454(2)
S2	1.10417(5)	0.05614(6)	0.08088(6)	0.0492(3)
N3	0.8983(3)	-0.1965(3)	0.1620(3)	0.0975(14)

Tabelle 31. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **175h**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C60A	0.040(3)	0.043(3)	0.059(4)	-0.002(3)	0.027(3)	0.000(2)
C61A	0.062(4)	0.063(5)	0.062(4)	0.014(3)	0.029(3)	-0.004(3)
C62A	0.075(6)	0.054(3)	0.077(6)	0.014(4)	0.033(5)	-0.013(4)
C63A	0.090(4)	0.065(3)	0.085(4)	-0.002(3)	0.037(3)	0.005(3)
C60B	0.050(7)	0.029(5)	0.087(10)	0.021(6)	0.046(7)	0.013(5)
C61B	0.068(8)	0.034(6)	0.115(12)	0.002(6)	0.048(9)	-0.020(6)
C62B	0.075(6)	0.054(3)	0.077(6)	0.014(4)	0.033(5)	-0.013(4)
C63B	0.090(4)	0.065(3)	0.085(4)	-0.002(3)	0.037(3)	0.005(3)
C1	0.0358(16)	0.0380(17)	0.068(2)	-0.0018(15)	0.0317(17)	0.0021(13)
C2	0.0449(19)	0.045(2)	0.078(3)	-0.0022(18)	0.040(2)	0.0034(15)
C3	0.059(2)	0.040(2)	0.101(3)	-0.001(2)	0.047(2)	0.0107(17)
C4	0.069(3)	0.0341(19)	0.118(4)	0.009(2)	0.058(3)	0.0035(18)
C5	0.063(2)	0.0374(19)	0.104(3)	0.007(2)	0.059(3)	0.0018(17)
C6	0.0446(19)	0.0346(17)	0.078(3)	-0.0034(16)	0.0406(19)	-0.0012(14)
C7	0.0344(16)	0.0399(17)	0.057(2)	-0.0047(14)	0.0305(15)	-0.0046(13)
C8	0.0427(17)	0.0365(16)	0.060(2)	-0.0066(14)	0.0364(17)	-0.0078(13)

C9	0.0384(16)	0.0341(16)	0.0545(19)	-0.0053(13)	0.0307(15)	-0.0080(12)
C10	0.0394(17)	0.0380(16)	0.0507(19)	-0.0051(14)	0.0287(16)	-0.0042(13)
C11	0.0436(17)	0.0379(17)	0.055(2)	-0.0073(14)	0.0335(16)	-0.0080(13)
C12	0.0382(16)	0.0357(16)	0.056(2)	-0.0044(14)	0.0300(15)	-0.0083(13)
C13	0.050(2)	0.0337(16)	0.073(2)	-0.0063(16)	0.0424(19)	-0.0102(14)
C14	0.0403(17)	0.0358(17)	0.068(2)	-0.0056(15)	0.0334(17)	-0.0048(13)
C15	0.0412(19)	0.049(2)	0.075(3)	-0.0099(18)	0.0372(19)	-0.0061(15)
C16	0.061(2)	0.054(2)	0.101(3)	-0.007(2)	0.056(3)	0.0021(19)
C17	0.048(2)	0.068(3)	0.080(3)	-0.006(2)	0.041(2)	0.0085(19)
C18	0.050(2)	0.073(3)	0.079(3)	0.004(2)	0.045(2)	0.0042(19)
C19	0.055(2)	0.060(2)	0.085(3)	0.010(2)	0.049(2)	0.0024(19)
C20	0.0396(17)	0.0470(19)	0.058(2)	-0.0010(16)	0.0305(17)	0.0001(14)
C21	0.057(2)	0.0392(18)	0.078(3)	-0.0065(17)	0.045(2)	-0.0156(16)
C22	0.0463(19)	0.0392(17)	0.068(2)	-0.0042(16)	0.0377(18)	-0.0101(14)
C23	0.065(3)	0.039(2)	0.124(4)	0.000(2)	0.068(3)	-0.0076(18)
C24	0.0370(17)	0.0422(18)	0.079(3)	-0.0076(17)	0.0416(18)	-0.0046(13)
C25	0.0443(19)	0.0439(19)	0.075(3)	0.0025(17)	0.0391(19)	0.0058(15)
C26	0.065(3)	0.063(3)	0.101(3)	0.028(2)	0.064(3)	0.023(2)
C27	0.142(6)	0.108(5)	0.111(5)	0.028(4)	0.098(5)	0.027(4)
N1	0.0616(19)	0.0423(16)	0.106(3)	-0.0103(16)	0.0614(19)	-0.0086(14)
N5	0.0348(13)	0.0355(14)	0.0650(18)	-0.0051(12)	0.0339(13)	-0.0041(11)
N2	0.069(2)	0.075(3)	0.118(3)	-0.017(2)	0.073(3)	-0.020(2)
O1	0.0651(16)	0.0363(13)	0.0867(19)	-0.0050(12)	0.0586(16)	-0.0088(11)
S1	0.0472(5)	0.0338(4)	0.0751(6)	-0.0008(4)	0.0451(5)	-0.0019(3)
S2	0.0525(5)	0.0382(4)	0.0757(6)	-0.0019(4)	0.0455(5)	-0.0041(4)
N3	0.094(3)	0.055(2)	0.166(4)	0.002(2)	0.079(3)	-0.004(2)

Kristallstrukturdaten für Squarain **175n**:**Tabelle 32.** Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **175n**.

Squarain	175n
Summenformel	C ₃₅ H ₃₂ N ₄ O
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	524.65
Temperatur (K)	174(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	11.739(7)
<i>b</i> (Å)	20.351(12)
<i>c</i> (Å)	12.503(7)
α (°)	90.00
β (°)	111.046(8)
γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	2788(3)

Z	4
berechnete Dichte ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.250
Absorbtionskoeffizient (mm^{-1})	0.077
$F(000)$	1112
Messbereich für Winkel Theta	1.86 to 28.26°
aufgenommene Reflexe	37835
unabhängige Reflexe	6862
minimale/maximale Transmission	0.850/0.993
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Datenpunkte / Parameter / Restraints	6862 / 363 / 0
Goodness-of-fit für F^2	1.016
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0463$, $wR^2 = 0.1136$
R Indizes (alle Datenpunkte)	$R_1 = 0.0612$, $wR^2 = 0.1239$
maximale/minimale Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.307 / -0.239

Tabelle 33. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Squarain **175n**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
N1	1.03895(9)	0.40236(5)	0.17390(8)	0.0308(2)
O1	0.84208(10)	0.50770(4)	0.43525(9)	0.0443(2)
N4	0.59166(9)	0.43242(5)	0.67231(9)	0.0331(2)
C11	0.87262(11)	0.39274(6)	0.37720(10)	0.0328(3)
C2	1.16125(12)	0.42025(6)	0.05347(11)	0.0360(3)
C10	0.93505(12)	0.37978(6)	0.30440(11)	0.0348(3)
C13	0.81012(11)	0.34787(6)	0.42622(10)	0.0324(3)
C6	1.10627(10)	0.51198(6)	0.14919(10)	0.0302(2)
C14	0.76996(11)	0.39893(6)	0.48338(10)	0.0325(3)
C15	0.69989(11)	0.39413(6)	0.55223(10)	0.0336(3)
C17	0.67791(12)	0.51312(6)	0.58300(10)	0.0338(3)
C7	1.04961(11)	0.53557(6)	0.22521(10)	0.0323(3)
C26	0.79257(12)	0.27966(6)	0.41629(11)	0.0365(3)
C24	0.53764(12)	0.48220(6)	0.71560(11)	0.0351(3)
C16	0.65631(11)	0.44557(6)	0.60196(10)	0.0312(3)
C1	1.10217(11)	0.44403(6)	0.12531(10)	0.0299(2)
C19	0.56086(11)	0.54826(6)	0.69695(11)	0.0349(3)
C8	0.99649(11)	0.49343(6)	0.27640(10)	0.0321(3)
C28	1.01827(12)	0.33342(6)	0.13320(11)	0.0347(3)
C18	0.63497(12)	0.56170(6)	0.63076(10)	0.0361(3)
C12	0.83161(12)	0.44803(6)	0.43339(10)	0.0340(3)
C33	0.46845(12)	0.33096(6)	0.61178(12)	0.0407(3)
C5	1.16654(11)	0.55393(6)	0.09762(11)	0.0351(3)
C9	0.99046(11)	0.42462(6)	0.25229(10)	0.0307(2)
C32	0.57661(12)	0.36372(6)	0.70187(11)	0.0368(3)
N2	0.89987(15)	0.20741(6)	0.31278(13)	0.0607(4)
C3	1.22052(12)	0.46271(7)	0.00577(12)	0.0398(3)

C4	1.22296(12)	0.53007(7)	0.02656(12)	0.0396(3)
C29	1.11545(13)	0.28544(6)	0.20449(12)	0.0384(3)
C30	1.09173(14)	0.21633(6)	0.15387(13)	0.0451(3)
C25	0.85131(14)	0.24056(6)	0.35775(12)	0.0419(3)
C20	0.50963(13)	0.59826(7)	0.74212(12)	0.0435(3)
C34	0.45505(14)	0.25911(7)	0.63838(13)	0.0478(3)
N3	0.66097(16)	0.21357(7)	0.50350(15)	0.0729(5)
C27	0.71932(14)	0.24451(7)	0.46545(13)	0.0463(3)
C21	0.43762(14)	0.58430(8)	0.80449(14)	0.0525(4)
C31	1.18068(16)	0.16556(7)	0.22747(16)	0.0600(4)
C23	0.46164(14)	0.46855(7)	0.77700(14)	0.0496(4)
C22	0.41379(16)	0.51923(8)	0.82056(16)	0.0581(4)
C35	0.36067(17)	0.22486(8)	0.53859(17)	0.0662(5)

Tabelle 34. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **175n**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	0.0378(5)	0.0242(5)	0.0322(5)	-0.0005(4)	0.0147(4)	0.0012(4)
O1	0.0631(6)	0.0265(4)	0.0561(6)	-0.0003(4)	0.0367(5)	-0.0026(4)
N4	0.0383(6)	0.0282(5)	0.0362(5)	0.0014(4)	0.0174(5)	-0.0004(4)
C11	0.0376(6)	0.0265(6)	0.0345(6)	0.0009(5)	0.0132(5)	-0.0005(5)
C2	0.0428(7)	0.0312(6)	0.0373(6)	-0.0004(5)	0.0184(6)	0.0039(5)
C10	0.0434(7)	0.0256(5)	0.0391(7)	0.0001(5)	0.0193(6)	0.0008(5)
C13	0.0356(6)	0.0290(6)	0.0333(6)	0.0011(5)	0.0132(5)	0.0001(5)
C6	0.0309(6)	0.0280(6)	0.0305(6)	0.0022(4)	0.0094(5)	0.0019(4)
C14	0.0365(6)	0.0280(6)	0.0335(6)	0.0016(5)	0.0132(5)	-0.0005(5)
C15	0.0394(7)	0.0273(6)	0.0365(6)	0.0014(5)	0.0163(5)	-0.0023(5)
C17	0.0391(7)	0.0303(6)	0.0327(6)	0.0044(5)	0.0139(5)	0.0004(5)
C7	0.0360(6)	0.0254(5)	0.0351(6)	-0.0007(5)	0.0122(5)	0.0015(4)
C26	0.0448(7)	0.0279(6)	0.0413(7)	-0.0003(5)	0.0208(6)	-0.0027(5)
C24	0.0363(7)	0.0338(6)	0.0364(6)	-0.0024(5)	0.0144(5)	0.0003(5)
C16	0.0328(6)	0.0310(6)	0.0307(6)	0.0021(5)	0.0124(5)	0.0000(5)
C1	0.0325(6)	0.0284(6)	0.0283(6)	0.0026(4)	0.0104(5)	0.0020(4)
C19	0.0362(6)	0.0334(6)	0.0333(6)	-0.0001(5)	0.0103(5)	0.0024(5)
C8	0.0373(6)	0.0281(6)	0.0324(6)	-0.0017(5)	0.0144(5)	0.0019(5)
C28	0.0447(7)	0.0255(6)	0.0367(6)	-0.0046(5)	0.0181(5)	-0.0021(5)
C18	0.0439(7)	0.0286(6)	0.0353(6)	0.0035(5)	0.0138(5)	0.0013(5)
C12	0.0402(7)	0.0297(6)	0.0351(6)	0.0014(5)	0.0171(5)	0.0000(5)
C33	0.0434(7)	0.0335(6)	0.0483(7)	0.0052(6)	0.0202(6)	-0.0029(5)
C5	0.0372(7)	0.0301(6)	0.0381(6)	0.0029(5)	0.0136(5)	0.0000(5)
C9	0.0338(6)	0.0285(5)	0.0303(6)	0.0011(5)	0.0122(5)	0.0022(5)
C32	0.0458(7)	0.0299(6)	0.0392(7)	0.0061(5)	0.0206(6)	0.0003(5)
N2	0.0915(11)	0.0299(6)	0.0836(10)	-0.0051(6)	0.0592(9)	-0.0042(6)
C3	0.0441(7)	0.0421(7)	0.0404(7)	0.0017(6)	0.0239(6)	0.0046(6)
C4	0.0407(7)	0.0395(7)	0.0420(7)	0.0059(6)	0.0190(6)	-0.0013(5)

C29	0.0467(7)	0.0269(6)	0.0448(7)	-0.0011(5)	0.0201(6)	0.0016(5)
C30	0.0578(9)	0.0272(6)	0.0556(8)	-0.0047(6)	0.0266(7)	-0.0004(6)
C25	0.0565(8)	0.0250(6)	0.0509(8)	0.0004(5)	0.0276(7)	-0.0055(5)
C20	0.0476(8)	0.0352(7)	0.0479(8)	-0.0035(6)	0.0175(6)	0.0046(6)
C34	0.0528(8)	0.0343(7)	0.0611(9)	0.0054(6)	0.0264(7)	-0.0060(6)
N3	0.0971(12)	0.0473(8)	0.1027(12)	-0.0077(8)	0.0704(11)	-0.0197(8)
C27	0.0601(9)	0.0305(6)	0.0572(9)	-0.0051(6)	0.0318(8)	-0.0059(6)
C21	0.0552(9)	0.0475(8)	0.0637(10)	-0.0101(7)	0.0322(8)	0.0058(7)
C31	0.0657(10)	0.0288(7)	0.0880(12)	0.0014(7)	0.0306(9)	0.0066(7)
C23	0.0558(9)	0.0418(7)	0.0647(10)	-0.0045(7)	0.0378(8)	-0.0059(6)
C22	0.0623(10)	0.0559(9)	0.0754(11)	-0.0091(8)	0.0480(9)	-0.0032(8)
C35	0.0615(10)	0.0484(9)	0.0845(13)	-0.0008(8)	0.0209(9)	-0.0189(8)

Kristallstrukturdaten für Squarain **181a**:

Tabelle 35. Übersicht der Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für Squarain **181a**.

Squarain	181a
Summenformel	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ OS
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	546.71
Temperatur (K)	167(2)
Strahlung, λ (Å)	MoK α 0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
<i>Einheitszellenabmessung</i>	
<i>a</i> (Å)	7.6156(15)
<i>b</i> (Å)	14.439(3)
<i>c</i> (Å)	14.691(3)
α (°)	107.261(3)
β (°)	103.847(3)
γ (°)	98.311(3)
Volumen (Å ³)	1456.8(5)
<i>Z</i>	2
berechnete Dichte (Mg·m ⁻³)	1.246
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.145
<i>F</i> (000)	580
Messbereich für Winkel Theta	1.52 to 28.45°
aufgenommene Reflexe	28011
unabhängige Reflexe	7277
minimale/maximale Transmission	0.6380406/0.986
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Datenpunkte / Parameter / Restraints	7277 / 385 / 30
Goodness-of-fit für <i>F</i> ²	1.150
finale R Indizes [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0938, wR ² = 0.2587
R Indizes (alle Datenpunkte)	R ₁ = 0.1061, wR ² = 0.2660
maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å ⁻³)	0.980 / -0.494

Tabelle 36. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für Squarain **181a**. $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
C1	0.2869(5)	0.1694(3)	0.4288(3)	0.0308(7)
C2	0.3053(6)	0.1117(3)	0.4897(3)	0.0423(9)
C3	0.4120(7)	0.1596(4)	0.5887(3)	0.0507(11)
C4	0.4938(6)	0.2609(4)	0.6250(3)	0.0483(11)
C5	0.4730(6)	0.3176(3)	0.5629(3)	0.0410(9)
C6	0.3716(5)	0.2704(3)	0.4638(3)	0.0316(7)
C7	0.3364(5)	0.3095(2)	0.3777(2)	0.0282(7)
C8	0.2122(5)	0.2168(2)	0.2914(2)	0.0257(6)
C9	0.1285(5)	0.2069(2)	0.1939(2)	0.0273(7)
C10	0.1368(5)	0.2738(2)	0.1407(2)	0.0262(6)
C11	0.2286(5)	0.3754(2)	0.1497(3)	0.0287(7)
C12	0.0411(5)	0.2550(2)	0.0379(2)	0.0258(6)
C13	0.1313(5)	0.3530(2)	0.0430(2)	0.0255(6)
C14	0.1219(5)	0.3965(2)	-0.0293(2)	0.0266(6)
C15	0.2226(5)	0.4912(2)	-0.0168(2)	0.0258(6)
C16	0.3218(5)	0.6248(3)	-0.0641(3)	0.0305(7)
C17	0.3359(6)	0.6826(3)	-0.1244(3)	0.0406(9)
C18	0.4581(7)	0.7746(3)	-0.0805(4)	0.0480(11)
C19	0.5633(6)	0.8101(3)	0.0185(4)	0.0460(10)
C20	0.5493(6)	0.7534(3)	0.0787(3)	0.0412(9)
C21	0.4266(5)	0.6595(3)	0.0351(3)	0.0327(7)
C22	0.2355(6)	0.3941(3)	0.3967(3)	0.0390(9)
C23	0.5229(5)	0.3409(3)	0.3579(3)	0.0347(8)
C24	-0.1661(5)	0.0863(3)	-0.0265(3)	0.0303(7)
C25	-0.0883(5)	0.1765(2)	-0.0387(3)	0.0277(7)
C26	-0.1555(5)	0.1840(2)	-0.1346(3)	0.0316(7)
C27	0.0825(5)	0.0381(2)	0.2703(3)	0.0316(7)
C28	-0.1057(6)	0.0176(3)	0.2892(3)	0.0399(9)
C29	-0.2397(6)	0.0758(3)	0.2513(3)	0.0434(9)
C30	-0.4248(6)	0.0518(4)	0.2725(4)	0.0523(11)
C31	0.0760(5)	0.4766(3)	-0.1926(3)	0.0382(8)
C32	0.1493(8)	0.4017(4)	-0.2597(3)	0.0582(13)
C33A	-0.0019(16)	0.3669(8)	-0.3608(7)	0.088(4)
C34A	-0.0312(15)	0.2587(7)	-0.4208(8)	0.080(3)
C33B	0.0298(19)	0.3215(8)	-0.3570(7)	0.051(4)
C34B	-0.030(3)	0.3792(14)	-0.4252(14)	0.073(5)
N1	0.1901(4)	0.1400(2)	0.3266(2)	0.0282(6)
N2	0.2058(4)	0.5297(2)	-0.0919(2)	0.0297(6)
N3	-0.2293(5)	0.0139(3)	-0.0182(3)	0.0472(9)
N4	-0.2079(6)	0.1908(3)	-0.2118(3)	0.0501(9)
O1	0.3356(4)	0.44965(19)	0.2155(2)	0.0400(7)
S1	0.38287(12)	0.57311(6)	0.09272(6)	0.0295(2)

Tabelle 37. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für **181a**.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0298(17)	0.0345(18)	0.0264(16)	0.0116(14)	0.0055(13)	0.0051(14)
C2	0.047(2)	0.044(2)	0.038(2)	0.0207(18)	0.0085(17)	0.0084(18)
C3	0.056(3)	0.066(3)	0.037(2)	0.033(2)	0.0064(19)	0.015(2)
C4	0.048(2)	0.063(3)	0.0266(18)	0.0153(19)	0.0009(17)	0.007(2)
C5	0.039(2)	0.046(2)	0.0288(18)	0.0085(16)	0.0026(15)	0.0041(17)
C6	0.0319(17)	0.0338(18)	0.0268(16)	0.0109(14)	0.0051(13)	0.0060(14)
C7	0.0310(17)	0.0248(15)	0.0225(15)	0.0059(12)	0.0023(12)	0.0024(13)
C8	0.0259(15)	0.0241(15)	0.0266(15)	0.0099(12)	0.0067(12)	0.0039(12)
C9	0.0293(16)	0.0227(15)	0.0262(15)	0.0086(12)	0.0045(13)	0.0005(12)
C10	0.0256(15)	0.0266(16)	0.0252(15)	0.0100(13)	0.0054(12)	0.0039(12)
C11	0.0329(17)	0.0245(15)	0.0279(16)	0.0107(13)	0.0071(13)	0.0041(13)
C12	0.0259(15)	0.0258(15)	0.0275(16)	0.0108(13)	0.0085(12)	0.0066(12)
C13	0.0257(15)	0.0226(14)	0.0287(16)	0.0104(12)	0.0071(12)	0.0055(12)
C14	0.0289(16)	0.0256(15)	0.0245(15)	0.0104(12)	0.0051(12)	0.0050(12)
C15	0.0275(16)	0.0252(15)	0.0275(15)	0.0110(12)	0.0095(12)	0.0084(12)
C16	0.0343(18)	0.0276(16)	0.0410(19)	0.0192(15)	0.0193(15)	0.0125(14)
C17	0.047(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.0277(19)	0.0231(18)	0.0185(18)
C18	0.055(3)	0.040(2)	0.075(3)	0.038(2)	0.039(2)	0.0198(19)
C19	0.048(2)	0.0289(19)	0.072(3)	0.024(2)	0.029(2)	0.0094(17)
C20	0.044(2)	0.0273(18)	0.054(2)	0.0140(17)	0.0189(19)	0.0068(16)
C21	0.0339(18)	0.0275(17)	0.045(2)	0.0183(15)	0.0178(16)	0.0096(14)
C22	0.051(2)	0.0318(19)	0.0299(18)	0.0051(15)	0.0087(16)	0.0138(17)
C23	0.0333(18)	0.0329(18)	0.0313(18)	0.0093(15)	0.0056(14)	-0.0015(14)
C24	0.0334(18)	0.0264(16)	0.0250(16)	0.0072(13)	0.0023(13)	0.0028(13)
C25	0.0289(16)	0.0245(15)	0.0275(16)	0.0101(13)	0.0039(13)	0.0046(13)
C26	0.0375(19)	0.0204(15)	0.0295(17)	0.0059(13)	0.0017(14)	0.0041(13)
C27	0.042(2)	0.0208(15)	0.0301(17)	0.0085(13)	0.0079(14)	0.0056(14)
C28	0.042(2)	0.0300(18)	0.041(2)	0.0133(16)	0.0072(17)	-0.0031(15)
C29	0.042(2)	0.038(2)	0.050(2)	0.0181(18)	0.0140(18)	0.0049(17)
C30	0.042(2)	0.053(3)	0.062(3)	0.022(2)	0.017(2)	0.004(2)
C31	0.0324(19)	0.053(2)	0.0318(18)	0.0227(17)	0.0059(15)	0.0072(17)
C32	0.065(3)	0.063(3)	0.033(2)	0.003(2)	0.010(2)	0.009(2)
C33A	0.094(5)	0.085(5)	0.078(5)	0.025(4)	0.010(4)	0.027(4)
C34A	0.073(5)	0.078(5)	0.075(5)	0.012(4)	0.019(4)	0.016(4)
C33B	0.054(5)	0.047(5)	0.044(5)	0.006(4)	0.012(4)	0.016(4)
C34B	0.073(7)	0.082(7)	0.067(7)	0.027(4)	0.021(4)	0.020(4)
N1	0.0328(15)	0.0244(13)	0.0270(14)	0.0106(11)	0.0068(11)	0.0050(11)
N2	0.0320(15)	0.0333(15)	0.0309(15)	0.0173(12)	0.0125(12)	0.0106(12)
N3	0.053(2)	0.0345(18)	0.046(2)	0.0139(15)	0.0077(16)	-0.0043(15)
N4	0.069(3)	0.0381(19)	0.0316(17)	0.0119(15)	-0.0020(17)	0.0059(17)
O1	0.0512(17)	0.0278(13)	0.0304(13)	0.0122(11)	-0.0015(12)	-0.0045(11)
S1	0.0337(5)	0.0237(4)	0.0296(4)	0.0109(3)	0.0067(3)	0.0026(3)

Literatur

- [1] R. F. Service, *Science* **2007**, *309*, 548 – 551.
- [2] W. Brütting, W. Reiß, *Physik Journal*, **2008**, *7*, 33 – 38.
- [3] <http://www.mitsubishichem-hd.co.jp/english/index.html>
- [4] <http://www.solarmer.com/>
- [5] <http://www.solarmer.com/product.php>
- [6] <http://www.konarka.com/index.php/power-plastic/about-power-plastic/>
- [7] D. Keil, H. Hartmann, T. Moschny, *Dyes Pigm.* **1991**, *17*, 19 – 27.
- [8] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264 – 274.
- [9] K. Y. Law; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449 – 486.
- [10] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475 – 1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1445 – 1471.
- [11] A. Kakuta in *Infrared Absorbing Dyes*, M. Matsuoka, Plenum Press, NY, **1990**.
- [12] M. M. Wienk, M. G. R. Turbiez, M. P. Struijk, M. Fonrodona, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153511.
- [13] F. Silvestri, M. D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G. A. Pagani, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17640 – 17641.
- [14] U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *127*, 8934 – 8937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776 – 8779.
- [15] G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 184 – 187.
- [16] K. Liang, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13379 – 13384.
- [17] A. Treibs, K. Jacob, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 680 – 681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 694 – 695.
- [18] A. Treibs, K. Jacob, *Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153 – 167.
- [19] W. Ziegenbein, H.-E. Sprenger, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *5*, 893 – 894.

- [20] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 937 – 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *5*, 894.
- [21] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 581 – 582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 553 – 554.
- [22] A. H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961 – 994.
- [23] J. J. Gassensmith, J. M. Baumes, B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2009**, 6329 – 6338.
- [24] B. Walker, C. Kim, T.-Q.-Nguyen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 470 – 482.
- [25] S. H. Kim, S. H. Hwang, J. J. Kim, C. M. Yoon, S. R. Keum, *Dyes Pigm.* **1998**, *37*, 145 – 154.
- [26] L. V. Reis, J. P. C. Serrano, P. Almeida, P. F. Santos, *Synlett* **2002**, 1617 – 1620.
- [27] H.-E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 541 – 546.
- [28] K. Jyothish, K. Arun, D. Ramaiah, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3965 – 3968.
- [29] D. Keil, H. Hartmann, *Dyes Pigm.* **2001**, *49*, 161 – 179.
- [30] L. Beverina, R. Ruffo, G. Patriarca, F. D. Angelis, D. Roberto, S. Righetto, R. Ugo, G. A. Pagani, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8190 – 8197.
- [31] G. Maahs, P. Hegenberg; *Angew. Chem.* **1966**, *20*, 927 – 931.
- [32] L. A. Wendling, S. K. Koster, J. E. Murray, R. West, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1126 – 1130.
- [33] P. M. Kazmaier, R. Burt, G. Baranyi; *U. S. Patent* 4, 624, 904, **1986**
- [34] H. Chen, M. S. Faharat, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584 – 2594.
- [35] M. W. Reed, D. J. Pollart, S. T. Perri, L. D. Foland, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2477 – 2482.
- [36] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribolett, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *741*, 101.
- [37] D. G. Farnum, B. Webster, A. D. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5003 – 5006.
- [38] D. Bellus, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8026 – 8028.
- [39] K.-Y. Law, F. C. Bailey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3278 – 3286.
- [40] L. A. Wendling, S. K. Kostner, J. E. Murray, R. West, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1126 – 1130.
- [41] L. V. Reis, J. P. C. Serrano, P. Almeida, P. F. Santos, *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 197 – 202.

- [42] A. L. Tatarets, I. A. Fedyunyaeva, E. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Dyes Pigm.* **2005**, *64*, 125 – 134.
- [43] A. L. Tatarets, I. A. Fedyunyayeva, T. S. Dyubko, Y. A. Povrozin, A. O. Doroshenko, E. A. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *570*, 214 – 223.
- [44] R. I. Zubatyuk, V. N. Baumer, A. L. Tatarets, L. D. Patsenker, O. V. Shishkin, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o2252 – o2254.
- [45] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737 – 738.
- [46] P. Yakovchuk, E. Protozanova, M. D. Frank-Kamenetskii, *Nucleic Acids Res.* **2006**, *34*, 564 – 574.
- [47] R. E. Blankenship, J. M. Olson, M. Miller, in *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria*; R. E. Blankenship, M. T. Madigan, C. E. Bauer, Eds.; Kluwer: Dordrecht, **1995**.
- [48] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525 – 5534.
- [49] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651 – 669.
- [50] C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, 1021
- [51] T. Dahl, *Acta Chem. Scan. Ser. A* **1975**, *29*, 170 – .
- [52] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431 – 9447.
- [53] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564 – 584.
- [54] G. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Cryst. B* **1989**, *45*, 473 – 482.
- [55] Z. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 564 – 584.
- [56] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478 – 3483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430 – 3434.
- [57] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245 – 2253.
- [58] F. Würthner, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2341 – 2349. 53
- [59] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450 – 465.
- [60] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17 – 31.
- [61] J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311 – 11321.
- [62] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978 – 1981.
- [63] D. B. Smithrud, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 339 – 343.

- [64] H. Adams, J.-L. J. Blanco, G. Chessari, C. A. Hunter, C. M. R. Low, J. M. Sanderson, J. G. Vinter, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3494 – 3503.
- [65] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 2nd edn, **1991**.
- [66] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721 – 722.
- [67] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *13*, 669 – 678.
- [68] S. Sreejith, P. Carol, P. Chithra, A. Ajayaghosh, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 264 – 274.
- [69] J. J. McEwen, K. J. Wallace, *Chem. Commun.* **2009**, 6339 – 6351.
- [70] L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1207 – 1225.
- [71] H. Chen, W. G. Herkstroeter, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5138 – 5146.
- [72] H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584 – 2594.
- [73] M. Stanescu, H. Samha, J. Perlstein, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, *16*, 275 – 281.
- [74] E. Buncel, A. J. McKerrow, P. M. Kazmaier, *Chem. Commun.* **1992**, 1242 – 1243.
- [75] J. Wojtyk, A. McKerrow, P. Kazmaier, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 903 – 912.
- [76] S. Das, K. G. Thomas, V. Madhavan, D. Liu, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17310 – 17315.
- [77] H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584 – 2594.
- [78] R. S. Stoll, N. Severin, J. P. Rabe, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1271 – 1275.
- [79] S. Das, T. L. Thanulingam, K. G. Thomas, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13620 – 13624.
- [80] K. Jyothish, M. Hariharan, D. Ramaiah, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5944 – 5951.
- [81] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, K. P. Divya, *Chem. Commun.* **2008**, 969 – 971.
- [82] A. Ajayaghosh, P. Chithra, R. Varghese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 230 – 233.
- [83] K.-Y. Law, *Trends Phys. Chem.* **1994**, *4*, 91 – 99.
- [84] <http://www.answers.com/topic/optical-recording>
- [85] B. Halton, *Chem. New Zealand* **2008**, *72*, 57 – 62.
- [86] L. V. Wang, H.-I. Wu, *Biomedical Optics – Principals and Imaging*, Wiley **2007**.

- [87] P. F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, J. P. Serrano, A. S. Oliveira, L. F. Vieira Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *160*, 159 – 161.
- [88] P. F. Santos, L. V. Reis, P. Almeida, J. P. Serrano, A. S. Oliveira, L. F. Vieira Ferreira, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *163*, 267 – 269.
- [89] E. Arunkumar, P. Sudeep, P. Kamat, B. Noll, B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3288 – 3289.
- [90] R. Bonnett, M. Motevalli, J. Siu, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8913 – 8918.
- [91] L. Beverina, M. Crippa, M. Landenna, R. Ruffo, P. Salice, F. Silvestri, S. Versari, A. Villa, L. Ciaffoni, E. Collini, C. Ferrante, S. Bradamante, C. M. Mari, R. Bozio, G. A. Pagani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1894 – 1902.
- [92] K. Jyothish, K. Arun, D. Ramaiah, *Org. Lett.* **2003**, *6*, 3965.
- [93] D. Gayathri Devi, T. R. Cibin, D. Ramaiah, A. Abraham, *J. Photochem. Photobiol. B* **2008**, *92*, 153 – 159.
- [94] V. Rapozzi, L. Beverina, P. Salice, G. A. Pagani, M. Camerin, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2188 – 2196.
- [95] A. L. Tatars, I. A. Fedyunyayeva, T. S. Dyubko, Y. A. Povrozin, A. O. Doroshenko, E. A. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *570*, 214 – 223.
- [96] J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410 – 418.
- [97] V. S. Jisha, K. T. Arun, M. Hariharan, D. Ramaiah, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6024 – 6025.
- [98] K. Joyothish, R. R. Avirah, D. Ramaiah, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 111 – 114.
- [99] S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7392 – 7393.
- [100] G. He, L. Tan, Q. Zheng, P. Prasad, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1245 – 1330.
- [101] C.-T. Chen, S. R. Marder, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3117 – 3118.
- [102] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. Ehrlich, J. Fu, A. Heikal, S. Hess, T. Kogej, M. Levin, S. Marder, *Science* **1998**, *281*, 1653.
- [103] S.-J. Chung, M. Rumi, V. Alain, S. Barlow, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10844 – 10845.
- [104] D. Scherer, R. Dörfler, A. Feldner, T. Vogtmann, M. Schwöerer, U. Lawrentz, W. Grahn, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 179 – 207.

- [105] S.-J. Chung, S. Zheng, T. Odani, L. Beverina, J. Fu, L. A. Padilha, A. Biesso, J. M. Hales, X. Zhan, K. Schmidt, A. Ye, E. Zojer, S. Barlow, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, Y. Yi, Z. Shuai, G. A. Pagani, J.-L. Brédas, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14444 – 14445.
- [106] L. Moody, A. A. Holder, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* **2009**, *105*, 505 – 524.
- [107] R. U. Ayers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1992**, *89*, 815 – 820.
- [108] J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, K. Rurack, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10101 – 10114.
- [109] C. Luo, Q. Zhou, B. Zhang, X. Wang, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 45 – 48.
- [110] C. Chen, R. Wang, L. Guo, N. Fu, H. Dong, Y. Yuan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1162 – 1165.
- [111] H. S. Hewage, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13099 – 13106.
- [112] K. George Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *Chem. Commun.* **1997**, 597 – 598.
- [113] S. Yagi, Y. Fujie, Y. Hyodo, H. Nakazumi, *Dyes Pigm.* **2002**, *52*, 245 – 252.
- [114] Y. Chandrasekaran, G. K. Dutta, R. B. Kanth, S. Patil, *Dyes Pigm.* **2009**, *83*, 162 – 167.
- [115] J. V. Ros-Lis, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4405 – 4407.
- [116] J. V. Ros-Lis, B. García, D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, F. Gonzalvo, M. C. Valdecabres, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4064 – 4065.
- [117] J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, J. Soto, *Chem. Commun.* **2002**, 2248 – 2249.
- [118] J. V. Ros-Lis, R. Casasús, M. Comes, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. El Haskouri, N. Garró, K. Rurack, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8267 – 8278.
- [119] E. Arunkumar, P. Chitra, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6590 – 6598.
- [120] E. Arunkumar, A. Ajayaghosh, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3156 – 3164.
- [121] R. W. Bigelow, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 159 – 174.
- [122] G. Patonay, J. Salon, J. Sowell, L. Strekowski, *Molecules*, **2004**, *9*, 40 – 49.
- [123] B. Oswald, L. Patsenker, J. Duschl, H. Szmazinski, O. Wolfbeis, E. Terpetschnig, *Bioconjugate Chem.* **1999**, *10*, 925 – 931.
- [124] <http://www.setabiomedicals.com/index.htm>

- [125] V. M. Ioffe, G. P. Gorbenko, P. K. J. Kinnunen, A. L. Tatarets, O. S. Kolosova, L. D. Patsenker, E. A. Terpetschnig, *J. Fluoresc.* **2007**, *17*, 65 – 72.
- [126] Y. A. Povrozin, O. S. Kolosova, O. M. Obukhova, A. L. Tatarets, V. I. Sidorov, E. A. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 1807 – 1812.
- [127] J. Thomas, D. B. Sherman, T. J. Amiss, S. A. Andaluz, J. B. Pitner, *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 1841 – 1846.
- [128] S. Sreejith, K. Divya, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7883 – 7887.
- [129] Y.-D. Lee, C.-K. Lim, S. Kim, I. C. Kwon, J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2786 – 2793.
- [130] J. J. Gassensmith, J. M. Baumes, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **2009**, 6329 – 6338.
- [131] J.-J. Lee, A. G. White, J. M. Baumes, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1068 – 1069.
- [132] J. M. Baumes, J. J. Gassensmith, J. Giblin, J.-J. Lee, A. G. White, W. J. Culligan, W. M. Leevy, M. Kuno, B. D. Smith, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1025 – 1030.
- [133] E. C. P. Smits, S. Setayesh, T. D. Anthopoulos, M. Buechel, W. Nijssen, R. Coehoorn, P. W. M. Blom, B. deBoer, D. M. deLeeuw, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 734 – 738.
- [134] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6596 – 6663.
- [135] S. Alex, U. Santhosh, S. Das, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 63 – 71.
- [136] A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2007**, 234 – 236.
- [137] J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10320 – 10321.
- [138] H. Snaith, R. Humphry-Baker, P. Chen, I. Cesar, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424003.
- [139] L. Beverina, R. Ruffo, C. M. Mari, G. A. Pagani, M. Sassi, F. De Angelis, S. Fantacci, J.-H. Yum, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 621 – 624.
- [140] S. Peak, H. Choi, C. Kim, N. Cho, S. So, K. Song, M. K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2874 – 2876.
- [141] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183 – 185.
- [142] 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.

- [143] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789 – 1791.
- [144] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323 – 1338.
- [145] <http://www.osa-direct.com/osad-news/mitsubishi-chemical-announces-an-organic-photovoltaic-cell-with-85-conversion-efficiency.html>
- [146] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243 – 255.
- [147] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297 – 303.
- [148] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841 – 843.
- [149] B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *16*, 3063 – 3069.
- [150] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971 – 5003.
- [151] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789 – 794.
- [152] A. Maurano, R. Hamilton, C. G. Shuttle, A. M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C. J. Brabec, J. R. Durrant, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4987 – 4992.
- [153] V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6849 – 6854.
- [154] D. Veldmann, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939 – 1948.
- [155] H. Frohne, S. E. Shaheen, C. J. Brabec, D. C. Muller, N. S. Sariciftci, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 795 – 799.
- [156] B. Fan, F. A. de Castro, B. T.-T. Chu, J. Heier, D. Opris, R. Hany, F. Nüesch, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2952 – 2955.
- [157] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474 – 1476.
- [158] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1934**, *54*, 554 – 557.
- [159] C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4157 – 4161.
- [160] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, *440*, 908 – 912.

- [161] R. R. Lunt, J. B. Benziger, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1 – 4.
- [162] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429 – 439.
- [163] P. W. Bohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 37 – 60.
- [164] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966 – 978.
- [165] D. Hertel, H. Bäsler, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 666 – 688.
- [166] L. J. Brillson, *Surf. Sci. Rep.* **1982**, *2*, 123 – 326.
- [167] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374 – 380.
- [168] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602.
- [169] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 052104.
- [170] V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 414 – 415.
- [171] D. Bagnis, L. Beverina, H. Huang, F. Silvestri, Y. Yao, H. Yan, G. A. Pagani, T. J. Marks, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4074 – 4075.
- [172] G. Wei, S. Wang, K. Renshaw, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1927 – 1934.
- [173] S. Wang, E. I. Mayo, M. D. Perez, L. Griffe, G. Wie, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 233304.
- [174] G. Wei, R. R. Lunt, K. Sun, S. Wang, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3555 – 3559.
- [175] S. F. Völker, S. Uemura, M. Limpinsel, M. Mingeback, C. Deibel, V. Dyakonov, C. Lambert, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1098 – 1108.
- [176] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 3rd ed.; VCH: Weinheim, **2003**.
- [177] W. Z. König, *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 743 – 748.
- [178] F. A. Castro, A. Faes, T. Geiger, C. F. O. Graeff, M. Nagel, F. Nüesch, R. Hany, *Synth. Met.* **2006**, *156*, 973 – 978.
- [179] L. D. Lavis, R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.* **2008**, *3*, 142 – 155.
- [180] R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.* **1993**, *4*, 105 – 111.
- [181] M. L. J. Landsman, G. Kwant, G. A. Mook, W. G. Zijlstra, *J. Appl. Physiol* **1976**, *40*, 575 – 583.
- [182] A. Waggoner, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 62 – 66.

- [183] C. Bremer, S. Werner, H.-E. Langer: *Assessing activity of rheumatoid arthritis with fluorescence optical imaging*. In *European Musculoskeletal Review*. 2009 Vol. 4 Issue 2
- [184] A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 2, 141 – 164.
- [185] H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3666 – 3669.
- [186] D. Keil, H. Hartmann, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 935 – 939.
- [187] R. R. Avirah, K. Jyothish, D. Ramaiah, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 274 – 279.
- [188] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891 – 4932.
- [189] J. Karolin, L. B. A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7801 – 7806.
- [190] K. Umezawa, Y. Nakamura, H. Makino, D. Citterio, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1550 – 1551.
- [191] K. Umezawa, A. Matsui, Y. Nakamura, D. Citterio, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1096 – 1106.
- [192] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9068 – 9093.
- [193] S. Schols, S. Verlaak, C. Rolin, D. Cheyens, J. Genoe, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 136 – 144
- [194] A. Liscio, G. De Luca, F. Nolde, V. Palermo, K. Müllen, P. Samori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 780 – 781.
- [195] C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde, K. Müllen, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5283 – 5291.
- [196] N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401 – 1404.
- [197] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3959 – 3967.
- [198] C. Jiao, K.-W. Huang, J. Luo, K. Zhang, C. Chi, J. Wu, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4508 – 4511.
- [199] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203 – 213.
- [200] O. Wallquist, in *High-Performance Pigments*; H. M. Smith, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, 159 – 184.

- [201] D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *29*, 2549 – 2552.
- [202] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 478 – 480.
- [203] E. Q. Guo, P. H. Ren, Y. L. Zhang, H. C. Zhang, W. J. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 5859 – 5861.
- [204] Y. Qu, J. Hua, H. Tian, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3320 – 3323.
- [205] Z. Qiao, Y. Xu, S. Lin, J. Peng, D. Cao, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1544 – 1550.
- [206] S.-L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2011**, 1767 – 1769.
- [207] 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.
- [208] A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543 – 15552.
- [209] H. Bürckstümmer, A. Weissenstein, D. Bialas, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2426 – 2432.
- [210] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3824 – 3827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750 – 3753.
- [211] G. M. Fischer, M. Isomäki-Kron Dahl, I. Göttker-Schnetmann, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857 – 4864.
- [212] G. M. Fischer, C. Jüngst, M. Isomäki-Kron Dahl, D. Gauss, H. M. Möller, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5289 – 5291.
- [213] G. M. Fischer, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406 – 1409.
- [214] M. K. Kuimova, H. A. Collins, M. Balaz, E. Dahlstedt, J. A. Levitt, N. Sergent, K. Suhling, M. Drobizhev, N. S. Makarov, A. Rebane, H. L. Anderson, D. Phillips, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 889 – 896.
- [215] E. Dahlstedt, H. A. Collins, M. Balaz, M. K. Kuimova, M. Khurana, B. C. Wilson, D. Phillips, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 897 – 904.
- [216] C.-C. Lee, A. T. Hu, *Dyes Pigm.* **2003**, *59*, 63 – 69.
- [217] K. M. Hahn, A. S. Waggoner, D. L. Taylor, *J. Bio. Chem.* **1990**, *265*, 20335 – 20345.

- [218] Y. Matsuda, H. Gotou, K. Katou, H. Matsumoto, M. Yamashita, S. Maeda, *Dyes Pigm.* **1990**, *14*, 225 – 238.
- [219] V. Sutoris, J. Halgas, P. Foltinova, V. Sekerka, *Czech. Chemické Zvesti* **1984**, *38*, 247 – 253.
- [220] P. Quagliotto, N. Barbero, C. Barolo, E. Artuso, C. Compari, E. Fisticaro, G. Viscardi, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *340*, 269 – 275.
- [221] F. Mançois, J.-L. Pozzo, J. Pan, F. Adamietz, V. Rodriguez, L. Ducasse, F. Castet, A. Plaquet, B. Champagne, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2560 – 2571.
- [222] D. Roberts, J. A. Joule, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 568 – 577.
- [223] K. De, J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpon, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6260 – 6265.
- [224] J. Pease, T. L. Tarnowski, D. Berger, C. C. Chang, C.-H. Chuang, (Syntex INC), US 4830786 (A), **1989**.
- [225] K. Y. Law, F. C. Bailey, L. J. Bluett, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1607 – 1619.
- [226] G. S. Lim, B. M. Jung, S. J. Lee, H. H. Song, C. Kim, J. Y. Chang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 460 – 467.
- [227] C. V. Yelamaggad, R. Prabhu, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4579 – 4583.
- [228] G. Bachteler, K.-H. Drexhage, J. Arden-Jacob, K.-T. Han, M. Köllner, R. Müller, M. Sauer, S. Seeger, J. Wolfrum, *J. Lumin.* **1994**, *62*, 101 – 108.
- [229] D. E. Lynch, K. A. Byriel, *Cryst. Eng.* **1999**, *2*, 225 – 239.
- [230] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165 – 169.
- [231] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 – 3100.
- [232] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648 – 5652.
- [233] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785 – 789.
- [234] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1746 – 1757.
- [235] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829 – 5835.
- [236] X. Peng, F. Song, E. Lu, Y. Wang, W. Zhou, J. Fan, Y. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4170 – 4171.
- [237] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 71 – 74.
- [238] I. B. Berlmann, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 562 – 567.

- [239] M. Rae, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2223 – 2231.
- [240] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119 – 124.
- [241] W. Liptay, in *Excited States*, ed. E. C. Lim, Academic Press, New York, 1974, vol. 1, pp. 129 – 229.
- [242] E. M. Nolan, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3443 – 3480.
- [243] B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115 – 1124.
- [244] P.-L. Fabre, C. Pena, A. M. Galibert, B. Soula, G. Bernardinelli, B. Donnadiu, P. Castan, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 280 – 290
- [245] C. Pena, A. M. Galibert, B. Soula, P.-L. Fabre, G. Bernardinelli, P. Castan *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 239 – 242.
- [246] V. Rapozzi, L. Beverina, P. Salice, G. A. Pagani, M. Camerin, L. E. Xodo, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 2188 – 2196.
- [247] V. M. Trusova, G. P. Gorbenko, T. Deligeorgiev, N. Gadjev, A. Vasilev, *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 1017 – 1023.
- [248] J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, F. Sancenón, J. Soto, M. Spieles, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5183 – 5185.
- [249] J. M. Kolthoff, J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *79*, 1852 – 1858.
- [250] R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043 – 3064.
- [251] T. E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719 – 6732.
- [252] M. M. J. Smulders, M. M. L. Nieuwenhuizen, T. F. A. de Greef, P. v. d. Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 362 – 367.
- [253] P. Jonkheijm, P. v. d. Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Science* **2006**, *313*, 80 – 83.
- [254] M. M. J. Smulders, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606 – 611; the fit functions were downloaded from www.bmt.tue.nl/self-assembly and imported into Origin 7.5.
- [255] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312 – 1319.
- [256] P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. De Haas, J. F. Van der Pol, J. W. Zwikker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9028 – 9034.
- [257] J. M. Warman, P. G. Schouten, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17181 – 17185.

- [258] S. A. Prokhorova, S. S. Sheiko, A. Mourran, R. Azumi, U. Beginn, G. Zipp, C.-H. Anh, M. N. Holerca, V. Percec, M. Möller, *Langmuir* **2000**, *16*, 6862 – 6867.
- [259] P. Murray-Rust, W. D. S. Motherwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4374 – 4376.
- [260] P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Preston, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3206 – 3214.
- [261] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4308 – 4314.
- [262] T. Brincks, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 57 – 64.
- [263] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7748 – 7757.
- [264] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431 – 9447.
- [265] A. Dieckmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8136 – 8141.
- [266] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436 – 3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376 – 3410.
- [267] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [268] M. Lehmann, S.-W. Kang, Ch. Köhn, S. Haseloh, U. Kolb, D. Schollmeyer, Q. Wang, S. Kumar, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4326 – 4334.
- [269] M. Lehmann, Ch. Köhn, H. Kresse, Z. Vakhovskaya, *Chem. Commun.* **2008**, 1768 – 1770.
- [270] V. D. Mihailetchi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Phys. Chem. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602.
- [271] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 052104.
- [272] L. K. Gallos, P. Argyrakis, A. Lobanov, A. Vitukhnovsky, *J. Lumin.* **2004**, *110*, 246 – 252.
- [273] H. Nakajima, N. Kometani, K. Asami, Y. Yonezawa, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *143*, 161 – 167.
- [274] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganas, J. V. Manca, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 904 – 909.
- [275] G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 113301.

- [276] A. Maurano, R. Hamilton, C. G. Shuttle, A. M. Ballantyne, J. Nelson, B. O'Regan, W. Zhang, I. McCulloch, H. Azimi, M. Morana, C. J. Brabec, J. R. Durrant, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4987 – 4992.
- [277] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489 – 6491.
- [278] K. Hummer, P. Pusching, C. Ambrosch-Draxel, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 184105.
- [279] D. Veldman, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939 – 1948.
- [280] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- [281] A. J. Fry, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (Eds. P. T. Kessing, W. R. Heineman), Marcel Dekker Ltd, New York, 2nd Ed., **1996**, 481.
- [282] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 – 122.
- [283] D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals – Second Edition*, Pergamon Press Ltd. **1980**.
- [284] M. J. Collins, P. M. Hatton, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1119 – 1134.
- [285] W. Schulze, W. Jungstand, W. Gutsche, K. Wohlrabe, K. Kramarczyk, D. Tresselt, *Pharmazie* **1977**, *32*, 271 – 277.
- [286] S. H. Kim, S. H. Hwang, J. J. Kim, C. M. Yoon, S. R. Keum, *Dyes Pigm.* **1998**, *37*, 145 – 154.
- [287] M. H. Klingele, S. Brooker, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3422 – 3434.
- [288] P. Nguyen, L. Douce, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5441 – 5444.

Publikationsverzeichnis

- U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2009**, *127*, 8934 – 8937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776 – 8779.