

Lineare und β -verzweigte Thiophen- basierte Donor- π -Akzeptor-Chromophore für elektrooptische Modulatoren

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Christian Rothe

aus Stuttgart, Deutschland

Hauptberichterin:	Prof. Dr. Sabine Ludwigs
Mitberichterin:	Prof. Dr. Sabine Laschat
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Frank Gießelmann
Tag der mündlichen Prüfung:	07. Dezember 2017

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2017

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Lineare und β -verzweigte Thiophen-basierte
Donor- π -Akzeptor-Chromophore für elektrooptische Modulatoren*

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Christian Rothe

Zusammenfassung

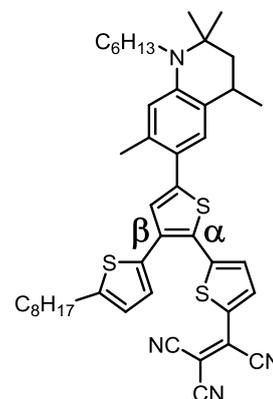
Mit den fortschreitenden technischen Anforderungen des laufenden Informationszeitalters und der damit verbundenen weltweiten Vernetzung wurden innerhalb der letzten Jahrzehnte in der Forschung immer weiter verbreitet Anstrengungen unternommen um Technologien und Materialien zu entwickeln, die diese Anforderungen erfüllen oder auch übertreffen können. Einen wichtigen Bereich stellt dabei die Entwicklung von Materialien dar, die das rasante Wachstum innerhalb der optischen Nachrichtentechnik unterstützen können. Elektrooptische Bauteile sind dafür unerlässlich und damit steigt die Nachfrage nach immer leistungsfähigeren nichtlinear-optisch aktiven Substanzen. Organische Chromophore spielen bei der Entwicklung dieser Materialien eine stetig wachsende Rolle. Sie übertreffen beispielsweise die elektrooptische Aktivität der etablierten anorganischen elektrooptischen Kristalle, machen kürzere Schaltzeiten möglich und sind in Hinsicht auf viele Eigenschaften hin über moderne Synthesemethoden optimierbar.

Organische Moleküle, die eine molekulare sowie makroskopische nichtlinear-optische Aktivität zeigen, sind grundsätzlich asymmetrisch aufgebaut. Sie verfügen über einen Elektronen-Donor, der über ein konjugiertes π -System mit einem Elektronen-Akzeptor verknüpft ist. Dieser Aufbau ermöglicht Elektronenbewegungen innerhalb des Moleküls vom Donor zum Akzeptor und führt zu einer potentiell dipolaren Struktur. Aufgrund ihres Aufbaus werden solche Verbindungen auch Donor- π -Akzeptor- oder *push-pull*-Chromophore genannt. Über organische Synthesechemie steht ein nahezu unerschöpfliches Repertoire an Kombinationsmöglichkeiten der drei Bausteine dieser Substanzklasse zur Verfügung. Um mit Hilfe von solchen Chromophoren elektrooptisch aktive Materialien zu generieren, muss die molekulare Asymmetrie der Verbindungen auf die makroskopische Ebene übertragen werden. Dazu werden nichtlinear-optisch aktive Farbstoffe häufig in einer Polymermatrix molekular dispergiert und anschließend über der Glasübergangstemperatur dieser Matrix in einem elektrischen Feld ausgerichtet. Solche Systeme werden *guest-host*-Systeme genannt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, auf Basis von am Lehrstuhl *Functional Polymers* des *Instituts für Polymerchemie* der *Universität Stuttgart* bereits vorhandener Erfahrung im Bereich der Synthese und Charakterisierung von konjugierten Polymeren, eine Reihe von neuen Donor- π -Akzeptor-Chromophoren zu synthetisieren. Über Variationen im konjugierten π -System sowie am Akzeptor der Moleküle sollten Einflüsse dieser Variationen auf die Molekül- und Materialeigenschaften untersucht werden. In einer interdisziplinären Kooperation mit dem *Institut für elektrische und optische Nachrichtentechnik* der *Universität Stuttgart* (INT) sollten

außerdem die elektrooptischen Eigenschaften der Moleküle in ihrer Anwendung in elektrooptischen Modulatoren untersucht werden.

Im Rahmen dieser Fragestellungen wurde eine Reihe von zehn Chromophoren für eine Anwendung in *guest-host*-Systemen synthetisiert sowie ein weiteres, von dieser Reihe abgewandeltes Chromophor, welches als Monomer polymerisiert werden kann. Alle synthetisierten Chromophore tragen einen auf 2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin basierenden Donor. Als Akzeptoren wurden Dicyanovinyl- (DCV) und Tricyanovinyleinheiten (TCV) verwendet. Die konjugierten π -Brücken der Chromophore wurden aus Thiophenen aufgebaut. Es wurden ein bis drei α -verknüpfte Thiophene zwischen Donor und Akzeptor eingebaut. Für jede lineare Variante wurde außerdem ebenfalls eine Variante mit einer β -verknüpften Verzweigung in Form eines Alkylthiophens synthetisiert (Beispiel s. Abbildung). Diese Variation sollte Rückschlüsse auf den Einfluss von β -Verzweigungen im Chromophor auf die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Moleküle erlauben. Alle synthetisierten Chromophore wurden zusätzlich über DFT-Simulationen untersucht, um eine Korrelation mit den erhaltenen experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen. Zusätzlich zu den synthetisierten Verbindungen wurden zwei weitere Chromophore mit einem stärkeren Tricyanovinyldihydrofuran-Akzeptor (TCF) simuliert.



Absorptionsspektroskopie in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigte ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten aller Chromophore. FT-IR- und Ramanspektroskopie zeigten einen Einfluss der Akzeptorstärke auf die Lage der CN-Streckschwingungsbande. Die Temperaturstabilität der Verbindungen wurde über thermogravimetrische Analyse bestimmt. Die ermittelten Zersetzungstemperaturen liegen im Bereich zwischen 270 °C und 420 °C. Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und Differential-Puls-Voltammetrie wurden die Energien von HOMO und LUMO der Moleküle bestimmt. Die erhaltenen HOMO-Energien lagen im Bereich zwischen -5.51 eV und -5.16 eV, die LUMO-Energien im Bereich zwischen -4.41 eV und -3.30 eV. Es ergaben sich elektrochemische Bandlücken von maximal 2.13 eV und minimal 1.14 eV. Die molekularen nichtlinear-optischen Eigenschaften der Chromophore wurden über feldinduzierte Frequenzverdopplung bestimmt. Dabei zeigten sich für die Moleküle mit TCV-Akzeptor im Vergleich zur jeweiligen DCV-Variante durchgängig deutlich höhere $\mu\beta$ -Werte. Der höchste Wert der Reihe wurde mit $\mu\beta = 10400 \cdot 10^{-48}$ esu vom linearen 3T-verbrückten Chromophor **3T-TCV** erhalten. Die β -Verzweigungen führten im

Vergleich zu den jeweils linearen Spezies zu einem Abfall der molekularen Hyperpolarisierbarkeiten. Die Simulation der TCF Moleküle sagte eine deutliche Überlegenheit gegenüber den anderen simulierten Chromophoren voraus. Alle anderen in den experimentellen Daten beobachteten Trends konnten mit Hilfe der simulierten Daten bestätigt werden.

Die beiden am einfachsten aufgebauten Chromophore, mit jeweils einem Thiophen als π -Brücke sowie einmal mit DCV- und TCV-Akzeptor, wurden in *bilayer*-Solarzellen in Kombination mit dem Fulleren C₆₀ getestet. Dabei konnte eine maximale Energieumwandlungseffizienz von 1.04 % erreicht werden. Die am INT durchgeführten Experimente mit den Chromophoren auf Testsubstraten in einer Matrix aus PMMA bestätigten, dass die Verbindungen das Potential für hohe erreichbare elektrooptische Koeffizienten besitzen. Es konnten r_{33} -Koeffizienten bis 350 pm/V gemessen werden. Als problematisch stellte sich die Langzeitstabilität der erreichten elektrooptischen Aktivität heraus. So fielen die erreichten r_{33} -Koeffizienten innerhalb weniger Stunden um über die Hälfte ab. Die erreichte elektrooptische Aktivität der Testsubstrate war jedoch trotzdem äußerst vielversprechend. Daher wurde ebenfalls mit der Realisierung von Modulatoren experimentiert. Das Chromophor **3T β -TCV** konnte erfolgreich in einem, auf einer neuartigen Wellenleiterstruktur basierenden, elektrooptischen Modulator eingesetzt werden. Dabei konnte auf dem verwendeten Chip ein elektrooptischer Koeffizient von $r_{33} = 7.2$ pm/V gemessen werden.

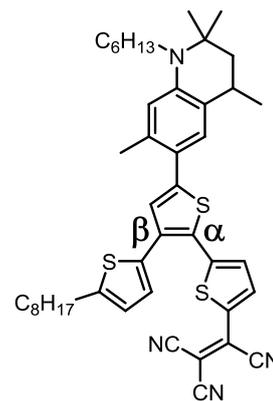
Summary

Along with the progression of the technical demands of the current information age and the associated global networking there were widely made scientific efforts in the last decades to develop materials that can fulfill or surpass these demands. An important area in this field is the development of materials that are able to support the rapid growth of optical communications engineering. Electro-optical components are therefore essential and this leads to a growing need of increasingly potent nonlinear-optical active compounds. In this area, organic chromophores are playing a more and more important role. For example they surpass the electro-optical activity of established inorganic electro-optic crystals, make shorter switching times possible and are optimizable in regard of many properties through modern organic chemistry.

Organic compounds which possess a molecular and macroscopic nonlinear-optical activity principally have an asymmetric structure. They consist of an electron donor and an electron acceptor as well as a π -conjugated bridge-system that connects these two parts. This composition allows electron transfer through the molecule from the donor to the acceptor and leads to a potential dipolar structure. Due to their structure such molecules are called donor- π -acceptor chromophores or push-pull chromophores. Through organic synthesis there are almost unlimited possibilities for different combinations of these three building blocks. In order to create electro-optical active materials with such chromophores it is necessary to convey the molecular asymmetry of the molecules to the macroscopic level. For this purpose it is a normal procedure to disperse nonlinear-optical active chromophores into a polymer matrix and to subsequently arrange the dipolar molecules in an electric field above the glass transition temperature of the polymer matrix. Such systems are called guest-host systems.

The aim of this work was to create a series of new donor- π -acceptor chromophores based on the experience on synthesis and characterization of conjugated polymers that has been established at the chair *Functional Polymers* of the *Institut für Polymerchemie* of the *Universität Stuttgart*. It was planned to investigate the influence of variations in the π -conjugated system and the acceptor of the chromophores on the resulting molecular and material properties. Another task was to investigate the electro-optical properties of the molecules in their actual application in electro-optic modulators within an interdisciplinary cooperation with the *Institut für elektrische und optische Nachrichtentechnik* (INT) of the *Universität Stuttgart*.

Within the scope of these questions a series of ten chromophores designed for usage in guest-host applications was synthesized. All synthesized chromophores carry a donor that is based on 2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline. Dicyanovinyl (DCV) and tricyanovinyl (TCV) units were used as acceptors. The conjugated π -bridges of the chromophores were built up out of thiophenes. A number of one up to three α -coupled thiophenes was put in between the donor and acceptor units. For every linear molecule a version with an additional β -linked branching in form of an alkyl thiophene (see example in the figure) was also created. This variation was introduced to determine the influence of β -branchings on the nonlinear optical properties of the molecules. All synthesized chromophores were additionally investigated by density functional theory (DFT) simulations to support the obtained experimental results. In addition to the synthesized chromophores a set of two chromophores with a stronger tricyanovinylidihydrofuran (TCF) acceptor was also simulated by DFT.



Absorption spectroscopy in solvents of different polarity showed a distinct solvatochromic behavior for chromophores. FT-IR- and Raman spectroscopy showed an influence of the acceptor strength on the energy of the CN-stretching vibration. The thermal stability of the molecules was measured with thermogravimetric analysis. The determined decomposition temperatures range in between 270 °C and 420 °C. The energies of HOMO and LUMO of all compounds were determined through cyclic voltammetry and differential-pulse voltammetry. The HOMO energies are in the range between -5.51 eV and -5.16 eV, the LUMO energies between -4.41 eV and -3.30 eV. This led to electrochemical bandgaps of 2.13 eV at maximum and 1.14 eV at minimum. The molecular nonlinear optical properties of the chromophores were measured through electric-field-induced second-harmonic generation. The TCV-functionalized compounds showed always higher $\mu\beta$ -values in comparison to their DCV-counterparts. The highest value of the series was achieved by the molecule **3T-TCV** and was $\mu\beta = 10400 \cdot 10^{-48}$ esu. The β -branchings led in comparison to the respective linear species to a decrease of the molecular hyperpolarizability. DFT-simulations predicted a clear superiority of the nonlinear-optical activity of the TCF-chromophores compared to the other chromophores. The observed trends in all of the experimental data could be confirmed through the conducted DFT-simulations.

The two simplest chromophores of the series with one thiophene as π -bridge and both the DCV- and TCV-acceptor were tested in simple bilayer solar cells in combination with the

fullerene C₆₀. A maximum power conversion efficiency of 1.04 % was achieved. Poling experiments with the chromophores were conducted at the INT. For these experiments, the chromophores were mixed into a matrix made of PMMA. This way, thin guest-host-films were poled on test substrates in an electric field. These experiments confirmed the potential of the compounds for high achievable electro-optic coefficients. r_{33} -coefficients up to 350 pm/V were measured. The long term stability of the achieved effects showed to be problematic. The r_{33} -coefficients dropped to values less than half of the initially measured value within a few hours. The reached electro-optical activity was still quite promising. Hence, experiments were made to realize electro-optic modulators with the synthesized chromophores. The chromophore **3T β -TCV** was successfully used in an electro-optic modulator that was based on a new wave-guide structure. An electro-optic coefficient of $r_{33} = 7.2$ pm/V was achieved on chip.

Publikationen

N. Hoppe, C. Rothe, A. Celik, M. F. Rosa, W. Vogel, D. Widmann, L. Rathgeber, M. C. Ruiz Delgado, B. Villacampa, S. Ludwigs, M. Berroth, *Single waveguide silicon-organic hybrid modulator*, Adv. Radio Sci. **2017**, *15*, 141-147.

C. Rothe, N. Hoppe, M. C. Ruiz Delgado, B. Villacampa, M. Berroth, S. Ludwigs, *Synthesis and characterization of novel linear and β -branched push-pull thiophene chromophores for electro-optic applications*, in Vorbereitung.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von 2013 bis 2017 am *Lehrstuhl für Struktur und Eigenschaften Polymerer Materialien* des *Instituts für Polymerchemie* der *Universität Stuttgart*. Ich möchte im Folgenden allen Personen danken, die während meiner Zeit an der *Universität Stuttgart* auf verschiedene Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Großer Dank gilt *Prof. Dr. Sabine Ludwigs* für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis, für die Möglichkeit ein so spannendes und facettenreiches Thema zu bearbeiten sowie für die hervorragenden Arbeitsbedingungen. Ihr stets offenes Ohr, die von ihr unterstützte offene Diskussionskultur und ihr Interesse an meiner Arbeit waren mir jederzeit eine große Hilfe. Weiterhin möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, während eines einmonatigen Aufenthalts in *Málaga* in *Spanien* wertvolle fachliche sowie persönliche Erfahrungen und Eindrücke sammeln zu können.

Prof. Dr. Sabine Laschat danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichtes. Bei *Prof. Dr. Frank Gießelmann* bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei *Prof. Dr. M. Carmen Ruiz Delgado* für die Einladung an die *Universidad de Málaga* und die Möglichkeit dort die DFT-Simulationen für meine Arbeit durchzuführen. Ihre ausführliche Betreuung vor Ort und auch die vielen Diskussionen in der Zeit danach haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich bei *Niklas Hoppe* vom *Institut für Elektrische und Optische Nachrichtentechnik* der *Universität Stuttgart* für die durchweg intensive und positive Zusammenarbeit. Die vielen Tüfteleien, Diskussionen und Problemstellungen haben meine Promotionszeit um eine spannende interdisziplinäre Komponente ergänzt und es mir ermöglicht mich auch über rein chemische Fragestellungen hinaus weiterzuentwickeln. Weiterhin möchte ich ihm und *Prof. Dr. Manfred Berroth* dafür danken, meine Chromophore tatsächlich in einem elektrooptischen Modulator testen zu können.

Ich danke *Prof. Dr. Bélen Villacampa* von der *Universidad Zaragoza* für die Durchführung der Messungen zur feldinduzierten Frequenzverdopplung und ihre Unterstützung bei der Auswertung der Daten.

Danke an *Christian Funk* vom *Institut für Anorganische Chemie* der *Universität Stuttgart* für die Durchführung der DSC- und TGA-Messungen.

Eine besondere Rolle während meiner gesamten Promotionszeit spielten die Mitglieder des AK-Ludwigs, die diese Zeit nicht nur fachlich sondern auch menschlich geprägt haben.

Dr. Klaus Dirnberger danke ich für seine immer offene Tür und die fortwährende Unterstützung bei fachlichen, organisatorischen und persönlichen Fragestellungen.

Für ihren unermüdlichen Einsatz und ihre Hilfe bei Problemen jeder Art danke ich *Beatrice Omiecienski*. Für die Zusammenarbeit im Labor, ihre Hilfe bei den vielen Bestellungen und für die Durchführung von GPC-Messungen danke ich *Corinne Rost-Schmidt*.

Für ihre Unterstützung bei verschiedenen Projekten innerhalb meiner Promotion danke ich meinen Forschungspraktikanten *Viktoria Pfeiffer*, *Christopher Schilling* und *Patrick Walther* sowie meinem Bachelor-Studenten *Nick Hüttner*.

Meinem langjährigen Tischnachbarn *Daniel Trefz* sowie den weiteren langfristigen Mitgliedern von Büro 1, namentlich *Justus Back*, *Dr. Florian Fischer*, *Philipp Gutbrod* und *Harshal Agrawal* danke ich für die gute Atmosphäre im Büro und die vielen fachlichen und auch fachfremden Diskussionen und Unterhaltungen vom Schreibtisch aus. Für die gute Zusammenarbeit im Syntheselabor danke ich *Dr. Martin Scheuble*, *Yannic Gross*, *Peter Reinold*, *Giulio Appoloni* und *Dr. Roman Tkachov*. *Kirsten Bruchlos* und *Dr. Miriam Goll* möchte ich für ihre Unterstützung bei den elektrochemischen Messungen und bei allen daran geknüpften Fragestellungen danken. Für die allgegenwärtige Hilfsbereitschaft, für die gute Stimmung, für viele lustige Kaffeerunden und für viele schöne Erinnerungen während verschiedenster außeruniversitärer Aktivitäten möchte ich mich außerdem bei allen weiteren, bisher nicht genannten, aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken: *Dr. Gisela Schulz*, *Jun.-Prof. Dr. Anna Schenk*, *Felix Goerigk*, *Matthias Wieland*, *Jonglack Kim*, *Diana Zelenic*, *Elisabeth John*, *Simon Tannert*, *Anke Schrogl*, *Ines Ketterle* und *Angelina Wimmers*.

Für die fortwährende und bedingungslose Unterstützung während meines gesamten Studiums, der nachfolgenden Promotion und auch in allen sonstigen Lebenslagen danke ich ganz besonders meiner Familie, insbesondere *meinen Eltern* und *Stephanie*.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Theoretische Grundlagen	2
1.1.1	Grundlagen der linearen Optik.....	2
1.1.2	Nichtlineare Optik.....	4
1.2	Stand der Technik – NLO-Chromophore	16
1.2.1	Strategien zur Optimierung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung	16
1.2.2	NLO-Chromophore als elektrooptische Materialien.....	24
1.3	Push-Pull-Chromophore für die organische Photovoltaik.....	37
2	Zielsetzung.....	43
3	Ergebnisse und Diskussion.....	47
3.1	Synthesen und chemische Eigenschaften	47
3.1.1	Synthesen	47
3.1.2	Charakterisierung mittels FT-IR- und Raman-Spektroskopie	79
3.1.3	Thermische Eigenschaften der Chromophore	83
3.1.4	DFT-Simulationen: Optimierte Strukturen der Chromophore.....	86
3.2	Optoelektronische und elektrooptische Eigenschaften der Chromophore	93
3.2.1	Absorptionsspektroskopie	93
3.2.2	Elektrochemie	100
3.2.3	Nichtlinear-optische Eigenschaften	115
3.3	Anwendung der synthetisierten Chromophore	121
3.3.1	Organische Photovoltaik – <i>bilayer</i> -Solarzellen	121
3.3.2	Elektrooptik.....	127
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	137
4.1	Synthese.....	137
4.2	Funktionelle Eigenschaften	143
4.3	Anwendung der Chromophore	147
4.4	Ausblick.....	149
5	Experimenteller Teil.....	153
5.1	Analytik und Apparate	153
5.2	Lösungsmittel und Arbeitstechniken.....	161
5.3	Synthesen.....	162

5.3.1	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.1	162
5.3.2	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.2	164
5.3.3	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.3	171
5.3.4	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.4	182
5.3.5	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.5	191
5.3.6	Synthesen zu Kapitel 3.1.1.6	206
6	Abkürzungsverzeichnis.....	211
7	Literaturverzeichnis.....	215
8	Anhang	231
8.1	Daten zu Kapitel 3.1.3	231

1 Einleitung

Eine der großen Herausforderungen der modernen Gesellschaft stellt im immer weiter fortschreitenden Informationszeitalter mit all seinen technischen Entwicklungen in der Computer- und Kommunikationsbranche und der da herrührenden immer stärkeren globalen Vernetzung die Verarbeitung und Weiterleitung von immer größeren Datenmengen in am besten auch immer größeren Übertragungsraten dar. In dieser Hinsicht stellte die Erfindung von Lichtwellenleitern durch Manfred Börner^[1] einen Meilenstein dar, da so der Wechsel von rein elektronischer Datenverarbeitung zur optischen Nachrichtentechnik eingeleitet wurde. Die Verwendung von Photonen als Informationsträger ist gegenüber Elektronen sehr vorteilhaft. Ihr ladungsfreies Dasein macht eine Übertragung ohne gegenseitige Beeinflussung möglich. Darüber hinaus lassen sie sich mit weitaus geringeren Dämpfungen übertragen als Elektronen. Zusammengenommen ergeben sich daraus deutlich höhere erreichbare Bandbreiten für die Datenübertragung. Diese Tatsache hat dazu geführt, dass heutzutage Glasfasern bereits weltweit zur Vernetzung eingesetzt werden. Um nun elektrische Signale in optische umzuwandeln und umgekehrt, spielt die Photonik bzw. Optoelektronik eine tragende Rolle.

In diesem Zusammenhang ist vor allem die Entwicklung von elektrooptischen Bauteilen wie Wellenleitern und Modulatoren ein Grund für ein stetig wachsendes Interesse an der Erforschung und Entwicklung von leistungsfähigeren Materialien mit nichtlinear-optischen Eigenschaften. Diese begann in den späten 80er Jahren und bis heute werden seitdem anorganische Materialien wie Lithiumniobat in elektrooptischen Materialien als aktive Komponente eingesetzt.^[2] Wie sich jedoch herausstellte war das Spektrum von Materialien mit nichtlinear-optischen Eigenschaften nicht nur auf die anorganischen Materialien beschränkt. Die Entdeckung von organischen Farbstoffen, sogenannten Push-Pull-Chromophore, wie z.B. Nitroanilin^[3] eröffneten diesem Forschungsgebiet neue Möglichkeiten. So sind über die moderne Synthesechemie heute bereits viele Farbstoff-Systeme bekannt, die die Nichtlinearitäten der anorganischen Materialien um ein Vielfaches übertreffen und die über geringere Schaltzeiten verfügen.^[4] Die Möglichkeit, Moleküle auf bestimmte Eigenschaften, wie z.B. Temperaturstabilität oder Löslichkeit hin, maßzuschneidern oder flexible Baueinheiten fertigen zu können^[5,6] stellen weitere Vorteile der organischen nichtlinear-optischen (NLO) Materialien dar.

1.1 Theoretische Grundlagen

1.1.1 Grundlagen der linearen Optik

Um eine klare Unterscheidung zwischen linearer und nichtlinearer Optik zu treffen sollen im Folgenden zunächst die generellen Prinzipien der linearen Optik näher erläutert werden. Phänomene, die aus linear optischem Verhalten resultieren, sind stets allgegenwärtig und begegnen jedermann im Alltag. Dazu gehören z.B. Erscheinungen wie Reflexionen, Brechung oder Streuung von Licht (s. Abbildung 1.1) und ebenso Absorption.^[7] Alle diese Effekte sind dabei unabhängig von der Intensität und Frequenz des einfallenden Lichts. Ebenso wird die Frequenz eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein linear optisches Medium nicht verändert. Beim Durchgang mehrerer Lichtstrahlen durch ein und dasselbe optische Medium ist eine gegenseitige Beeinflussung der Strahlen untereinander ausgeschlossen, es gilt das sogenannte Superpositionsprinzip.^[8]



Abbildung 1.1: Beispiel für linear optische Phänomene: Entstehung eines Regenbogens durch Brechung und Reflexion von Licht an Partikeln in Form von Wassertröpfchen in der Atmosphäre.

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Licht besitzt als elektromagnetische Transversalwelle sowohl einen elektrischen als auch einen magnetischen Anteil. Beim Eintritt in ein optisches Medium hängt seine Phasen- oder auch Lichtgeschwindigkeit mit den magnetischen und elektrischen Eigenschaften des betreffenden Materials gemäß Gleichung 1.1 zusammen.

$$\frac{c_0}{c} = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} = n \quad (1.1)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit des Vakuums c_0 , der Lichtgeschwindigkeit im betreffenden optischen Medium c , der Permittivität ϵ_r , der Permeabilitätszahl μ_r sowie dem Brechungsindex n .^[8] Das Verhältnis aus Vakuumlichtgeschwindigkeit und der Lichtgeschwindigkeit im optischen Medium bilden also den Brechungsindex n , der wiederum vom Produkt der Dielektrizitätskonstante und der Permeabilität des optischen Mediums abhängig ist. Der elektrische Teil des Lichts führt innerhalb des optischen Mediums zu einer Verschiebung der Elektronendichte und gemäß Gleichung 1.2,

$$\mu_i = \alpha \cdot E_{\text{ext}} \quad (1.2)$$

wird dadurch ein Dipolmoment μ_i induziert. Der Betrag des induzierten Dipolmoments hängt linear mit der Polarisierbarkeit α der Atome oder Moleküle, die das betreffende optische Medium bilden und der von extern einwirkenden elektrischen Feldstärke E_{ext} des einfallenden Lichts zusammen. Makroskopisch gesprochen ergibt sich aus der Addition aller induzierten Dipolmomente eines definierten Volumens des optischen Mediums gemäß Gleichung 1.3 eine elektrische Polarisation P .

$$P = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (1.3)$$

Im Fall von linear optischen Medien handelt es sich also um einen linearen Zusammenhang von elektrischer Polarisation P des Mediums und der elektrischen Feldstärke E des einfallenden Lichts mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 sowie der elektrischen Suszeptibilität χ als Proportionalitätskonstanten. Dabei muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass hierbei für ein optisches Medium in Substanz, E ungleich der Feldstärke des einfallenden Lichts E_{ext} ist. Durch die induzierte Verschiebung der Elektronendichte herrscht innerhalb des optischen Mediums tatsächlich eine höhere elektrische Feldstärke.

Dieser lineare Zusammenhang gilt allerdings nur für Lichtintensitäten innerhalb einer bestimmten Größenordnung. Wird die Intensität zu groß, z. B. durch die Verwendung von Laserlicht, so verhält sich das optische Medium nicht weiter linear. Die daraus resultierenden

Phänomene werden von den Gesetzmäßigkeiten der gleichnamigen nichtlinearen Optik beschrieben, deren Grundzüge im nächsten Kapitel beschrieben werden sollen.

1.1.2 Nichtlineare Optik

Da nichtlinear-optische Effekte nur bei Verwendung von ausreichend intensiven Lichtquellen beobachtbar sind, war dieser Bereich der Optik für lange Zeit nicht ausreichend untersuchbar um ihm einen Durchbruch in der Forschung zu ermöglichen. Letztlich ermöglichte dies dann die Erfindung des Lasers im Jahr 1960.^[9] Daraufhin konnten in den folgenden Jahren die Grundsteine, die bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts von *Kerr* und *Pockels* durch die Entdeckungen der jeweils nach ihnen benannten nichtlinear-optischen Effekte, dem Kerr-Effekt^[10,11] und dem Pockels-Effekt^[12], gelegt wurden, weiter erforscht werden.

Bei Bestrahlung von Materie mit einer Lichtquelle von sehr hoher Intensität wird die auf molekularer Ebene induzierte Polarisation aus Gleichung 1.2 abhängig von weiteren Termen und kann durch eine Potenzreihenentwicklung gemäß Gleichung 1.4 dargestellt werden.

$$\mu_i = p_i = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (1.4)$$

Neben dem zu Gleichung 1.2 analogen linearen Teil $\alpha \cdot E$ der Polarisation p_i kommen weitere Terme höherer Ordnung hinzu. Hiervon haben die gezeigten Terme zweiter und dritter Ordnung noch den größten Einfluss, alle weiteren können in der Regel vernachlässigt werden. Allerdings ist anzumerken, dass auch bereits für Terme der zweiten und dritten Ordnung ein Einfluss nur bei sehr hohen elektrischen Feldstärken erfasst werden kann. β und γ sind die sogenannten molekularen Hyperpolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung und führen ihrer Position in der Potenzreihe gemäß zu nichtlinear-optischen Effekten zweiter und dritter Ordnung. Auf makroskopischer Ebene betrachtet, ergibt sich für die Gesamtpolarisation P von Materie folgender Zusammenhang.

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \dots \quad (1.5)$$

Dabei ist P_0 die Grundpolarisation. Die Suszeptibilitäten χ_j sind die makroskopischen Pendanten zu α und den molekularen Hyperpolarisierbarkeiten aus Gleichung 1.4. Die nichtlineare Abhängigkeit der Polarisation P im Falle eines sich nichtlinear verhaltenden Mediums wird in Abbildung 1.2 verdeutlicht.

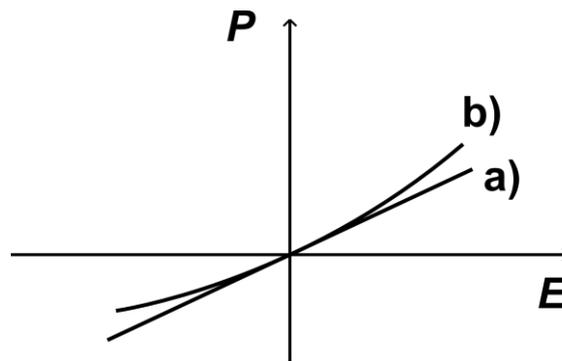


Abbildung 1.2: Abhängigkeit der elektrischen Polarisation P vom elektrischen Feld E für ein a) lineares und b) nichtlineares Medium. Abbildung erstellt in Anlehnung an *J. Jahns, Photonik: Grundlagen, Komponenten und Systeme.*^[8]

Wichtige, nichtlinear-optische (NLO) Effekte, die in der Photonik genutzt werden, sind die NLO-Effekte zweiter Ordnung. Effekte dieser Art können nur in dem Fall auftreten, in dem auf mikroskopischem Niveau β und auf makroskopischem Niveau $\chi^{(2)}$ ungleich Null sind. Diese Eigenschaft wird ausschließlich von Molekülen oder makroskopischen Stoffen erfüllt, die kein Symmetriezentrum besitzen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden zunächst anorganische Materialien entdeckt, die diese Eigenschaft mitbrachten. So kristallisieren beispielsweise Lithiumniobat, Kaliumdihydrogenphosphat und Bariumborat nicht zentrosymmetrisch. Aufgrund dieser Eigenschaft sind sie heute immer noch viel eingesetzte aktive Materialien für Effekte wie der Frequenzverdopplung, die zu einem späteren Zeitpunkt noch näher erläutert werden soll.

Die Forschung an organischen Molekülen die über die erwähnte, für nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung nötige strukturelle Asymmetrie, verfügen, begann Ende der 1970er Jahre. Die ersten Fortschritte in diesem Feld wurden durch *Oudar* und *Chemlar* durch ihre Arbeiten an Isomeren von Nitroanilin und 4-*N,N*-Dimethylamino-4-nitrostilben (DANS) erreicht.^[3,13] So zeigten bereits diese ersten Vertreter der organischen NLO-Chromophore das Strukturmerkmal einer dipolaren Grundstruktur (s. Abbildung 1.3).

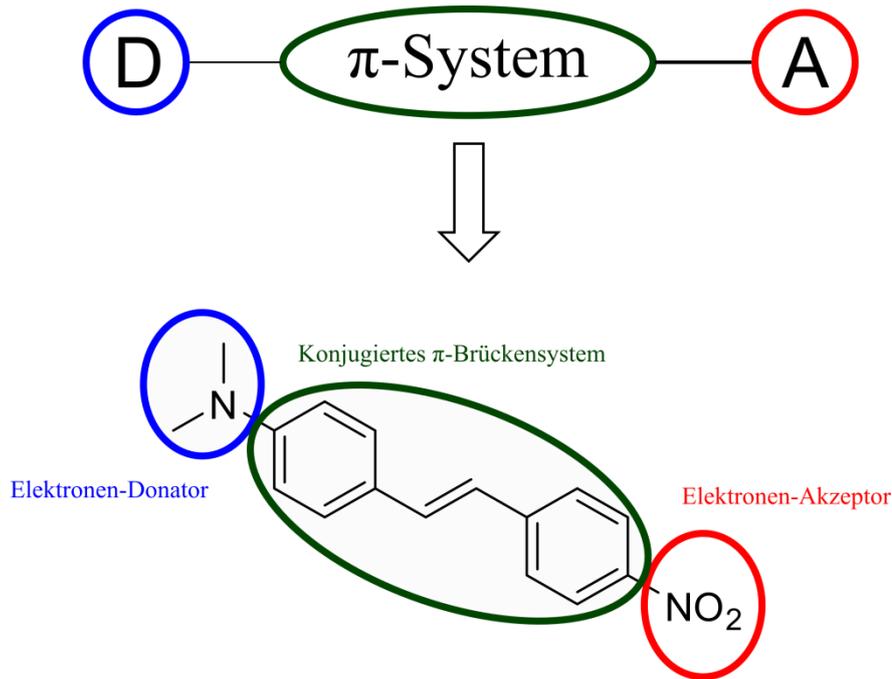


Abbildung 1.3: Allgemeine Struktur von Push-Pull-Chromophoren gezeigt am Beispiel von DANS.

Diese dipolare Grundstruktur wird, wie in Abbildung 1.3 verdeutlicht, erreicht, indem eine elektronenschiebende Gruppe (Elektronen-Donor) über ein konjugiertes π -System mit einer elektronenziehenden Gruppe (Elektronen-Akzeptor) verbunden ist. Dieses Struktur-Schema ermöglicht Elektronenbewegungen innerhalb des Moleküls vom Donor zum Akzeptor und führt so zu einer ausgeprägten Polarisierbarkeit.

1.1.2.1 Nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung

Wie bereits angedeutet führt optische Nichtlinearität zu einigen speziellen Effekten, die ihrerseits für besondere Anwendungen genutzt werden können. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang vor allem die Effekte zweiter Ordnung. Im Folgenden sollen einige nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung aus diesem Grund näher beleuchtet werden. Der erste und gleichzeitig bekannteste Effekt ist die sogenannte Frequenzverdopplung.

Frequenzverdopplung (SHG für englisch *second harmonic generation*)

Die Frequenzverdopplung ist ein Effekt, bei dem beim Durchstrahlen eines nichtlinear-optischen Mediums, mit etwa z.B. einem Laser, die Entstehung eines Teilstrahls mit der doppelten Frequenz des einfallenden Lichts beobachtet werden kann. Diese Anwendung ist vor allem interessant um Laser mit bestimmten Wellenlängen zu erzeugen.

Gemäß Gleichung 1.6 ist der Realteil einer monochromatischen Welle mit dem elektrischen Feld $E(t)$ gegeben durch:

$$E(t) = E_0 \cdot \cos(2\pi\nu t) \quad (1.6)$$

Die elektrische Polarisation mit der die betrachtete Materie auf dieses elektrische Feld reagiert besitzt einen Gleichanteil $P(0)$ sowie einen Anteil mit der doppelten Frequenz $P(2\nu)$ (s. Gleichung 1.7).

$$\begin{aligned} P(t) &= \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot E_0^2 \cdot [1 + \cos(2\pi\nu t)] \\ &= P(0) + P(2\nu) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Der zweite Term beschreibt eine Polarisation die zu einer Emission einer Welle mit der doppelten Frequenz der eintreffenden Welle führt. Dieser Effekt ist als die sogenannte Oberwellenerzeugung oder auch Frequenzverdopplung bekannt.^[8] Abbildung 1.4 beschreibt den Vorgang schematisch.

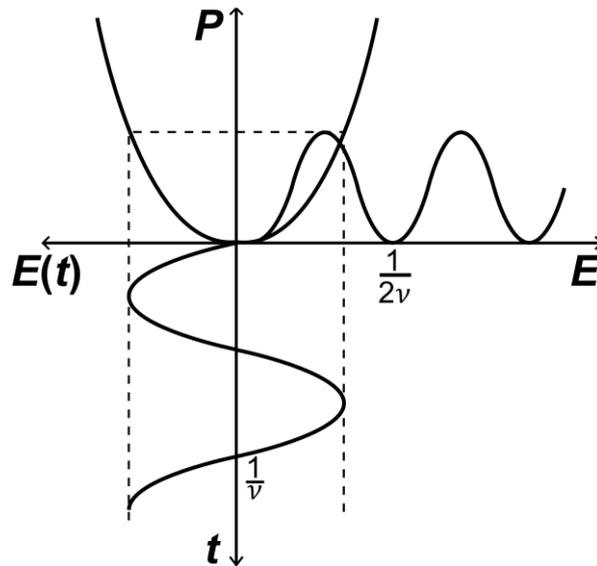


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung. Abbildung erstellt in Anlehnung an *J. Jahns, Photonik: Grundlagen, Komponenten und Systeme.*^[8]

Energetisch gesehen ist die Effizienz der Umwandlung kleiner als 100%. Es wird somit immer umgewandeltes und auch nicht umgewandeltes Licht beim Austritt aus dem optischen Medium beobachtet.^[14] Die Intensität des Lichtanteils mit doppelter Frequenz besitzt folgende Abhängigkeit:

$$I(2\nu) \propto \frac{\chi^{(2)2} I_0^2}{\lambda^4} \quad (1.8)$$

Die erhaltene Intensität des umgewandelten Lichts $I(2\nu)$ ist neben der Intensität des einfallenden Lichtstrahls I_0 also direkt abhängig von der makroskopischen Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ des Mediums. Aus diesem Grund ist die Optimierung der Nichtlinearität von Materialien, die in diesem Feld Anwendung finden sollen von größter Bedeutung. Weiterhin besteht für die erhaltene Intensität auch eine Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge λ . So ist die Umwandlung bei Verwendung von Licht mit geringerer Wellenlänge effizienter.^[8]

Der Pockels-Effekt oder auch linearer elektrooptischer Effekt

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Ein weiterer Effekt, der wie bereits in der Einleitung erwähnt, im Jahre 1889 von *Pockels* entdeckt wurde, ist der sogenannte lineare elektrooptische Effekt oder auch *Pockels*-Effekt.^[12] Der Effekt besteht darin, dass der Brechungsindex n von geeigneten NLO-Materialien durch ein extern angelegtes elektrisches Feld E moduliert werden kann. Er wird linear elektrooptischer Effekt genannt, weil die Änderung des Brechungsindex linear mit dem angelegten elektrischen Feld E zusammenhängt.^[8] Da dieser Effekt ebenso wie die Frequenzverdopplung ein NLO-Effekt zweiter Ordnung ist, hängt er damit direkt von β bzw. $\chi^{(2)}$ ab.

Die Änderung des Brechungsindex n bei Anlegen eines elektrischen Feldes E ergibt sich über folgende Gleichung 1.9:

$$\Delta n = -\frac{1}{2} r \cdot n_0^3 \cdot E \quad (1.9)$$

So hängt das Ausmaß der Änderung Δn linear mit dem angelegten elektrischen Feld E sowie dem Brechungsindex bei Abwesenheit eines E -Feldes n_0 zusammen. Eine dritte, für die Anwendung dieses Effektes sehr wichtige Größe, ist der sogenannte lineare elektrooptische Koeffizient r . Der elektrooptische Koeffizient r ist ebenso wie die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β eine tensorielle Größe und direkt von dieser und damit ebenso $\chi^{(2)}$ abhängig. Aus Symmetriegründen wird meist die Komponente r_{33} in der Einheit pm/V (dabei ist ebenfalls $r_{13} = r_{23} = \frac{1}{3} r_{33}$)^[15] angegeben. Die Größe dieses Koeffizienten ist ein Maß für elektrooptische Aktivität eines Materials und ist gekoppelt an die asymmetrische Grundstruktur - die Voraussetzung für nichtlinear-optische Effekte zweiter Ordnung. Die Messung des r_{33} -Koeffizienten wird in der Literatur in den häufigsten Fällen mit Hilfe der Teng-Man-Methode durchgeführt.^[16] Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messmethode wird in Kapitel 3.3.2 näher erläutert.

Das Pendant des Pockels-Effektes im Fall von Medien mit zentrosymmetrischer Grundstruktur stellt der sogenannte quadratische elektrooptische Effekt dar, der Kerr-Effekt.^[8]

$$\Delta n = -\frac{1}{2} s \cdot n_0^3 \cdot E^2 \quad (1.10)$$

Die Abhängigkeit der Änderung des Brechungsindex ist in diesem Fall durch Gleichung 1.10 gegeben und nicht länger linear zu E sondern dem Namen des Effektes nach quadratisch. Analog zum linear elektrooptischen Effekt hängt Δn direkt vom quadratischen elektro-optischen Koeffizienten s ab. Anders als der *Pockels*-Effekt ist dieser Effekt allerdings

ein nichtlinear-optischer Effekt dritter Ordnung und soll hier nur der Vollständigkeit halber genannt werden.

Die Natur der jeweils linearen und quadratischen Abhängigkeit von n vom elektrischen Feld E ist in Abbildung 1.5 zu erkennen.

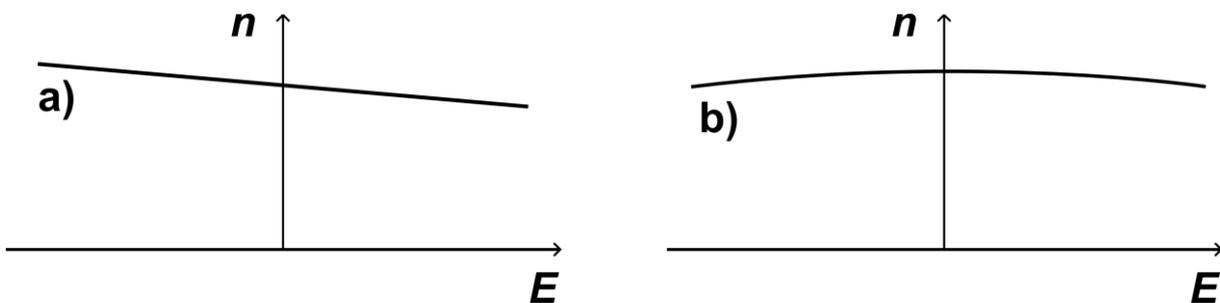


Abbildung 1.5: a) Lineare und b) quadratische Abhängigkeit des Brechungsindex n vom angelegten elektrischen Feld E . Abbildung erstellt in Anlehnung an *J. Jahns, Photonik: Grundlagen, Komponenten und Systeme*.^[8]

Ausrichtung im elektrischen Feld

Aus Gleichung 1.9 geht direkt hervor, dass im Falle eines nur sehr kleinen elektrooptischen Koeffizienten r das elektrische Feld E angepasst werden muss um eine große Änderung des Brechungsindex erreichen zu können. Rein ökonomisch betrachtet ist es also von großer Wichtigkeit einen hohen elektrooptischen Koeffizienten r des verwendeten Materials zu garantieren. Im Fall von elektrooptisch aktiven anorganischen Materialien wie Lithiumniobat, ist die Existenz elektrooptischer Aktivität bereits an eine in der Kristallstruktur der Verbindung vorhandene Asymmetrie geknüpft und kann bzw. muss letztendlich nicht beeinflusst werden um einen Effekt zu erzielen. Im Fall der im Kapitel 1.1.2. vorgestellten organischen Moleküle, die dem Strukturthema der Donor- π -Akzeptor-Chromophore folgen, ist dieser Zusammenhang in der Regel genau umgekehrt. Ihre Grundstruktur von molekularen Dipolen führt in der Regel zu Kristallstrukturen, die um Ladungsausgleich bemüht sind. Das bedeutet für die Moleküle, dass eine Aneinanderlagerung gegensätzlicher Ladungen stattfindet. Abbildung 1.6 zeigt das Beispiel eines D- π -A-Chromophors auf Basis eines Triphenylamin-Donors (TPA) in Kombination mit einem Dicyanovinylthiophen-Akzeptor (DCVT) und die dazu gefundene Kristallstruktur.^[17]

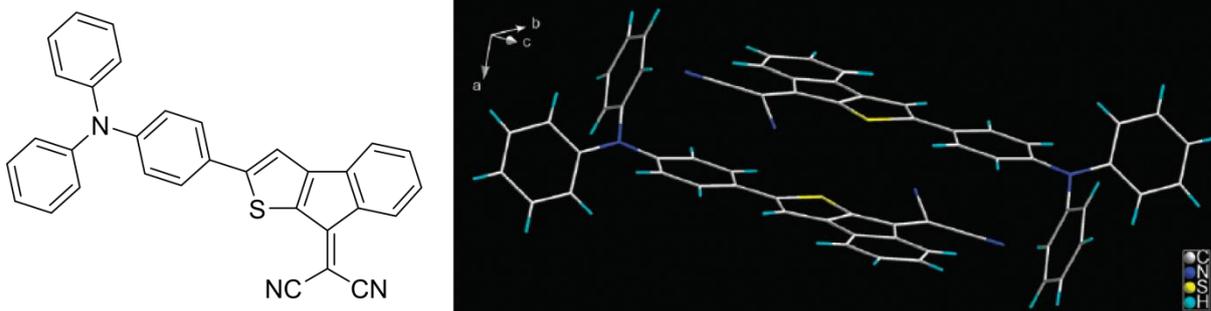


Abbildung 1.6: Auf TPA und DCVT basierendes D- π -A-Chromophor (Strukturformel links) mit zugehöriger gefundener Kristallstruktur (rechts). Reprinted (adapted) from ref^[17] with permission of The Royal Society of Chemistry ©2012.

Durch eine Struktur dieser Art geht allerdings die molekular vorhandene Asymmetrie der Moleküle nicht in die Gesamtstruktur des Materials über, was bedeutet, dass im Prinzip zwar $\beta \neq 0$ ist aber $\chi^{(2)} = 0$ wird. $\chi^{(2)}$ ist neben β auch noch vom Ordnungsparameter C und der Anzahl der vorhandenen Chromophore N abhängig (s. Gleichung 1.11).^[8]

$$\chi^{(2)} = N \cdot C \cdot \beta \quad (1.11)$$

Bei einer antiparallelen Ausrichtung der Moleküle im Material wird trotz einer eventuell sehr hohen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung der Ordnungsparameter C Null und damit auch $\chi^{(2)}$. Um die sogenannte makroskopische Hyperpolarisierbarkeit $\chi^{(2)}$ ebenfalls möglichst groß werden zu lassen gibt es verschiedene Ansätze.

Einen klassischen Ansatz stellt das sogenannte *electric field poling* eines *guest-host* Systems dar.^[18,19] In diesem Ansatz wird ein nichtlinear-optisch aktives Chromophor in einer bestimmten Konzentration molekular dispergiert. Als Matrix wird hier meist Polymer verwendet, z.B. PMMA oder auch Polycarbonat. Wichtig für die spätere Anwendung ist optische Transparenz im angestrebten Wellenlängenbereich des Einsatzgebietes. Die optimale Konzentration N der NLO-Chromophore ist dabei von der Art der verwendeten Verbindung abhängig. Grundsätzlich ist es so, dass bei einer zu hohen Konzentration der dipolartigen Moleküle Aggregation einsetzt und so eine Ausrichtung erschwert und die erzielbare elektrooptische Aktivität verringert wird. *Wang et al* erreichten beispielsweise durch Verwendung eines *guest-host* Systems von **AJCKL1** (Struktur s. Abbildung 1.7) mit

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Polycarbonat einen elektrooptischen Koeffizienten in Rekordhöhe von 735 pm/V in einem Silizium-Wellenleiter.^[20] Zum Vergleich: Das anorganische Lithiumniobat erreicht lediglich 31 pm/V.^[21]

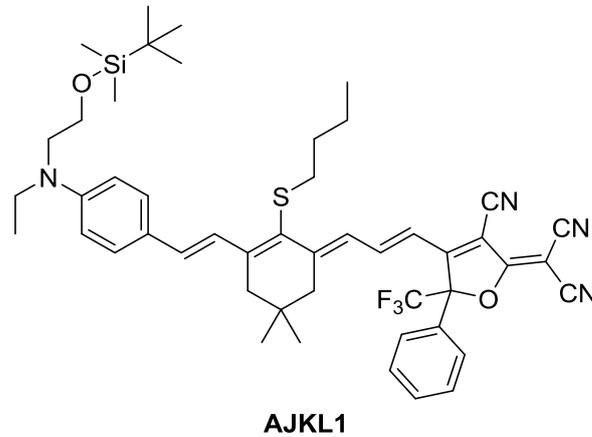


Abbildung 1.7: Struktur des Chromophors **AJKL1**^[22], mit dessen Einsatz in Kombination mit einer Matrix aus Polycarbonat der Rekord- r_{33} -Wert von 735 pm/V in einem Silizium-Wellenleiter erreicht werden konnte.^[20]

In der nachfolgenden Abbildung 1.8 ist der Vorgang des *electric field polings* schematisch dargestellt.

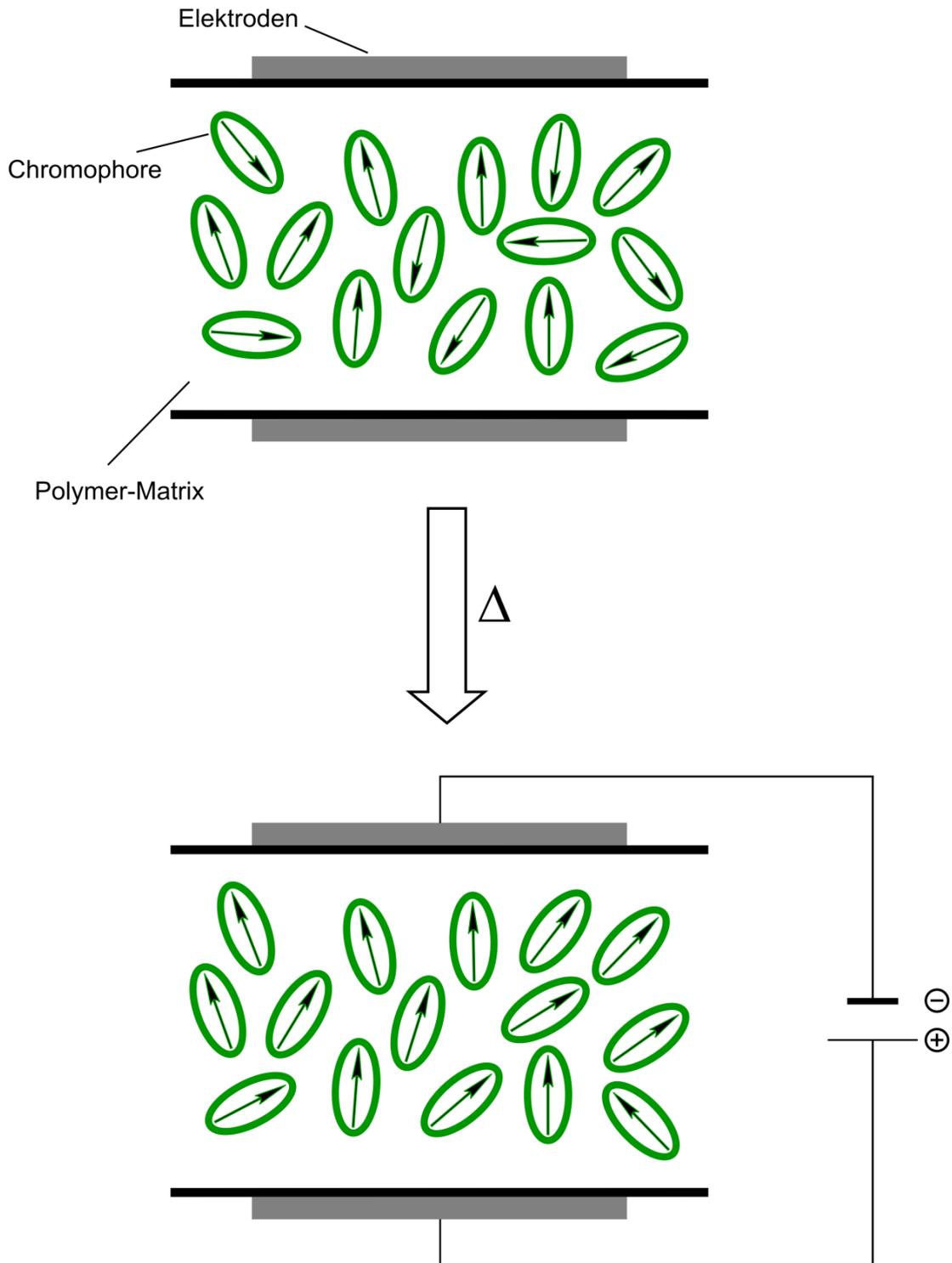


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung zur Ausrichtung der dipolaren Chromophore (grün, mit Richtung des Dipolmoments als Pfeil) in einer Polymer-Matrix durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Oben: unorientierter Film, unten: orientierter Film. Mit Δ als Wärme.

Wie in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt, werden die Chromophore molekulardispers zwischen zwei Elektroden gebracht. Im Fall des sogenannten *contact poling* liegen diese direkt an der Probe an. Der Polymerfilm wird anschließend deutlich über die Glasübergangstemperatur T_g aufgeheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird ein elektrisches Feld an die Probe angelegt aufgrund dessen sich die dipolaren Chromophore innerhalb der Matrix in Richtung dieses Feldes ausrichten. Das Erwärmen der Probe über die T_g des verwendeten Polymers ist dabei für den Erfolg der Ausrichtung notwendig, da eine gewisse Beweglichkeit der Chromophore gewährleistet sein muss. Nach einer bestimmten Zeit wird die Probe dann unter Anwesenheit des E -Feldes abgeschreckt. Dabei wird die erreichte Ausrichtung der Farbstoffmoleküle in der Matrix eingefroren und ein Film mit asymmetrisch orientierter Grundstruktur bleibt zurück.

In der Literatur existieren neben dem *contact poling* noch weitere Varianten um eine Ausrichtung der Chromophore zu erreichen. Dazu gehören beispielsweise *corona poling* und *pyroelectric poling*.^[23,24] Je nach dem Grad der erreichten Orientierung besitzt die Probe einen mehr oder weniger großen Ordnungsparameter C . Ebenso wie die optimale Konzentration N der verwendeten Chromophore sind die Dauer des Ausrichtungsvorgangs, die Stärke des E -Feldes sowie die Temperatur bei der Ausrichtung Parameter, die für jede Chromophor-Matrix-Kombination ermittelt und angepasst werden müssen. Es existieren auch theoretische Modelle (s. Abbildung 1.8), die die nötige Chromophor-Konzentration, bei der unter der Voraussetzung einer optimalen Ausrichtung der Chromophore der maximale elektrooptische Koeffizient r_{33} erreicht wird, vorhersagen.^[25] Wie in Abbildung 1.9 am Beispiel eines Polyenverbrückten Chromophors mit TCF-Akzeptor erkennbar, existiert für ein beliebiges Chromophor-Matrix-System stets ein Maximum von r als Funktion der Konzentration N . Im sogenannten Ising-Modell ist es den molekularen Dipolen lediglich erlaubt zwei unterschiedliche Orientierungen einzunehmen. Im isotropen Modell sind zufällige Orientierungen der Dipole in allen drei Dimensionen erlaubt.^[25] Simulationen von verschiedenen Systemen haben gezeigt, dass in Fällen, in denen die Chromophor-Dipole weniger mögliche Orientierungen einnehmen können, höhere elektrooptische Koeffizienten erreichbar sind. Darüber hinaus ist die Form der Chromophore ebenso ein wichtiger Faktor für den erreichbaren elektrooptischen Koeffizienten. So ergeben stäbchenförmige Chromophore, ausgerichtet entlang des E -Feldes, besonders hohe NLO-Aktivitäten, abgeflachte Ellipsoide, die ihr Dipolmoment entlang der kürzesten Ellipsoid-Achse besitzen, lassen sich allerdings besonders gut ausrichten.^[25]

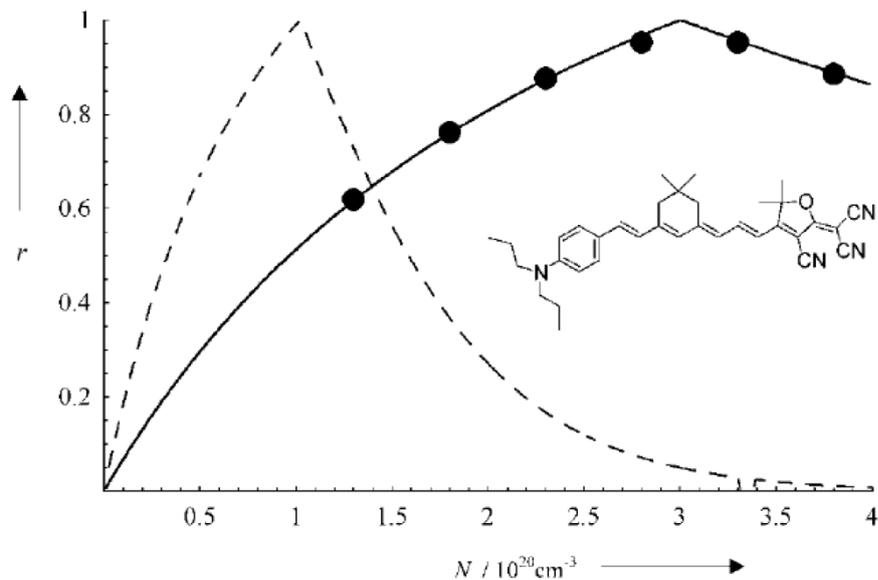


Abbildung 1.9: Zusammenhang zwischen Chromophor-Konzentration N mit dem erreichten elektrooptischen Koeffizienten r .^[25,26] Punkte: Experimentelle Daten, gestrichelt: Berechnet mit Ising-Modell, durchgehende Linie: Berechnet mit isotropem Modell. Reprinted (adapted) from ref^[25] with permission from John Wiley and Sons ©2004.

Neben der Optimierung der Polungsparameter ist die zeitliche Stabilität der Ausrichtung ein weiteres Problem. Über Struktur-Relaxations-Phänomene geht diese nämlich über die Zeit langsam verloren.^[27] Je nach vorherrschender Temperatur an der Probe vollzieht sich dieser Abbau der elektrooptischen Aktivität schneller oder langsamer. Für ein elektrooptisches Bauteil in praktischem Einsatz stellt dieser Zusammenhang ein schwerwiegendes Problem dar, da hierdurch mitunter eine vorzeitige Unbrauchbarkeit eintreten kann.

In der Literatur werden daher verschiedene Ansätze verfolgt um sowohl höhere prinzipielle elektrooptische Aktivitäten sowie eine größere Langzeitstabilität des Effektes zu erzielen. Im Folgenden soll daher nun ein Überblick über die Konzepte zur Optimierung von Hyperpolarisierbarkeit durch molekulares Design sowie die verschiedenen Konzepte zur Stabilisierung der Ausrichtung gegeben werden.

1.2 Stand der Technik – NLO-Chromophore

1.2.1 Strategien zur Optimierung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung

Prinzipiell sind dem Design von NLO-Chromophoren auf molekularer Ebene quasi keine Grenzen gesetzt. Über die Zeit haben sich bei der Konzeptionierung von neuen Chromophoren mit verbesserten Eigenschaften drei Richtungen herauskristallisiert, denen besondere Bedeutung zukommt. Diese sind die drei Hauptstrukturelemente aus denen die Chromophore aufgebaut sind, namentlich dem Donor, dem Akzeptor und dem konjugierten π -System als verbindendes Element. Ein viel genutztes und sehr effektives Mittel um den Einfluss von potentiellen Modifikationen an diesen Strukturelementen vorherzusagen sind quantenmechanische Berechnungen der resultierenden Moleküleigenschaften mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT).^[28–32]

Diese Art von Simulationen zeigte, dass ein wichtiger Faktor zur Vergrößerung der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β sowie gleichzeitig des Dipolmoments μ eine Verlängerung des konjugierten Systems von Chromophoren ist. Eine unendliche Verlängerung der π -Systeme kann allerdings nicht das alleinige Rezept für die Optimierung der Moleküleigenschaften sein, da hierdurch eine Abnahme der chemischen Stabilität resultiert und sich die Absorption der Chromophore zu weit in den IR-Bereich verschiebt, was hinderlich für potentielle Anwendungen wäre.^[33] Ferner müssen die Stärke des Donors und des Akzeptors für ein bestimmtes konjugiertes Brückensystem aufeinander abgestimmt werden. Dieses Vorgehen macht eine Einstellung der Beiträge der neutralen und der Resonanzstruktur des ersten angeregten Zustands möglich. Dies ist wichtig da die dominierende Tensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung direkt von der richtigen Mischung der beiden Zustände abhängt.^[29,34] Der Zusammenhang kann über ein sogenanntes Zwei-Niveau-Modell angenähert werden. Dieses Modell geht auf die Arbeiten von *Oudar* zurück.^[13] Gleichung 1.12 zeigt das Zwei-Niveau-Modell in mathematischer Form:^[19]

$$\beta_0 \propto \frac{\Delta\mu_{ge} \cdot \mu_{ge}^2}{E_{\max}^2} \quad (1.12)$$

Mit $\Delta\mu_{ge}$ als Differenz der Dipolmomente des ersten angeregten Zustands μ_e und des Grundzustands μ_g , dem Übergangsdipolmoment μ_{ge} sowie der Energie E_{\max} des Übergangs

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

vom Grund- in den ersten angeregten Zustand. Das Übergangsdipolmoment ist ein Maß für das Ausmaß der Verschiebung von Ladung während des durch Absorption von Licht verursachten Elektronenübergangs.^[35] Nach diesem Modell geht die Hyperpolarisierbarkeit näherungsweise nur auf Beiträge aus dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand zurück. Gleichung 1.12 besagt demnach, dass ein möglichst hoher Wert der frequenzunabhängigen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β_0 erreicht werden kann, wenn die Differenz der Dipolmomente des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands $\Delta\mu_{ge}$ möglichst groß, die Bandlücke zwischen dem energetisch am höchsten liegenden besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem energetisch am niedrigsten liegenden Molekülorbital (LUMO) möglichst klein (kleines E_{max}) und ein möglichst großes Übergangsdipolmoment μ_{ge} für den HOMO-LUMO-Übergang vorhanden ist.

Das Konzept der Bindungslängenalternanz (BLA) ist ein Struktur-Eigenschafts-Prinzip, das den Zusammenhang zwischen den für das Zwei-Niveau-Modell relevanten Größen und der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung herstellt (s. Abbildung 1.10). Das Konzept wurde von *Marder et al* entwickelt.^[29,34,36,37] Die BLA ist für ein konjugiertes System als Differenz der mittleren Bindungslängen von zwei benachbarten Doppel- und Einfachbindungen definiert.

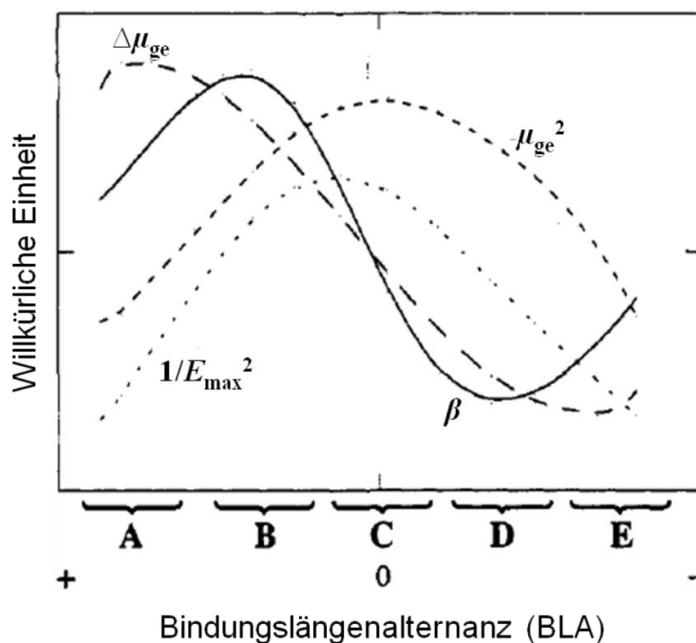


Abbildung 1.10: Zusammenhang zwischen der BLA und den für das Zwei-Niveau-Modell relevanten Größen β , $\Delta\mu_{ge}$, μ_{ge} und E_{max} . Reprinted (adapted) with permission from ref^[36] - ©1994 American Chemical Society.

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Für D- π -A-substituierte Moleküle existieren drei Grenzfälle für die Resonanzstruktur. Diese sind in Abbildung 1.11 dargestellt.

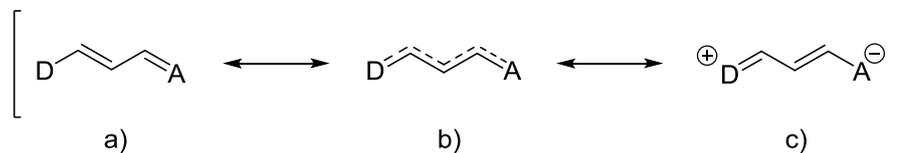


Abbildung 1.11: Resonanzstrukturen eines D- π -A Chromophors.^[36]

Im Fall a), am sogenannten Polyen-Limit, ist die Struktur aus alternierenden Einfach- und Doppelbindungen aufgebaut. Hier ist die BLA positiv. Auf Abbildung 1.9 bezogen befinden wir uns also in den Bereichen A und B. Die größten Werte für BLAs werden für unsubstituierte Polyene beobachtet. Liegt eine Donor-Akzeptor Substitution am Polyen-Rückgrat vor so führt dies je nach Stärke der eingesetzten Donor-Akzeptor-Paarung zu einer Polarisierung des Grundzustands. Am sogenannten Cyanin-Limit b) haben die neutrale Polyen-Form a) und die dipolare Struktur c) den gleichen Anteil am Grundzustand des Moleküls wodurch die BLA Null wird (Bereich C, Abbildung 1.10). Der Begriff des Cyanin-Limits wird von den Cyanin-Farbstoffen abgeleitet. Innerhalb des Moleküls kann hier nicht mehr zwischen Doppel- und Einfachbindungen unterschieden werden. Bei einer größeren Polarisierung wird irgendwann der Punkt erreicht, an welchem innerhalb des Moleküls Ladungstrennung auftritt. An diesem Punkt c), der Polymethin-Form, ist die BLA negativ aber wieder ungleich Null (Bereiche D und E in Abbildung 1.10). Übertragen auf Abbildung 1.10 ergibt sich somit, dass um eine Optimierung von β zu erreichen eine optimale Kombination von Donor und Akzeptor gefunden werden muss und es nicht nur darauf ankommen kann diese möglichst stark zu wählen. So wird beispielsweise vorausgesagt, dass im Bereich C, dem Bereich an dem die Cyanin-Struktur vorliegt, das Übergangsdipolmoment μ_{ge} sowie die Energie des Übergangs E_{max} ein Maximum durchlaufen, wobei aber gleichzeitig die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β den Wert Null annimmt. Dieses zeigt seinerseits in den Bereichen B und C, das heißt jeweils zwischen den beiden Extrem-Resonanzstrukturen und dem Cyanin-Limit, die größten Werte.^[36]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Seit organische Chromophore in den Fokus der Forschung zur Findung von Materialien mit hohen Nichtlinearitäten gerückt sind, wurden und werden bereits viele verschiedene Strukturelemente miteinander kombiniert, um Moleküle mit herausragenden Eigenschaften zu realisieren. Im Folgenden soll ein Überblick über verschiedene Molekülbausteine gegeben werden, die sich in der Literatur bewährt haben.

Elektronen-Donor

Als potentielle Elektronen-Donoren für NLO-Chromophore kommen prinzipiell alle elektronenschiebenden funktionellen Gruppen in Frage. Im Vergleich zu allen anderen möglichen Fragmenten haben sich allerdings Alkyl- und Arylamine als hauptsächlich verwendete Donoren etabliert.^[33] Abbildung 1.12 zeigt zwei Beispiele für mögliche Grundstrukturen von Amin-Donoren.

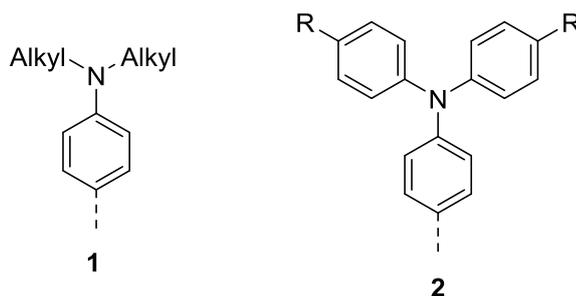


Abbildung 1.12: Struktur eines Dialkylarylamine-Donors (**1**) und eines Triarylamine-Donors (**2**).

Die bisher erfolgreichsten Donoren folgen der einfachen Grundstruktur der Moleküle **1** und **2**. Sie haben verschiedene positive Aspekte inne, so z.B. die einfache chemische Modifizierbarkeit von Anilinderivaten wie **1** in Kombination mit meist guten Hyperpolarisierbarkeiten. Diese ist durch die aromatische Stabilisierung in Triarylaminen wie **2** meist geringer, jedoch zeigen diese eine höhere Temperaturstabilität. Weiterhin sind Amine aller Art in großem Umfang kommerziell erhältlich, was sie für eine entsprechende Nutzung interessant macht.^[19,33] Weiterhin existieren auch Arbeiten die eine Optimierung der Donorstärke von Arylamin-Derivaten zum Ziel haben. Ein solches Konzept ist in der nachfolgenden Abbildung 1.13 gezeigt.

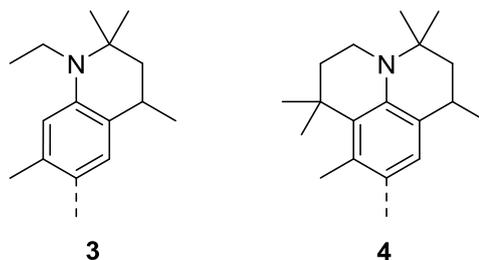


Abbildung 1.13: Erhöhung der Donor-Stärke von Arylaminen durch Ring-Fixierung des Stickstoffatoms in Tetrahydroquinolin- (**3**) und Julolidin-Strukturen (**4**).^[38]

So zeigten *Jen et al.*, dass eine Einbettung des Stickstoffatoms in ein Ringsystem, wie es beispielweise in Quinolin- oder Julolidin-Strukturen der Fall ist, die Stärke des Donors noch weiter erhöhen und wie damit die Polarisierung des Grundzustands strukturverwandter Chromophore eingestellt werden kann.^[38] Zur Erhöhung der Donor-Stärke bei gleichzeitiger Einführung von sterisch anspruchsvollen Seitengruppen zur Verminderung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Chromophore existiert auch der Ansatz der Synthese von Chromophoren mit zwei Donor-Funktionen.^[39–41]

Konjugierte π -Brückensysteme

Bei der Auswahl des geeigneten konjugierten Systems für ein NLO-Chromophor sind ebenfalls einige Faktoren gegeneinander abzuwägen. Auch hier spielen neben der Möglichkeit gute Hyperpolarisierbarkeiten erzielen zu können, die chemische und thermische Stabilität sowie die Modifizierbarkeit und der prinzipielle Synthesaufwand zur Realisierung der Moleküle eine große Rolle. Eine Reihe von möglichen chemischen Strukturen für konjugierte π -Brückensysteme ist in Abbildung 1.14 zusammengefasst.

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

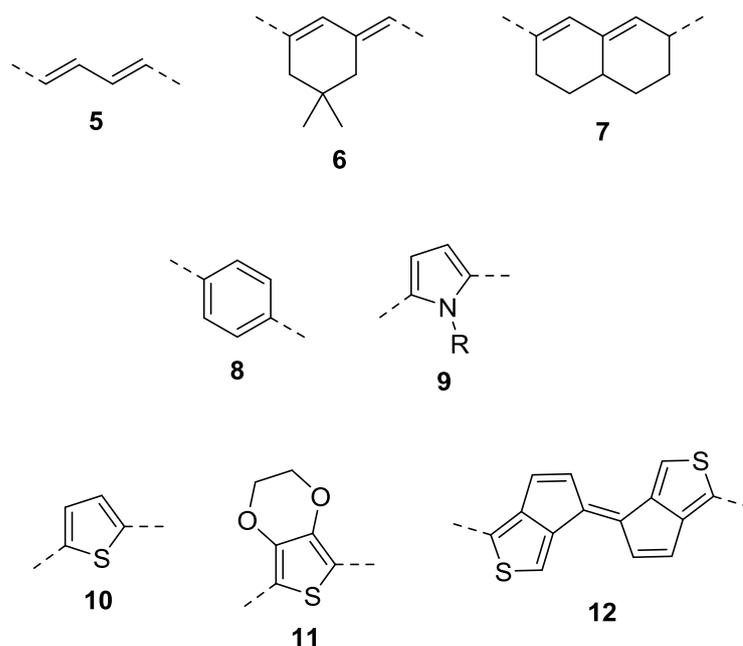


Abbildung 1.14: Mögliche Strukturelemente für π -Brückensysteme in D- π -A-Chromophoren.

Historisch waren die ersten konjugierten Systeme von NLOphoren einfache Aromaten wie Phenyleinheiten (**8**).^[3] Diese zeigen eine hohe Stabilität gegenüber Temperatur und chemischen Reaktionen, haben allerdings durch die aromatische Stabilisierung eine reduzierte Hyperpolarisierbarkeit. Die höchsten β -Werte werden mit Polyen-Brücken wie **5** erreicht.^[33] Um die Stabilität solcher Brücken zu erhöhen existieren Ansätze in denen die Doppelbindungen z.B. in Isophoron-artigen Strukturelementen ringfixiert sind (**6** und **7**) oder in denen darüber hinaus eine Strukturstabilisierung mittels Wasserstoffbrückenbindungen erreicht wird.^[42–44] Einen Kompromiss aus hohen erreichbaren β -Werten und gleichfalls hoher Stabilität bieten Heteroaromaten. So werden verschiedene Variationen von Thiophenen wie **10**, **11** und **12** vielfach zur Synthese von NLOphoren eingesetzt. Dabei zeigte sich z.B., dass Chromophore mit Ethylenedioxythiophen (EDOT) als konjugiertem System deutlich höhere NLO-Aktivitäten zeigten als ihre Thiophen-Analoga. Die Versteifung des Chromophor-Rückgrats durch den Einsatz von Dithienylethylen-Brücken (DTE) zeigte sich ebenfalls als gutes Mittel um die Bandlücke der Chromophore zu reduzieren und die Hyperpolarisierbarkeit zu erhöhen.^[45–47] Weiterhin fanden auch andere Heteroaromaten wie beispielsweise Pyrrol (**9**) schon praktische Anwendung als π -Brückenbestandteile oder wurden über DFT-Simulationen auf ihre Eignung hin untersucht.^[48–51]

Elektronen-Akzeptor

Auch bei den Akzeptoren hat über die Jahrzehnte eine starke Entwicklung stattgefunden. So entwickelten sich die Akzeptoren von zunächst einfacheren Strukturen deutlich weiter. Abbildung 1.15 zeigt einige Beispiele von bekannten Akzeptoren in der nichtlinearen Optik.

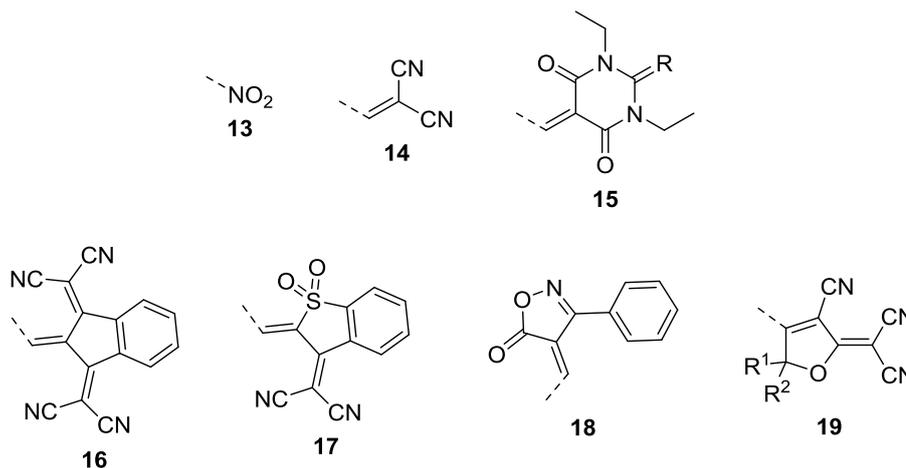


Abbildung 1.15: Beispiele für in D- π -A-Chromophoren verwendete Elektronen-Akzeptoren.

Zu den ersten verwendeten Akzeptoren gehörte noch der Nitro-Akzeptor **13**. Dieser war noch in den Verbindungen vorhanden, an denen *Oudar* und *Chemla* die NLO-Aktivität organischer Moleküle feststellten^[3,13] oder in ebenfalls schon länger bekannten Chromophoren wie Dispersionsrot 1. Einen bereits stärkeren Akzeptor stellt die Dicyanovinyl-Einheit **14** mit zwei elektronenziehenden Cyano-Gruppen dar. Um hoch aktive Chromophore zu verwirklichen ist er jedoch letztendlich nicht geeignet. In der Literatur finden sich jedoch trotzdem viele Beispiele für seinen Einsatz^[48,52] Ein weiteres Feld in welchem Akzeptor **14** Einsatz findet ist die organische Photovoltaik.

Für Chromophore mit größerer NLO-Aktivität haben sich in den letzten Jahren Heterocyclische Akzeptoren durchgesetzt, in denen **14** oft als Strukturelement auftritt. So z.B. Indandervivate wie **16** und **17**.^[53–56] Akzeptoren wie **15** und **18**, basierend auf Pyrimidin oder Oxazolin, übertreffen bei derselben Chromophor-Grundstruktur **14** ebenfalls, was die resultierenden β -Werte angeht.^[47,57,58] Die in den letzten Jahren beliebteste und ebenfalls erfolgreichste Klasse von Akzeptoren in der nichtlinearen Optik stellt die Gruppe der Tricyanovinylidihydrofuran-Derivate (TCF) dar (**19**). Diese Art von Akzeptor zeichnet sich

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

durch seine hohe Planarität und Strukturstabilität bei ebenfalls sehr hoher Elektronenaffinität aus.^[19,33] Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften existieren zu dieser Akzeptor-Klasse Arbeiten zur Verbesserung der Synthese inklusive der Aufklärung von Mechanismus und Zwischenprodukten.^[59] Weiterhin existiert bereits eine Vielzahl von verschiedenen substituierten Derivaten dieser Akzeptoren, sowohl von synthetischer^[60-63] als auch theoretischer Seite aus.^[64] Die meisten Materialien, mit denen in der Literatur sehr hohe r_{33} -Koeffizienten erreicht werden konnten, beinhalten Chromophore, die TCF-Varianten als Elektronenakzeptoren tragen. Auf solche Materialien soll im nächsten Kapitel u. a. näher eingegangen werden.

1.2.2 NLO-Chromophore als elektrooptische Materialien

NLO-Chromophore werden nicht allein durch hohe $\mu\beta$ -Werte zu außerordentlich guten elektrooptischen Materialien. Wie bereits zuvor erwähnt gibt es bei der tatsächlichen Anwendung der Chromophore verschiedene Herausforderungen, die bewältigt werden müssen. So muss die chemische und thermische Stabilität der Chromophore vom molekularen Design her in Kombination mit der nichtlinear-optischen Aktivität ausreichend hoch sein um eine prinzipielle Eignung des jeweiligen Farbstoffs überhaupt zu gewährleisten. Weiterhin muss das Matrix-Material gewählt und die Farbstoffe in dieser Matrix erfolgreich im elektrischen Feld ausgerichtet werden. Für einen reibungslosen Betrieb des mit dem ausgerichteten Chromophor ausgerüsteten NLO-Bauteils muss überdies sichergestellt sein, dass der hergestellte NLO-aktive Polymerfilm bei gegebener Temperatur seine elektrooptische Funktion für einen der Anwendung angemessenen Zeitraum beibehält. Um diesen unterschiedlichen Problemen zu begegnen existieren in der Literatur verschiedene Ansätze, die verfolgt und erforscht werden, um diese soweit wie möglich zu optimieren und so Materialien mit bestmöglicher Leistungsfähigkeit zu erzeugen und ein tieferes Verständnis über die entscheidenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu gewinnen. Im Folgenden soll nun ein Überblick über diese Ansätze gegeben werden.

Organische nichtlinear-optisch aktive Kristalle

Die ersten bekannten Materialien mit NLO-Aktivität waren, wie zu Beginn in der Einleitung erwähnt, anorganische Kristalle wie z. B. Lithiumniobat. Ein Ansatz um die beschriebenen Probleme mit Ausrichtung von Chromophoren und der Langzeitstabilität dieser Ausrichtung zu umgehen ist es daher, organische Kristalle zu entwickeln, die ebenso wie ihre anorganischen Verwandten über NLO-Aktivität verfügen, welche über ihre Art zu kristallisieren verursacht wird.

Bis heute ist dabei die am besten untersuchte Verbindung 4-Dimethylamino-N-methyl-4-stilbazoliumtosylat (DAST, **20** in Abbildung 1.16), ein organisches Salz.^[65] DAST wurde 1989 von *Marder et al* eingeführt^[66] und zeigt höhere NLO-Aktivität als Lithiumniobat, was es als potentiell elektrooptisches Material interessant macht. Einige Arbeiten in der Literatur beschäftigen sich daher mit der Strukturoptimierung ähnlicher Moleküle um beispielsweise deren β -Werte weiter zu erhöhen^[67,68] oder damit dem Problem der Züchtung

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

von für die praktische Anwendung geeigneten Kristallen Abhilfe zu schaffen.^[69–72] Die Untersuchung der Kristallisationsparameter ist essentiell um Kristalle mit hoher Qualität, d.h. Kristalle in ausreichender Größe und mit möglichst wenigen Defekten, zu erhalten.^[73]

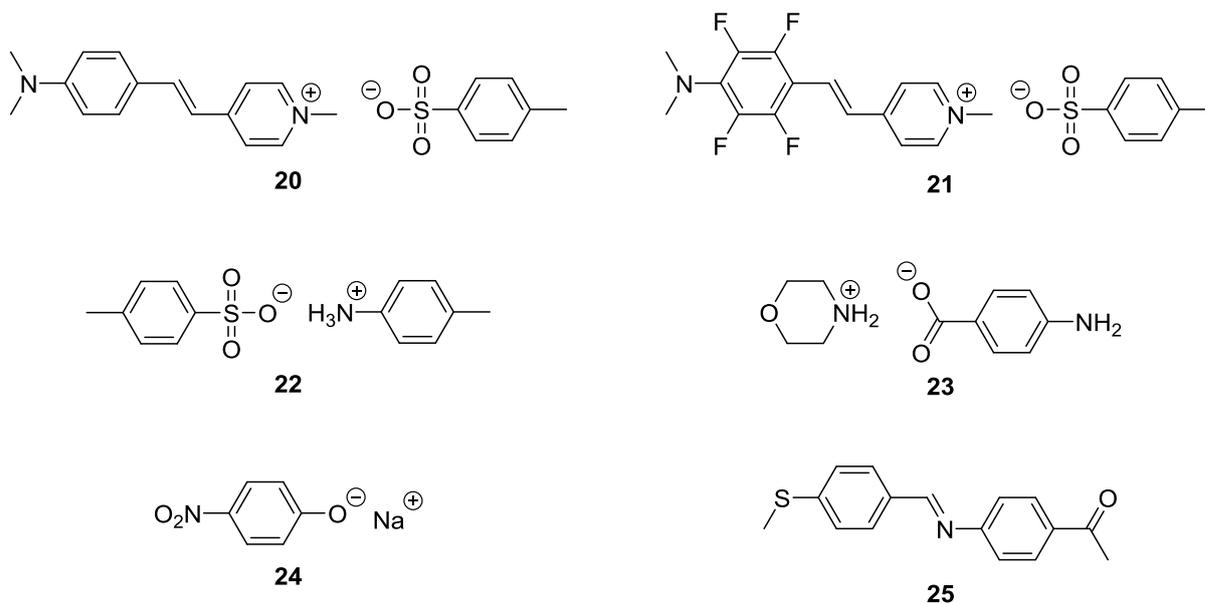


Abbildung 1.16: Beispiele für organische, NLO-aktive Kristalle.^[66,68,74–77]

Wie auch die meisten der in Abbildung 1.16 gezeigten Verbindungen sind viele Vertreter von organischen Kristallen mit NLO-Eigenschaften Salze. Oft wird bei der Entwicklung neuer Verbindungen auf strukturelle Grundelemente aus DAST zurückgegriffen, wie z.B. bei den Verbindungen **21** und **22**, es existieren jedoch auch Ansätze die auf andere An- und Kationen zurückgreifen (**23** und **24**) oder auch nichtionischer Natur sind (**25**). Wenngleich bereits organische Kristalle existieren, welche die NLO-Aktivitäten der bekannten anorganischen Verbindungen übertreffen, so sind diese allerdings immer noch den molekularen NLO-Eigenschaften der D- π -A Chromophore unterlegen, da es schwierig ist Moleküle mit hohen $\mu\beta$ Werten in asymmetrischen Kristallgittern zu kristallisieren.

NLO-Chromophore in Guest-Host-Materialien

Wie schon in Kapitel 1.1.2.1 angedeutet, ist eine standardmäßige Vorgehensweise zur Generierung von elektrooptisch aktiven Materialien die Einbettung von NLO-Chromophoren in einer Polymermatrix. Durch Ausrichtung der molekularen Dipole in der Matrix wird die mikroskopische Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung zu einer makroskopischen Eigenschaft des Chromophor-Polymer-Gemischs.

Das einfachste Moleküldesign besteht hierbei in klassischen, stäbchenförmigen Chromophoren mit großem Dipolmoment und ebenso hoher Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung. Als konjugiertes System haben sich hier vor allem Polyene bewährt. Die folgende Abbildung 1.17 zeigt einige Beispiele solcher NLOphore.

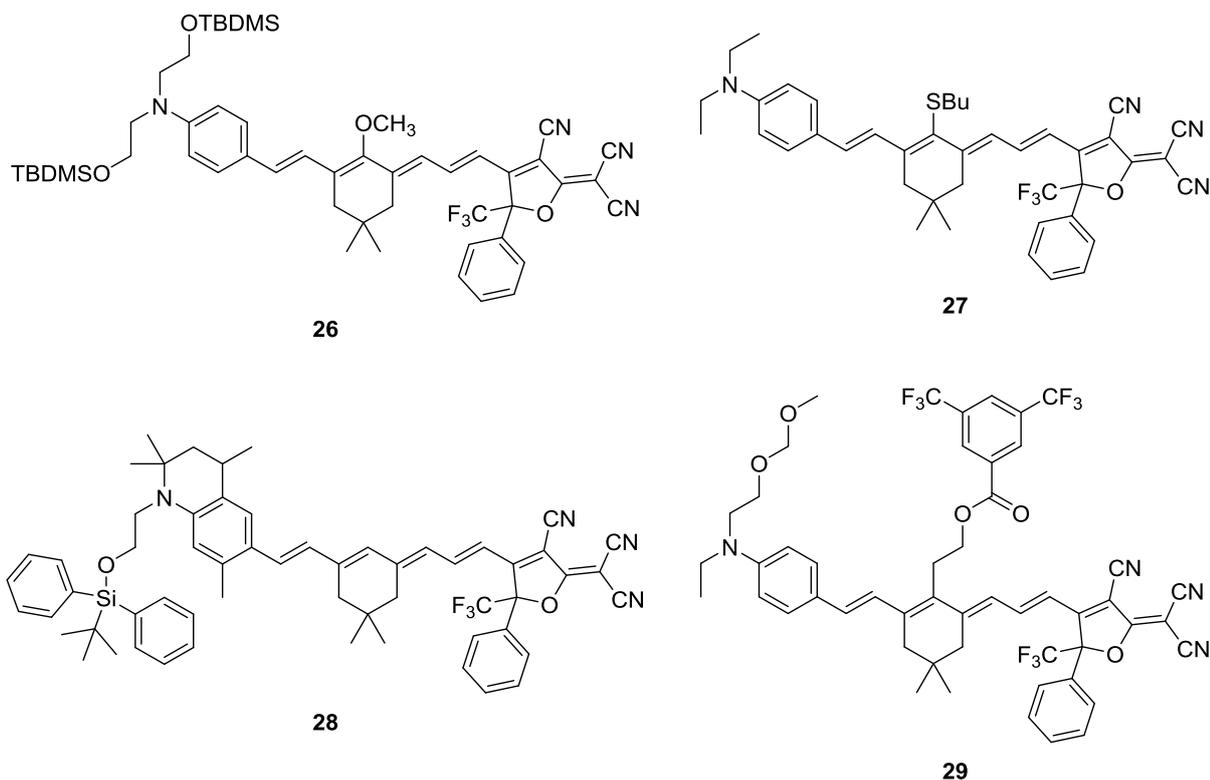


Abbildung 1.17: Beispiele aus der Literatur für einige Phenyltetraen-NLO-Chromophore mit Isophoron-Einheit im konjugierten System.^[38,43,78,79]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Alle dargestellten Chromophore verfügen über außergewöhnlich gut ausgeprägte NLO-Eigenschaften und sind gleichzeitig gut synthetisch zugänglich. In verschiedenen Polymer-Matrizen konnten mit allen Chromophoren r_{33} -Koeffizienten von über 200 pm/V (**27**: 219 pm/V,^[78] **28**: 218 pm/V,^[38] **29**: 262 pm/V^[79]), im Fall von **26** sogar 306 pm/V^[43] erreicht werden. Die Moleküle sind alle Beispiele für unterschiedliche Herangehensweisen wie die NLO-Eigenschaften der aus ihnen generierten Materialien verbessert werden sollen. So ist es z.B. eine Strategie, große und räumlich anspruchsvolle Seitengruppen an die Chromophore anzuknüpfen, um damit eine gegenseitige Aneinanderlagerung der Dipolmoleküle zu verhindern. Beispiele hierfür sind die TBDPS- oder Phenylester-Gruppen der Moleküle **28** und **29**. Da Polyen-basierte Chromophore oft chemisch und photochemisch instabil sind werden funktionelle Gruppen in das konjugierte System eingeführt um diese Probleme zu umgehen. So konnten beispielweise *Luo et al* mit Einführung der Methoxy-Gruppe, welche eine Stabilisierung der all-*trans*-Konfiguration der Doppelbindungen bewirkt, in Chromophor **26** erfolgreich die Polungseffizienz und die chemische Stabilität des Grundgerüsts erhöhen.^[43] *Kim et al*^[80,81] nutzten den Effekt von fluorierten Seitengruppen um molekulare Gläser zu erzeugen. Abbildung 1.18 zeigt die erfolgreichste Molekülkombination.

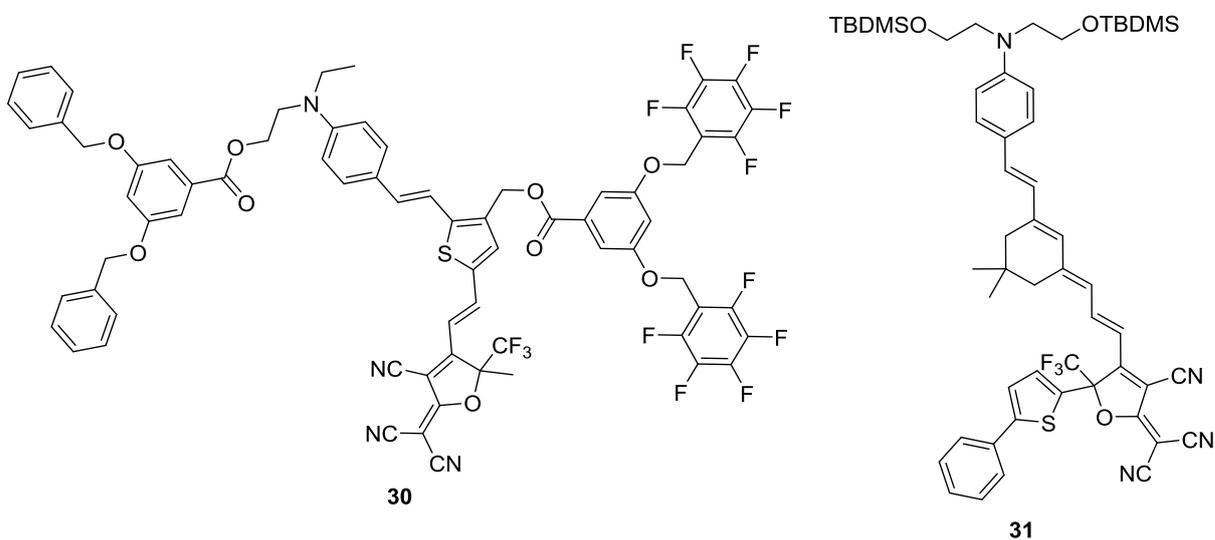


Abbildung 1.18: Zwei-Komponenten-System zur Bildung eines molekularen Glases mit **30** als Matrix und **31** als zusätzlichem NLO-Chromophor.^[80]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Mit der gezeigten Chromophor-Kombination konnte ein extrem hoher r_{33} -Koeffizient von 327 pm/V erreicht werden.^[80] Im molekularen Glas fungiert dabei NLOphor **30** als Matrix-Material. Die dendritischen Phenyl- und Perfluorophenyl-Seitengruppen von Chromophor **30** fungieren dabei als Triebkraft zur molekularen Selbstorganisation der Moleküle durch *H*-Brückenbildung und π -stacking (s. Abbildung 1.19).

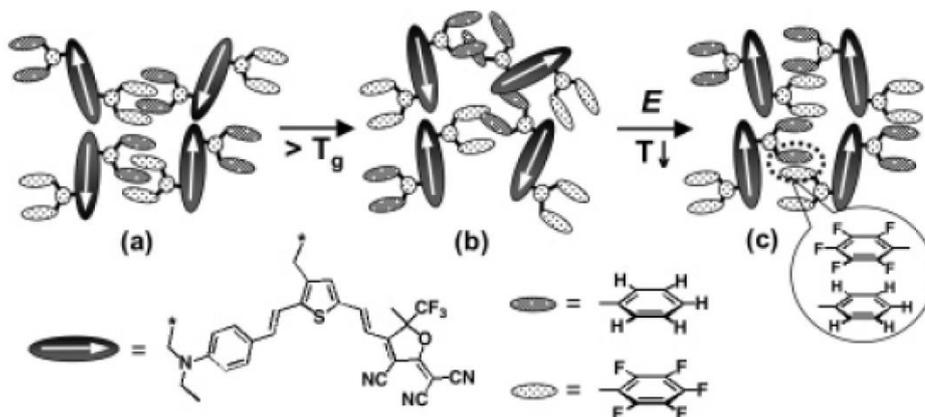


Abbildung 1.19: Schematische Darstellung des Effekts der molekularen Selbstorganisation von Chromophor **30** durch Ar-ArF Wechselwirkungen. Reprinted (adapted) with permission from ref^[80] - ©2007 American Chemical Society.

Das molekulare Glas zeigte nach einer Lagerung von drei Monaten bei Raumtemperatur immer noch 83% der ursprünglich erreichten Leistung, was zeigt, dass mit diesem Ansatz auch die Herstellung von Materialien für Langzeitanwendungen möglich sein könnte.

Ein weiterer Ansatz, die Materialeigenschaften durch Seitengruppen der Chromophore zu verbessern wurde von *Zhang et al* vorgeschlagen. Um eine bessere Abschirmung der Chromophore in alle Raumrichtungen zu gewährleisten und gleichzeitig die Verwendung von zu viel totem Material in Form von Seitengruppenmaterial, welches nicht zu einer Erhöhung der nichtlinearen Aktivität führt, zu vermeiden sollte auf zu große funktionelle Gruppen mit losen Enden verzichtet werden. Stattdessen sollte versucht werden die Chromophore mit ringförmigen Seitenketten zu umgeben.^[82] Das Konzept ist in Abbildung 1.20 schematisch dargestellt.

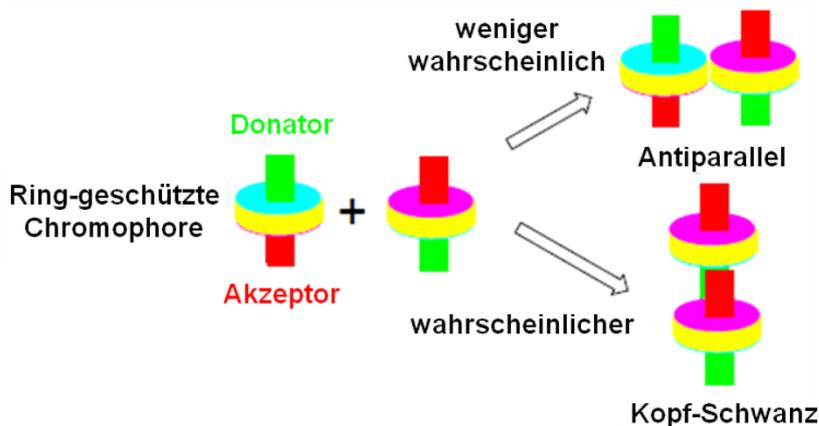


Abbildung 1.20: Schematische Darstellung des erwarteten Effekts von ringförmigen Seitenketten an NLO-Chromophoren. Reprinted (adapted) with permission from ref^[82] – ©2013 SPIE Publications.

Die ringförmigen Seitenketten sollen eine antiparallele Ausrichtung der Chromophore, wie sie für stäbchenförmige Dipolmoleküle üblich ist, durch die größere Distanz zueinander unwahrscheinlicher machen und stattdessen eine Aneinanderlagerung der Moleküle im Kopf-Schwanz-Prinzip begünstigen, was bereits eine im Sinne der Anwendung liegende Ausrichtung der Chromophore zur Folge hätte. Ausgehend vom erdachten Grundprinzip wurde Chromophor **32** (Abbildung 1.21) synthetisiert.

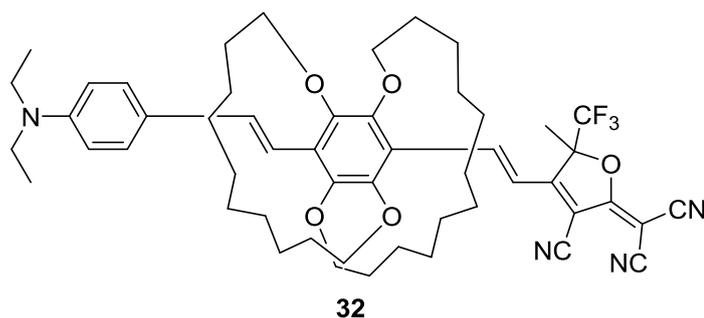


Abbildung 1.21: NLO-Chromophor, umgeben von ringförmigen Seitenketten.^[82]

Um das erdachte Strukturprinzip zu verwirklichen wurde als Kernstück der konjugierten π -Brücke eine Phenyleinheit gewählt welche mit den ringförmigen C_{12} -Seitenketten verethert

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

wird. Die Seitenketten werden durch zwei aufeinanderfolgende Ringschlüsse eingeführt. Dieser Schritt ist ein kritischer Punkt der Synthese, da ein möglichst vollständiger Umsatz garantiert werden muss.^[82] *Polishak et al* kreierten ein NLO-Chromophor, das durch eine Trypticen-Funktionalität am Donor des Farbstoffs eine erhöhte Wechselwirkung mit dem Polymer-*host*-Material erfährt und so höhere Ausrichtungseffizienz und Langzeitstabilität erreicht.^[83]

NLO-Dendrimere

Neben der oftmals gegebenen geringen Langzeitstabilität der Ausrichtung in Guest-Host-Systemen zeigen diese je nach eingesetztem Chromophor-Matrix-Gemisch auch andere Probleme wie beispielweise Phasenseparationen von Matrix und Farbstoff oder Filmdefekte. Um solchen Problemen ebenfalls zu begegnen sind auch dendritische Strukturen für NLO-Applikationen interessant.^[81] Dendritische Strukturen mit großen, zwischen Chromophoren gebundenen Isolationsgruppen können dipolare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren verringern oder verhindern und so die Ausrichtungseffizienz erhöhen.^[84] Abbildung 1.22 zeigt den Ansatz eines dreiarmligen Dendrimers von *Ma et al.*^[85]

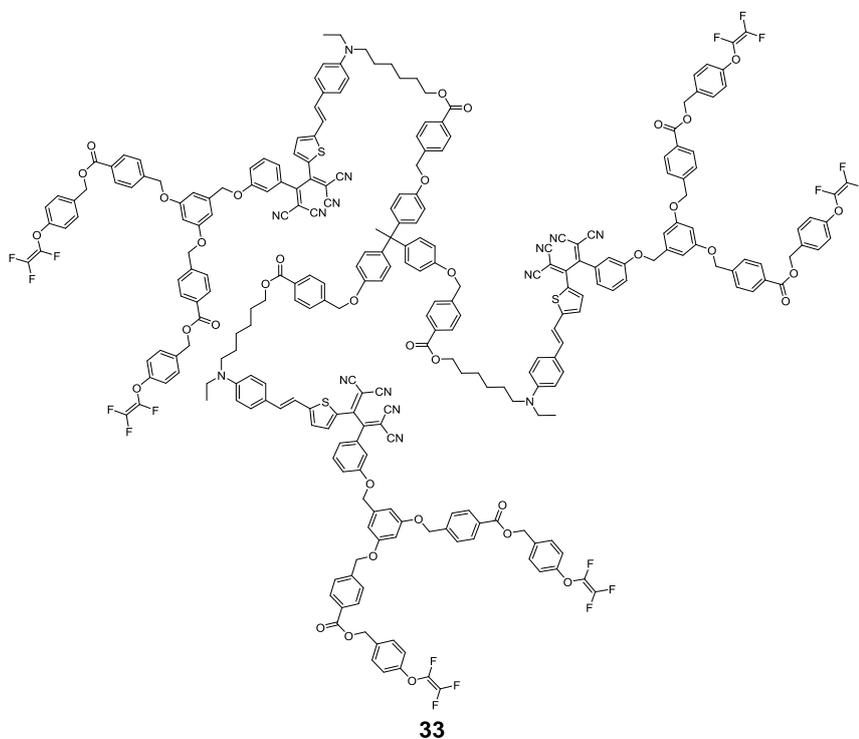


Abbildung 1.22: NLO-Dendrimer, funktionalisiert mit vernetzbaren Trifluorovinylether-Gruppen.^[85]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Das von *Ma et al* dargestellte Dendrimer trägt an jedem Arm vernetzbare Trifluorovinylether-Gruppen welche nach dem Polungsprozess bei Erreichen einer bestimmten Temperatur zur Bildung einer vernetzten Polymer-Matrix führen und so die Langzeitstabilität der NLO-Aktivität erhöhen sollen. Mit Dendrimer **33** konnte ein r_{33} -Koeffizient von 60 pm/V erreicht werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass der gewollte Vernetzungseffekt tatsächlich die Langzeitstabilität des nach der Polung generierten r_{33} -Koeffizienten erhöht. So verlor ein Guest-Host-System mit einem strukturähnlichen Chromophor nach 1000 Stunden bei 85 °C ~35% seiner NLO-Aktivität wobei das vernetzte Dendrimer-System noch über 90% behielt.^[85]

Auch für NLO-Anwendungen werden zudem Dendrimere mit unterschiedlichen Verzweigungsstrukturen untersucht. Neben beispielsweise sternförmigen oder X-förmigen Dendrimeren mit denen z.B. *Wu et al* und *Tang et al* sehr hohe NLO-Koeffizienten von 221 pm/V^[84] bzw. 193 pm/V^[86] erreicht haben existiert auch ein Ansatz von Janus-NLO-Dendrimeren. Solche Dendrimere zeichnen sich durch eine asymmetrische Struktur aus, die durch Anbindung zweier unterschiedlicher Dendrons an einen gemeinsamen Kern erreicht wird. Der Name leitet sich vom altrömischen Gott des Anfangs und des Endes ab.^[87] Ihre doppelt funktionale Struktur findet vor allem Anwendung im Hinblick auf Selbstorganisation von Molekülen.^[88,89] *Li et al* nutzten das Prinzip der Janus-Dendrimere um eine Reihe von NLO-Dendrimeren zu synthetisieren (s. Abbildung 1.23), die trotz Verwendung von nur einfachen Azo-Farbstoffen außergewöhnlich hohe r_{33} -Werte von 299 pm/V (**D-13N**), 238 pm/V (**D-17N**) und 268 pm/V (**D-21N**) erreicht haben.^[90]

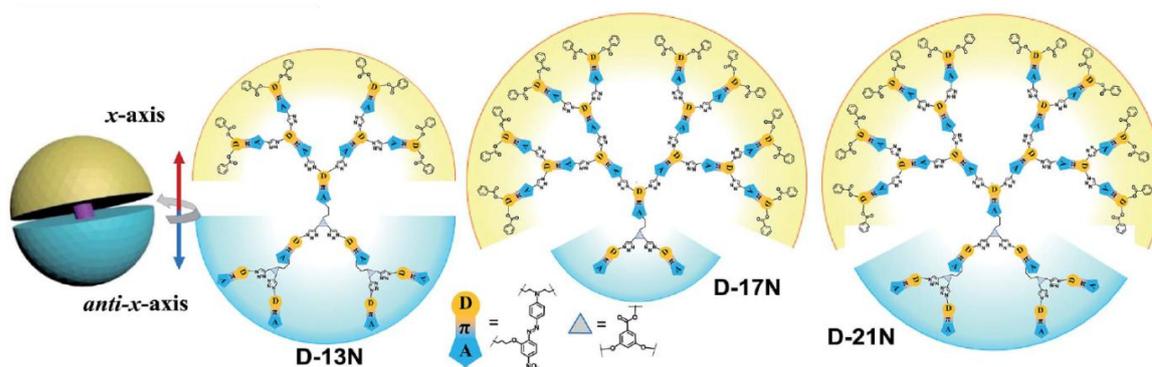


Abbildung 1.23: Janus-NLO-Dendrimere. Reprinted from ref^[90] with permission of The Royal Society of Chemistry ©2017.

Polymere NLO-Materialien

Wie der Ansatz von *Ma et al* mit ihrem vernetzbaren NLO-Dendrimer **33** bereits gezeigt hat, ist es eine Möglichkeit, Phasenseparationen und Filmdefekte zu vermeiden, sowie eine gleichzeitige kinetische Hinderung von Relaxationsprozessen nach erfolgter Ausrichtung der Chromophore im *E*-Feld zu erreichen, die Chromophore direkt in die Matrix einzubinden. Dieser Ansatz führt zu polymeren Materialien, die mit NLO-Chromophoren funktionalisiert sind. Hierbei können lineare NLO-Polymere, bei denen Chromophore seitenketten- oder hauptkettenverknüpft vorliegen, hyperververzweigte und vernetzte Polymere sowie organisch-anorganische Hybride unterschieden werden.^[91]

Grundsätzlich ist die Realisierung von Polymeren, die letztendlich hohe NLO-Aktivität sowie gleichzeitig überdurchschnittliche Ausrichtungseffizienz und Langzeitstabilität der Ausrichtung ermöglichen sollen, ein sehr schwieriges Unterfangen. So widersprechen sich beispielsweise das Verlangen nach möglichst hohen Glasübergangstemperaturen T_g der Matrix, welche für die gewollt hohe Stabilität der Ausrichtung nötig sind und gleichzeitig maximale NLO-Aktivitäten, da Chromophore, die diese hohen Aktivitäten innehaben, oftmals dann bei den für die Ausrichtung benötigten hohen Temperaturen nicht mehr stabil sind.^[92]

Für NLO-Seitenketten- und Hauptkettenpolymere finden sich in der Literatur Beispiele von Polykondensaten wie Polyestern und Polyamiden oder auch Polyethern.^[93–98] Vertreter von NLO-Seitenkettenpolymeren mit ebenfalls moderaten Glasübergangstemperaturen stellen unvernetzte polyacrylat- und polycarbonatbasierte Polymere dar. Durch Vernetzer kann die T_g jedoch auch für diese Polymere nach oben hin angehoben werden und 150 °C oder mehr erreichen.^[99–105] Als Systeme mit höheren Glasübergangstemperaturen wurden Polyimide,^[18,92,106–109] Polyurethane^[2,5,110–113] und aufgrund ihrer besonders hohen Temperaturstabilität auch Polyquinoline^[91,114,115] untersucht. Für die Synthese von Chromophor-funktionalisierten Polymeren gibt es grundsätzlich die Möglichkeiten des Einsatzes von polymerisierbaren Chromophoren als Monomer oder Comonomer oder der nachträglichen polymeranalogen Funktionalisierung von bereits polymerisiertem Material. Je nach angestrebter Polymerarchitektur müssen die Chromophore daher anders vorstrukturiert sein. Während für Polykondensationen oder Polyadditionen jeweils mindestens zwei funktionelle Gruppen für eine erfolgreiche Polymerisation vorhanden sein müssen, reicht für die Synthese von Polyacrylaten oder der nachträglichen Funktionalisierung des Polymerrückgrats lediglich eine funktionelle Gruppe aus. Abbildung 1.24 zeigt einige

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Beispiele von Monomeren aus der Literatur zusammen mit den resultierenden NLO-Polymeren.

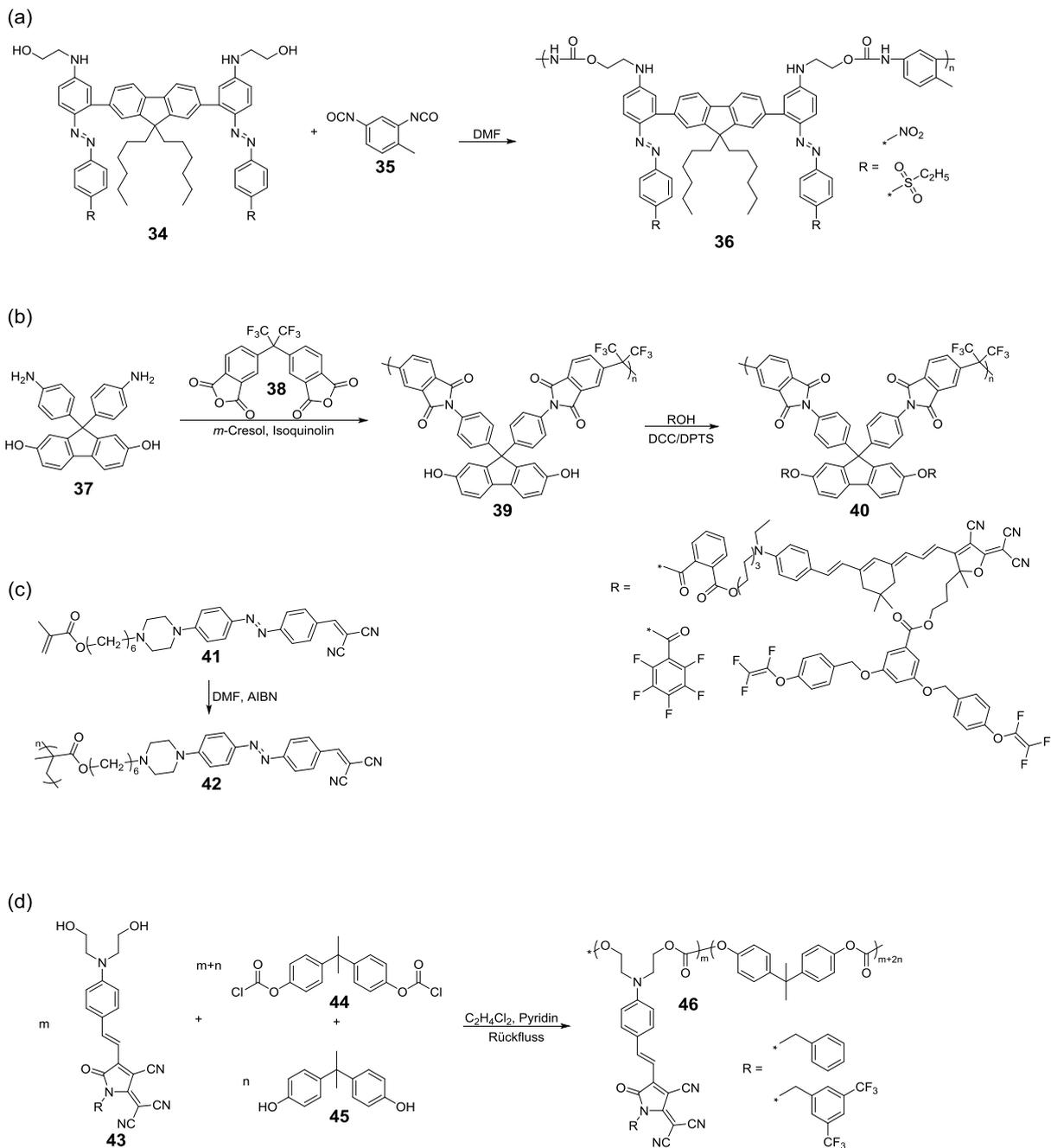


Abbildung 1.24: Beispiele für NLO-Polymere. (a) Polyurethan,^[111] (b) Polyimid,^[92] (c) Polyacrylat,^[100] (d) Polycarbonat.^[116]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Ein Problem von z.B. sehr rigiden Hauptkettenpolymeren ist die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Chromophore beim Ausrichtungsprozess sowie die hohe Temperatur, die aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur des Polymers verwendet werden muss. Da sich diese hohen Temperaturen beim *poling* schlecht auf die enthaltenen Chromophore im System auswirken können ist es eine elegante Herangehensweise, die Generierung einer hohen T_g erst nach dem bereits erfolgten Ausrichten der Chromophore in der Matrix anzustreben. Möglich wird dies bei Verwendung von Polymer-Matrizen und Chromophoren, die funktionelle Gruppen zur Vernetzung tragen, die unabhängig vom Polungsprozess oder währenddessen aktiviert werden können.^[117] Umfangreiche Arbeiten auf dem Gebiet der Untersuchung von verschiedenen Methoden der Vernetzung zur Generierung von hochstabilen NLO-Polymeren wurden von der Arbeitsgruppe um *Alex Jen* durchgeführt.^[118–130]

Ein gut einstellbares und effektives Mittel zur Erzeugung von Seitenketten-NLO-Polymeren sowie gleichermaßen von vernetzten Polymeren ist die Diels-Alder-Reaktion. So kann beispielsweise die Reaktion von Anthracen-Einheiten mit Maleinsäureimid (s. Abbildung 1.25) dazu genutzt werden, um Chromophore an Polymerketten an-zuknüpfen^[118,128] oder auch um Polymerketten über Chromophore und/oder andere Vernetzer zu verbinden.^[119,120,126]

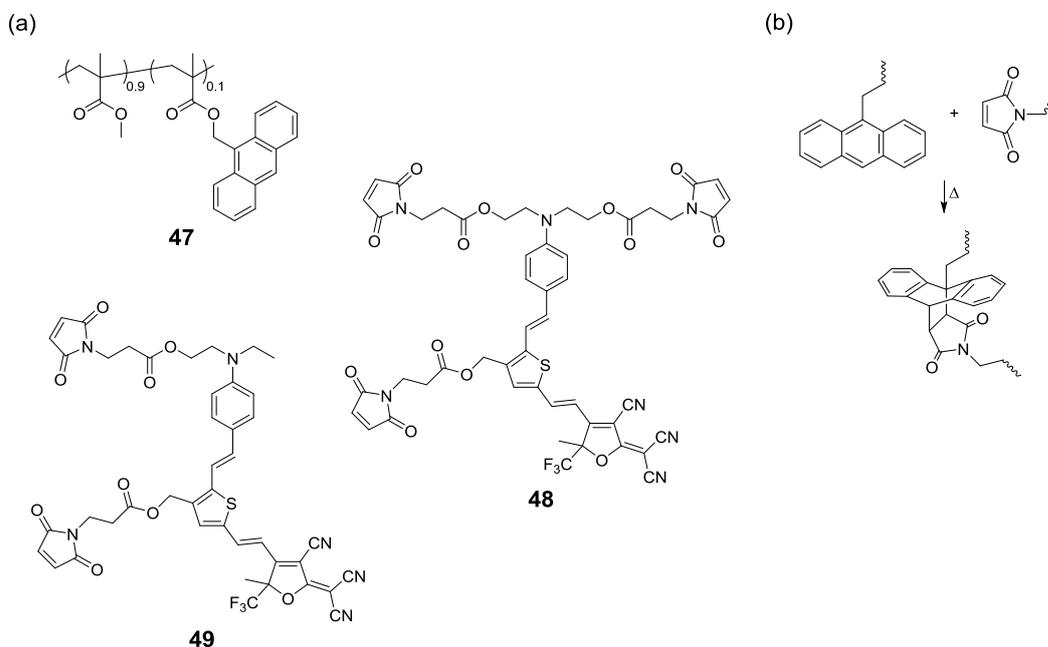


Abbildung 1.25: (a) Über Diels-Alder vernetzbares Polymer-Chromophor System, (b) zugrundeliegender Vernetzungsmechanismus.^[129]

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Kim et al verwendeten gemäß Abbildung 1.25 a) Polymer **47** in Kombination mit Chromophoren, die Maleinsäureimid-Funktionen trugen (**48** und **49**) um *in situ* während des Polungsvorgangs Polymernetzwerke mit Hilfe der Diels-Alder-Reaktion (Abbildung 1.25 b) zu erzeugen. Durch zusätzliches Einmischen eines weiteren Chromophors im *guest-host*-Ansatz konnten so r_{33} -Koeffizienten von bis zu 263 pm/V erreicht werden.^[129] Mit Hilfe eines ähnlichen Systems (s. Abbildung 1.26) konnten *Shi et al* mit Hilfe von Polymer **50** und Chromophoren vom Typ des Farbstoffs **51** ohne Beimischung von zusätzlichen *guest-host*-Molekülen r_{33} -Werte von bis zu 126 pm/V realisieren.

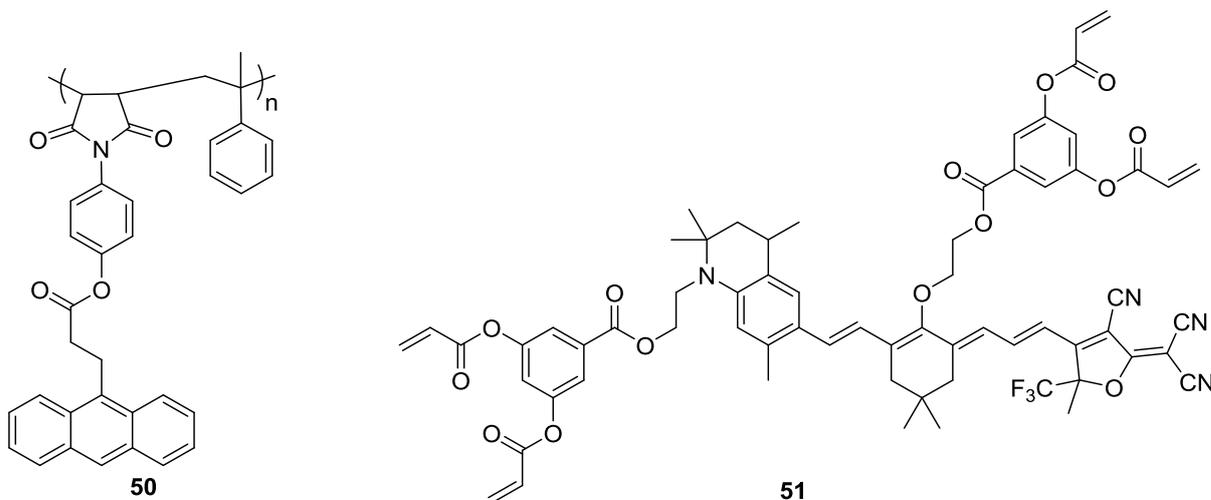


Abbildung 1.26: Über Diels-Alder vernetzbares Polymer-Chromophor System.^[121]

Der Ausrichtungsprozess fand für das dargestellte Polymer-Chromophor-Duo bei 185 °C statt. Die Langzeitstabilität der NLO-Aktivität in diesem vernetzten Material stellte sich als besonders hoch heraus. So zeigten Messungen, dass nach einer thermischen Behandlung des Polymers bei 150 °C für 500 Stunden, immer noch an die 90% des ursprünglich erreichten r_{33} -Koeffizienten vorhanden war.

Auch die in der Biochemie sehr häufig verwendete *Huisgen* 1,3-dipolare Cycloaddition, auch *click*-Reaktion genannt, konnte bereits Verwendung zur Bildung von stabilen NLO-Materialien finden. In Abbildung 1.27 sind die verwendeten Komponenten dargestellt.

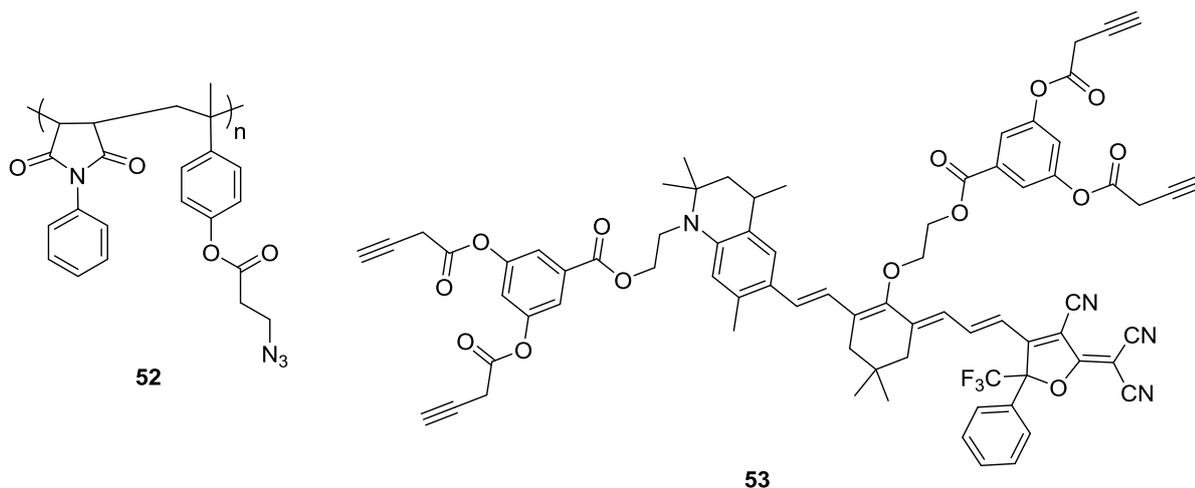


Abbildung 1.27: Über *click*-Chemie vernetzbares Polymer-Chromophor System.^[122]

Über ein strukturell zu Chromophor **51** sehr ähnliches Molekül **53**, welches im Gegensatz zu genanntem mit einem stärkeren Akzeptor und außerdem nicht mit Doppelbindungen, sondern mit funktionellen Dreifachbindungen ausgestattet ist, führten *Shi et al* in Kombination mit dem Azid-funktionalisierten Polymer **52** eine thermische Vernetzung durch die *click*-Reaktion durch. Der erreichte r_{33} -Wert von 147 pm/V konnte nach 500 Stunden bei 85 °C immer noch zu 93% nachgewiesen werden.^[122]

1.3 Push-Pull-Chromophore für die organische Photovoltaik

Nicht nur im Feld der nichtlinearen Optik spielen organische D- π -A-Chromophore eine große Rolle. Diese Art von Molekülen ist ebenfalls in einem weiteren Forschungsbereich von großem Interesse, der in einem Zeitalter wie dem Unseren, in dem ein generelles Umdenken bezüglich der zukünftigen Energieversorgung, sowohl von Industrie als auch der Bevölkerung an sich stattfindet, immer wichtiger wird. Um einen drohenden weiteren Klimawandel mit eventuell dramatischen Langzeitfolgen auf unserem Planeten abzuwenden, kommt der weiteren Optimierung der Energiegewinnung durch Nutzung von Sonnenlicht als für die Menschheit unerschöpfliche Energiequelle^[131] eine riesige Bedeutung zu.

Neben der mittlerweile weitverbreiteten Anwendung von anorganischen Solarzellen in Form von beispielsweise Si-basierten Modulen existiert dabei ebenfalls in der Forschung ein breites Interesse daran die auf organischer Photovoltaik basierten Systeme weiter zu entwickeln. Dies liegt in verschiedenen Vorteilen begründet, die auf organischen Verbindungen basierte Solarzellen gegenüber ihren anorganischen Verwandten haben. So ist die Herstellung von anorganischen Solarzellen ein relativ kostenintensiver Prozess, die resultierenden Module sind starr und somit in ihrer Anwendbarkeit eingeschränkt. Weiterhin bestehen aufgrund der eingesetzten Materialien umweltschutztechnische Bedenken.^[132,133] Durch Verwendung von organischen Solarzellen kann hingegen auf eine Vielzahl kostengünstiger Grundstoffe zurückgegriffen werden, es ist möglich sogar flexible Bauteile herzustellen sowie die Produktion in großem Maßstab (Stichwörter *roll to roll*-Prozess, Verarbeitung in Lösung) durchzuführen.^[132–134]

Die zugrundeliegenden organischen Farbstoffe und konjugierten Polymere können darüber hinaus synthetisch maßgeschneidert werden. Ein Nachteil der sich noch in der Entwicklung befindlichen organischen Photovoltaik liegt allerdings in gegenüber der relativ ausgereiften anorganischen Technik bisher geringeren erreichbaren Energieumwandlungseffizienzen (PCE). So konnten mit anorganischen *multijunction*-Solarzellen schon Effizienzen von über 42% erreicht werden.^[135] Von Effizienzen in einer solchen Größenordnung ist die auf Organik basierende Technik noch weit entfernt, nichtsdestotrotz hat in der relativ kurzen Entwicklungsgeschichte von organischer Photovoltaik bereits eine große Verbesserung der Technik stattgefunden. Eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung von erreichten Effizienzen innerhalb der letzten Jahrzehnte ist in Abbildung 1.28 dargestellt. So liegen OPV-Technologien mit maximal etwa 11% PCE^[134,136] bereits in einem im Vergleich zu ersten

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

Entwicklungen deutlich gesteigerten Bereich, aber gleichzeitig noch deutlich niedriger als vergleichbare anorganische Technologien. Eine erst innerhalb der letzten Jahre aufgekommene Hybridtechnologie aus organischer und anorganischer Photovoltaik stellen die sogenannten Perovskit-Solarzellen dar.

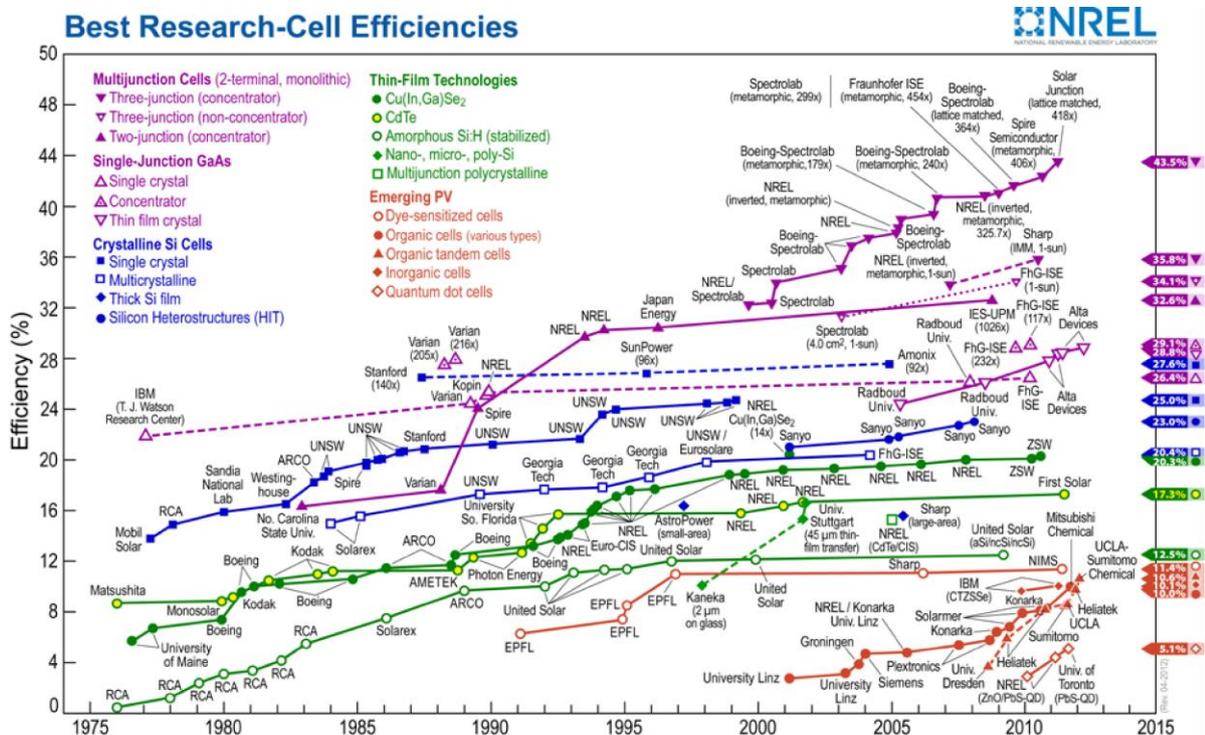


Abbildung 1.28: Übersicht über die zeitliche Entwicklung erreichter Energieumwandlungseffizienzen von verschiedenen Photovoltaik-Technologien in den Jahren 1975 bis 2015.^[137]

Perovskit-Halogen-Solarzellen schafften innerhalb weniger Jahre einen Sprung auf Effizienzen über 20%. Da solche Zellen allerdings giftige Elemente wie Zinn und Blei enthalten bestehen hierbei gleichzeitig große Bedenken bezüglich der Umweltverträglichkeit.^[138–140]

Asymmetrische D- π -A-Chromophore finden im Feld der organischen Photovoltaik vor allem im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSCs) Einsatz. Grundsätzlich begann die Forschungsarbeit bei der Entwicklung von organischen Solarzellen allgemein aber sogar mit den sogenannten kleinen Molekülen, bis später dann auch ein Wechsel hin zu polymeren Materialien erfolgte.^[141] Die nachfolgende Abbildung 1.29 zeigt einige Molekülstrukturen, die bereits Verwendung in DSSCs gefunden haben.

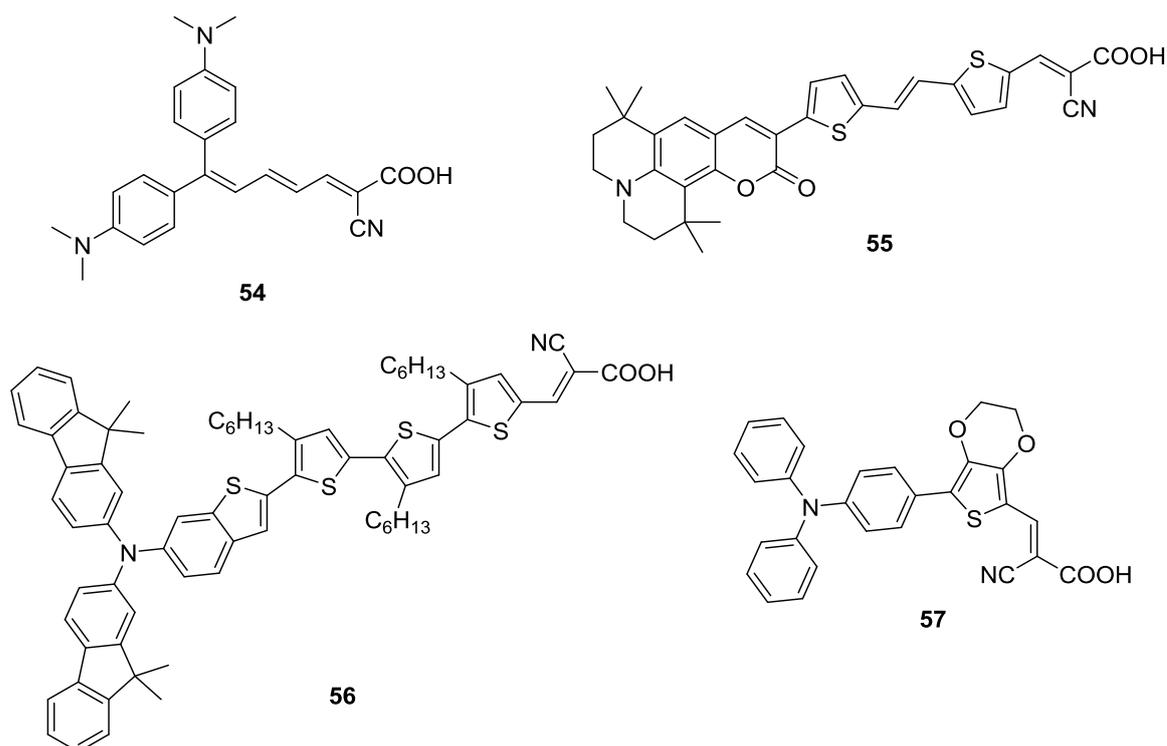


Abbildung 1.29: Beispiele für in DSSCs verwendete D- π -A-Chromophore.

Bei Betrachtung der Chromophore in Abbildung 1.29 fällt auf, dass die in DSSCs verwendeten Materialien denen sehr ähnlich sind, die bereits in der nichtlinearen Optik vorgestellt wurden. So werden auch hier unterschiedliche Donoren verwendet, wie beispielsweise Anilin-Derivate (**54**)^[142], Triphenylamin (**56**)^[143] oder auch Julolidin (**55**)^[144]. Auch der Einsatz mehrerer Donoren in einem Chromophor wird in vielen Fällen verfolgt.^[145,146] Als konjugierte Brückensysteme kommen auch in diesen Farbstoffen Polyene zum Einsatz (**54**)^[142,147] wobei auch hier die Möglichkeit besteht diese über Isophoron-artige Strukturen^[148] zu fixieren. Weiterhin spielen Thiophene eine sehr große Rolle. Unter anderem werden hier einfache Thiophen-Einheiten^[144], alkylierte Thiophene (**56**)^[143], Thienothiophen^[149] oder auch EDOT (**57**)^[150] verwendet. Einen Unterschied stellen die verwendeten Akzeptoren dar. Diese tragen im Fall der DSSC-Farbstoffe eine COOH-Funktionalität, mit der die Farbstoffe auf TiO₂ immobilisiert werden.

Push-Pull-Chromophore für organische Planar-Heteroübergangs- (PHJ) und Bulk-Heteroübergangssolarzellen (BHJ) tragen auch Akzeptoren, wie sie bereits für die NLO-Anwendungen vorgestellt wurden. Abbildung 1.30 zeigt einige Vertreter dieser Farbstoffe.

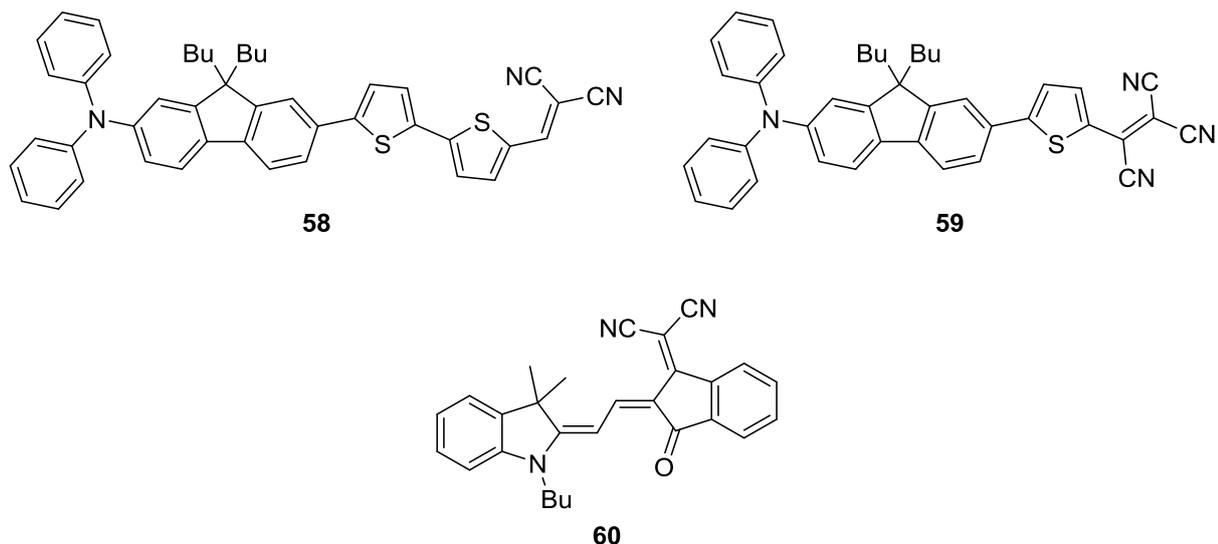


Abbildung 1.30: Beispiele für in PHJ und BHJ verwendete D- π -A-Chromophore.

Akzeptoren für in PHJ- und BHJ-Solarzellen verwendete Farbstoffe können beispielsweise DCV- oder TCV-Akzeptoren wie in den Chromophoren **58**^[151] und **59**^[152] sein. Es finden aber auch weitere Varianten wie Indan-basierte Akzeptoren (**60**) Anwendung.^[153] Neben D- π -A-Chromophoren existieren auch noch weitere Verknüpfungsmuster wie sternförmige Moleküle mit mehreren Akzeptor-Enden oder symmetrische D-A-D-Chromophore, die hier aber nur der Vollständigkeit halber genannt werden sollen.^[141]

Im Folgenden soll in Abbildung 1.31 ein Überblick über das Arbeitsprinzip von organischen Heteroübergangs-Solarzellen gegeben werden. Beispielhaft für den Aufbau einer organischen Solarzelle ist die einfache *bilayer*-Geometrie dargestellt, in der eine Doppelschicht, bestehend aus einem Elektronen-Akzeptor und einem Elektronen-Donor zwischen zwei Elektroden wie beispielsweise Indiumzinnoxid (ITO) und Aluminium eingebettet ist (Vgl. Abbildung 1.31a). Diese einfache Struktur soll ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

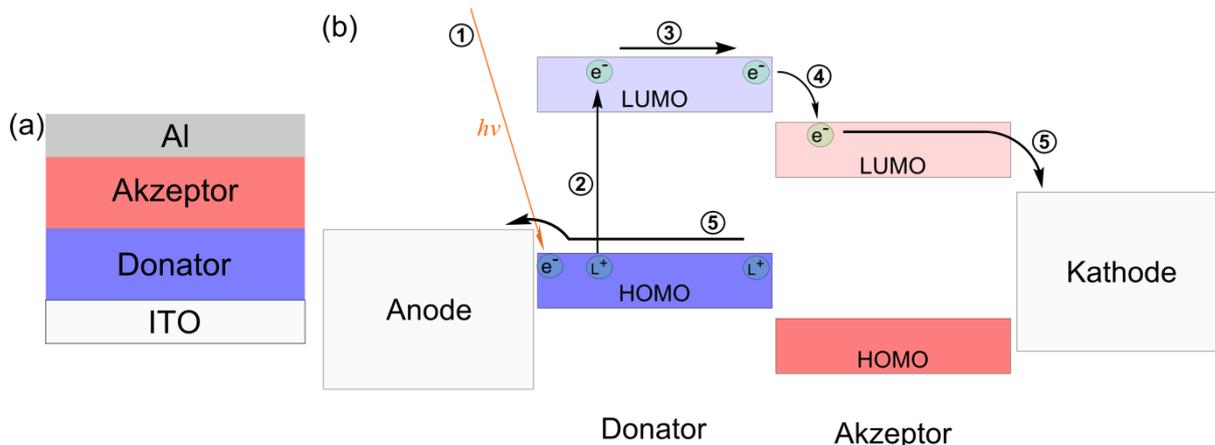


Abbildung 1.31: Schematische Darstellung des Aufbaus einer *bilayer*-Solarzelle (a), Abfolge der elementaren Prozesse bei der Generierung von elektrischer Energie aus Sonnenlicht in einer organischen Solarzelle (b). $h\nu$: Sonnenenergie, e^- : Elektron, L^+ : Loch.

Bei der Absorption von Licht (Schritt 1, Abbildung 1.31 b) wird ein Elektron (e^-) vom energetisch höchsten besetzten Orbital (HOMO) des Donors in dessen energetisch niedrigstes unbesetztes Orbital (LUMO) angeregt. Dadurch entsteht ein Elektron-Loch-Paar (Schritt 2). Ein solches Elektron-Loch-Paar wird auch Exciton genannt. Im Folgenden wandert dieses Exciton zur Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor (Schritt 3), wo dann das Elektron aufgrund der Energiedifferenz zwischen LUMO von Donor und Akzeptor auf das LUMO des Akzeptors übergeht (Schritt 4). Damit dieser Übergang grundsätzlich stattfinden kann muss bei der Auswahl der Materialien auf eine geeignete Kombination von Orbitalenergien geachtet werden. Schließlich wandern aufgrund des innerhalb der Zelle vorherrschenden Potentials Elektron und Loch als jeweils negative und positive Ladungsträger zu den Elektroden (Schritt 5). Damit all diese Prozesse möglichst reibungslos ablaufen können gilt es neben der Auswahl von optimalen Materialkombinationen darüber hinaus über die Morphologie der Donor- und Akzeptor-Schichten einen möglichst hohen Kontakt zu den Elektroden herzustellen und für eine möglichst große Grenzfläche zwischen den beiden Materialien zu sorgen. Excitons können ansonsten innerhalb ihrer Lebensdauer nicht bis an diese wandern und somit die kann auch die absorbierte Energie nicht in Strom umgewandelt werden. Da diese Themen allerdings Forschungsfelder der organischen Photovoltaik darstellen, soll darauf im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

2 Zielsetzung

Im Folgenden soll die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation im Detail erläutert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene nichtlinear-optisch aktive Donor- π -Akzeptor-Chromophore synthetisiert werden. Dabei wurde entschieden für alle Chromophore denselben Elektronen-Donor zu verwenden, namentlich 2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin. Abbildung 2.1 zeigt die Strukturen der geplanten Chromophore.

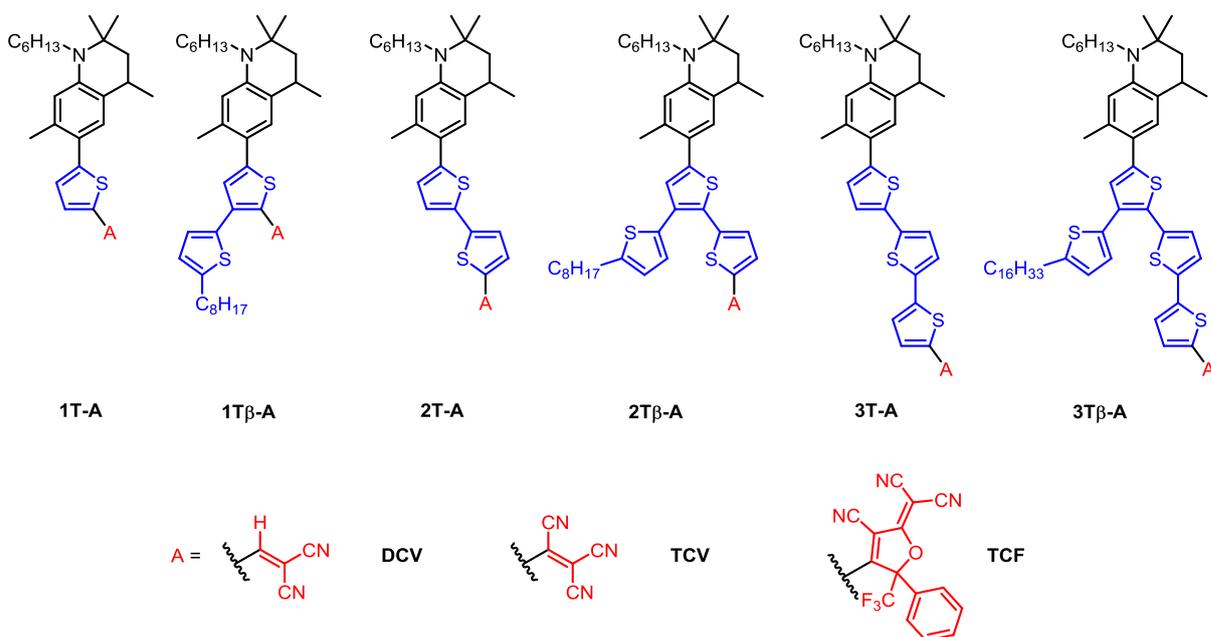


Abbildung 2.1: Geplante Strukturen der linearen und β -verzweigten NLO Chromophore, bestehend aus Tetrahydroquinolin-Donor (schwarz), π -Brückensystem aus linearen und verzweigten Thiophenen (blau) und Akzeptor (rot).

Dieser Donor stellt einen Vertreter aus der Gruppe der ringfixierten Aniline dar und wurde von *Jen et al* zur Darstellung von leistungsfähigen Polyen-Chromophoren verwendet.^[38] Durch die Fixierung des Stickstoffatoms resultiert eine bessere Überlappung der Orbitale des Stickstoffs mit dem π -System des Aromaten wodurch die Donorstärke im Vergleich zu frei drehbaren Anilinderivaten zunimmt. Wie bereits in Kapitel 1.2.1 erwähnt, wurde in der Literatur gezeigt, dass Thiophene in verschiedenen Formen (z.B. als Mono- oder Bithiophen, β -funktionalisiert, EDOT, Dithienylethylen) als π -Brückensysteme in dieser Art von Chromophoren einen guten Mittelweg zwischen hohen erreichbaren Hyperpolarisierbarkeiten

2 Zielsetzung

erster Ordnung β , guter chemischer und thermischer Stabilität sowie leichter Funktionalisierbarkeit bieten.^[19] Aufgrund der bereits an unserem Lehrstuhl vorhandenen Expertise im Bereich der Synthese und Charakterisierung von Polythiophenen^[154–158] wurde entschieden, eine Reihe von linearen sowie β -verzweigten, Thiophen-verbrückten NLO-Chromophoren zu synthetisieren. Aufgrund der eigenen Vorarbeiten auf diesem Gebiet war bereits die gute synthetische Zugänglichkeit der benötigten Bausteine bekannt. Die Einführung der Seitenkettenerweiterung in β -Position sollte dabei als sterisch anspruchsvolle Gruppe die Aggregation der Chromophore einschränken und darüber hinaus die thermische Stabilität der Verbindungen erhöhen. Unterstützt durch DFT-Simulationen sollte untersucht werden, ob und wie durch die Einführung von β -Verzweigungen im Rückgrat der Thiophen-Brücken die elektronischen Eigenschaften der Chromophore beeinflusst werden. Neben der Strukturvariation im π -System der Chromophore sollte ebenfalls der Einfluss der Akzeptorstärke auf die Eigenschaften der Chromophore untersucht werden. Für die Synthese wurden der Dicyano- und der Tricyanovinylakzeptor (DCV und TCV) gewählt, über Simulationen sollten diese darüber hinaus mit dem stärkeren TCF-Akzeptor (s. Kapitel 1.2.1) verglichen werden.

Weiterhin war im Rahmen dieser Dissertation eine vollständige Charakterisierung der dargestellten Moleküle geplant. Dies umfasst die folgenden Charakterisierungsmethoden. Über die Untersuchung des Absorptionsverhaltens der Chromophore in Lösung sollte das solvatochrome Verhalten der Farbstoffe untersucht werden, da dieses bereits ein guter Hinweis auf die angestrebte nichtlinear-optische Aktivität der Farbstoffe ist. Weiterhin sollte die thermische Stabilität der Verbindungen untersucht werden, da dieses ebenfalls von großer Relevanz für die Anwendung der Moleküle ist. Elektrochemische Untersuchungen sollten Auskunft über die energetische Lage der Molekülorbitale und Bandlücken liefern. Über feldinduzierte Frequenzverdopplung (*electric-field-induced second-harmonic generation*, EFISH) sollte grundsätzlich die NLO-Aktivität der Moleküle verifiziert und quantifiziert werden. Auch in diesem Fall war der Einfluss der eingeführten β -Verzweigungen von besonderem Interesse.

Parallel zur Synthese und Charakterisierung der Chromophore sollten diese im Rahmen einer interdisziplinären Kooperation mit dem *Institut für elektrische und optische Nachrichtentechnik (INT)* der *Universität Stuttgart* auch für potentielle Anwendungen in der Elektrooptik untersucht werden. Hierzu wurden basierend auf synthetisch einfach zugänglichen Chromophor-Modellsystemen Ausrichtungsexperimente in sandwichartigen Testsubstraten

2 Zielsetzung

geplant (s. Abbildung 2.2). Die Chromophore sollten hierfür im *guest-host*-Ansatz in eine Matrix aus PMMA eingemischt und anschließend durch Lackschleudern oder Rakeln auf mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Glassubstrate aufgebracht werden. PMMA eignet sich aufgrund seiner optischen Transparenz sowie seiner vergleichsweise niedrigen Glasübergangstemperatur für ataktisches PMMA von 106-113 °C^[159] besonders gut für Experimente dieser Art, da davon ausgegangen werden kann, dass während des Ausrichtungsprozesses nicht die Temperaturstabilitätsgrenze der Chromophore erreicht wird.

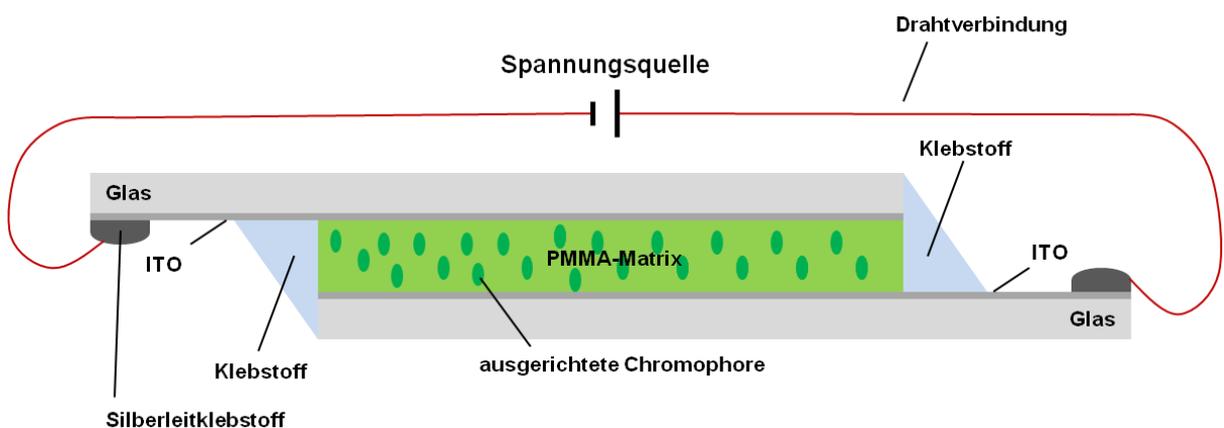


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des „Sandwich“-Substrataufbaus, der für die Ausrichtungsexperimente verwendet wurde.

Nach erfolgter Ausrichtung der Moleküle sollte anschließend mit einem am *INT* gebauten transmissiven Aufbau der r_{33} Koeffizient bestimmt werden. Weiterhin sollten die vielversprechenderen Chromophore außerdem auf Chips mit Silizium-Wellenleitern aufgebracht und dort noch anwendungsnäher getestet werden.

Neben der Erprobung ihrer Fähigkeiten in der Anwendung in der nichtlinearen Optik war außerdem geplant einige der synthetisierten Farbstoffe in einfachen *bilayer*-Solarzellen zu testen. *Roncali et al* haben gezeigt, dass auch für strukturell sehr einfach aufgebaute D- π -A-Chromophore Effizienzen erreichbar sind, die u. a. in einem guten Verhältnis zum erforderlichen Syntheseaufwand stehen.^[160-163]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen und chemische Eigenschaften

3.1.1 Synthesen

Grundsätzlich muss bei der Synthese von D-A-Chromophoren, wie sie für die vorliegende Arbeit geplant waren, auf viel Kreuzkupplungschemie zurückgegriffen werden. Zur Funktionalisierung von Thiophenen und deren Kupplung an weitere Thiopheneinheiten oder andere Bausteine ist in der Literatur bereits umfangreiches Material vorhanden, vieles davon kommt aus dem Bereich der konjugierten Polymere. Auch in unserer eigenen Gruppe war bereits Synthese-Expertise aus diesem Bereich vorhanden, die vor allem für die verzweigten Thiophene genutzt werden sollte. Die Synthese aller Chromophore sollte allgemein in drei Teile aufgeteilt werden. Abbildung 3.1 zeigt die für die Synthesen grundsätzliche geplante Vorgehensweise.

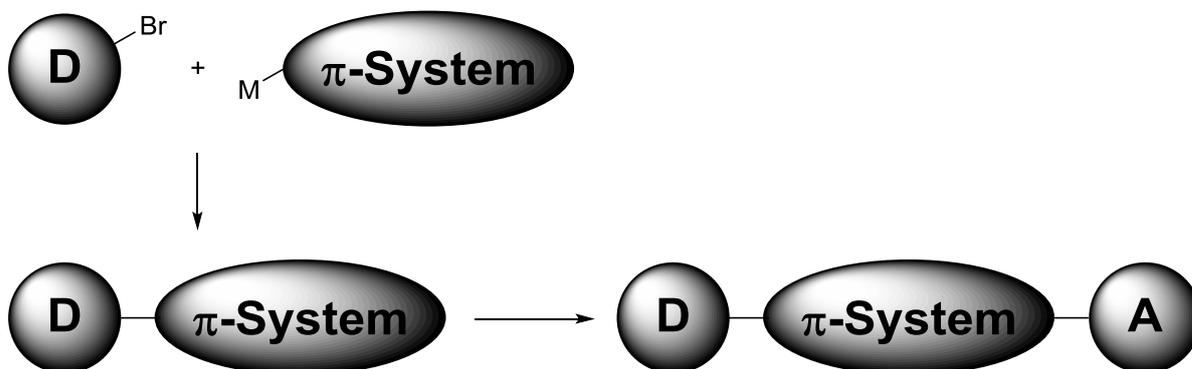


Abbildung 3.1: Geplante Synthese-Vorgehensweise für alle Chromophore. D = Donor, A = Akzeptor, M = kuppelbare Gruppe.

Im Hinblick auf die vielfältigen geplanten Strukturen der NLO-Materialien, die sich bei gleichem Donor im π -Brückensystem sowie dem Akzeptor unterscheiden, sollten die D-A-Chromophore in einer Art Baukastenprinzip aus den einzelnen Bausteinen Donor, π -System und Akzeptor zusammengesetzt werden. Aufgrund dessen war es für die Syntheseplanung wichtig, die jeweiligen Bausteine vorhergehend derartig zu funktionalisieren, dass diese über Kupplungsreaktionen zusammengesetzt werden konnten. In der folgenden Abbildung 3.2 sind noch einmal alle für die Synthese geplanten Strukturen zusammengefasst dargestellt.

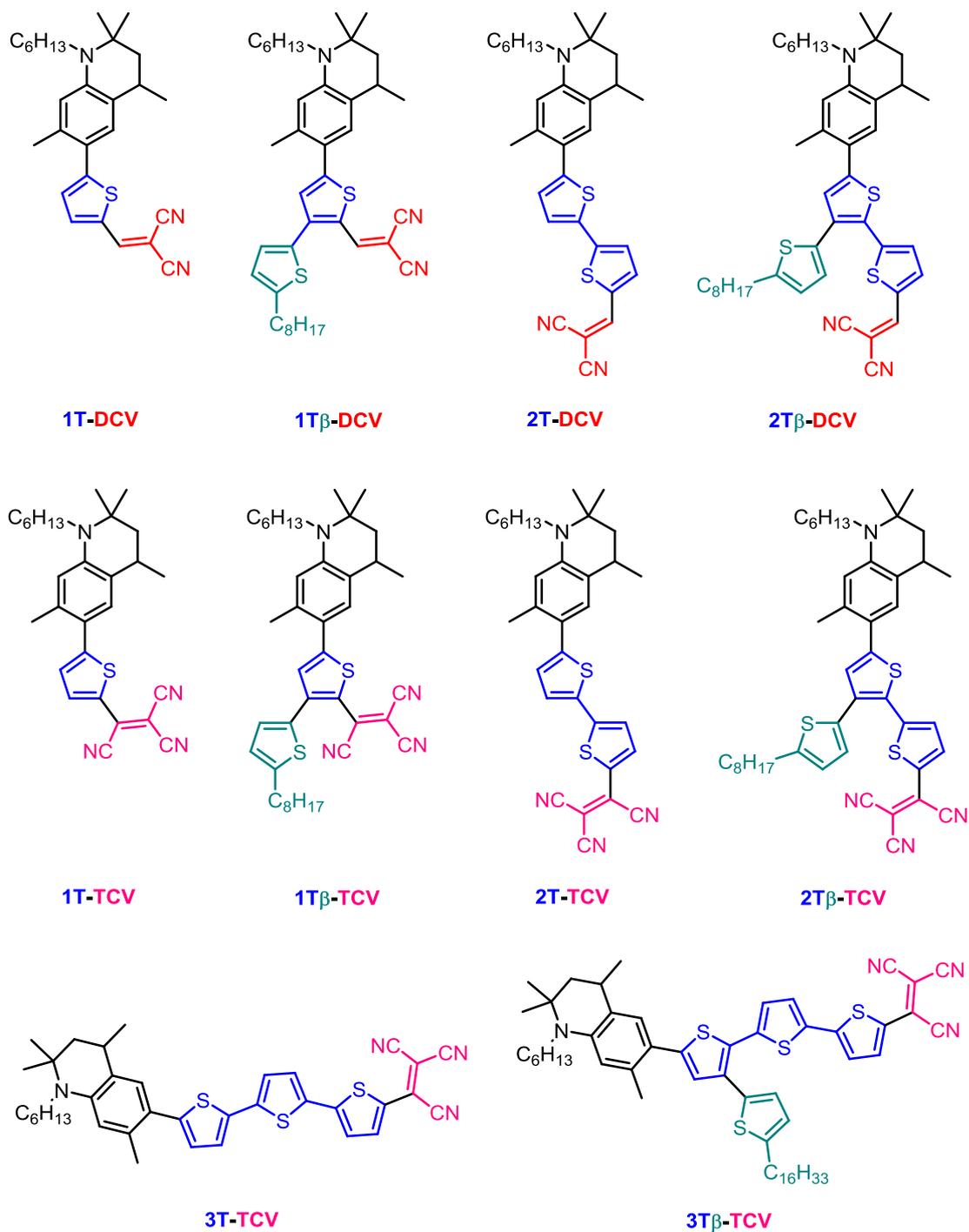


Abbildung 3.2: Übersicht über die für die Synthese geplanten Chromophor-Strukturen. Schwarz: Donor, blau: π -Brückensystem, grün: β -Verzweigung, rot: Dicyaninyl-Akzeptor, magenta: Tricyanovinyl-Akzeptor.

Die Benennung der Moleküle hängt dabei von Faktoren ab, die in Abbildung 3.2 farblich codiert sind. Ob es sich um ein 1T-, 2T- oder 3T-Molekül handelt, hängt von der Länge des π -

3 Ergebnisse und Diskussion

Brückensystems, also der direkten Anzahl von Thiophenen zwischen Donor und Akzeptor ab. Handelt es sich um ein Molekül, dessen π -Brückensystem ein β -verknüpftes Alkylthiophen als Seitenkette trägt, so wird der Bezeichnung 1T, 2T oder 3T ein β nachgestellt. Um zu berücksichtigen, welcher der geplanten Akzeptoren im jeweiligen Molekül vorkommt, wird die Chromophor-Bezeichnung schließlich mit der jeweils zutreffenden Abkürzung abgeschlossen. Der Donor wird in der erdachten Nomenklatur nicht berücksichtigt, da er für alle Moleküle gleich bleibt.

3.1.1.1 Synthese des Donorbausteins

Da der Baustein für den Donor-Teil der Chromophore für alle geplanten Farbstoffe derselbe sein sollte, wurde dessen Synthese als erste in Angriff genommen. Die durchgeführte Syntheseroute des Bausteins ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

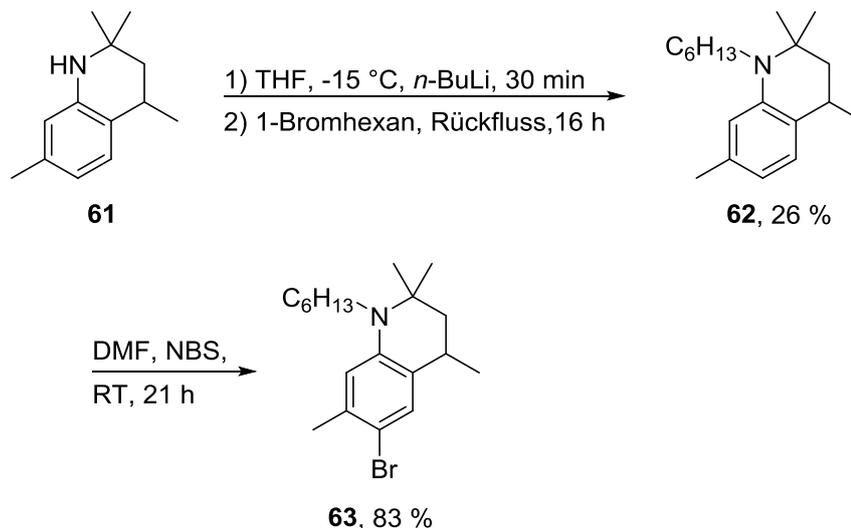


Abbildung 3.3: Übersicht über die zweistufige Synthese des bromierten Donorbausteins **63**.

Der benötigte Baustein des Donors wurde über eine zweistufige Syntheseroute dargestellt. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (**61**) als Ausgangsmaterial wurde im ersten Schritt zunächst das sekundäre Amin des Donors in Anlehnung an *Chen et al* nach Deprotonierung über *n*-Butyllithium mit 1-Bromhexan alkyliert.^[164] Die Ausbeute an **62** der Alkylierung betrug 26 %. Über destillative Aufreinigung konnte nach jeder durchgeführten Reaktion das Edukt wiedergewonnen und so erneut verwendet werden. Im zweiten Schritt folgte dann die Bromierung des alkylierten Donors mittels NBS gemäß *Wu et al.*^[165] Reaktionszeiten von etwa 20 Stunden lieferten Ausbeuten von über 80 %. Das Reaktionsgemisch wurde chromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Abbildung 3.4 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des aufgereinigten fertigen Donorbausteins **63**.

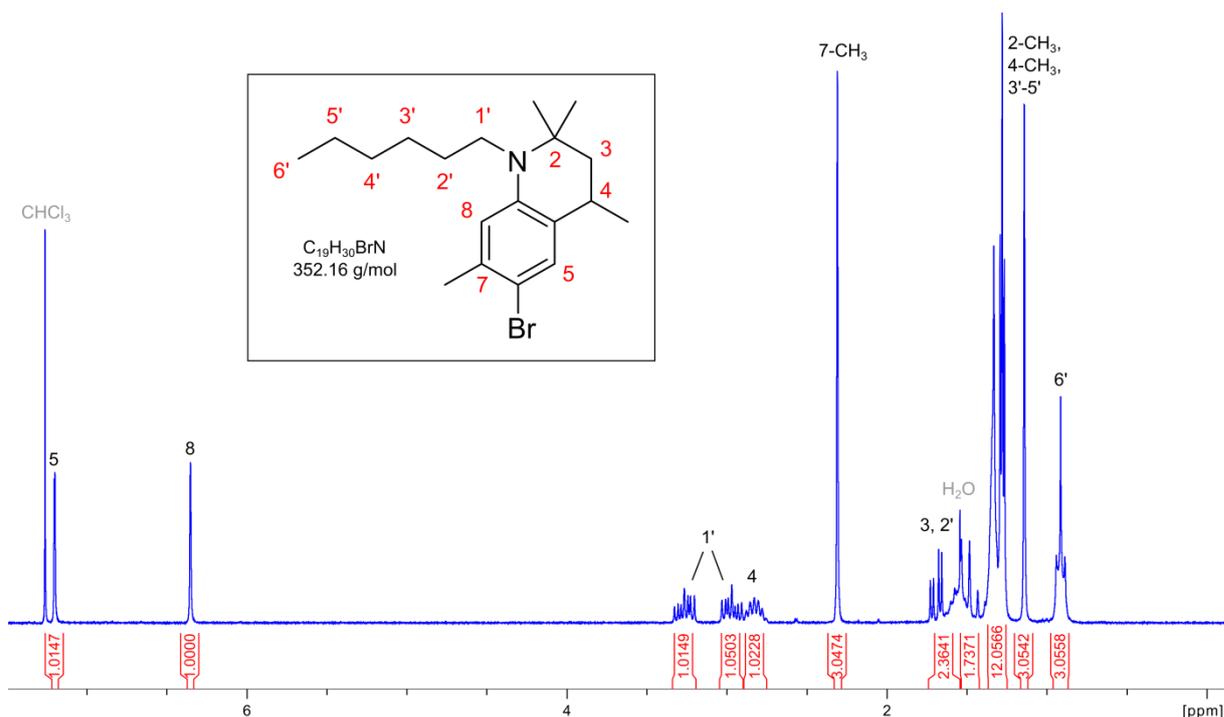


Abbildung 3.4: ^1H -NMR-Spektrum des Donorbausteins **63** in CDCl_3 nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

Im Spektrum konnten alle Signale der Zielverbindung zugeordnet werden. Im Aromatenbereich zeigen sich die beiden Phenyl-Singulets des Moleküls bei jeweils 7.20 ppm und 6.35 ppm. Die nahe des Stickstoffatoms gelegenen, stark aufgespaltenen Signale der Protonen in 1'-Position liegen im Bereich von 3.34-2.89 ppm. An diesen Bereich schließen sich alle weiteren Signale der Alkylprotonen an, von denen das Signal der am Phenylring gelegenen Methylgruppe in 7-Position mit 2.31 ppm noch am weitesten ins Tieffeld verschoben ist.

3.1.1.2 Synthese der linearen DCV-Chromophore 1T-DCV und 2T-DCV

Nach Erhalt des Donorbausteins wurde zunächst die Synthese der linearen DCV-Farbstoffe in Angriff genommen. Hierfür war es zuerst nötig, die Bausteine des konjugierten π -Systems zu synthetisieren. Abbildung 3.5 zeigt den Überblick über die hierzu durchgeführten Reaktionen.

3 Ergebnisse und Diskussion

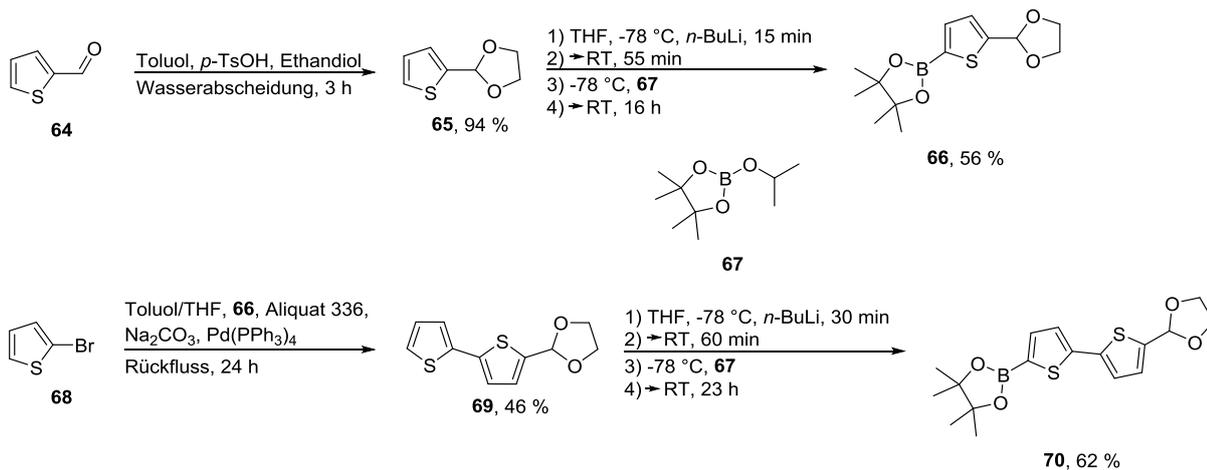


Abbildung 3.5: Syntheseschema zur Darstellung der Bausteine der konjugierten Brücken für die D- π -A-Chromophore **1T-DCV** und **2T-DCV**.

Aufgrund der besseren Handhabbarkeit und/oder geringeren Giftigkeit im Vergleich zu den verfügbaren Alternativen wie der Kumada- oder Stille-Kupplung wurde entschieden die benötigten Bausteine als Bororganyle für eine nachfolgende Suzuki-Kupplung mit dem vorbereiteten Donor herzustellen. Beide Bausteine wurden dabei so konzipiert, dass bereits das für die spätere Kondensation benötigte Aldehyd vorhanden war. Dafür wurde ausgehend von 2-Thiophencarboxaldehyd (**64**) die acetalgeschützte Spezies **65** gemäß *Steinberger et al* dargestellt.^[166] Deprotonierung mit anschließender Reaktion mit **67** lieferte das fertige Borolan **66**. Dieses wurde ebenfalls verwendet um in einer ersten Suzuki-Kupplung gemäß *Anant et al* das acetalgeschützte Bithiophen **69** zu synthetisieren^[167] welches anschließend analog zum ersten Borolan **66** mit **67** zur Reaktion gebracht wurde.^[166] Die beiden fertigen Bausteine **66** und **70** wurden beide nach der Aufarbeitung und Charakterisierung per NMR-Spektroskopie ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. So wurde im Laufe dieser Arbeit mit allen weiteren dargestellten Kupplungsreagenzien verfahren.

Die dargestellten Kupplungsbausteine wurden nun gemäß Abbildung 3.6 zu den Chromophoren **1T-DCV** und **2T-DCV** umgesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

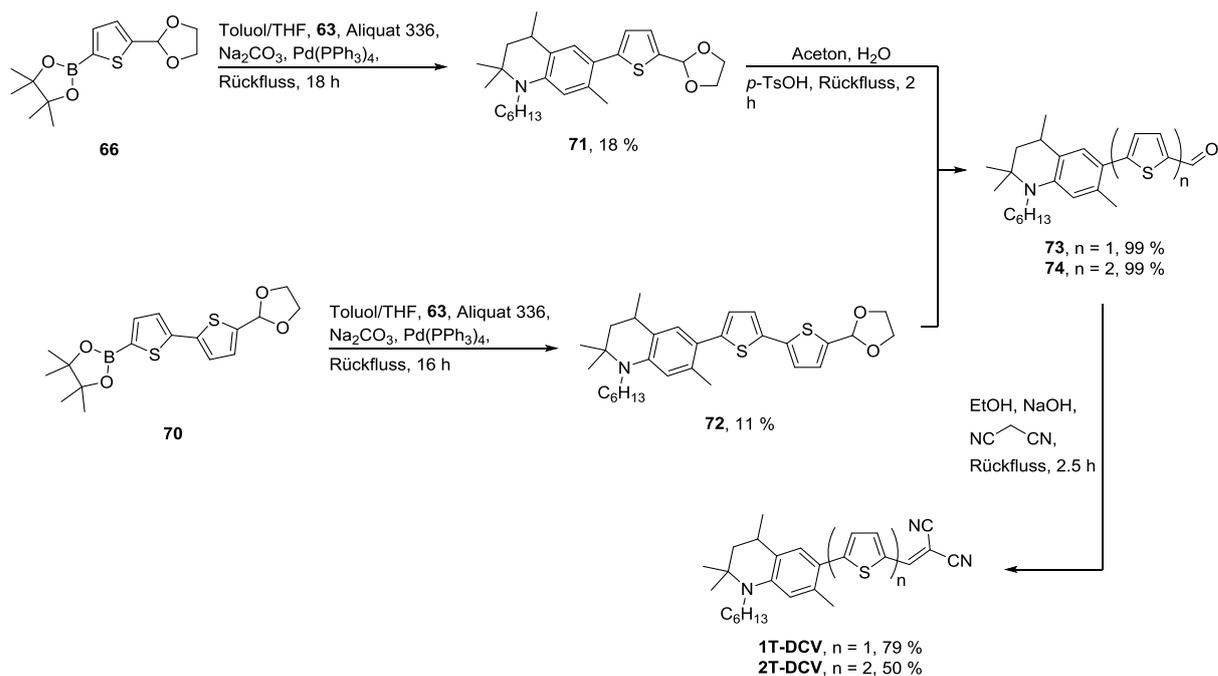


Abbildung 3.6: Syntheseschema zur Darstellung der D- π -A-Chromophore **1T-DCV** und **2T-DCV**.

Beide Kupplungsbausteine wurden angelehnt an *Anant et al* in einer Suzuki-Kupplung mit dem Donorbaustein **63** zur Reaktion gebracht.^[167] In beiden Fällen konnte das Kupplungsprodukt erhalten werden, jedoch nur in geringer Ausbeute. Aufgrund dieser Beobachtung wurde entschieden für die nachfolgenden Farbstoffe auf die Stille-Kupplung als alternative Methode zurückzugreifen. Die geschützten Acetale **71** und **72** wurden nach ihrer Aufreinigung angelehnt an *Sterzycki* in einem Aceton/Wasser-Gemisch mit p -Toluolsulfonsäure anstatt von Pyridinium- p -toluolsulfonat entschützt.^[168] Die Schützungen verliefen in beiden Fällen quantitativ.

Im letzten Schritt wurden die entschützten Aldehyde **73** und **74** mit Malonsäuredinitril umgesetzt.^[105] Die Bildung der DCV-funktionalisierten Chromophore **1T-DCV** und **2T-DCV** in der durch NaOH katalysierten Knövenagelkondensation konnte bereits nach wenigen Minuten durch einen intensiven Farbumschlag nach dunkelrot erkannt werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Produkte gestaltete sich unproblematisch. Beide Moleküle konnten in guter Reinheit in Ausbeuten von 79 % und 50 % isoliert werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Endprodukte sind in der nachfolgenden Abbildung 3.7 dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

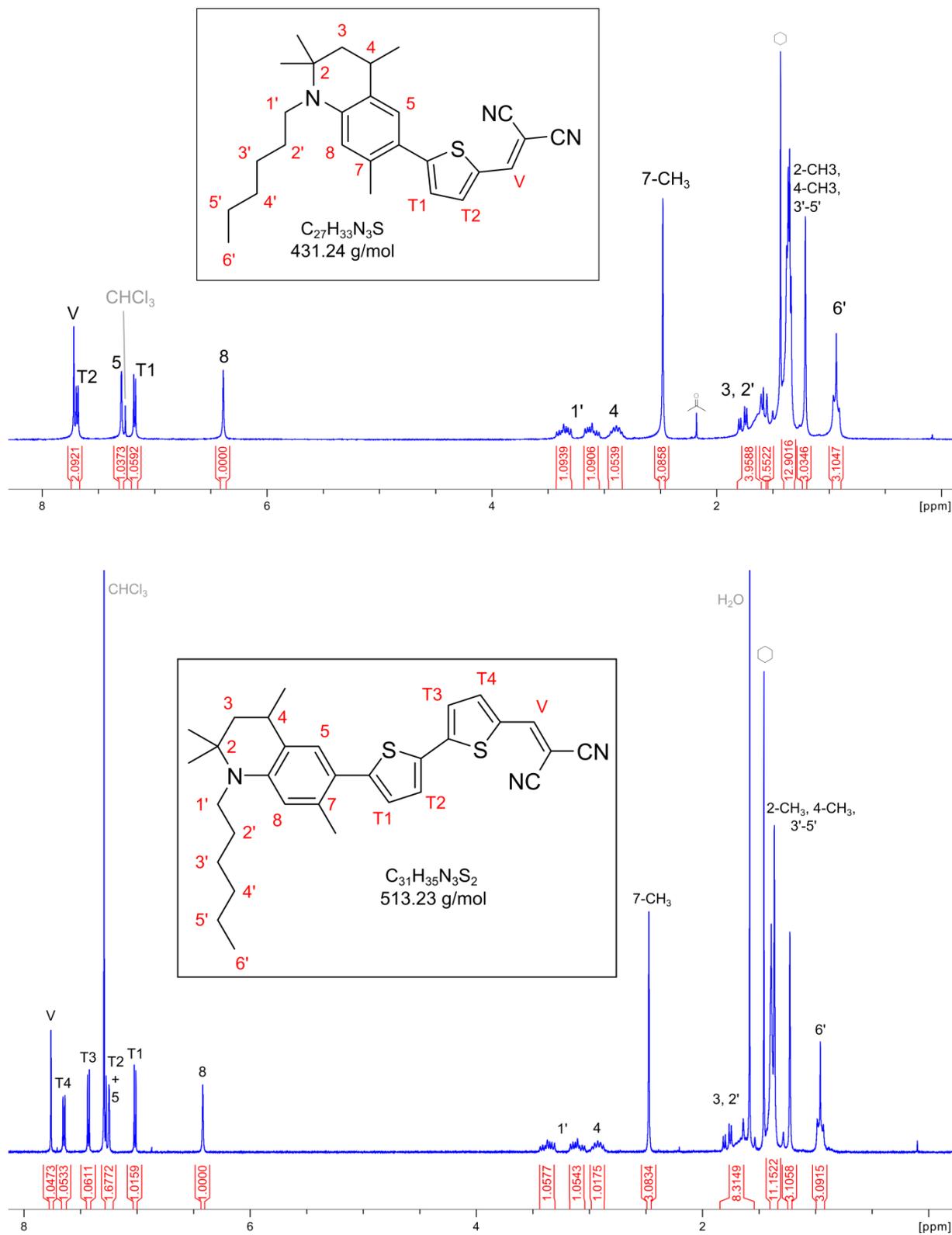


Abbildung 3.7: ¹H-NMR-Spektren der Chromophore **1T-DCV** (oben) und **2T-DCV** (unten) in CDCl₃ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die erfolgreiche Verknüpfung mit dem Akzeptor ist in beiden Fällen durch das Verschwinden des Aldehyd-Protons der Vorstufen bei $\delta = 9.85$ ppm sowie dem Erscheinen des Vinyl-*H* des Akzeptors bei $\delta = 7.72$ ppm erkennbar. Im Aromatenbereich zeigen sich für **1T-DCV** die Singulets des Donors sowie beide Dubletts des π -Brückenthiothens bei $\delta = 7.69$ ppm und $\delta = 7.18$ ppm. Für **2T-DCV** kommen weitere zwei Dubletts bei $\delta = 7.40$ ppm und $\delta = 6.99$ ppm für die zusätzliche Thiophen-Einheit hinzu. Beide Spektren zeigen alle Signale des Donors im Alkylbereich.

3.1.1.3 Synthese der β -verzweigten DCV-Chromophore 1T β -DCV und 2T β -DCV

Zur Herstellung der verzweigten Chromophore war es an dieser Stelle nötig Bausteine zu synthetisieren, die bereits die β -Verzweigung im Thiophen-Brückenteil trugen. Hierzu wurde der Ansatz einer konvergenten Syntheseroute gewählt. Dieser Ansatz wurde von *Scheuble et al* im Zusammenhang mit der Synthese von Monomeren für seitekettenerweiterte Polythiophene eingeführt.^[158,169] Abbildung 3.8 zeigt zunächst das Vorgehen für die Vorstufen von 1T β -DCV.

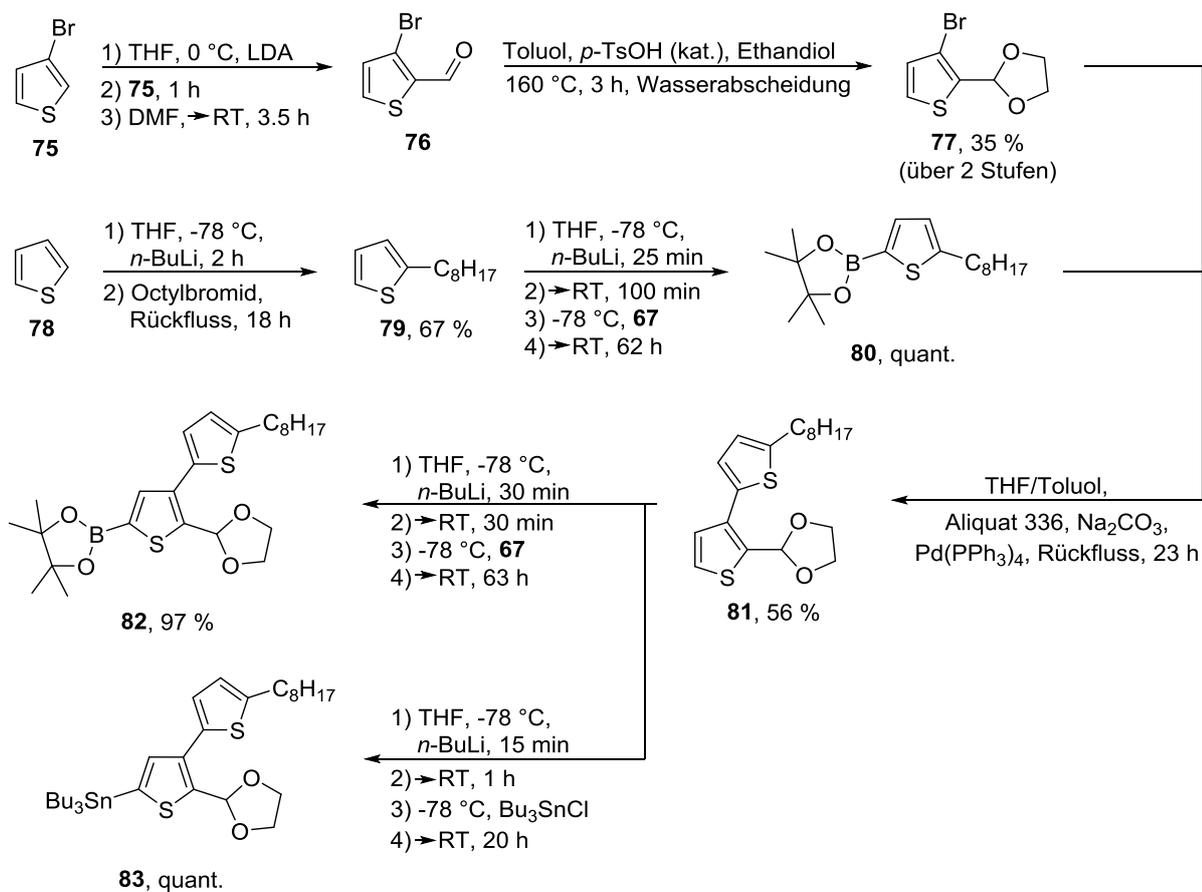


Abbildung 3.8: Konvergente Synthese der verzweigten Kupplungsbausteine **82** und **83** des Chromophors 1T β -DCV.

Unabhängig voneinander wurden für den verzweigten Baustein des konjugierten Brückensystems von 1T β -DCV zunächst die Thiopheneinheit, welche später die π -Verbrückung des Chromophors darstellen würde, sowie die Einheit, welche später die

Verzweigung bilden sollte, synthetisiert. Für die Einheit in Kettenrichtung wurde, um die Einführung der Verzweigung zu ermöglichen, von 3-Bromthiophen (**75**) ausgegangen. Selektive Deprotonierung mit LDA in α -Position zum Brom und anschließende Reaktion mit DMF lieferte das Aldehyd **76**.^[170] Dieses wurde mit Ethylenglykol geschützt. Die Ausbeute an Acetal **77** von nur 35 % über zwei Stufen wurde vermutlich durch sterische Hinderung durch das nahe Brom bei der Einführung des Acetals hervorgerufen. Die Darstellung des Seitenkettenbausteins wurde ausgehend von Thiophen (**78**) begonnen. Dieses wurde in zwei Schritten durch einfache α -Funktionalisierung mit 1. Octylbromid und 2. **67** zum alkylierten Suzuki-Kupplungsreagenz **80** umgesetzt.^[166,171] Die Ausbeuten lagen in beiden Fällen bei über 66 %. Im Fall der Alkylierung fiel laut $^1\text{H-NMR}$ doppelt alkyliertes Thiophen als Nebenprodukt an, welches aber problemlos über destillative Aufreinigung als Rückstand im Sumpf abgetrennt werden konnte.

Die Bausteine **77** und **80** wurden über eine Suzuki-Kreuzkupplung zum β -verzweigten Bithiophen **81** zusammengeführt.^[167] Um einen direkten Vergleich von Suzuki- und Stille-Kupplung bei der Reaktion mit Donor **63** zu ermöglichen, wurde ausgehend von **81** sowohl das Suzuki-Reagenz 2-(2'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**82**) als auch analog dazu das Stille-Reagenz (2'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)tributylstannan (**83**) hergestellt. Die Bedingungen zur Einführung der Tributylzinn-Gruppe wurden ebenfalls von *Steinberger et al*^[166] übernommen.

Für die Darstellung des um eine Thiophen-Einheit längeren verzweigten π -Brückenbausteins **87** (s. Abbildung 3.9) wurde auf frühere Arbeiten von *Dr. Martin Scheuble* aus unserem Arbeitskreis zurückgegriffen. Während seiner Arbeiten zur Darstellung von konjugierten Polythiophenen führte er umfangreiche Arbeiten zur Optimierung der Synthese und Aufreinigung der benötigten Monomerbausteine durch.^[158,169]

3 Ergebnisse und Diskussion

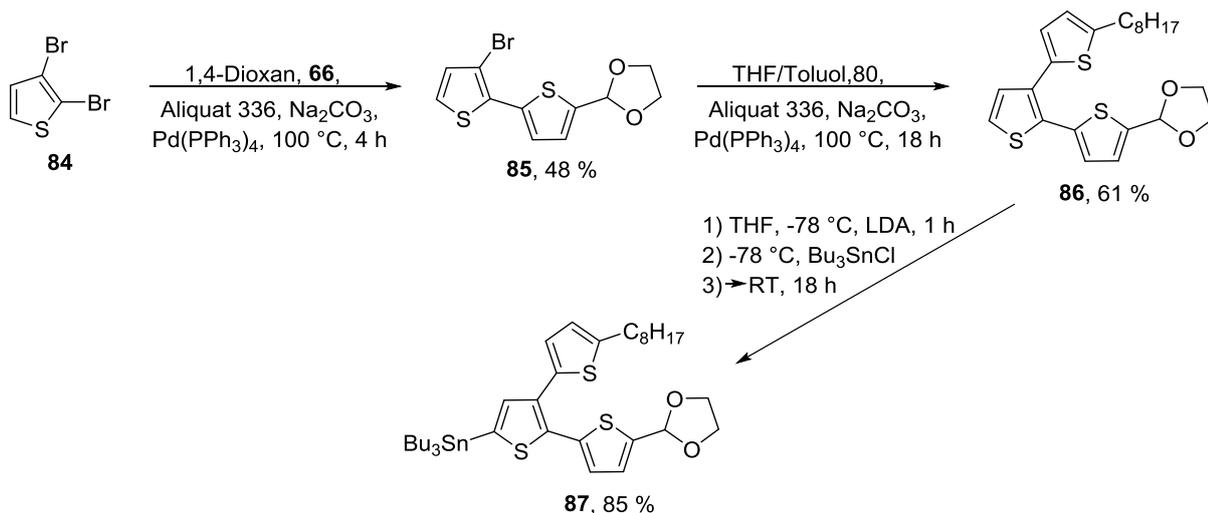


Abbildung 3.9: Konvergente Synthese des verzweigten Bausteins **87** für das Chromophor **2Tβ-DCV**.

Ausgehend vom kommerziell verfügbaren 2,3-Dibromthiophen (**84**) wurde mittels einer an *Pereira et al* angelehnten Suzuki-Kupplung in 1,4-Dioxan das Bithiophen **85** synthetisiert.^[172] Die relativ kurze Reaktionsdauer von 4 Stunden machte es möglich selektiv in α -Position zu koppeln. Das gewünschte Produkt wurde über Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt. Eine weitere Kupplung mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**80**, Abbildung 3.8) führte zum Terthiophen **86**,^[167] welches anschließend in einem finalen Schritt mit LDA und Tributylzinnchlorid zum fertigen Stille-Reagenz (5-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)tributylstannan **87** umgesetzt wurde.^[173] Beide Stille-Reagenzien, sowohl **83** als auch **87** enthielten laut ¹H-NMR-Spektroskopie nach der Aufarbeitung noch einen Überschuss an eingesetztem Zinnorganyl, wurden jedoch ohne weitere Aufreinigung für die darauffolgenden Syntheseschritte weiter umgesetzt. Aufgrund vorhergehend festgestellter Instabilität von Zinnorganylen während säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel sowie deren grundsätzlich potentiell hohen Toxizität wurde entschieden, mit diesen Verbindungen so wenige Arbeitsschritte wie notwendig durchzuführen und sie in der vorliegenden Reinheit umzusetzen.

Die Bausteine der verzweigten DCV-Chromophore, **82**, **83** und **87** wurden nun mit dem Donor **63** gekuppelt. Eine Übersicht über die Synthese der fertigen verzweigten Farbstoffe ist in der folgenden Abbildung 3.9 dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

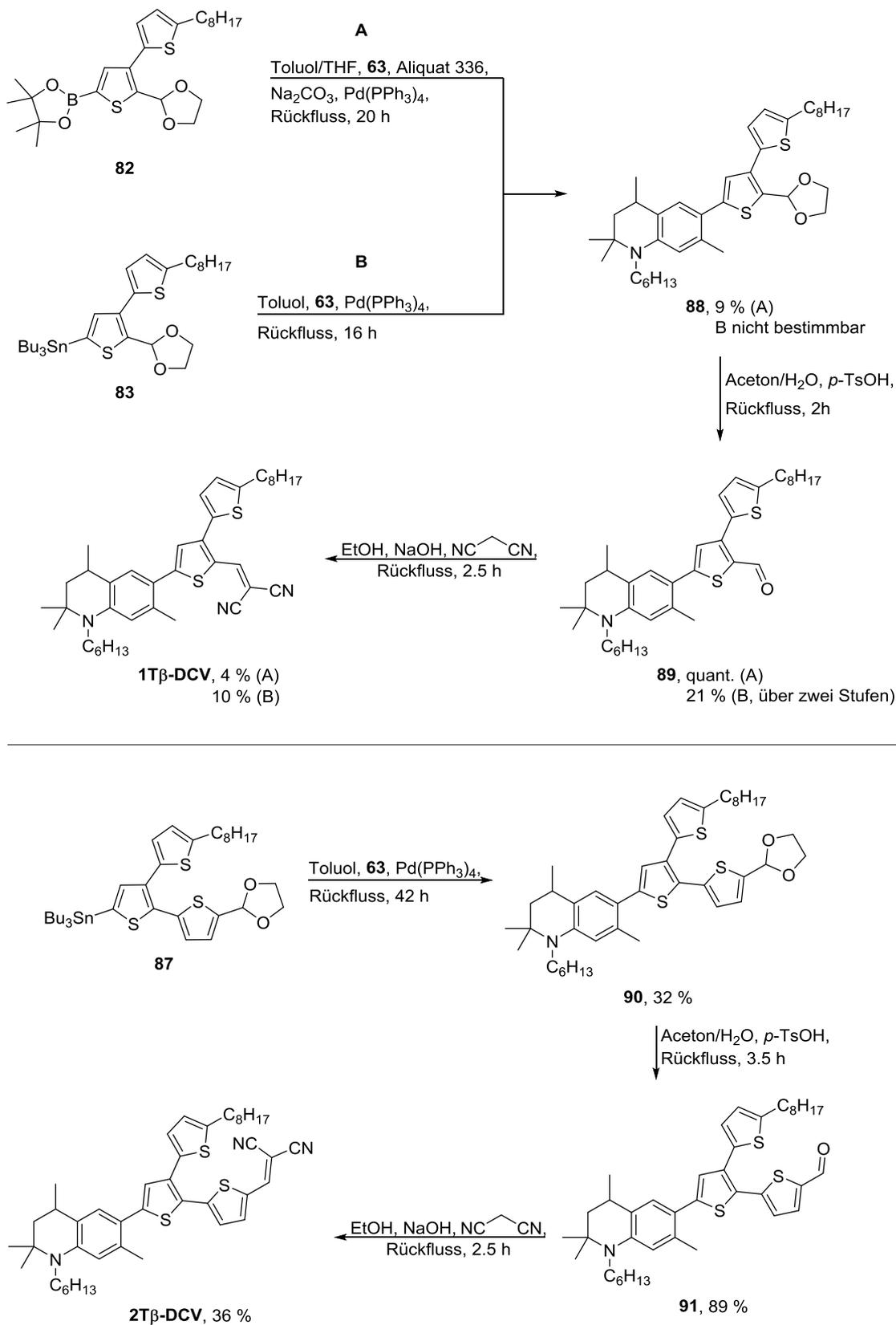


Abbildung 3.10: Syntheschema zur Darstellung der D- π -A-Chromophore **1T β -** und **2T β -DCV** aus den Bausteinen **82**, **83** und **87**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von **82** mit **63** zum Acetal **88** (Reaktionsweg A) verlief wie bereits bei den Suzuki-Kupplungen der linearen Bausteine mit einer nur sehr geringen Ausbeute von 9 %. Nach quantitativer Entschützung zum Aldehyd **89** war hier die Ausbeute über zwei Stufen im direkten Vergleich zum Stille-Reagenz^[174] mit diesen 9 % gegenüber 21 % auch nur weniger als halb so groß. Aufgrund dieser Tatsache wurden für die noch folgenden Farbstoffe nur noch Stille-Kupplungen in diesem Schritt durchgeführt. Die weitere Umsetzung mit Malonsäuredinitril in Ethanol zum fertigen Chromophor **1T β -DCV** verlief allerdings in beiden Fällen mit nur maximal 10 %. Dies ist zum größten Teil der schwierigen Aufreinigung geschuldet. Aufgrund des hohen Anteils von Alkylketten im verhältnismäßig kleinen Chromophor war das Laufverhalten des Produkts und des Edukts **89**, sowie teilweise aus der Kupplung herrührenden Bausteinen in chromatographischen Methoden sehr ähnlich. Eine Kombination aus klassischer Säulenchromatographie an Kieselgel, *reverse phase* Chromatographie sowie Größenausschlusschromatographie machte letztendlich eine Isolation des sauberen Produkts möglich. Aufgrund der vielen Schnitte, die bei der Aufreinigung durchgeführt werden mussten, konnte jedoch keine hohe Ausbeute erreicht werden. Im Vergleich dazu verlief die Synthese und nachfolgende Aufreinigung des um ein Thiophen verlängerten Chromophors **2T β -DCV** deutlich besser. Sowohl in der Kupplung von **87** mit **63** als auch in der Funktionalisierung von **91** mit dem Akzeptor konnten höhere Ausbeuten von 32 % und 36 % erzielt werden. Auch die vorhergehenden Probleme bei der Aufreinigung des Endproduktes blieben bei der 2T-Variante aus. Die ¹H-NMR-Spektren beider isolierter Chromophore sind in Abbildung 3.11 gezeigt.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1T β -DCV** zeigt trotz der erwähnten Problematik bei der chromatographischen Aufreinigung keine Verunreinigungen mehr im Aromatenbereich. Die erfolgreiche Entfernung des Edukts lässt sich dabei am besten daran erkennen, dass das charakteristische Signal des Aldehyd-Protons um 10 ppm fehlt. Auch das Spektrum von **2T β -DCV** zeigt sich frei von Verunreinigungen. Für beide Farbstoffe zeigt sich wie schon bei den linearen Chromophoren das Signal des Vinyl-*H*'s des Akzeptors bei $\delta = 7.99$ ppm und $\delta = 7.63$ ppm. Aufgrund der eingeführten β -Verzweigung zeigen beide Verbindungen ein drittes Singulett im Aromatenbereich bei $\delta = 7.1$ ppm bzw. $\delta = 7.0$ ppm. Im Alkylbereich der Spektren kommen aufgrund der zusätzlichen Alkylkette im π -Brückensystem der Chromophore jeweils 17 Protonen hinzu.

3 Ergebnisse und Diskussion

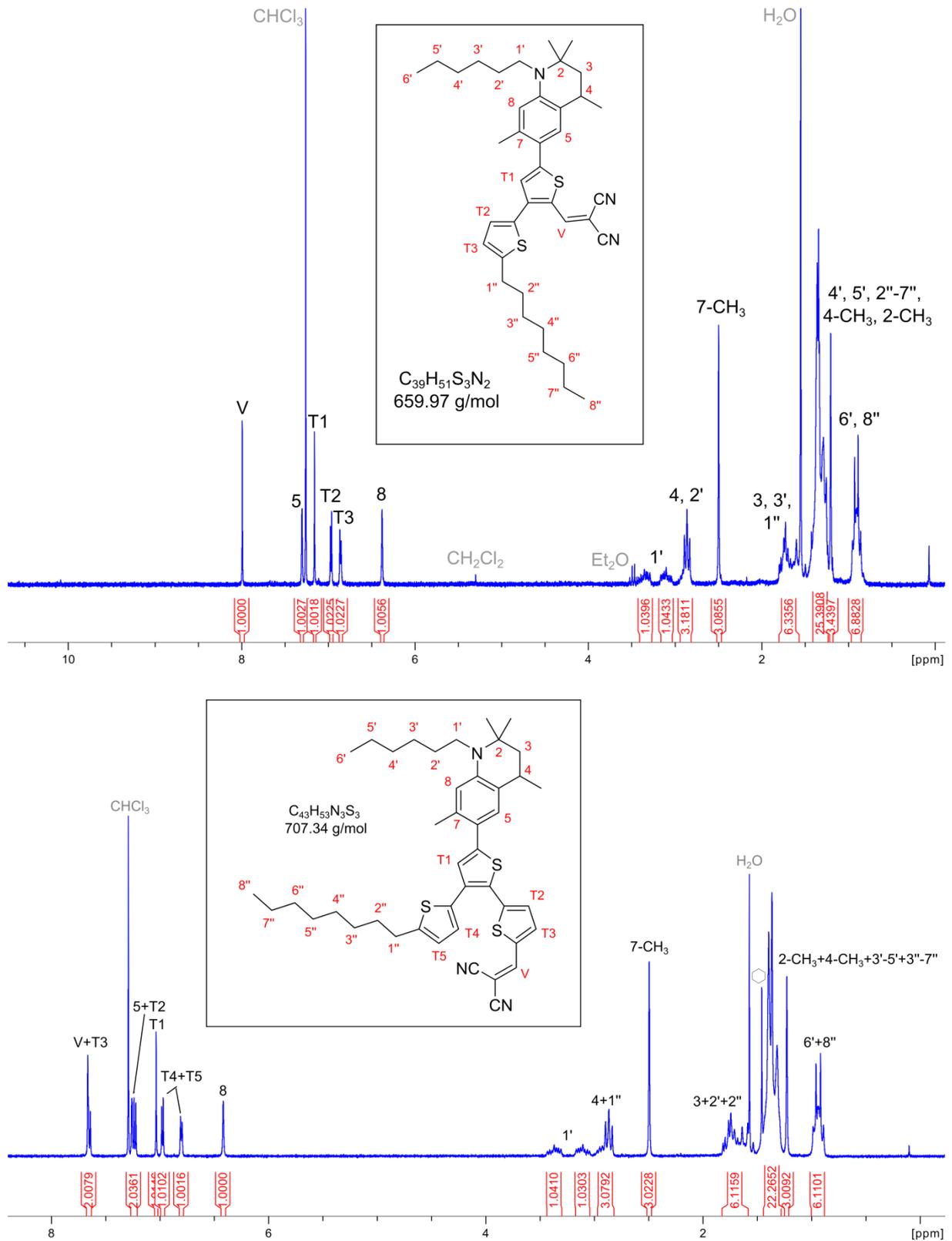


Abbildung 3.11: 1H -NMR-Spektren der Chromophore **1Tβ-DCV** (oben) und **2Tβ-DCV** (unten) in $CDCl_3$ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

3.1.1.4 Synthese der linearen TCV-Chromophore 1T-TCV, 2T-TCV und 3T-TCV

Wie schon für die DCV-Homologen wurden für alle TCV-Chromophore zunächst die linearen Bausteine für die π -Brücke hergestellt. Da für die Einführung des TCV-Akzeptors allerdings keine Aldehyd-Funktion am Molekürückgrat benötigt wird, mussten die Vorstufen kein Acetal tragen. Zur späteren Darstellung der verzweigten Bausteine musste lediglich sichergestellt werden, dass die donorferne α -Position geschützt war. Da die TMS-Schutzgruppe für die Bedingungen in den durchzuführenden Syntheseschritten eine ausreichende Stabilität aufweist und gleichzeitig nach Fertigstellung des kompletten Bausteins über TBAF wieder leicht entfernbare ist, wurde entschieden diese zur Schützung der endständigen α -Position zu verwenden. Das Vorgehen zur Darstellung der linearen Bausteine wird in Abbildung 3.12 zusammengefasst.

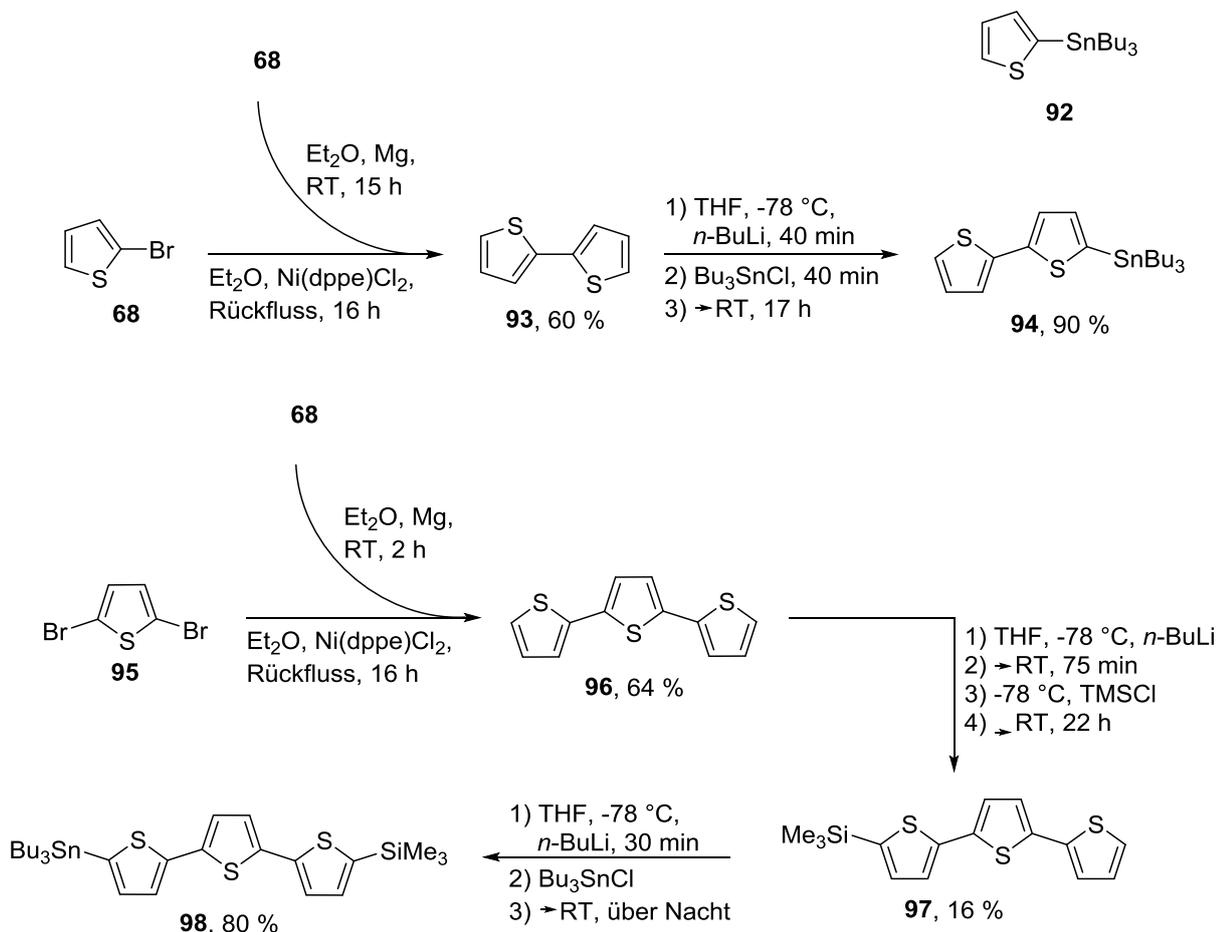


Abbildung 3.12: Syntheschema zur Darstellung der Stille-Reagenzien für die linearen TCV-Chromophore.

3 Ergebnisse und Diskussion

2-Tributylstannylthiophen (**92**) konnte kommerziell erworben werden und das 2T-Homologe **94** war über zwei Stufen mit Ausbeuten von 60 % und 90 % zugänglich. Zur Synthese des Bithiophens **93** wurde ebenso wie zur Darstellung des Terthiophens **96** eine Nickel-katalysierte Negishi-Kreuzkupplung gemäß *Li et al* verwendet.^[175] Das benötigte Grignard-Reagenz war für beide Moleküle zugänglich und die Endprodukte konnten über Destillation (**93**) bzw. Umkristallisation aus MeOH (**96** in Ausbeuten von 60 % und 64 % isoliert werden. Funktionalisierung von **93** mit Tributylzinnchlorid führte zum Baustein **94**.^[176] Dieselbe Vorgehensweise für das Terthiophen **96** hätte ebenso zu einem bereits verwendbaren Baustein für das 3T-Molekül geführt. Da allerdings geplant war im Zuge dieser Synthese einen Baustein zu synthetisieren, der sowohl für **3T-TCV** als auch für eine weitere ursprünglich geplante Synthese verwendbar war, wurde **96** zunächst mit Trimethylchlorsilan geschützt.^[177] Die schlechte Ausbeute in diesem Schritt wurde von Löslichkeitsproblemen verursacht. Beim Abkühlen der Lösung während der Reaktion fiel ein großer Teil des schlecht löslichen Terthiophens (**96**) aus. Da das Reaktionsgefäß nicht ausreichend groß war um ausreichend zusätzliches trockenes Lösungsmittel hinzuzufügen um das Edukt bei dieser Temperatur vollständig zu lösen erzeugte der dadurch entstandene Überschuss von *n*-BuLi in der Lösung die Bildung von zweifach geschütztem Terthiophen als Nebenprodukt. Somit lagen neben dem gewünschten Produkt **97** sowohl die zweifach geschützte Verbindung als auch **96** im Reaktionsgemisch vor. Dies führte in Kombination mit der schwierigen Aufreinigung des Gemisches zu einer Ausbeute von lediglich 16 %. Der Kupplungsbaustein **98** konnte im letzten Schritt in einer Ausbeute von 80 % laut ¹H-NMR erhalten werden.

Die Bausteine **92**, **94** und **98** wurden im Folgenden weiter zu den fertigen Chromophoren umgesetzt. Die durchgeführten Reaktionen sind in Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 dargestellt. Die Arbeiten an den Molekülen **98** und **101** wurden von *Patrick Walther* im Rahmen seines Forschungspraktikums^[178] unter meiner Anleitung durchgeführt.

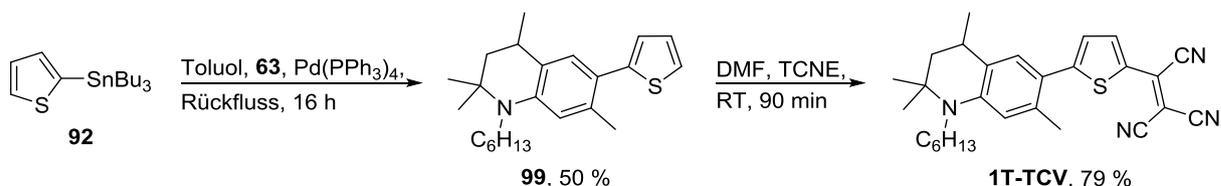


Abbildung 3.13: Synthese des D- π -A-Chromophors **1T-TCV**.

3 Ergebnisse und Diskussion

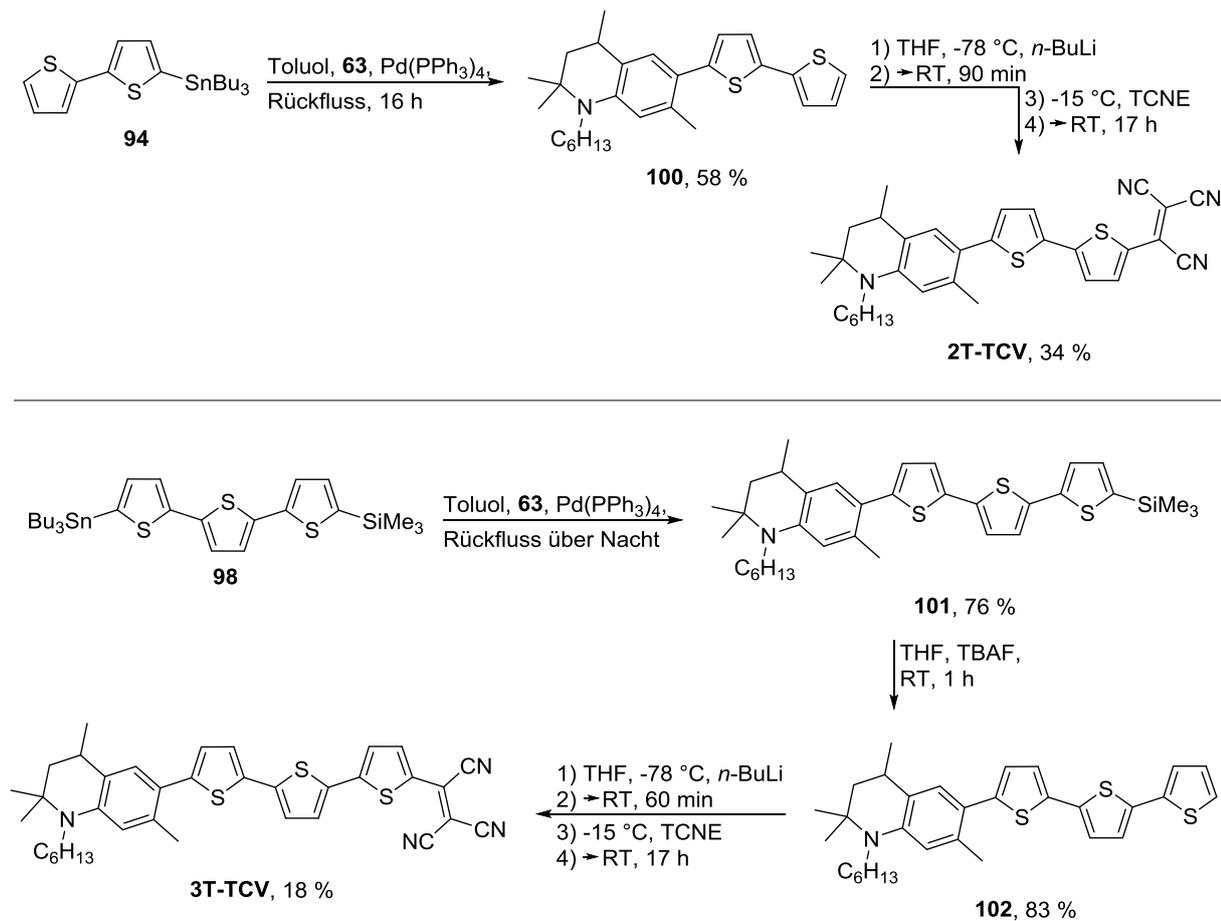


Abbildung 3.14: Syntheschema zur Darstellung der D- π -A-Chromophore **2T-TCV** und **3T-TCV**.

Die durchgeführten Stille-Kupplungen^[174] mit Donor **63** führten für alle drei Chromophor-Vorstufen **92**, **94** und **98** zu Ausbeuten zwischen 50 % und 76 %. Im Folgenden konnte der 1T-Vorläufer **99** in DMF direkt bei Raumtemperatur mit Tetracyanoethylen^[179] (TCNE) in sehr guter Ausbeute zum Endprodukt **1T-TCV** umgesetzt werden (s. Abbildung 3.12). Für die längeren 2T- und 3T-Chromophore war es allerdings nicht möglich durch eine direkte Umsetzung mit TCNE in DMF zu den gewünschten **2T-TCV** und **3T-TCV** Chromophoren zu gelangen. Anhand von NMR-Messungen konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung gezeigt werden, dass kein Produkt gebildet wurde. Dies wurde auf eine reduzierte Reaktivität der α -Position zurückgeführt. In Folge dessen wurde die α -Position in Anlehnung an die Literatur gemäß *Cai et al* deprotoniert um deren Reaktivität zu erhöhen.^[180] Über diese Methode konnten **2T-TCV** in 34 % Ausbeute und **3T-TCV** nach vorheriger Entschützung

3 Ergebnisse und Diskussion

von **101** mit TBAF^[181] in 18 % Ausbeute erhalten werden. Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 zeigen die ¹H-NMR-Spektren der aufgereinigten Endprodukte.

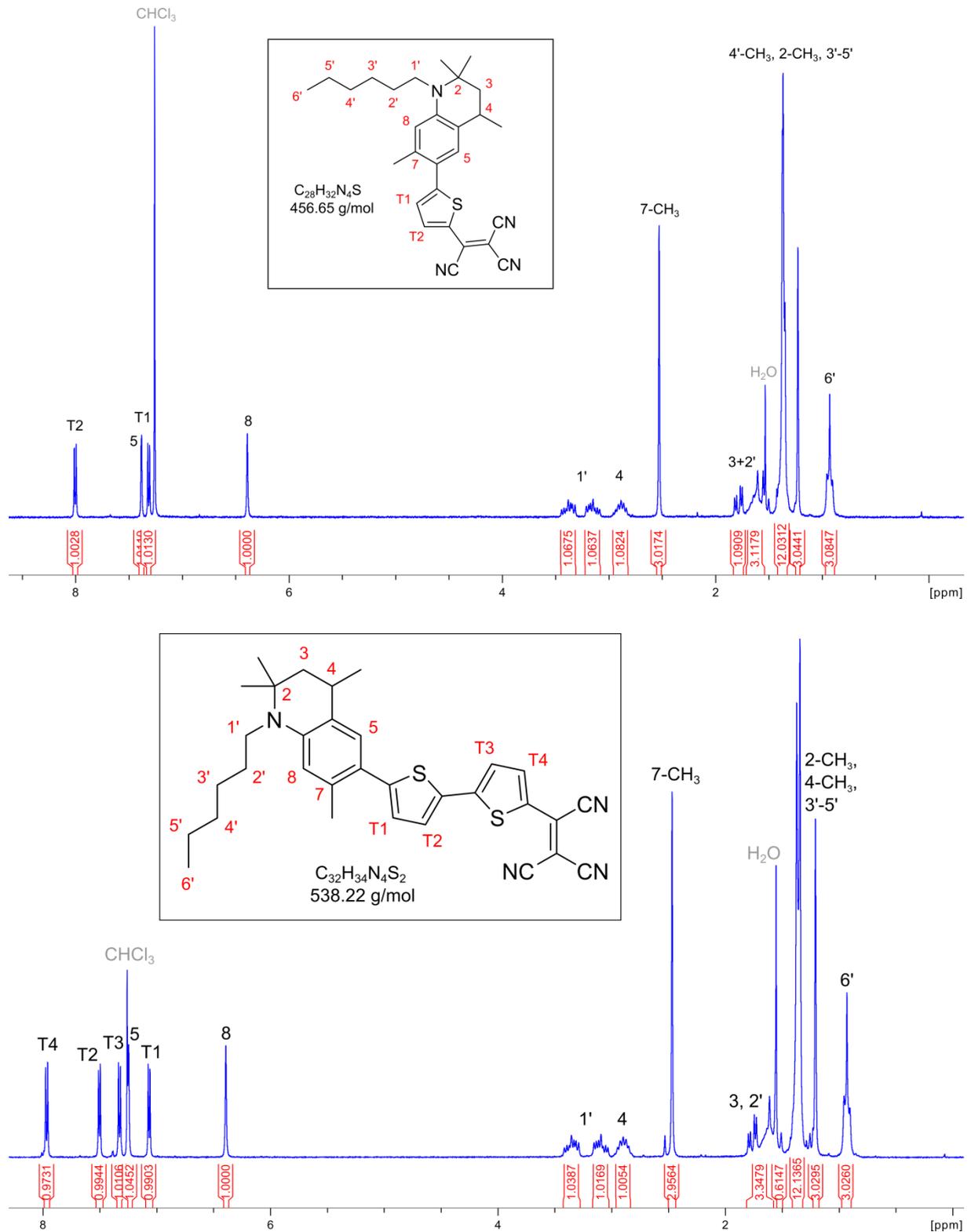


Abbildung 3.15: ¹H-NMR-Spektren der Chromophore **1T-TCV** (oben) und **2T-TCV** (unten) in CDCl₃ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

3 Ergebnisse und Diskussion

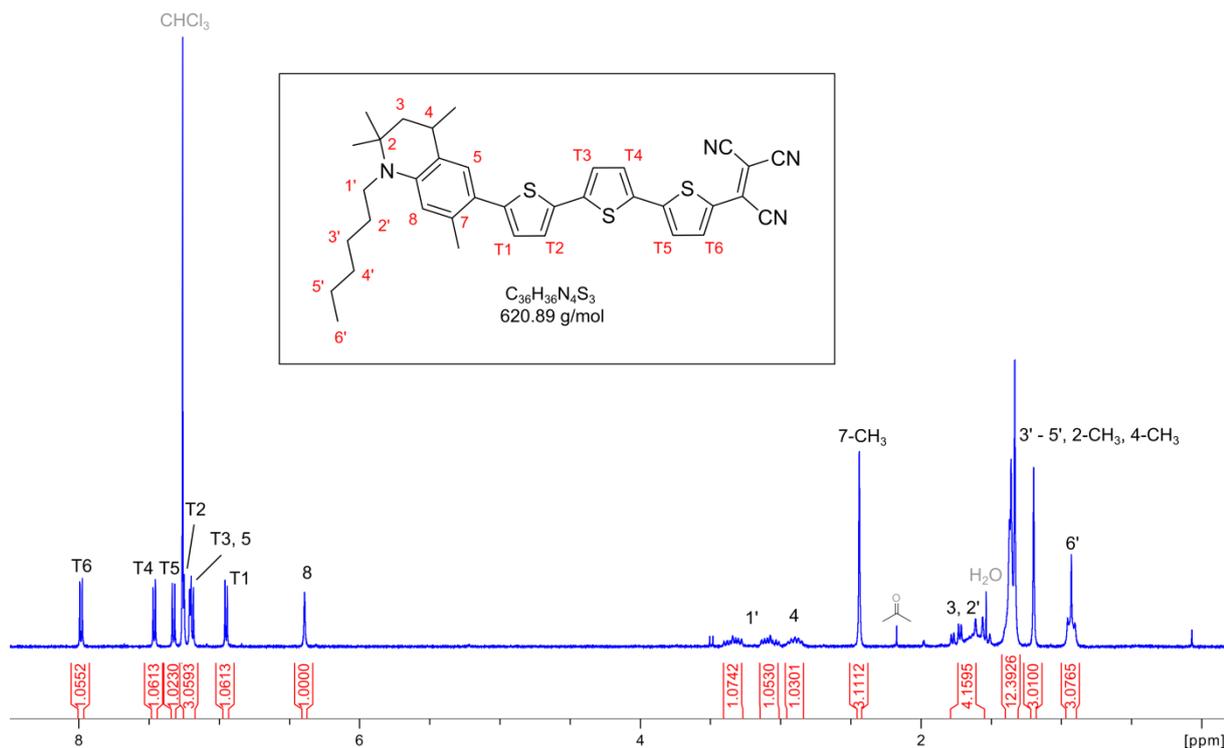


Abbildung 3.16: ¹H-NMR-Spektrum des Chromophors **3T-TCV** in CDCl₃ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

Alle linearen TCV-Chromophore konnten erfolgreich isoliert werden. Alle erforderlichen Signale der Verbindungen konnten den ¹H-NMR-Spektren in Abbildung 3.15 und 3.16 zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den DCV-Chromophoren fehlt aufgrund der Existenz einer dritten CN-Gruppe im TCV-Akzeptor das Singulett des Akzeptors im Aromatenbereich. Stattdessen kann für alle drei Moleküle durch die Verwendung des stärkeren Akzeptors die Verschiebung eines Thiophen-Dubletts auf etwa 8 ppm beobachtet werden. Für die vorliegenden Verbindungen findet teilweise eine Überlagerung der Signale im Aromatenbereich statt, so fällt das Signal des Phenyl-Protons 5 für **2T-TCV** mit dem Restsignal von CHCl₃ sowie für **3T-TCV** mit einem der Thiophen-Signale zusammen. Der Alkylbereich gestaltet sich identisch zu den vorhergehend isolierten linearen DCV-Chromophoren (s. Abbildung 3.7). Im Spektrum des Chromophors **2T-TCV** (Abbildung 3.15 unten) können im Aromatenbereich bei einer chemischen Verschiebung von etwa 7.3 ppm und 2.5 ppm noch Spuren von Verunreinigungen erkannt werden, die während der Aufreinigung nicht entfernt werden konnten.

3.1.1.5 Synthese der β -verzweigten TCV-Chromophore 1T β -TCV, 2T β -TCV und 3T β -TCV

Im Fall der TCV-Chromophore war es ebenfalls nötig über konvergente Syntheserouten zunächst die verzweigten Bausteine der Chromophore darzustellen. Wie im Kapitel 3.1.1.4. schon erwähnt wurde, wurde entschieden die TMS-Gruppe als Schutzgruppe für die α -Positionen der Chromophore zu verwenden. Die Darstellung des 1T-Bausteins wird im Folgenden in Abbildung 3.17 gezeigt.

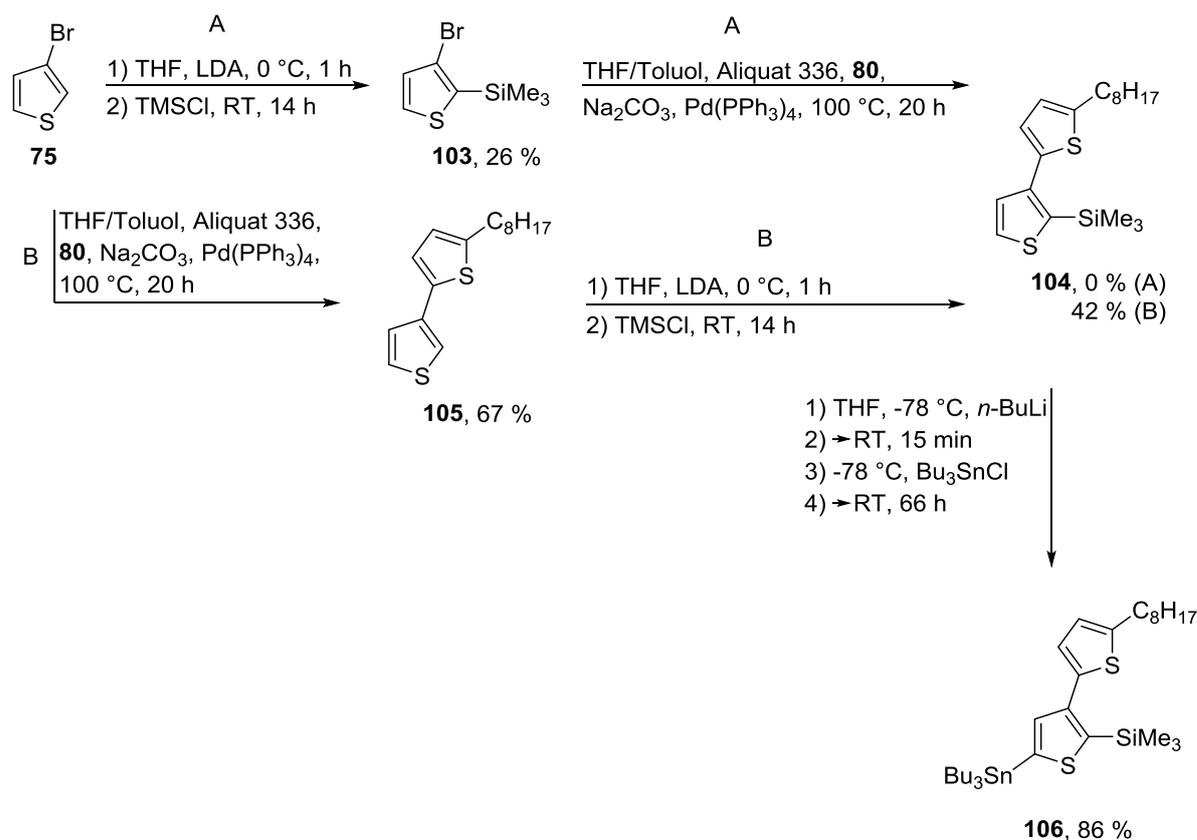


Abbildung 3.17: Syntheschema zur Darstellung des verzweigten 1T β -Bausteins **106** für das Chromophor 1T β -TCV.

Die Arbeiten an diesem Baustein wurden von *Christopher Schilling* im Rahmen seines Forschungspraktikums^[182] unter meiner Anleitung durchgeführt. Aus Abbildung 3.17 wird ersichtlich, dass zur Realisierung des alkylierten Bithiophens **104** zwei Syntheserouten beschritten wurden. In Route A wurde dabei zunächst 3-Bromthiophen (**75**) an der α -Position zum Bromatom mit TMS geschützt^[170] und anschließend in einer Suzuki-Kupplung mit

3 Ergebnisse und Diskussion

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**80**, Abbildung 3.8) zum gewünschten Produkt umgesetzt.^[167] Über ¹H-NMR-Spektroskopie konnten allerdings keine signifikanten Produktmengen nachgewiesen werden. Bei der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel wurde lediglich das ungeschützte Bithiophen **105** isoliert. Der Grund hierfür war vermutlich die Tatsache, dass die leicht abspaltbare TMS-Schutzgruppe unter den sauren Bedingungen der Aufreinigung wieder entfernt wurde. Über Route B, wurde mit einer Anpassung der Aufreinigung im zweiten Schritt das gewünschte Produkt **104** erhalten und konnte in einem dritten Schritt zum Stannan **106** umgesetzt werden. Abbildung 3.18 zeigt die Vorgehensweise zur Darstellung des 2Tβ-Bausteins.

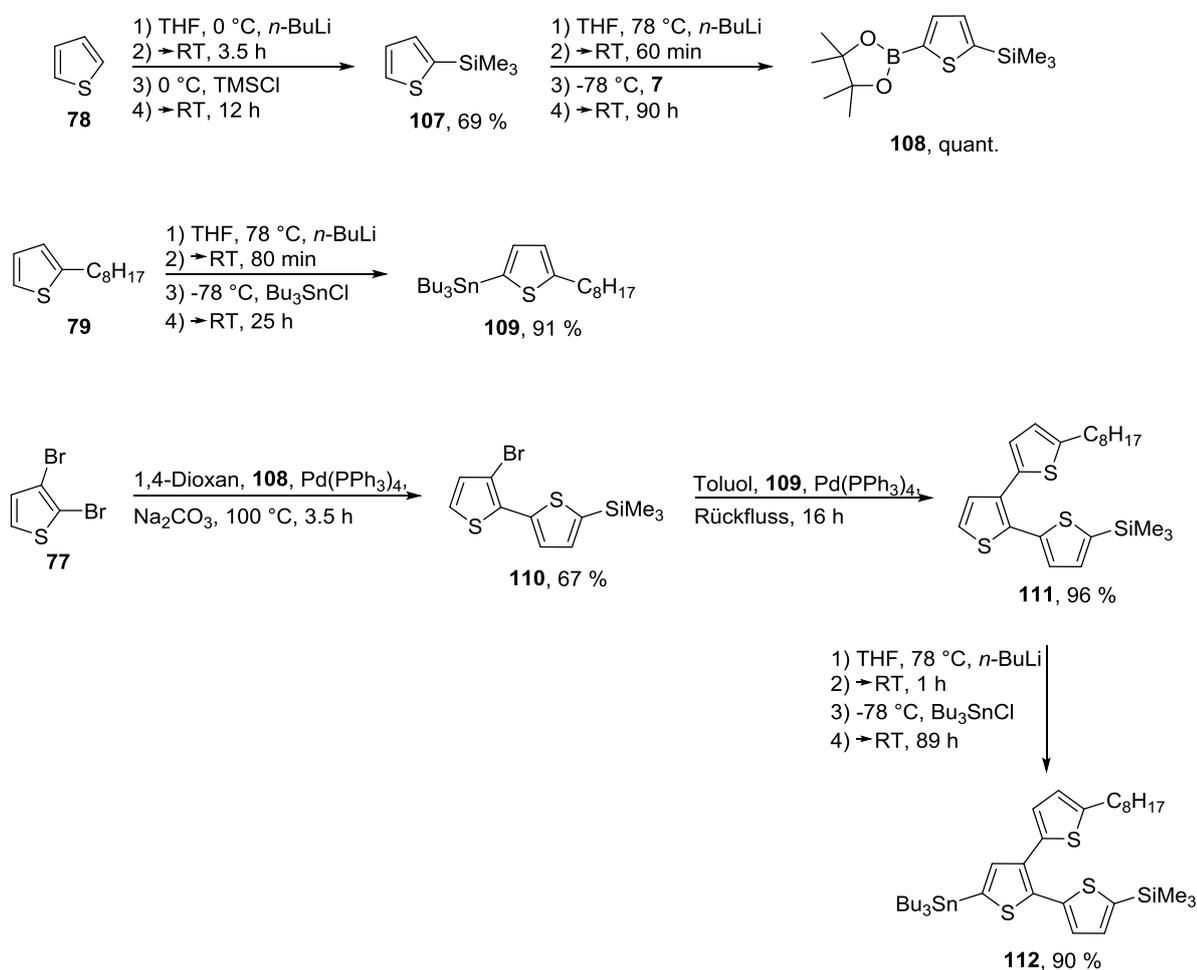


Abbildung 3.18: Syntheschema zur Darstellung des verzweigten 2Tβ-Bausteins **112** für das Chromophor 2Tβ-TCV.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Realisierung eines 2T β -Kupplungsbausteins wurden zunächst die Vorstufen **108** und **109** hergestellt. Diese trugen bereits die TMS-Gruppe sowie die C₈-Alkylkette der Verzweigung. Die Synthese der beiden Verbindungen erfolgte mit bereits mehrfach durchgeführten Reaktionen in guten bis sehr guten Ausbeuten. Der Einsatz der beiden Verbindungen erfolgte im Anschluss dann wieder wie bereits im Fall der Darstellung des verzweigten 2T-DCV-Chromophors. Gemäß *Pereira et al* wurde in einer Suzuki-Kupplung in 1,4-Dioxan die TMS-geschützte Thiophen-Einheit selektiv am α -Brom von 2,3-Dibromthiophen eingeführt.^[172] Das Alkylstannan **109** wurde anschließend in einer Stille-Kupplung^[174] mit dem Bithiophen **110** zum 3T-Alkylthiophen **111** in annähernd quantitativer Ausbeute umgesetzt. Dieses wurde dann in einem letzten Schritt wieder stannyliert. Damit wurde nach insgesamt sechs Stufen der 2T β -Baustein **112** erhalten.

Abbildung 3.19 fasst die Synthese des 3T β -Bausteins zusammen.

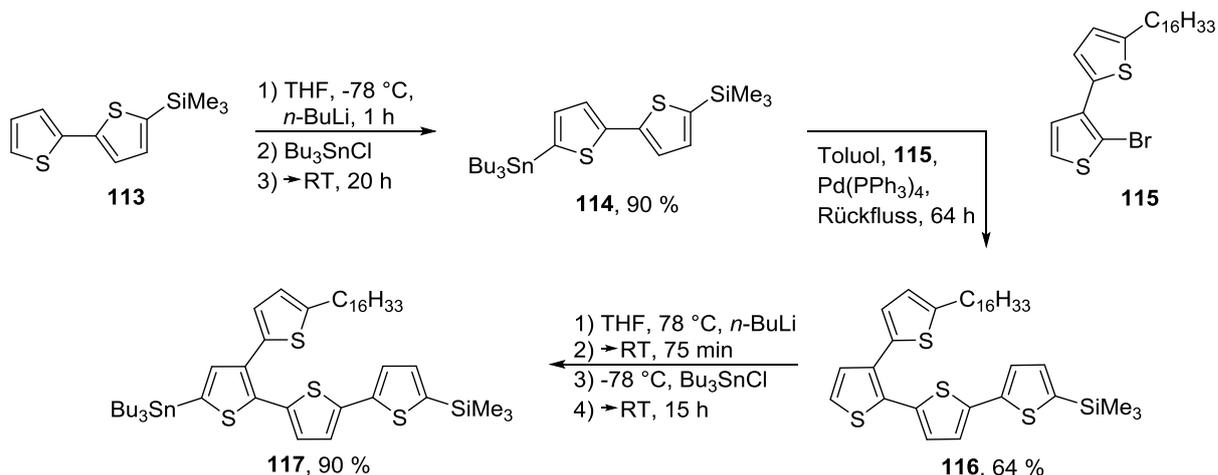


Abbildung 3.19: Syntheschema zur Darstellung des verzweigten 3T β -Bausteins **117** für das Chromophor 3T β -TCV.

Zur Herstellung des verzweigten 3T β -Chromophors wurde von der Verbindung **113** (s. Abbildung 3.19), dem silylierten Bithiophenbaustein, ausgegangen. Dieser Baustein wurde von *Dr. Martin Scheuble* im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und war noch in ausreichenden Mengen vorhanden, um als Vorstufe verwendet werden zu können.^[169] Nach erfolgter Stannylierung wurde Bithiophen **114** mit dem Alkylbithiophen **115** in einer Stille-Kupplung zum Quaterthiophen **116** umgesetzt. Die Aufreinigung des Kupplungsproduktes konnte aufgrund der deutlich schlechteren Löslichkeit im Vergleich zu den eingesetzten Reagenzien durch Umkristallisation erreicht werden. Wie auch bei seinen kürzeren Analog,

3 Ergebnisse und Diskussion

den Bausteinen **106** und **112** (vgl. Abbildungen 3.17 und 3.18) wurde der letztendlich gewünschte Kupplungsbaustein **117** über eine Stannylierung im letzten Schritt erreicht. Im Vergleich zu den verzweigten DCV-Chromophoren sowie den **1T β** - und **2T β** -TCV-Varianten besitzt das 3T β -Chromophor anstelle der Octylseitenkette im konjugierten System eine Hexadecaneseitenkette. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass das Bromid **115** aus der früheren Arbeit von *Dr. Thomas Richter* verwendet wurde.^[173] Aus durchgeführten DFT-Simulationen geht hervor, dass die elektronischen Eigenschaften der Chromophore durch einen Austausch der Alkylkette im π -Brückensystem nicht beeinflusst werden.

In den Abbildungen 3.20 und 3.21 ist die Synthese der verzweigten TCV-Chromophore gezeigt.

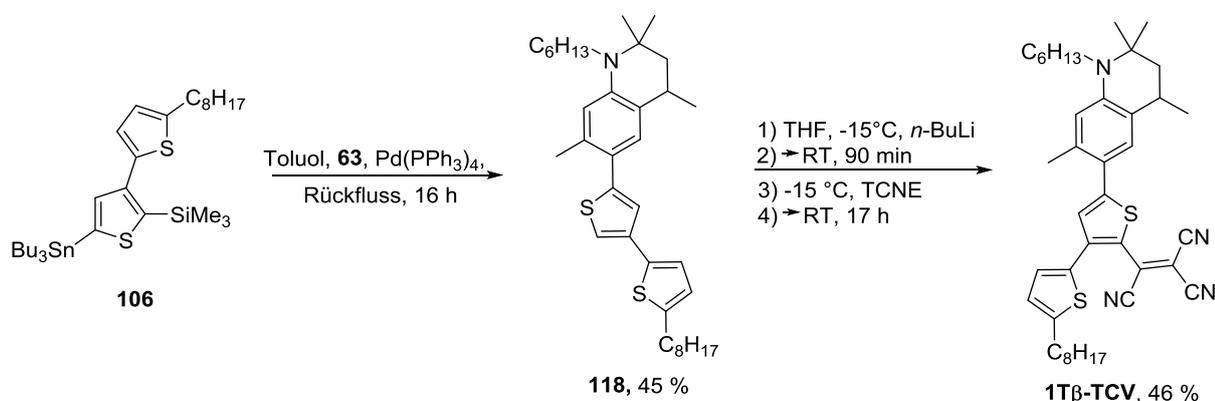


Abbildung 3.20: Syntheschema zur Darstellung des D- π -A-Chromophors **1T β** -TCV.

Die Synthese des Chromophors **1T β** -TCV erfolgte wie auch im Fall von **1T**-TCV in zwei Schritten. Auf die Kupplung von **106** mit dem Donor **63** folgte die Funktionalisierung von **118** in Anlehnung an *Cai et al* mit TCNE zur Endverbindung.^[180] Zur Abspaltung der TMS-Gruppe konnte in diesem Fall die zuvor als Problem aufgetretene Instabilität der Schutzgruppe bei der chromatographischen Aufreinigung ausgenutzt werden. Der Verzicht auf Zusatz von Triethylamin bei der Aufreinigung an Kieselgel führte direkt zum entschützten Molekül **118**. Wie Versuche von *Christopher Schilling* gezeigt haben, konnte in diesem Fall anders als bei der linearen 1T-Spezies (**99**, s. Abbildung 3.13) allerdings der Akzeptor nicht ohne vorhergehende Deprotonierung der α -Position eingeführt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

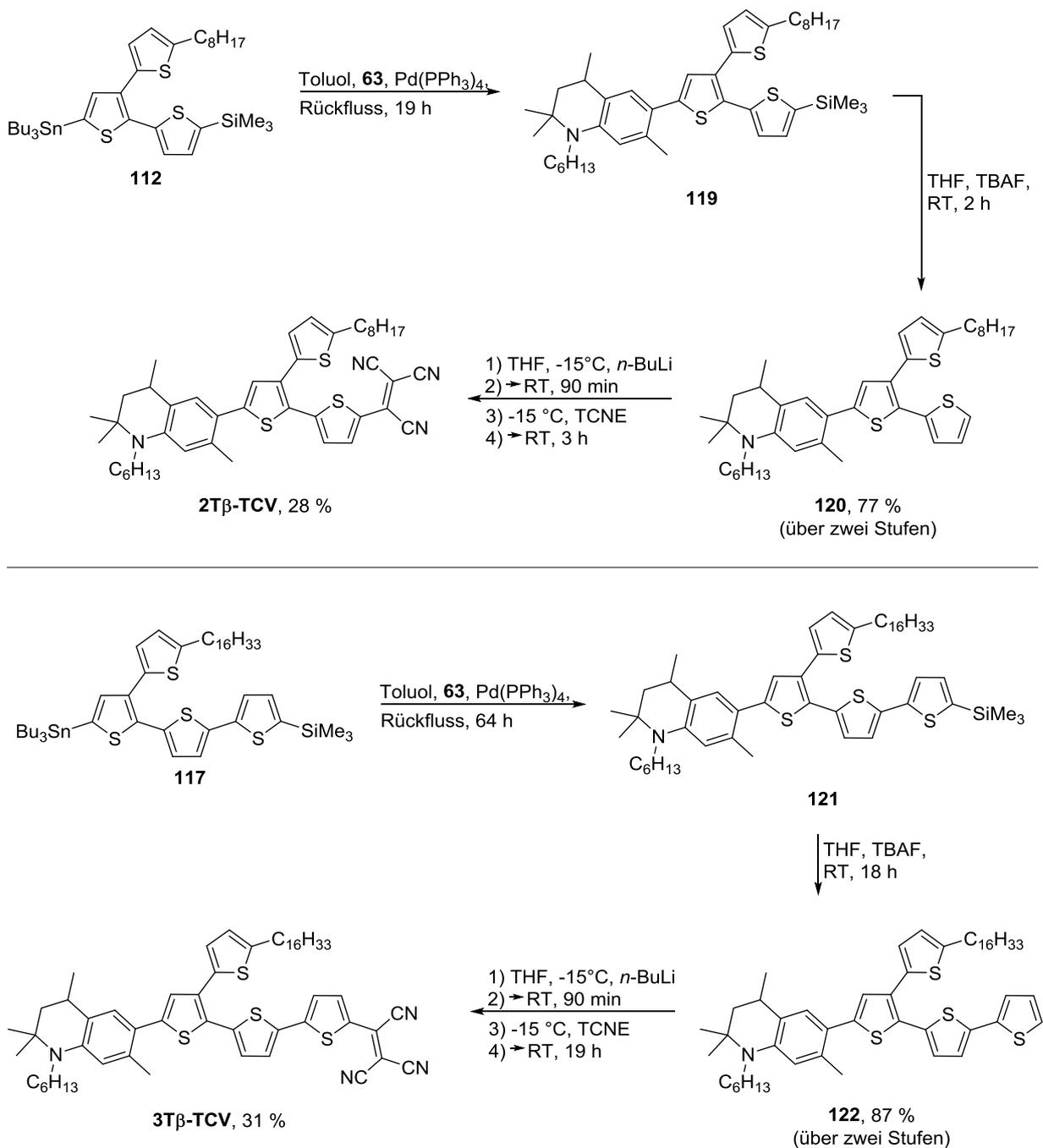


Abbildung 3.21: Syntheschema zur Darstellung der D- π -A-Chromophore **2T β -TCV** und **3T β -TCV**.

Wie schon im Fall des Chromophors **3T-TCV** (Vgl. Abbildung 3.14) mussten im Verlauf der Synthesen von **2T β -TCV** und **3T β -TCV** die TMS-Schutzgruppen der Kupplungsprodukte **119** und **121** in einem separaten Schritt durch Umsetzung mit TBAF entfernt werden.^[181] Die

3 Ergebnisse und Diskussion

Ausbeuten lagen dabei über zwei Stufen (auf die eingesetzte Menge von **63** bezogen) bei 77 % bzw. 87 %. Aufgrund der Länge der C₁₆-Alkylkette stellte sich die Aufreinigung von **122** als problematisch heraus. Die Einführung des Akzeptors gemäß *Cai et al* konnte für beide Chromophore in Ausbeuten um die 30 % realisiert werden. Durch Variation der Reaktionszeiten konnte keine Verbesserung der Resultate erzielt werden.

Die ¹H-NMR-Spektren der isolierten Produkte sind in den Abbildungen 3.22 und 3.23 dargestellt.

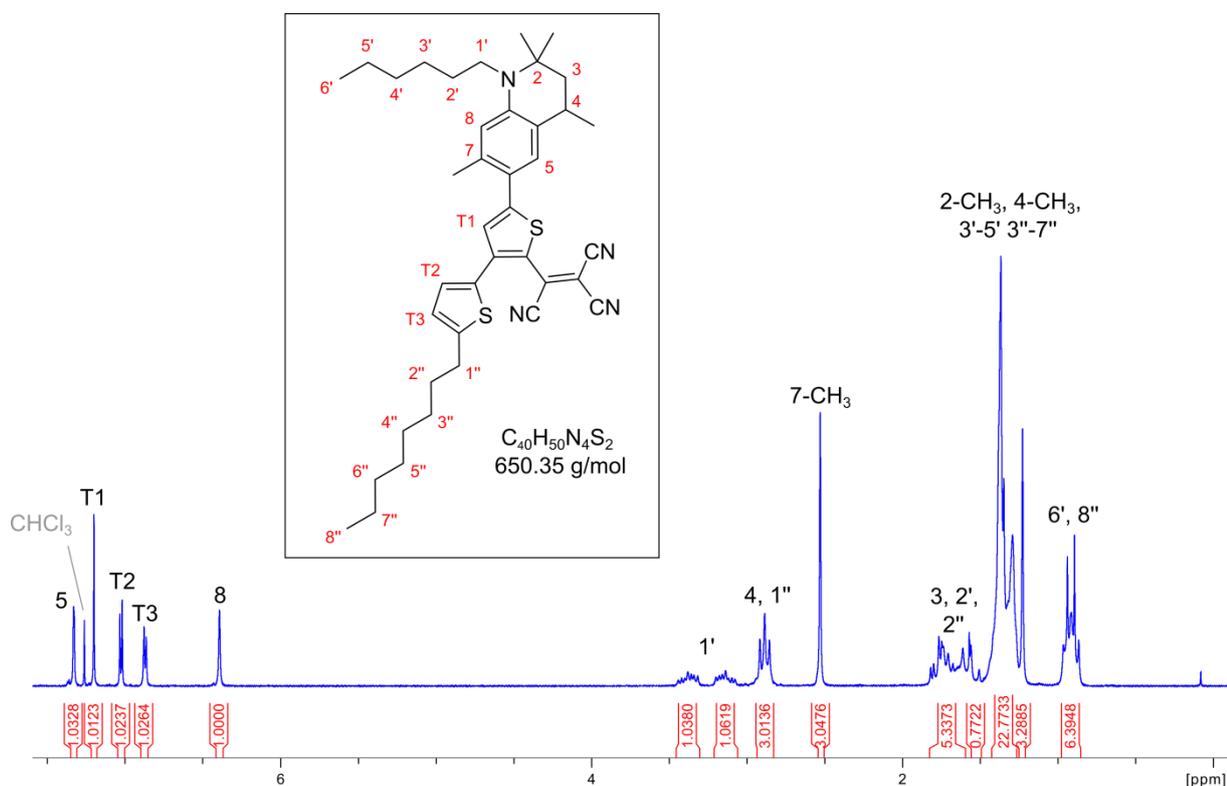


Abbildung 3.22: ¹H-NMR-Spektrum des Chromophors **1Tβ-TCV** in CDCl₃ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

3 Ergebnisse und Diskussion

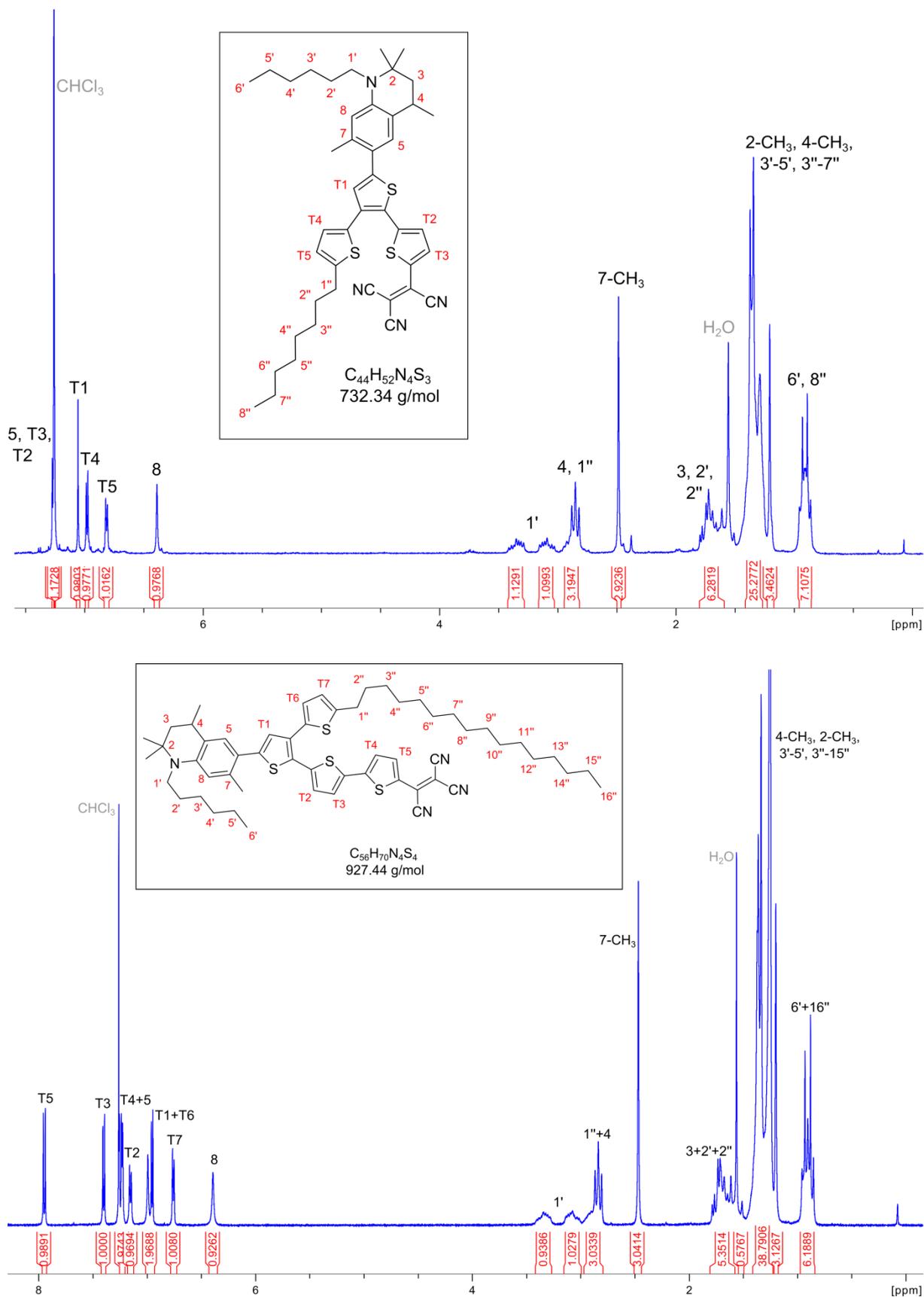


Abbildung 3.23: ¹H-NMR-Spektren der Chromophore **2Tβ-TCV** (oben) und **3Tβ-TCV** (unten) in CDCl₃ nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle β -verzweigten TCV-Chromophore konnten erfolgreich isoliert werden. Alle erforderlichen Signale der Verbindungen konnten den Spektren zugeordnet werden. Wie bereits die linearen TCV-Chromophore (vgl. Abbildung 3.15 und 3.16) zeigen **2T β -TCV** und **3T β -TCV** im Aromatenbereich das Signal des am nächsten zum Akzeptor gelegenen Thiophen-Protons bei etwa $\delta = 8$ ppm. Da das Molekül **1T β -TCV** aufgrund der an dieser Position vorhandenen β -Verzweigung jenes Proton nicht besitzt, fehlt das stark ins Tieffeld verschobene, zugehörige Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 3.22. Wie bei den vorhergehenden Endverbindungen zeigt sich der Alkylbereich zwischen 3.5 ppm und 0.5 ppm erneut identisch, lediglich für das Molekül **3T β -TCV** kann hier die, durch die C_{16} -Alkylkette verursachte Zunahme an Alkylprotonen, bestätigt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chromophors **2T β -TCV** (vgl. Abbildung 3.23 oben) zeigt einige kleinere Verunreinigungen, die auch über mehrmalige Aufreinigung nicht entfernt werden konnten, im Bereich der Signale im Aromatenbereich. Hierzu gehört ebenfalls das Signal bei der chemischen Verschiebung von ~ 2.4 ppm.

3.1.1.6 Synthese eines polymerisierbaren Chromophors (1T-DCV-M)

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, findet neben dem in dieser Arbeit hauptsächlich verfolgten klassischen *guest-host* Ansatz zur molekularen Dispergierung in einer Matrix auch die Methode der Copolymerisation von als Monomer funktionalisierten Chromophoren mit anderen Monomeren Verwendung in der Literatur. Im Rahmen dieser Dissertation wurde dieser Ansatz ebenfalls als Nebenprojekt verfolgt. Das Ziel war es in diesem Fall, Chromophore zu synthetisieren, die als Comonomer in Kombination mit MMA verwendet werden können, um Chromophor-funktionalisierte Copolymere zu synthetisieren. Im Folgenden wird die Synthese eines **1T-DCV**-Analogen als Monomer vorgestellt (s. Abbildung 3.24).

Grundsätzlich musste vorab entschieden werden, ob die Funktionalisierung des Chromophors mit der geplanten polymerisierbaren Gruppe am Donor oder am konjugierten System vorgenommen werden sollte. Auch wenn durch die Synthesen der verzweigten Chromophore im Rahmen dieser Arbeit erneut die gute Durchführbarkeit von β -Funktionalisierungen am Thiophen-Rückgrat gezeigt wurde, fiel die Entscheidung aufgrund der erfolgreichen Funktionalisierung eines Vergleichssystems, angelehnt an die Arbeiten von *Rondou et al.*^[105] sowie der kommerziellen Verfügbarkeit von Donor **123** darauf die polymerisierbare Gruppe am Donor einzuführen. Quinolin **123** ermöglicht dies über eine Alkoholfunktion am Amin. Diese wurde in einem ersten Schritt mit TBDMS geschützt.^[183] Die Schützung des Alkohols sollte eine eventuelle Übertragbarkeit des Donorbausteins auf lineare TCV-Chromophore ermöglichen, bei denen die spätere Einführung des Akzeptors eine Deprotonierung des endständigen Thiophens an der α -Position erfordert. Die Schützung in DMF verlief quantitativ. Analog zum Donorbaustein **63** wurde anschließend in *para*-Position mit NBS bromiert (**125**).^[165] Ebenso wie die folgende Stille-Kupplung^[174] mit Stannyl **126**^[166] verlief diese Reaktion mit einer Ausbeute von fast 80 %. Um sowohl die Einführung des Akzeptors als auch den Alkohol für die nötige Funktionalisierung zugänglich zu machen, erfolgte im nächsten Schritt die Entschützung zum Aldehyd **128** an beiden Positionen simultan durch Umsatz mit *p*-TsOH.^[168] Analog zu **1T-DCV** (vgl. Abbildung 3.6) wurde am Aldehyd nun der Akzeptor ankondensiert und Chromophor **129** schließlich in einem letzten Schritt gemäß *Chen et al.*^[103] mit Methacryloylchlorid zum Monomer **1T-DCV-M** umgesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

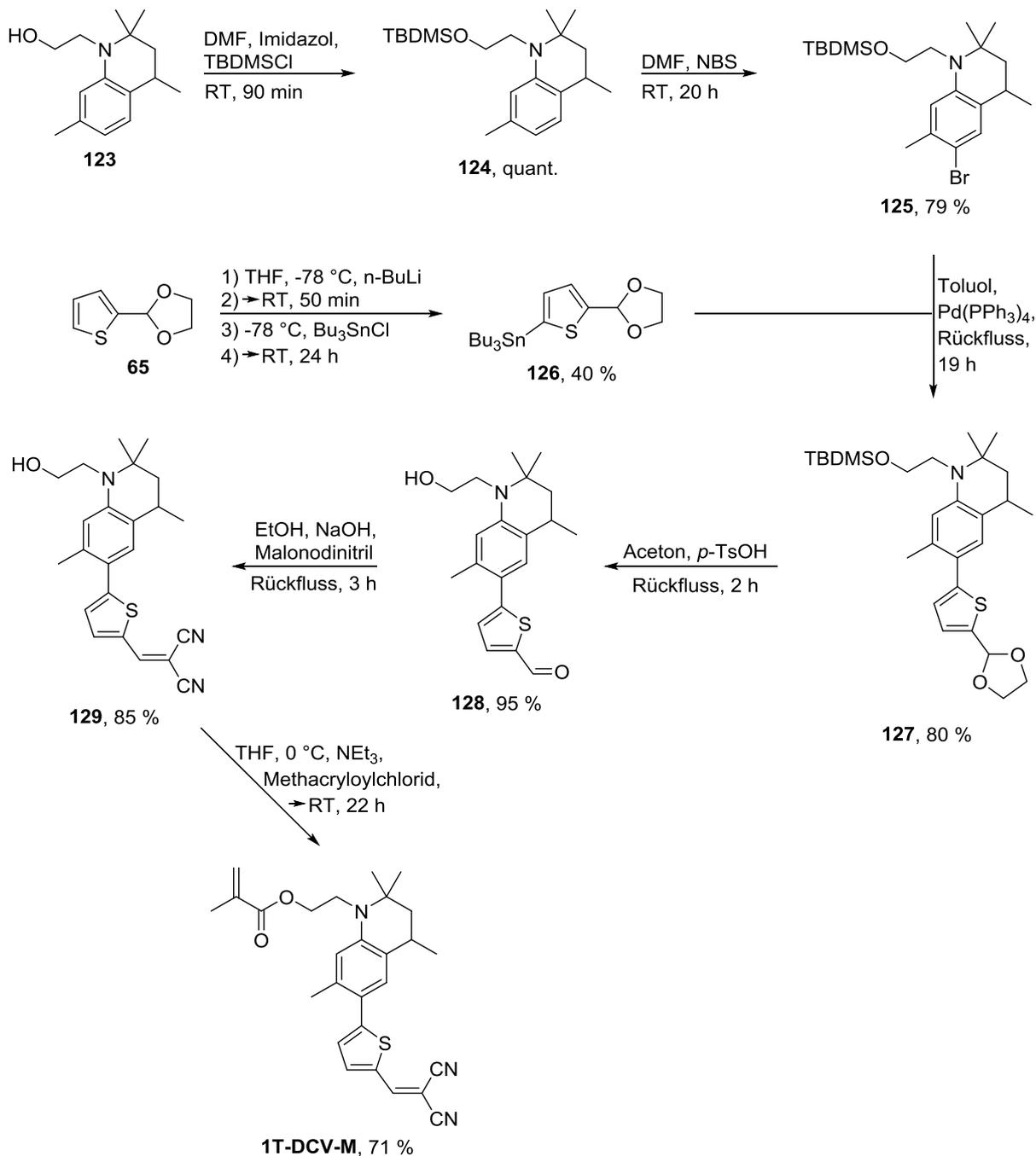


Abbildung 3.24: Syntheschema zur Darstellung des polymerisierbaren Chromophors **1T-DCV-M**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aufgereinigten Produkts ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

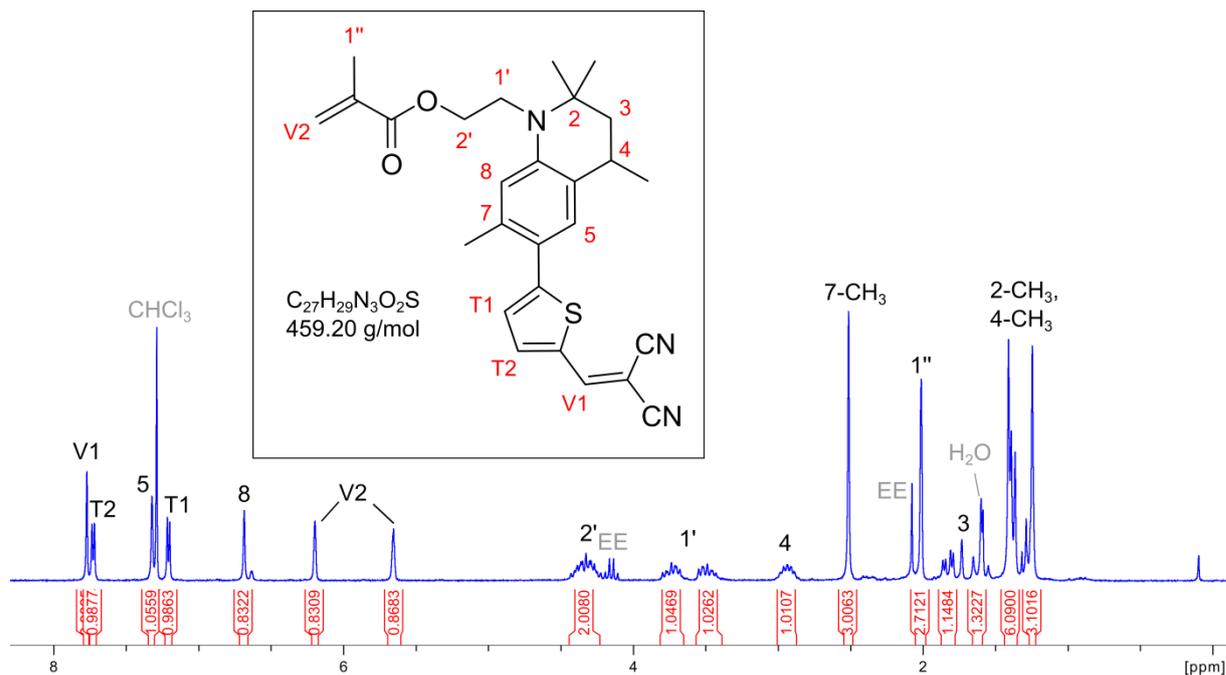


Abbildung 3.25: ^1H -NMR-Spektrum des Chromophors **1T-DCV-M** in CDCl_3 nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel.

Die erfolgreiche Funktionalisierung des Chromophors mit MMA als polymerisierbare funktionelle Gruppe kann an den vorhandenen Signalen der Vinylprotonen zwischen 6.5 ppm und 5.3 ppm verifiziert werden.^[184] Das abgesehen von den Signalen der Alkylkette am Amin ansonsten analoge Spektrum zu **1T-DCV** enthält alle erforderlichen Signale der Endverbindung. Die Protonen der Seitenkette am Stickstoffatom in 2'-Position sind aufgrund der Nähe zur Ester-Funktion in einen Bereich von 3.9 ppm bis 3.7 ppm verschoben. Im Vergleich zu den vorhergehend gezeigten NMR-Spektren aller übrigen Chromophore zeigt sich für **1T-DCV-M** auch das Signalpaar der 1'-Position weiter tieffeldverschoben (bis auf etwa 3.7 ppm anstatt 3.4 ppm), was ebenfalls auf die Nähe der elektronenziehenden Ester-Gruppe zurückzuführen ist. Im Bereich zwischen 3.0 ppm und 1.0 ppm liegen die restlichen Alkylsignale des Monomers. Hier bestätigt das bei 2.0 ppm liegende Methyl-Singulett das Vorhandensein der Acrylat-Funktion.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die über diese Syntheseroute durchgängig guten erreichten Ausbeuten von 70 % oder mehr in fast allen Fällen zeigen, dass die vorgeschlagene Vorgehensweise geeignet ist um Monomere in größeren Mengen herstellen zu können. Die lediglich erhaltenen 40 % Ausbeute für Stannyl **126** dürften auf eine teilweise Zersetzung des eingesetzten Edukts **65** zurückzuführen sein. Auf Basis der mit diesem Reaktionsschritt gemachten Erfahrungen sollte hier unter normalen Umständen eine Ausbeute von mindestens 80 % erreicht werden.

3.1.2 Charakterisierung mittels FT-IR- und Raman-Spektroskopie

Während eines einmonatigen Forschungsaufenthalts in Málaga wurden von einigen der synthetisierten Chromophore FT-IR- und Ramanspektren aufgenommen. Hiermit sollte vor allem der Einfluss der Variation im konjugierten π -Brückensystem und des Akzeptors auf die Lage der CN-Banden untersucht werden. Die zugehörigen Graphen sind in den nachfolgenden Abbildungen 3.26 und 3.27 dargestellt. Beide Abbildungen enthalten einen Zoom auf die CN-Schwingungen (jeweils Grafik f).

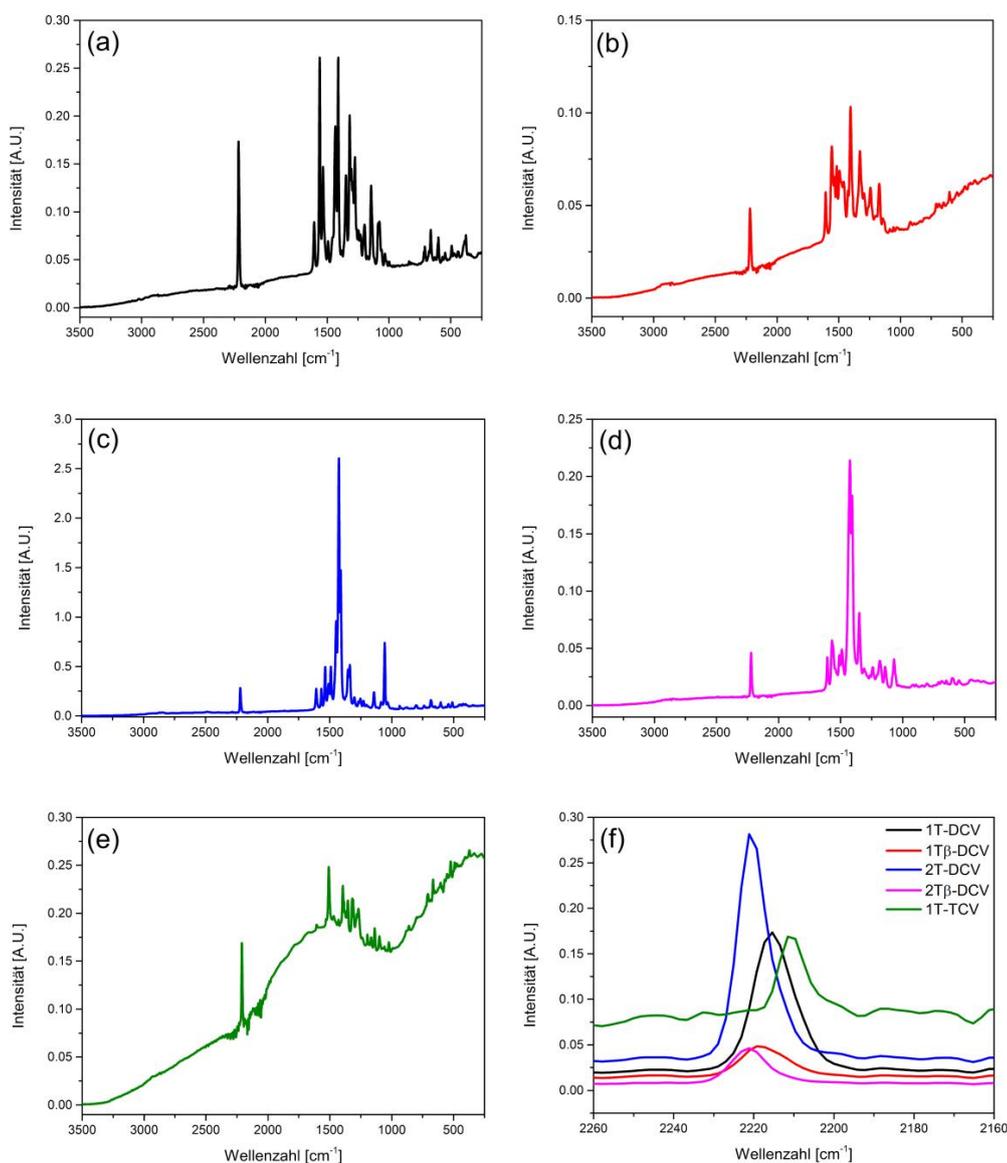


Abbildung 3.26: Aufgenommene Raman-Spektren der Moleküle **1T-DCV** (schwarz, a), **1T β -DCV** (rot, b), **2T-DCV** (blau, c), **2T β -DCV** (magenta, d) sowie **1T-TCV** (grün, e). f) zeigt einen Zoom auf die CN-Bande aller Chromophore. Probenform: Feststoff (Pulver).

3 Ergebnisse und Diskussion

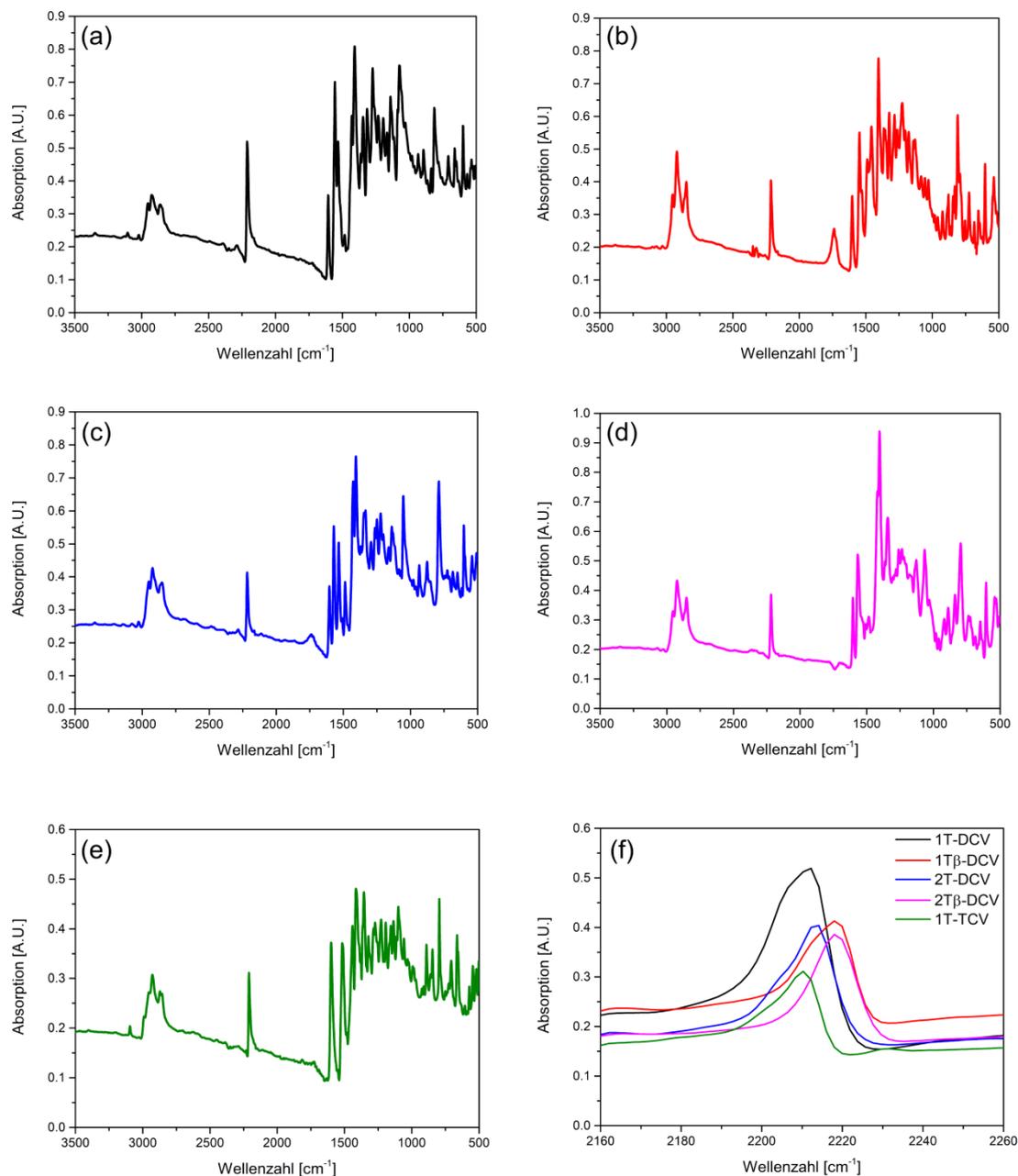


Abbildung 3.27: Aufgenommene IR-Spektren der Moleküle **1T-DCV** (schwarz, a), **1T β -DCV** (rot, b), **2T-DCV** (blau, c), **2T β -DCV** (magenta, d) sowie **1T-TCV** (grün, e). f zeigt einen Zoom auf die CN-Bande aller Chromophore. Probenform: Feststoff (Pulver), gemessen im ATR-Modus.

Gut erkennbar ist sowohl in den Raman-, als auch in den IR-Spektren die isoliert stehende Bande, die für die CN-Streckschwingung um 2200 cm^{-1} auftritt. Die Wellenzahlen dieser Bande für alle abgebildeten Spektren sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den IR-Spektren scheinen sich die Ramanspektren der Chromophore bei Verlängerung des π -

3 Ergebnisse und Diskussion

Systems hin zu den 2T-Molekülen stark zu vereinfachen. Dieser Eindruck rührt von der Dominanz der C=C-Streckschwingung der Thiophene her, die in ihrer Intensität durch das Hinzufügen weiterer Thiophen-Einheiten stark zunimmt. Die bauchige Gestalt der Basislinie im Raman-Spektrum von **1T-TCV** wird durch vom Laser angeregte Fluoreszenz hervorgerufen. Dieser Effekt tritt bei den gezeigten Verbindungen nur hier auf, weil die Absorption des Moleküls mit TCV-Akzeptor deutlich weiter in den IR-Bereich verschoben ist.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der CN-Streckschwingungsbanden mit zugehöriger Wellenzahl.

	1T-DCV	1Tβ-DCV	2T-DCV	2Tβ-DCV	1T-TCV
Raman	2215 cm ⁻¹	2219 cm ⁻¹	2221 cm ⁻¹	2221 cm ⁻¹	2211cm ⁻¹
IR	2212 cm ⁻¹	2212 cm ⁻¹	2218 cm ⁻¹	2218 cm ⁻¹	2210 cm ⁻¹

Wie schon in den jeweils in Abbildung 3.26 und 3.27 gezeigten vergrößerten Bereichen um die CN-Bande zeigen sich Unterschiede in den Wellenzahlen bei Vergleich der Chromophore. So erhöht sich in beiden Methoden die Wellenzahl der Schwingung bei Verlängerung des π -Systems um ein zweites Thiophen und verringert sich beim Austausch des DCV-Akzeptors zum TCV-Akzeptor. Letzteres ist der höheren Stärke des Akzeptors geschuldet. Diese ruft eine tendenziell höhere negative Ladung auf den CN-Gruppen hervor, was dazu führt, dass deren Dreifachbindungscharakter abnimmt und somit die Energie der Schwingung reduziert wird. Dieser Effekt wurde für D- π -A-Chromophore bereits in der Literatur beobachtet. So zeigten *Delgado et al*^[185] beispielweise, dass der eines DCV Akzeptors durch einen stärkeren Indan-basierten Akzeptor eine Änderung der CN-Streckschwingung von 2215 cm⁻¹ zu 2210 cm⁻¹ bewirkt. Die betreffenden Moleküle **130** und **131** sind in Abbildung 3.28 dargestellt.

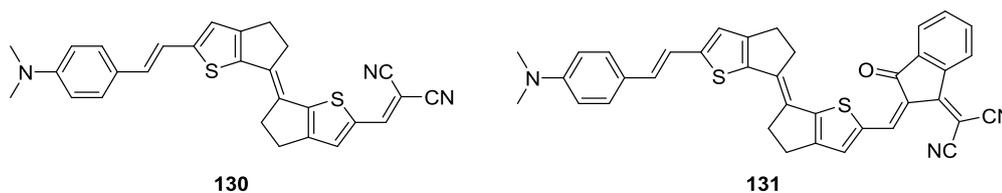


Abbildung 3.28: D- π -A-Chromophore mit Dithienylen- π -Brückensystem.^[185]

3 Ergebnisse und Diskussion

Ein weiterer Vergleich dieser Chromophore mit Malonsäuredinitril als Verbindung mit CN-Gruppen aber ohne elektronenschiebende Strukturelemente zeigte den Einfluss der auf den CN-Gruppen liegenden Elektronendichte noch deutlicher. So wurde von *Delgado et al* für die CN-Streckschwingungsbande von reinem Malonsäuredinitril eine Wellenzahl von 2273 cm^{-1} gemessen.^[185]

3.1.3 Thermische Eigenschaften der Chromophore

Für ihre potentielle Anwendung in optischen Modulatoren ist neben ihrer nichtlinear-optischen Aktivität ebenso die thermische Stabilität der Chromophore von größter Bedeutung. So ist es nicht nur wichtig, dass die Moleküle bei der Arbeitstemperatur von Modulatoren langzeittemperaturstabil sind, sondern auch, dass sie in dem vorhergehenden Ausrichtungsprozess thermisch stabil sind. Je nach eingesetztem Polymer kann es hier nötig sein, die Mischung aus Matrix und Farbstoff auf Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C zu erwärmen. Um den genauen Rahmen der Temperaturstabilität der in dieser Arbeit hergestellten NLOphore zu bestimmen wurde von *Christian Funk* am *Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart* eine Kombination aus thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) von jedem Molekül gemessen. Um die vollständige Zersetzung der Verbindungen zu garantieren, wurde in jedem Fall der Temperaturbereich von 25 °C bis 850 °C untersucht. In der nachfolgenden Abbildung 3.29 werden die bestimmten Zersetzungstemperaturen T_d zusammen mit den gemessenen Schmelztemperaturen T_m der Chromophore zusammengefasst.

Aufgrund des Fehlens von ausreichend Substanz für diese Art von Messung konnte für das Molekül **1T β -DCV** keine Messung mehr durchgeführt werden. Daher sind für dieses Molekül keine Daten in Abbildung 3.29 vorhanden. Prinzipiell liegen die gemessenen Zersetzungstemperaturen mit minimal 274 °C und maximal 419 °C in einem sehr guten Bereich für die Anwendung der Moleküle. Diese Werte sind auch vergleichbar mit ähnlichen Systemen aus der Literatur und mit Werten teils über 360 °C sogar sehr hoch.^[39,50,186–188] So erreichten *Liu et al* mit Tetrahydroquinolin-basierten Chromophoren Stabilitäten um etwa 220 °C bis 250 °C.^[186] *Spraul et al* erreichten mit Chromophoren mit Triphenylamin-Donor und DCV- und TCV-Akzeptoren T_d 's von 295 °C bzw. 288 °C.^[188]

In den erhaltenen Daten sind verschiedene Trends erkennbar. Geht man innerhalb einer Serie von Chromophoren mit gleichbleibendem Akzeptor von kurzen zu längeren Kettenlängen so erhöht sich mit wachsendem Thiophenanteil im Molekül die Zersetzungstemperatur. Hier stechen lediglich **1T β -TCV** und **2T β -TCV** heraus, da hier die Zersetzungstemperatur eher stagniert (371 °C vs 368 °C). Eine Erhöhung von T_d bewirkt ebenfalls die Einführung der β -Verzweigung bei gleichbleibender Kettenlänge. Der größte Effekt ist in diesem Fall beim Vergleich der 1T-Chromophore mit TCV-Akzeptor erkennbar, bei denen das seitenketten-erweiterte Molekül eine etwa um 100 °C höhere Zersetzungstemperatur besitzt als die lineare

3 Ergebnisse und Diskussion

Spezies. Die beobachtete erhöhte Temperaturstabilität macht in diesen Fällen Sinn, da zusätzliche Aromaten und alkylierte Aromaten in die Moleküle eingebracht werden.

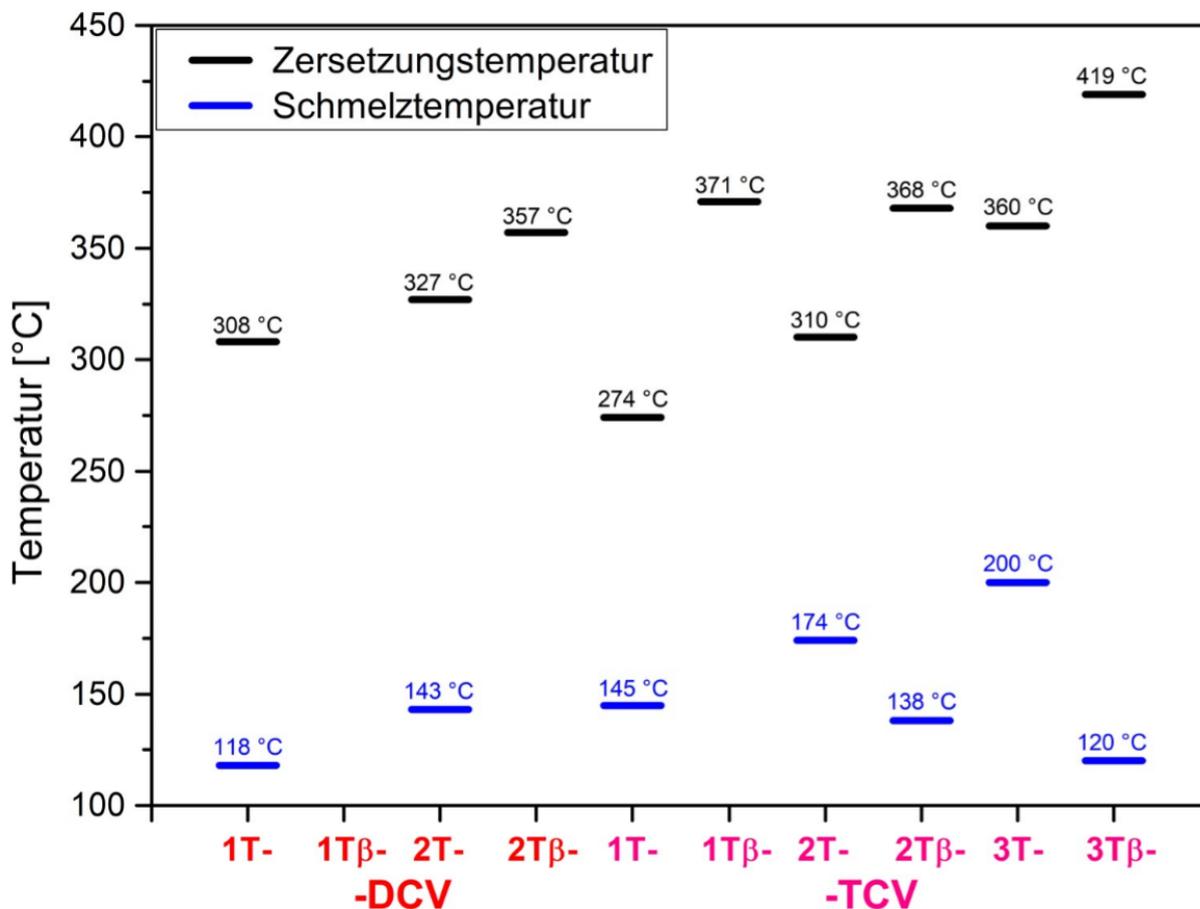


Abbildung 3.29: Zusammenfassung der Zersetzungstemperaturen (schwarz) und Schmelztemperaturen (blau) aller DCV- (rot) und TCV-Chromophore (magenta).

Beim Vergleich der beiden Akzeptorvarianten fällt zunächst auf, dass die DCV-Moleküle eine höhere Temperaturstabilität als ihre TCV-Pendants zu haben scheinen. Wie bereits zuvor bildet auch hier wieder das 2Tβ-Chromophor die Ausnahme. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wäre, dass die 2Tβ-Moleküle einen im Verhältnis zu sehenden Einbruch der Stabilität mit sich bringen. In diesem Zusammenhang wäre es interessant gewesen ebenfalls die 3T-DCV-Vertreter zum Vergleich heranziehen zu können. Diese wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

Bei Betrachtung der erhaltenen Schmelztemperaturen fällt auf, dass die seitenketten-erweiterten Moleküle niedrigere Schmelzpunkte als die jeweils lineare Spezies oder wie im Fall von **2T β -DCV** und **1T β -TCV** im Stabilitätsbereich sogar gar keine Schmelzpunkte aufwiesen. Diese Tatsache zeigt, dass die Intention mit der die Verzweigungen u. a. in die Chromophore eingeführt werden sollten, um eine mögliche Aggregation der Moleküle in der Polymermatrix zu verhindern, erfüllt wird, da die Moleküle auch schlechter kristallisieren können. Dies könnte noch dadurch verstärkt werden, dass an den Stellen an welchen die β -Verzweigung liegt, das Molekülrückgrat nicht perfekt planar vorliegt und dass auch die Thiophene der Verzweigung an sich, in Bezug auf das Rückgrat, stark aus der Ebene gedreht sind ($>60^\circ$). Diese Informationen sind den optimierten Molekülstrukturen aus den durchgeführten DFT-Simulationen (s. Diskussion in Kapitel 3.1.3.) entnommen. Vergleicht man im Hinblick auf die Lage des Schmelzpunktes die verschiedenen Akzeptor-Analogen, zeigt sich hier eine gegenteilige Tendenz zu den Zersetzungstemperaturen. Die TCV-funktionalisierten Moleküle zeigen entweder einen Schmelzpunkt, wo das DCV-Pendant keinen besitzt oder sie zeigen eine deutlich höhere Schmelztemperatur. Dies lässt sich vermutlich auf die viel stärker ausgeprägte dipolare Struktur der Moleküle mit TCV-Akzeptor zurückführen, durch die eine deutlich bessere Kristallisationsfähigkeit bewirkt wird.

Die aufgenommenen TGA-Kurven und Thermogramme sind im Anhang (Kapitel 8.1) gezeigt.

3.1.4 DFT-Simulationen: Optimierte Strukturen der Chromophore

Zur Ergänzung der experimentellen Daten sowie für eine potentielle Vorhersage der Eigenschaften der Chromophore mit TCF-Akzeptor, die im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert worden sind, wurden DFT-Simulationen erstellt. Diese wurden eigenständig am Supercomputer *Picasso* an der *Universidad de Málaga* durchgeführt. Die Methodik erlernte ich zuvor während eines einmonatigen Forschungsaufenthalts am *Institut für Physikalische Chemie* der *Universidad de Málaga* unter Anleitung von *Prof. Dr. Maria del Carmen Ruiz Delgado*. Alle Simulationen wurden mit der Software *gaussian09* berechnet. Grundsätzlich wurde für jedes simulierte Molekül zunächst die Strukturoptimierung durchgeführt. Anschließend wurde über Frequenzsimulation sichergestellt, dass die erhaltene Struktur einem globalen Energieminimum entspricht. Weitergehend wurden außerdem vertikale Elektronenübergänge mittels TD-DFT, Dipolmomente des ersten angeregten Zustands sowie Übergangsdipolmomente und die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Moleküle simuliert. Im Folgenden werden zunächst die optimierten Strukturen der Chromophore vorgestellt (s. Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31) und diskutiert. Alle weiteren simulierten Daten werden in Kapitel 3.2. zusammen mit den jeweils relevanten experimentellen Daten diskutiert.

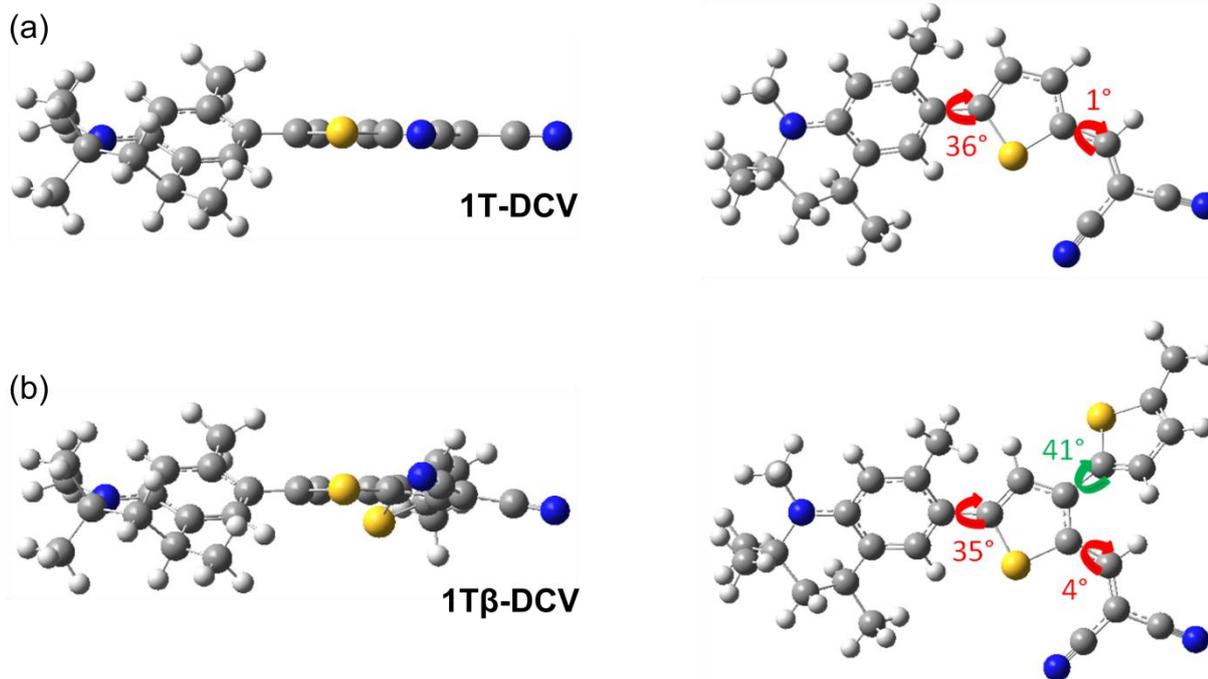
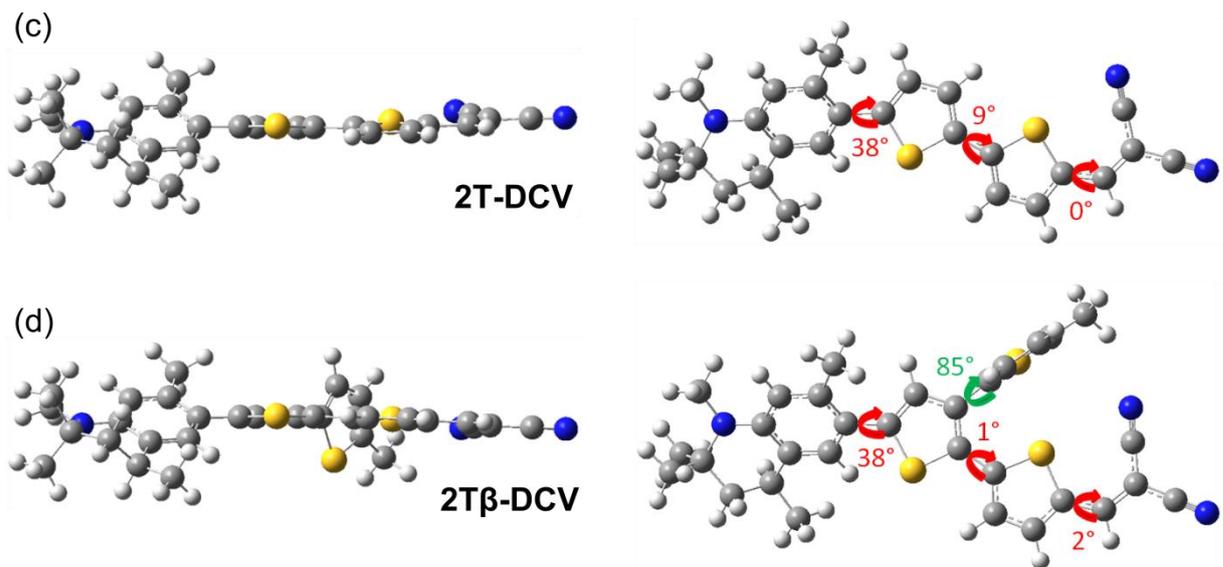


Abbildung 3.30: In CH_2Cl_2 optimierte Strukturen der synthetisierten 1T-DCV-Chromophore mit Drehwinkeln (α : rot, β : grün), Seitenansicht (rechts) und Draufsicht (links).



Fortsetzung Abbildung 3.30: In CH_2Cl_2 optimierte Strukturen der synthetisierten 2T-DCV-Chromophore mit Drehwinkeln (α : rot, β : grün), Seitenansicht (rechts) und Draufsicht (links).

Abbildung 3.30 zeigt eine Übersicht über die optimierten Molekülstrukturen der DCV-Chromophor-Serie. Um einen besseren Eindruck von der räumlichen Struktur der Verbindungen zu vermitteln wird jeweils immer die Ansicht von oben sowie von der Seite gezeigt. Für alle Simulationen wurden die Alkylketten auf Methylgruppen verkürzt um die benötigte Rechenzeit zu verkürzen. Es wurde über Simulationen verifiziert, dass diese Vereinfachung keinen Einfluss auf die grundsätzliche Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Moleküle hat. Bei Betrachtung der Strukturen fällt sowohl in Drauf- als auch in Seitenansicht sofort auf, dass in allen Fällen der Donor in Bezug auf die angrenzende Thiophen-Einheit verdreht ist. Die Stärke der Verdrehung liegt dabei zwischen 35° bis hin zu 38° . Eine Erklärung für dieses Phänomen dürfte vermutlich die am Donor befindliche Methylgruppe sein, die sich in *o*-Stellung zum verknüpften Thiophen befindet. Der sterische Einfluss dieser Methylgruppe scheint eine vollständige Coplanarität von Donor und π -System zu verhindern. Innerhalb des restlichen π -Systems der DCV-Moleküle ist diese jedoch annähernd gegeben, dies lässt sich besonders gut in deren Seitenansicht erkennen. Die größte Verdrehung innerhalb der konjugierten Systeme kommt hier im Chromophor **2T-DCV** vor und liegt bei 9° innerhalb der Bithiophen-Einheit (Abbildung 3.30 c). Stark verdreht in Bezug auf das planare π -System der Farbstoffe sind hingegen die Alkylthiophene in β -Position der verzweigten Chromophore. Zur besseren Unterscheidung sind alle Drehwinkel in β -Positionen im Gegensatz zu den roten α -Positionen grün gefärbt. Die Simulationen sagen hier

3 Ergebnisse und Diskussion

eine Verdrehung des β -Thiophens von 41° für **1T β -DCV** (Abbildung 3.30 b) und eine von 85° im Fall von **2T β -DCV** (Abbildung 3.30 d) voraus. Bei einer Verdrehung der Thiophen-Einheiten in dieser Größenordnung kann davon ausgegangen werden, dass das β -Thiophen weitgehend vom konjugierten System des Chromophors ausgeschlossen ist und somit keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls mehr ausüben kann. In allen vier DCV-Chromophoren ist der Dicyanovinylen-Akzeptor in Richtung des Schwefelatoms der angrenzenden Thiophen-Einheit ausgerichtet und ist mit einer maximalen Verdrehung von 4° immer als annähernd vollständig coplanar zu betrachten.

Die nachfolgende Abbildung 3.31 zeigt die Übersicht über die erhaltenen optimierten Strukturen der TCV-funktionalisierten Chromophore.

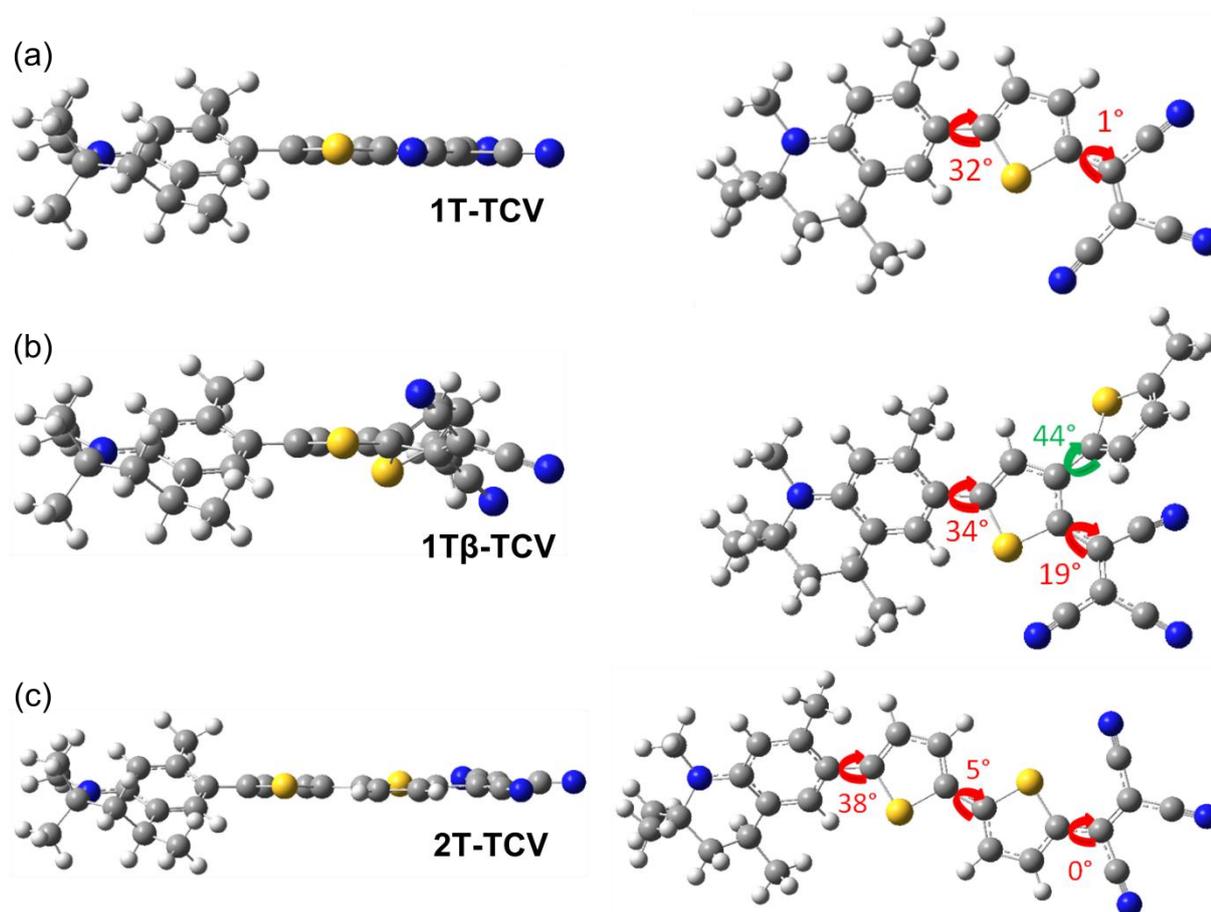
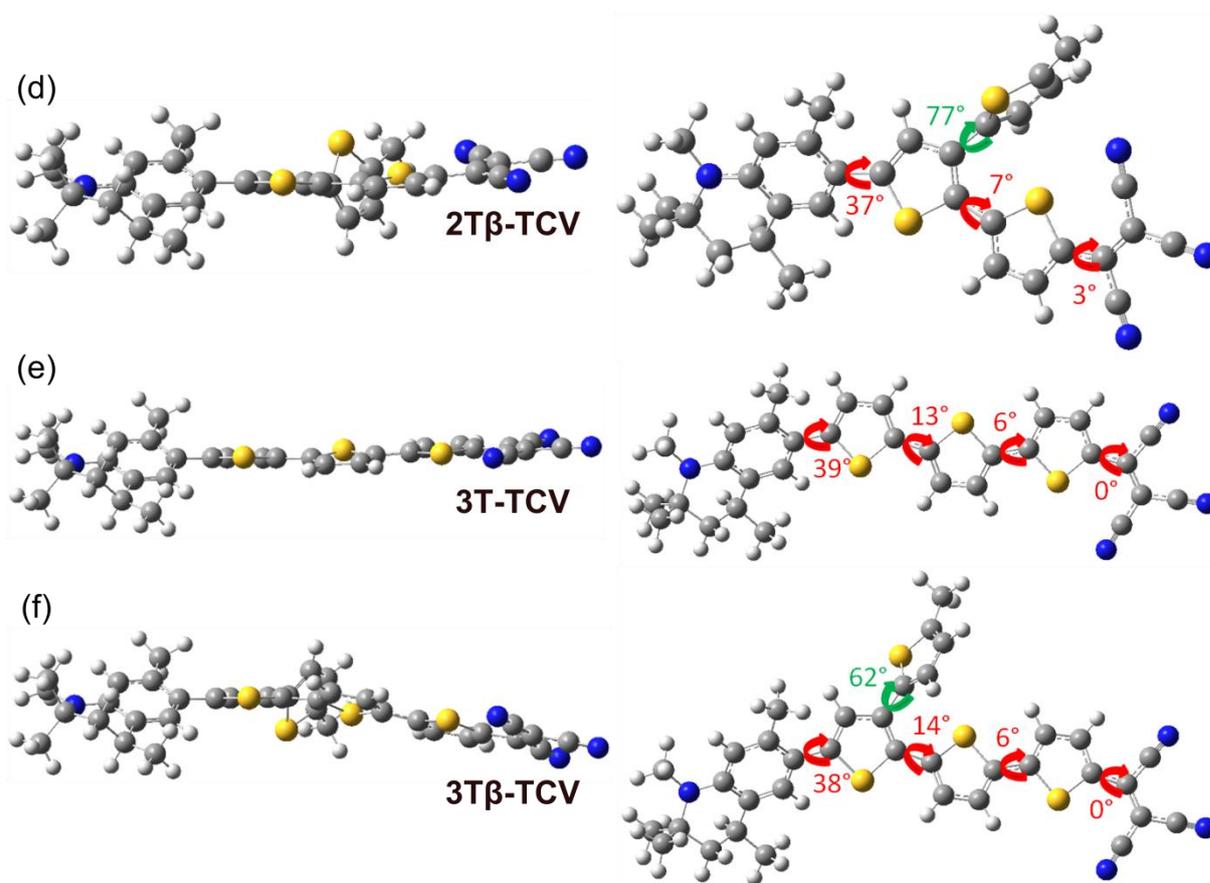


Abbildung 3.31: In CH_2Cl_2 optimierte Strukturen der synthetisierten TCV-Chromophore mit Drehwinkeln (α : rot, β : grün), Seitenansicht (rechts) und Draufsicht (links).



Fortsetzung Abbildung 3.31: In CH_2Cl_2 optimierte Strukturen der synthetisierten TCV-Chromophore mit Drehwinkeln (α : rot, β : grün), Seitenansicht (rechts) und Draufsicht (links).

Auch innerhalb der Tricyanovinyl-Serie der synthetisierten Chromophore sagen die Simulationen eine durchgängig verdrehte Geometrie von Donor und angrenzender Thiophen-Einheit voraus. Mit 32° bis 39° liegt diese in einer vergleichbaren Größenordnung wie innerhalb der DCV-Serie. In Bezug auf die β -Verzweigungen lassen sich ebenfalls die vorangegangenen Beobachtungen auf die Moleküle mit dem stärkeren Akzeptor übertragen. Mit Drehwinkeln von 44° (**1T β -TCV**), 77° (**2T β -TCV**) und 62° (**3T β -TCV**) sind in allen Fällen die Thiophen-Ringe der Seitengruppen deutlich aus der Planarität des Haupt- π -Systems der Chromophore herausgedreht. Interessant ist hierbei, dass der Drehwinkel ausgehend von 1T zu 2T wiederum steigt und für das 3T-Molekül anschließend wieder kleiner wird. Abgesehen von der Verdrehung des Donors sind auch für die TCV-Chromophore die π -Systeme in Kettenrichtung weitestgehend planar. Hier zeigen sich die größten Winkel innerhalb der 3T-Verbindungen zwischen dem ersten und dem zweiten Thiophen-Baustein, sie betragen etwa 13° . Einen Ausreißer aus diesem Trend stellt allerdings **1T β -TCV**

3 Ergebnisse und Diskussion

(Abbildung 3.31 b) dar. Im Falle dieses Farbstoffs ist die einzige signifikante Verdrehung des Akzeptors in Bezug auf das angrenzende Thiophen beobachtbar. Im Vergleich mit dem DCV-Analogen fällt diese mit 19° deutlich größer aus. Die Erklärung für dieses Phänomen ist der Austausch des Protons im DCV-Akzeptor gegen die dritte CN-Gruppe im TCV-Akzeptor. Diese ist sterisch deutlich anspruchsvoller und führt dadurch offenbar zu einer strukturellen Anpassung innerhalb des Molekülrückgrats.

Neben Drehwinkeln zwischen den Molekülbausteinen stellt die in Kapitel 1.2.1. vorgestellte Bindungslängen-Alternanz eine weitere wichtige Information für nichtlinear-optisch aktive Chromophore dar, die ebenfalls direkt aus den in den optimierten Strukturen enthaltenen Bindungslängen berechnet werden kann. Die Abbildungen 3.32 und 3.33 zeigen eine Übersicht über alle berechneten BLAs der Chromophore.

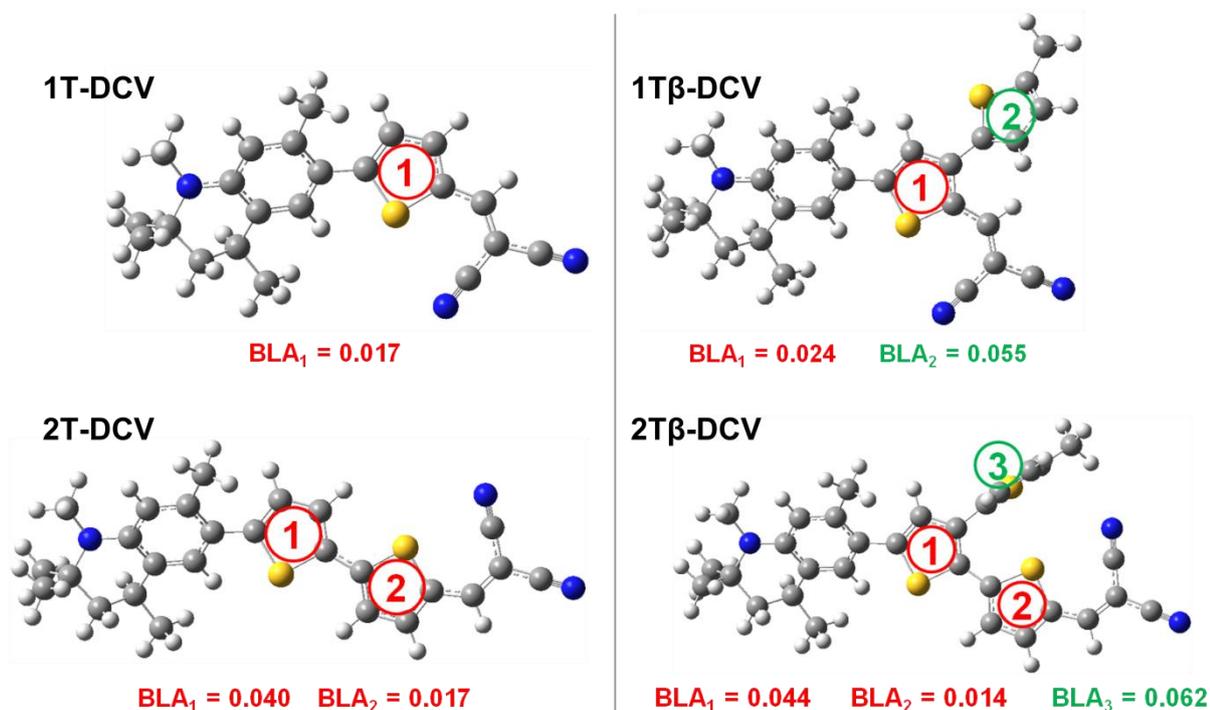


Abbildung 3.32: Berechnete Bindungslängen-Alternanzen (BLA) aller synthetisierten DCV-Chromophore. Linke Spalte: lineare Moleküle, rechte Spalte: β -Verzweigte Moleküle. **Rot:** BLA in Å für Thiophene im Haupt- π -System der Chromophore, **grün:** BLA in Å in β -verknüpften Thiophenen.

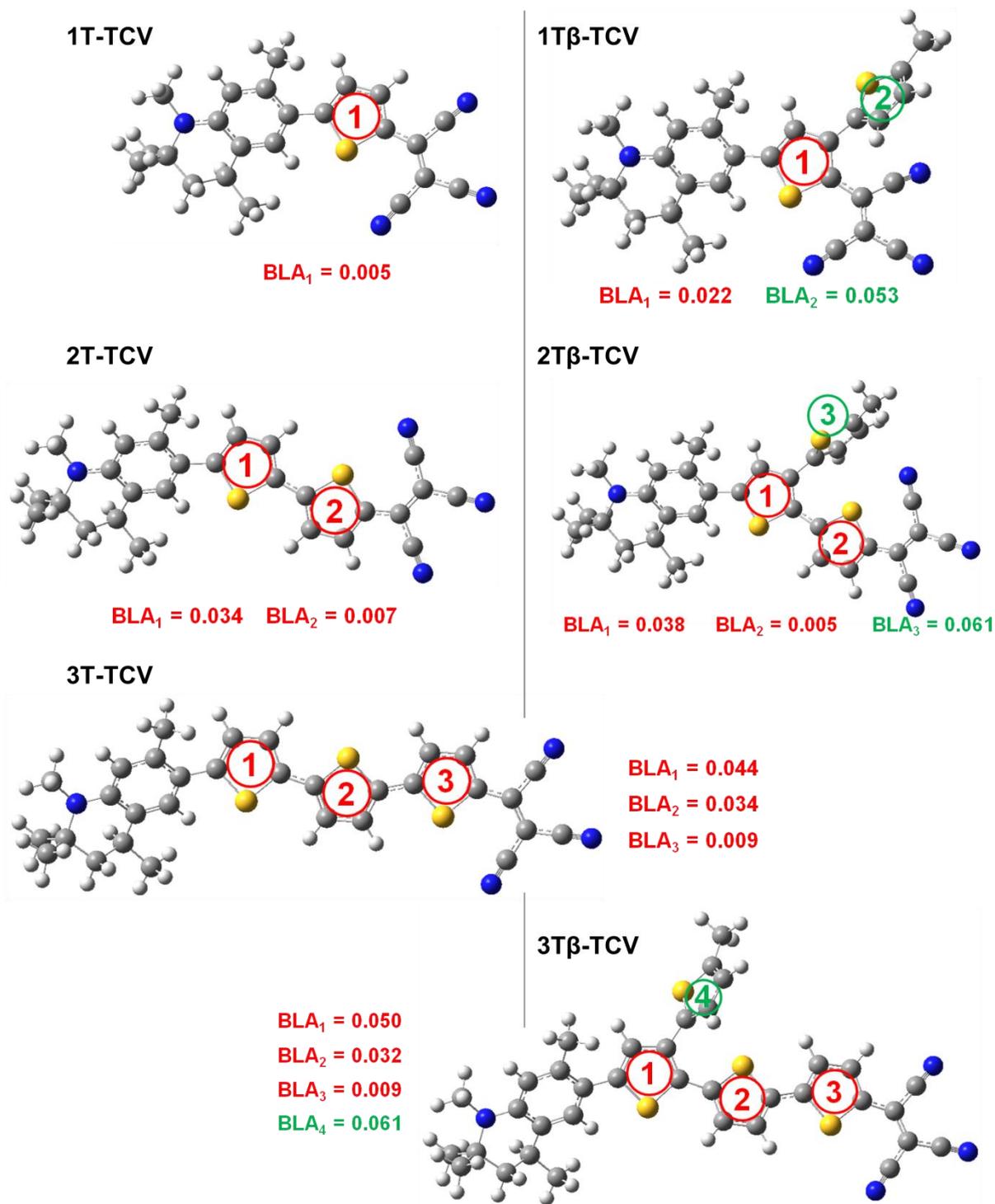


Abbildung 3.33: Berechnete Bindungslängen-Alternanzen (BLA) aller synthetisierten TCV-Chromophore. Linke Spalte: lineare Moleküle, rechte Spalte: β -Verzweigte Moleküle. **Rot:** BLA in Å für Thiophene im Haupt- π -System der Chromophore, **grün:** BLA in Å in β -verknüpften Thiophenen.

Eine Thiophen-Einheit besitzt die Bindungslängen l_1 , l_2 und l_3 (s. Abbildung 3.34).

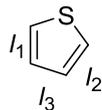


Abbildung 3.34: Thiophen mit Bindungslängen l .

Bei Kenntnis über die Bindungslängen ist die BLA für einen Thiophenring gemäß ihrer Definition^[189,190] als Differenz der mittleren Bindungslänge von benachbarten Einfach- und Doppelbindungen über die nachfolgende Gleichung 3.1 zu berechnen.

$$\text{BLA} = l_3 - \left(\frac{l_1 + l_2}{2} \right) \quad (3.1)$$

Die berechneten BLAs werden für jedes Molekül mit steigender Nummerierung vom Donor in Richtung Akzeptor ausgehend angegeben. Für die verzweigten Spezies hat immer die Thiophen-Einheit der Verzweigung die höchste Nummer inne. Diese sind in den Abbildungen 3.32 und 3.33 wie bereits von den Drehwinkeln her bekannt in grün von den übrigen BLAs farblich abgehoben.

Zunächst lässt sich feststellen, dass alle vorkommenden BLAs ungleich Null sind und ein positives Vorzeichen besitzen. Das bedeutet, dass die BLA sich für alle synthetisierten Moleküle in einem Bereich bewegt der ungleich dem Cyanin-Limit ist und in dem die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β damit ebenfalls ungleich Null sein muss (Vgl. Kapitel 1.2.1, Abbildung 1.10). Bei Vergleich aller synthetisierten Moleküle fällt auf, dass die BLA in jedem Fall entlang der Kette ausgehend vom Donor immer kleiner wird und in der Thiophen-Einheit, die am Akzeptor angrenzt, ihr Minimum erreicht. Der quinoidale Charakter der Thiophene nimmt innerhalb der Kette demnach immer weiter zu. **1T-TCV** zeigt mit einer BLA des einzig vorhandenen Thiophen-Rings von 0.005 Å das maximal quinoidale Verhalten. Ein Auswechseln des DCV-Akzeptors gegen den stärkeren TCV-Akzeptor bewirkt eine allgemeine Absenkung der BLA für alle Thiophene entlang des Moleküls. Lediglich die Thiophene der Seitenketten sind von diesem Trend ausgenommen. Diese zeigen mit BLAs um die 0.05 – 0.06 Å konstante Werte, wie sie auch für nicht funktionalisierte Thiophen-Moleküle zu beobachten wären (BLA für Thiophen = 0.062 Å; berechnet mit Bindungslängen aus Allen *et al*^[191]). Der Grund hierfür ist der ihrer Verdrehung in Bezug auf das π -System der Farbstoffe verschuldete Ausschluss aus der Konjugation.

3.2 Optoelektronische und elektrooptische Eigenschaften der Chromophore

3.2.1 Absorptionsspektroskopie

Zur Evaluierung der optischen Eigenschaften der Farbstoffe wurden Absorptionmessungen durchgeführt. Da es sich um definierte organische Farbstoffe handelt wurde über Konzentrationsreihen der molare Extinktionskoeffizient ϵ in Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. der Energie bestimmt. Im Folgenden sollen zunächst das Verhalten der Chromophore im Verhältnis zueinander in einem Lösungsmittel (Abbildungen 3.35 und 3.36) sowie das solvatochrome Verhalten eines Chromophors in verschiedenen Lösungsmitteln (Abbildung 3.37) diskutiert werden.

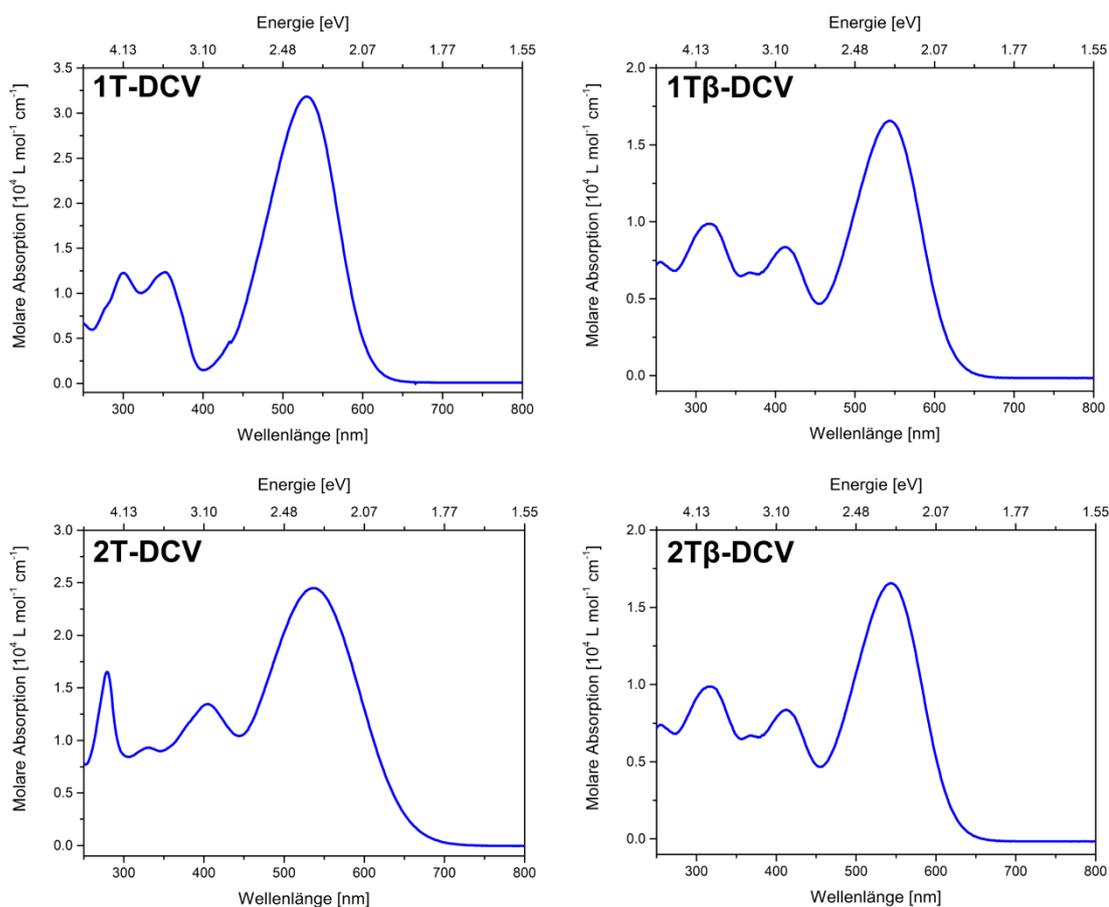


Abbildung 3.35: Molare Absorption aller DCV-Chromophore, gemessen in Dichlormethan.

3 Ergebnisse und Diskussion

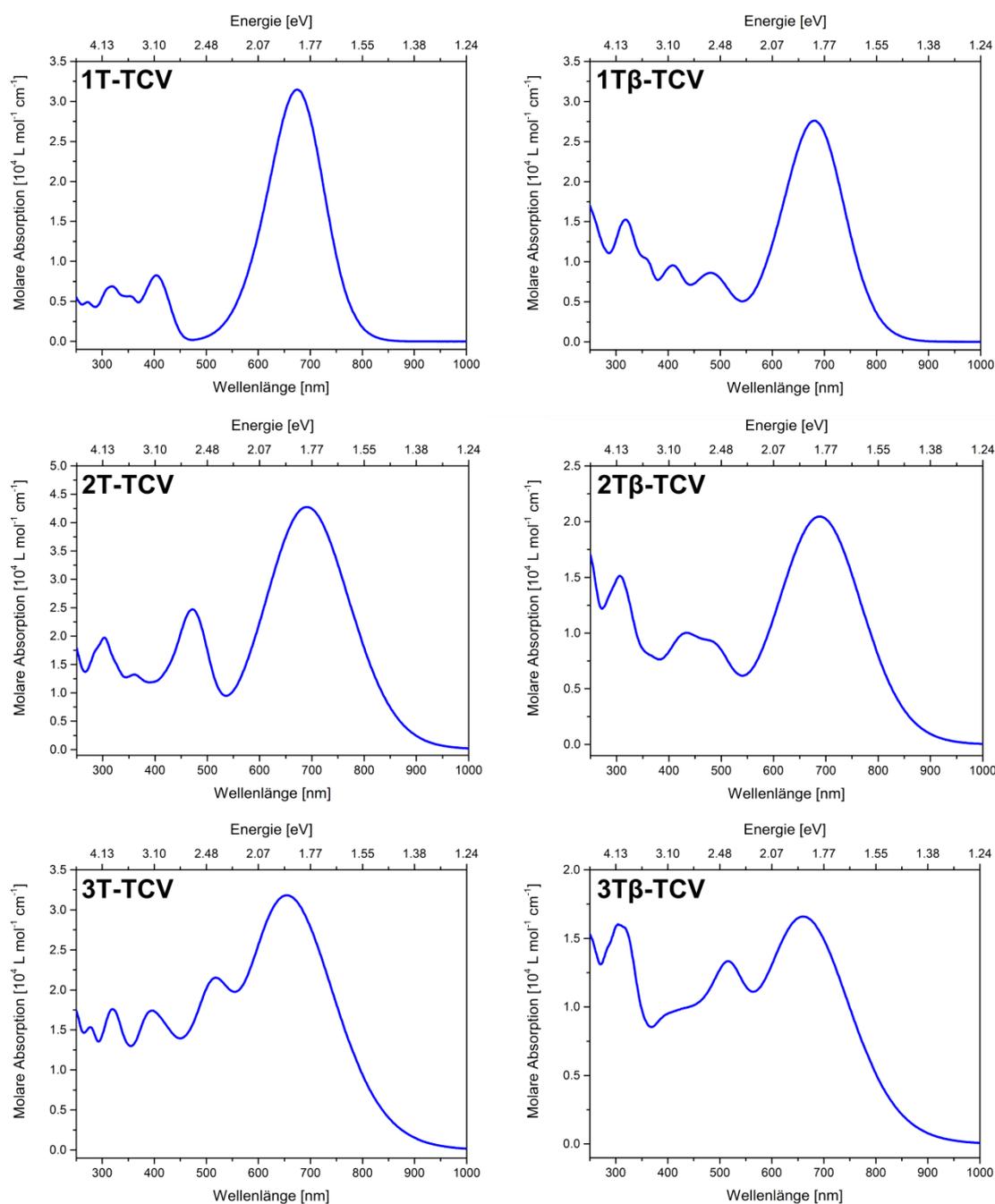


Abbildung 3.36: Molare Absorption aller TCV-Chromophore, gemessen in Dichlormethan.

Grundsätzlich zeigen die in den Abbildungen 3.35 und 3.36 gezeigten Absorptionsspektren der Chromophore in Dichlormethan durchgehend eine ähnliche Bandenform. Ähnliche D- π -A-Chromophore in der Literatur zeigen ein vergleichbares Absorptionsverhalten.^[161,188,192–195] So weisen alle Spektren eine meist stärker absorbierende Bande auf, die in allen Fällen ebenfalls am stärksten bathochrom verschoben ist. Diese ist die Bande des *Charge-Transfer*-Übergangs

(CT-Übergang) des Donor-Akzeptor-Moleküls. Das Absorptionsmaximum der Farbstoffe bewegt sich in Dichlormethan dabei im Bereich zwischen minimal 530 nm (**1T-DCV**, Abbildung 3.35) und maximal 691 nm (**2T-TCV**, Abbildung 3.36). Die Verwendung von stärkeren Akzeptoren, wie beispielsweise dem TCF-Akzeptor, führt in der Literatur zu einer weiteren bathochromen Verschiebung der CT-Bande. So berichten *Liu et al* für ihre auf Julolidin-Donoren basierenden Chromophore mit TCF-Akzeptor von CT-Absorptionsbanden von bis zu 728 nm in Chloroform.^[195] In Kombination mit einer Polyen- π -Brücke wurde von *Zhou et al* sogar eine Verschiebung auf bis annähernd 1000 nm in Chloroform beobachtet.^[38] Neben der CT-Bande weisen alle Moleküle außerdem weitere Absorptionsbanden auf, die in allen Fällen zu höheren Energien verschoben sind. Eine Verlängerung des π -Systems führt in den meisten Fällen zu einer Verkomplizierung des gesamten Spektrums durch das Auftreten weiterer Banden. Besonders auffallend ist dieser Zusammenhang beispielsweise für die Chromophore **1T β -TCV** und **3T-TCV** (vgl. Abbildung 3.36).

Tabelle 3.2 fasst die relevanten Daten der Absorptionsspektren aller Chromophore in Dichlormethan zusammen.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Absorptionsmaxima λ_{\max} , der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ sowie der aus den Spektren bestimmten optischen Bandlücken $E_{g, \text{OPT}}$ für alle Chromophore in Dichlormethan. Zur Bestimmung von $E_{g, \text{OPT}}$ wurde der *onset* der Absorption herangezogen.

	λ_{\max} [nm]	ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]	$E_{g, \text{OPT}}$ [eV]
1T-DCV	530	31800	1.90
1Tβ-DCV	543	16500	1.84
2T-DCV	537	24500	1.70
2Tβ-DCV	537	21100	1.71
1T-TCV	675	31500	1.44
1Tβ-TCV	679	27600	1.37
2T-TCV	691	42700	1.22
2Tβ-TCV	689	20500	1.22
3T-TCV	655	31800	1.18
3Tβ-TCV	660	16600	1.20

3 Ergebnisse und Diskussion

Neben der Zunahme an zusätzlichen Banden führt eine Verlängerung des konjugierten Systems auch meist zu einer bathochromen Verschiebung der CT-Bande. Dieses Verhalten ist für Farbstoffe normal und hängt mit einer Verringerung der optischen Bandlücke durch die Verlängerung der effektiven Konjugationslänge zusammen.^[184] Für die DCV-Verbindungen stellt hier das Paar **1T β -2T β** die einzige Ausnahme dar. So zeigt sich tatsächlich das Absorptionsmaximum von **2T β** im Vergleich zu **1T β** um 6 nm hypsochrom verschoben. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise handelt es sich um eine Messungenauigkeit. Für die Vertreter der TCV-Chromophore tritt ebenfalls ein ähnliches Verhalten auf. Beide **3T**-Moleküle, **3T-TCV** und **3T β -TCV**, zeigen im Vergleich mit ihren **2T**-Verwandten eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 30 nm. Aufgrund des Ausmaßes der Verschiebung sowie dem Auftreten für beide Molekülkombinationen kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, dass es sich um einen Messfehler handelt. Auf die Ursache dieser Beobachtung soll im Zusammenhang mit dem solvatochromen Verhalten der Chromophore näher eingegangen werden.

Die in Tabelle 3.2 gezeigten Daten weisen einen auffälligen Trend für die molaren Absorptionskoeffizienten ϵ auf. Für jede Chromophor-Paarung mit selber Kettenlänge und gleichem Akzeptor weist der lineare Vertreter den höheren Extinktionskoeffizienten auf. In den extremsten Fällen absorbiert der verzweigte Farbstoff nur etwa bis halb so stark wie der lineare. Beispiele hierfür sind die **1T-DCV**-, **2T-TCV**- mit $\epsilon = 31800$ vs $16500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon = 42700$ vs $20500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die **3T-TCV**-Paarung mit $\epsilon = 31800$ vs $16600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Für einen möglichen Vergleich mit den elektrochemischen Daten (s. Kapitel 3.2.2.) wurden außerdem die optischen Bandlücken der Chromophore in Dichlormethan zusammengestellt. $E_{g, \text{OPT}}$ wurde für alle Chromophore aus dem *onset* der Absorptionsspektren bestimmt. Die Bandlücken bewegen sich zwischen maximal 1.90 eV (**1T-DCV**) und 1.18 eV (**3T-TCV**) und zeigen damit ein erwartetes Verhalten, da das kürzeste konjugierte System mit dem schwachen Akzeptor die größte und das längste Chromophor mit dem stärkeren Akzeptor die kleinste Bandlücke aufweist. Durch alle Moleküle hindurch lassen sich erneut die jeweils linearen und verzweigten Spezies zu Paaren mit nahezu identischen Bandlücken zusammenfassen. Dabei führt ein Wechsel vom DCV- zum TCV-Akzeptor immer zu einer Verkleinerung der Bandlücke, ebenso wie eine Verlängerung des π -Systems. Ein Einfluss der Verzweigung auf die Bandlücke konnte über diese Methode nicht festgestellt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.37 zeigt beispielhaft das solvatochrome Verhalten der linearen Chromophore in drei von insgesamt sechs untersuchten Lösungsmitteln.

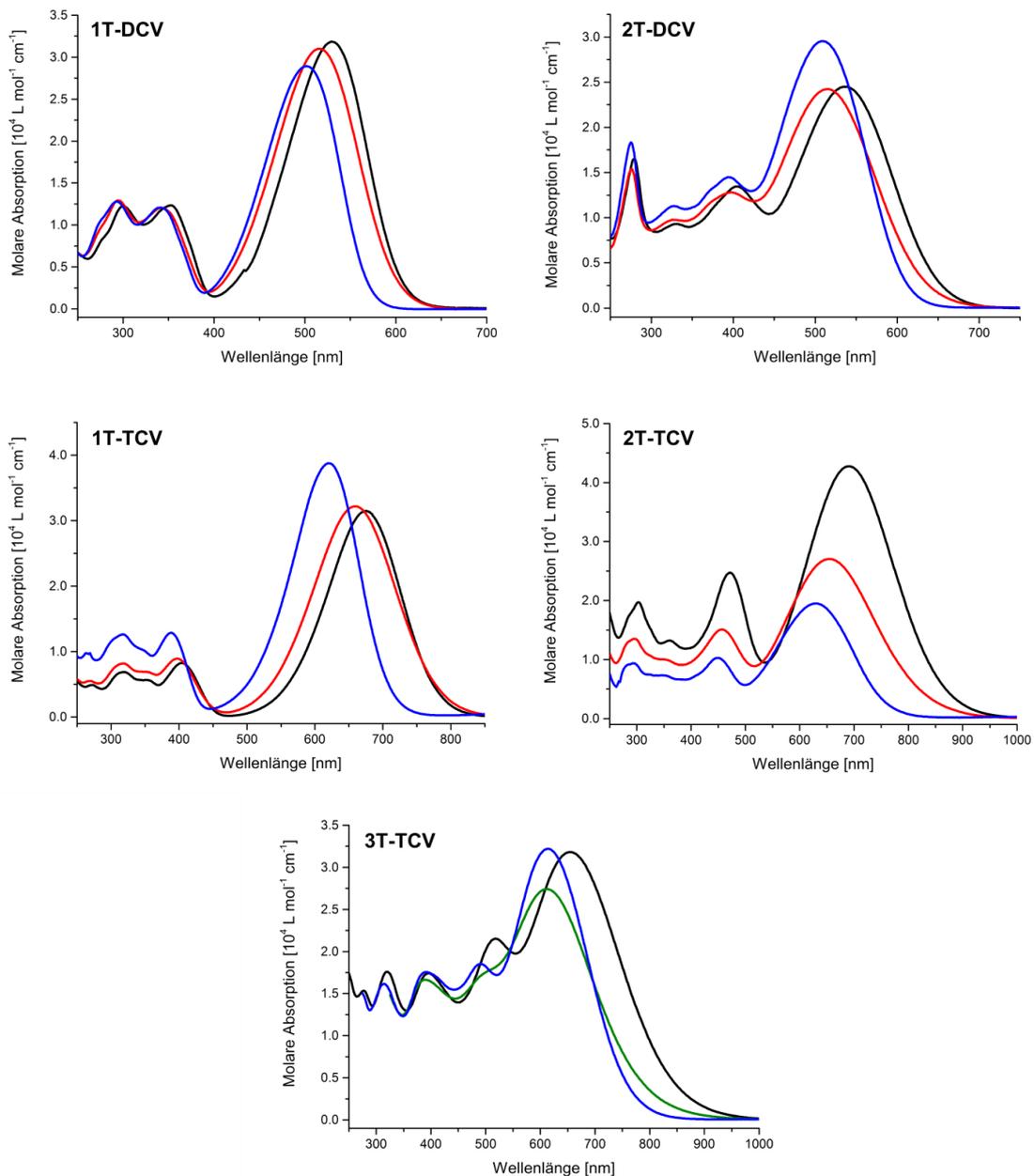


Abbildung 3.37: Molare Absorption aller linearen Chromophore in verschiedenen Lösungsmitteln: Dichlormethan (schwarz), Acetonitril (rot), Aceton (grün), 1,4-Dioxan (blau).

Die in allen verwendeten Lösungsmitteln gefundenen Absorptionsmaxima der CT-Bande aller Chromophore sind in der nachfolgenden Tabelle 3.3 zusammengefasst dargestellt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.3: Gemessene Absorptionsmaxima aller Chromophore in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität: 1,4-Dioxan ($\epsilon_r = 2.22$), Toluol ($\epsilon_r = 2.38$), Chloroform ($\epsilon_r = 4.81$), Dichlormethan ($\epsilon_r = 8.93$), Aceton ($\epsilon_r = 21.01$), Acetonitril ($\epsilon_r = 36.64$).^[196]

	λ_{\max} [nm]					
	1,4-Dioxan	Toluol	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Aceton	MeCN
1T-DCV	502	512	530	530	514	516
1Tβ-DCV	519	528	543	543	535	534
2T-DCV	509	521	539	537	516	516
2Tβ-DCV	510	521	539	537	517	517
1T-TCV	620	630	672	675	652	660
1Tβ-TCV	623	641	675	681	654	663
2T-TCV	631	643	689	691	649	655
2Tβ-TCV	625	644	690	689	647	654
3T-TCV	613	629	661	655	611	-*
3Tβ-TCV	613	631	668	660	610	-*

* : Die 3T-TCV-Chromophore waren in Acetonitril beide unlöslich, daher konnten keine Daten erhalten werden.

Die grundsätzliche Struktur der Absorptionsspektren ändert sich beim Wechseln durch die verschieden polaren Lösungsmittel für die Chromophore nicht. *Zhou et al* konnten hier innerhalb derselben Lösungsmittelreihe eine deutlich größere Verschiebung der CT-Bande feststellen, die ebenfalls mit einer Änderung der Bandengestalt zusammenhing.^[38] Bei den in Abbildung 3.37 gezeigten Beispielen fällt hier lediglich bei **3T-TCV** auf, dass das zweite Maximum bei etwa 550 nm in Aceton kein ausgeprägtes Maximum mehr ist sondern mehr zu einer Schulter wird. Dies könnte auf eine Aggregation der Moleküle in Lösung zurückzuführen sein. Ein zunehmender Grad an Aggregation ist für die 3T-Moleküle auch durchaus anzunehmen, da beide im polarsten Lösungsmittel der Reihen – Acetonitril – bereits nicht mehr löslich sind, weswegen hierfür keine Daten erhalten werden konnten.

Für alle synthetisierten NLOphore ist eine ausgeprägte Solvatochromie der CT-Bande zu beobachten. Ausgehend vom unpolarsten Lösungsmittel der Reihe, 1,4-Dioxan, ist für alle Verbindungen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu verzeichnen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Diese positive Solvatochromie ist allerdings nur bis hin zu Dichlormethan zu beobachten. Hier stagniert sie bereits und die erreichte bathochrome Verschiebung unterscheidet sich kaum noch von derjenigen in Chloroform oder sie zeigt den identischen Wert. Die größte verzeichnete bathochrome Verschiebung der vorliegenden Verbindungen bis Dichlormethan besitzt **2T β -TCV** mit 63 nm, die kleinste **1T β -DCV** mit 24 nm. Allgemein ist die beobachtete Solvatochromie der TCV-Moleküle deutlich größer als die ihrer DCV-Homologen. Dieses Verhalten liegt in der durch den TCV-Akzeptor allgemein höheren erreichbaren Hyperpolarisierbarkeiten solcher Chromophore.

Betrachtet man die Wellenlänge der Absorptionsmaxima für die beiden verwendeten Lösungsmittel mit größeren Dielektrizitätskonstanten als Dichlormethan, so zeigen nun alle Chromophore eine deutliche hypsochrome Verschiebung ihrer Maxima. Alle Farbstoffe zeigen also bis zu einer gewissen Lösungsmittelpolarität positive Solvatochromie, befinden sich dann in einer Art Sättigungsmilieu und gehen bei polarerer Lösungsmitteln in negative Solvatochromie über. Der größte Effekt tritt hierbei für die 3T-Farbstoffe auf. Nach einer Blauverschiebung von 50 (linear) bzw. 58 nm (verzweigt) liegt das Absorptionsmaximum beider Verbindungen in Aceton sogar energetisch höher als noch in 1,4-Dioxan. Die Art von Verhalten wurde von *Davies et al* ebenfalls bereits in der Literatur beobachtet.^[197] Wie auch für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Moleküle trat dort eine Umkehrung des CT-Charakters auf wenn die Dielektrizitätskonstante von Aceton erreicht oder in Acetonitril dann überschritten wurde. Den beobachteten Effekt sahen *Davies et al* dabei als Bestätigung für eine besonders starke Polarisierbarkeit der betroffenen Chromophore.^[197]

3.2.2 Elektrochemie

Um einen Überblick über die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten Chromophore zu gewinnen wurden alle Verbindungen über Cyclovoltammetrie sowie Differential-Puls-Voltammetrie untersucht. Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen wurden alle Messungen in Lösung in Dichlormethan durchgeführt. Der Messaufbau der Experimente und die genauen Bedingungen werden in Kapitel 5.1. dargelegt. Nachfolgende Abbildung 3.38 und Abbildung 3.39 zeigen die aufgenommenen Cyclovoltammogramme der vier Moleküle mit DCV-Akzeptor.

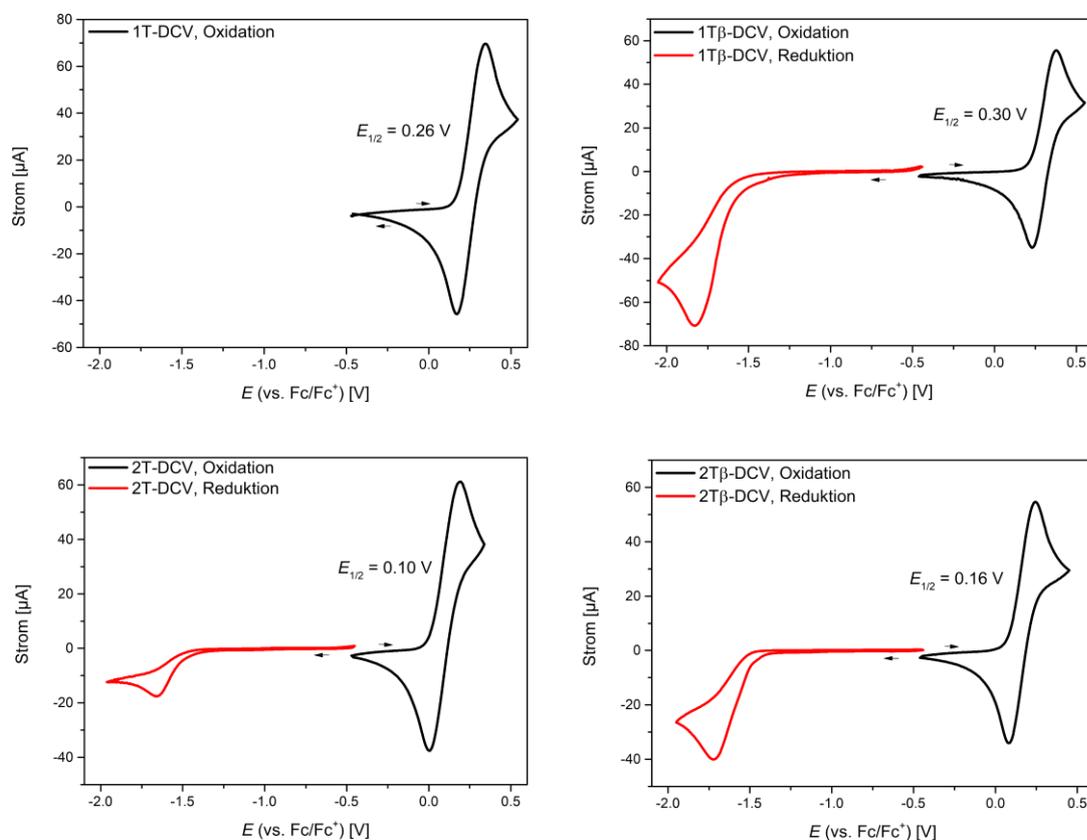


Abbildung 3.38: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidationen (schwarz) und ersten Reduktionen (rot) aller DCV-Chromophore. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . Es ist jeweils der zweite Zyklus abgebildet.

3 Ergebnisse und Diskussion

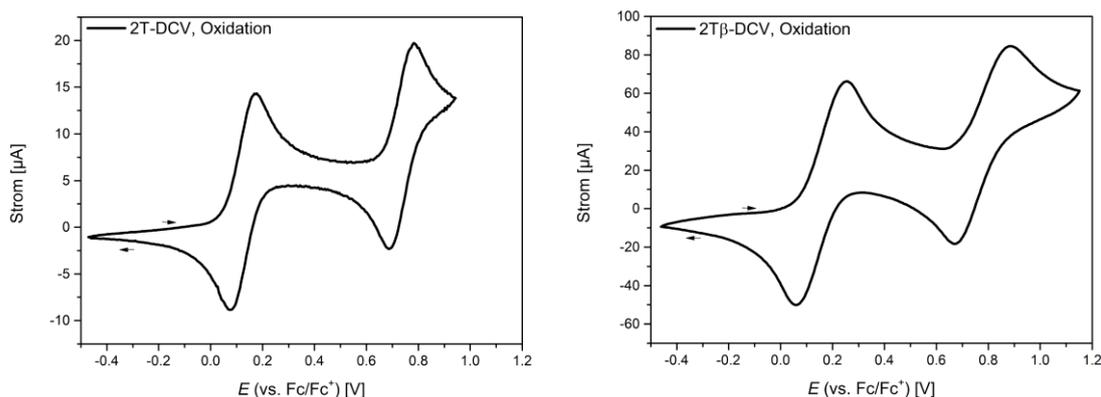


Abbildung 3.39: Cyclovoltammogramme der zweiten Oxidationen der 2T-DCV-Chromophore. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . Es ist jeweils der zweite Zyklus abgebildet.

Abbildung 3.38 zeigt jeweils die ersten Oxidationen und Reduktionen der Moleküle. Dabei fällt zunächst auf, dass für 1T-DCV keine Reduktion abgebildet ist. Das liegt darin begründet, dass für dieses Molekül nicht ausreichend Signal für die Reduktion aufgezeichnet werden konnte. Dafür zeigt es eine reversible erste Oxidation bei einem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von 0.26 V (gegen Fc/Fc^+). Dasselbe Oxidationsverhalten zeigen ebenso die drei anderen DCV-Verbindungen wobei eine Verschiebung von $E_{1/2}$ zu 0.10 V (2T) und 0.16 V (2T β) für die 2T-Spezies zu beobachten ist (s. Tabelle 3.4). Neben der erwähnten reversiblen Oxidation zeigen die letzteren drei Moleküle außerdem auch eine Reduktion, die allerdings in diesem Fall irreversibel zu sein scheint. Da die Bestimmung von Halbstufenpotentialen ungenauer ausfällt wenn ein gut ausgeprägtes Gegensignal fehlt, wurde entschieden Differential-Puls-Voltammetrie zu verwenden, um dieses Problem zu umgehen. Hier entsprechen die Halbstufenpotentiale dem Maximum des gemessenen Voltammogramms inklusive eines Korrekturfaktors (s. Kapitel 5.1.). Die Halbstufenpotentiale der Reduktionen liegen bei -1.81 V (1T β), -1.62 V (2T) und -1.67 V (2T β). Die DPVs der DCV-Chromophore sind in Abbildung 3.37 dargestellt. Der reversible Charakter der Oxidationssignale kann in den DPVs an den ausgeprägten und symmetrischen Signalen der Oxidationen (schwarz) erkannt werden. Die Signale der Reduktionen fallen wie schon in den CVs in Abbildung 3.38 nur sehr schwach aus.

3 Ergebnisse und Diskussion

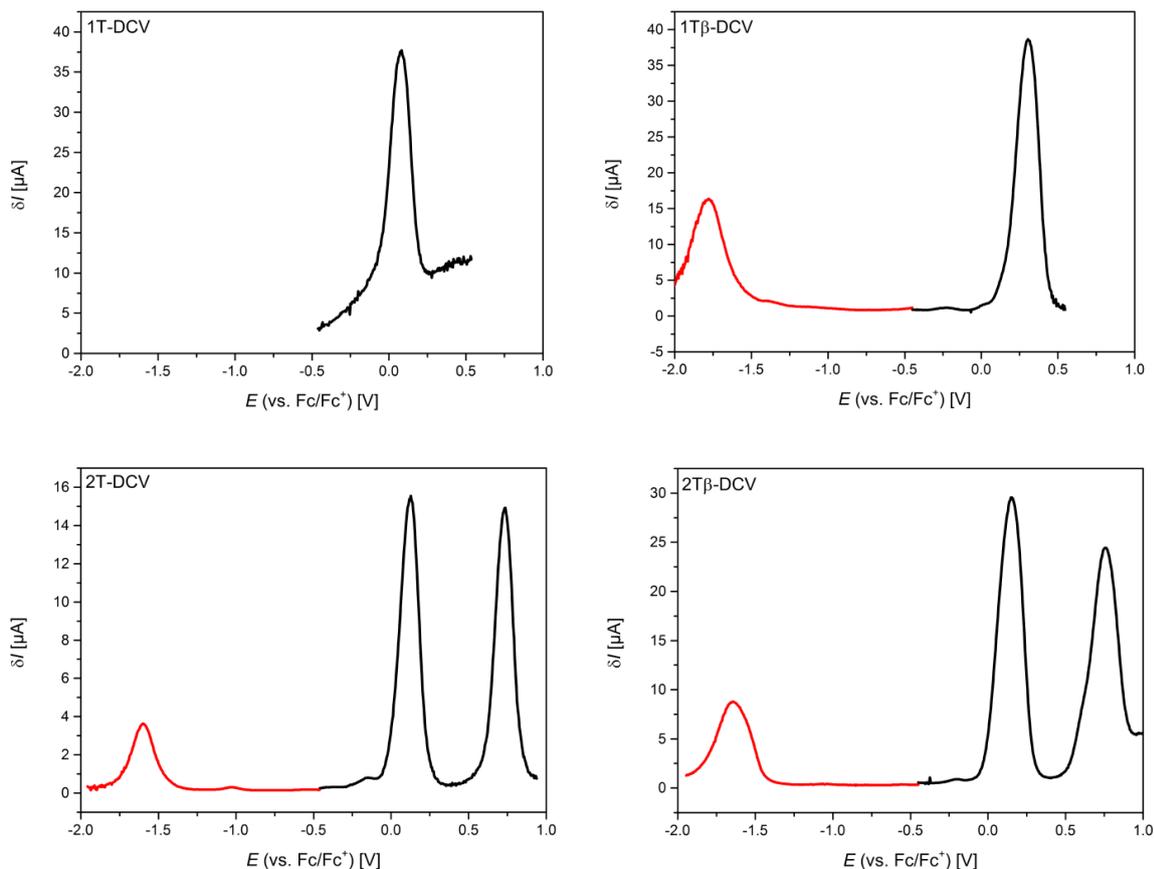


Abbildung 3.40: DPVs der vier DCV-Chromophore. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . Schwarz: Erste und zweite Oxidationen, rot: Reduktion.

Bei Erweiterung des Messbereichs zu höheren Potentialen zeigten die 2T-Chromophore eine zweite Oxidation. Die zugehörigen CV-Messungen sind in Abbildung 3.39, DPVs in Abbildung 3.40 dargestellt. Die gefundenen zweiten Oxidationen zeigen ein dem der ersten Oxidation identisches, reversibles Verhalten. Sie liegen bei 0.73 V (2T) und 0.78 V (2T β). Zweite Reduktionen konnten für diese Moleküle hingegen nicht beobachtet werden.

Dies änderte sich für die TCV-Chromophore. In den Abbildungen 3.41 und 3.42 sind die erhaltenen Cyclovoltammogramme für die TCV Chromophore abgebildet.

3 Ergebnisse und Diskussion

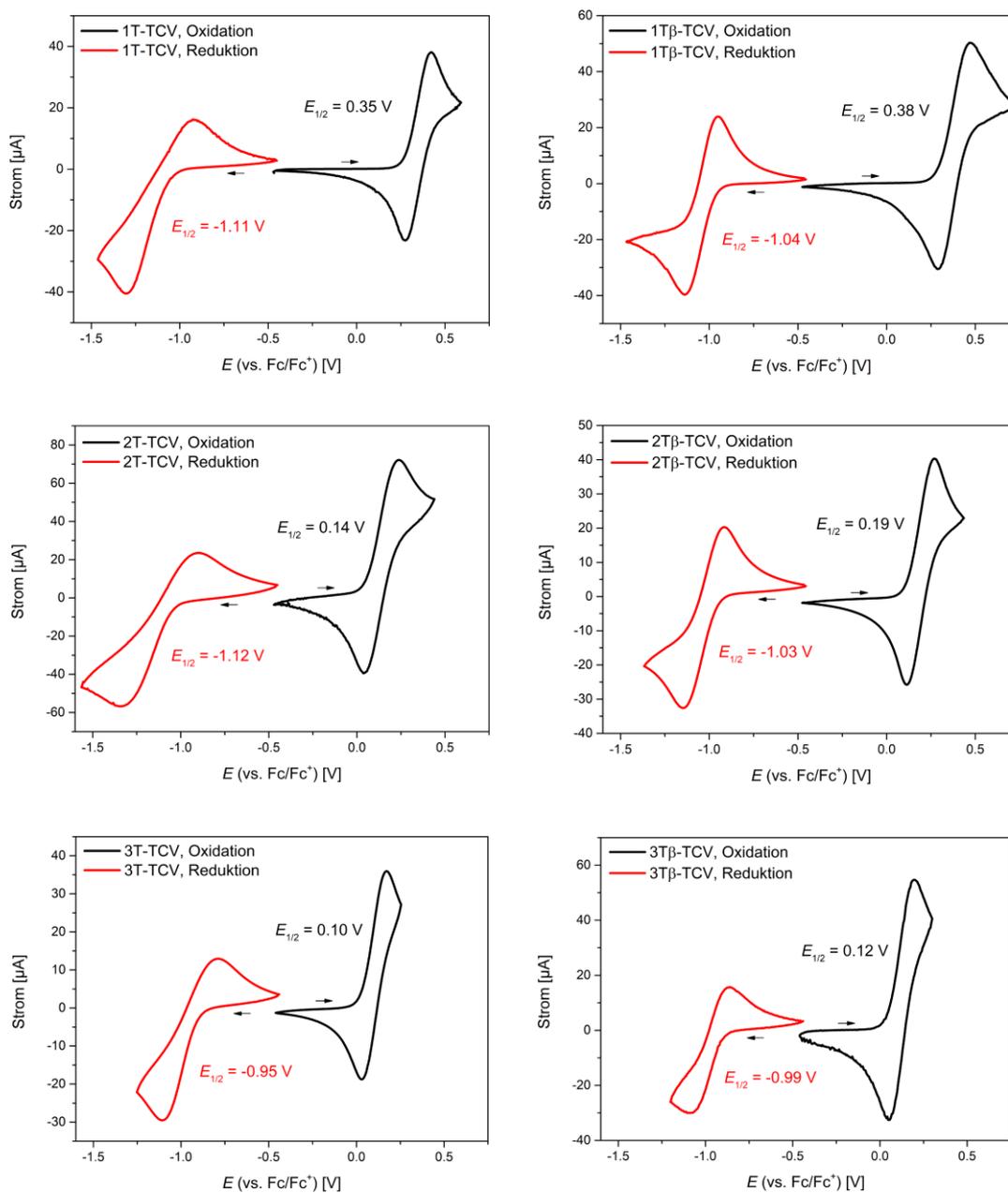


Abbildung 3.41: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidationen (schwarz) und ersten Reduktionen (rot) aller TCV-Chromophore. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . **1T-TCV** Oxidation: erster Zyklus, **1Tβ-TCV** Reduktion: dritter Zyklus, sonst ist immer der zweite Zyklus abgebildet.

3 Ergebnisse und Diskussion

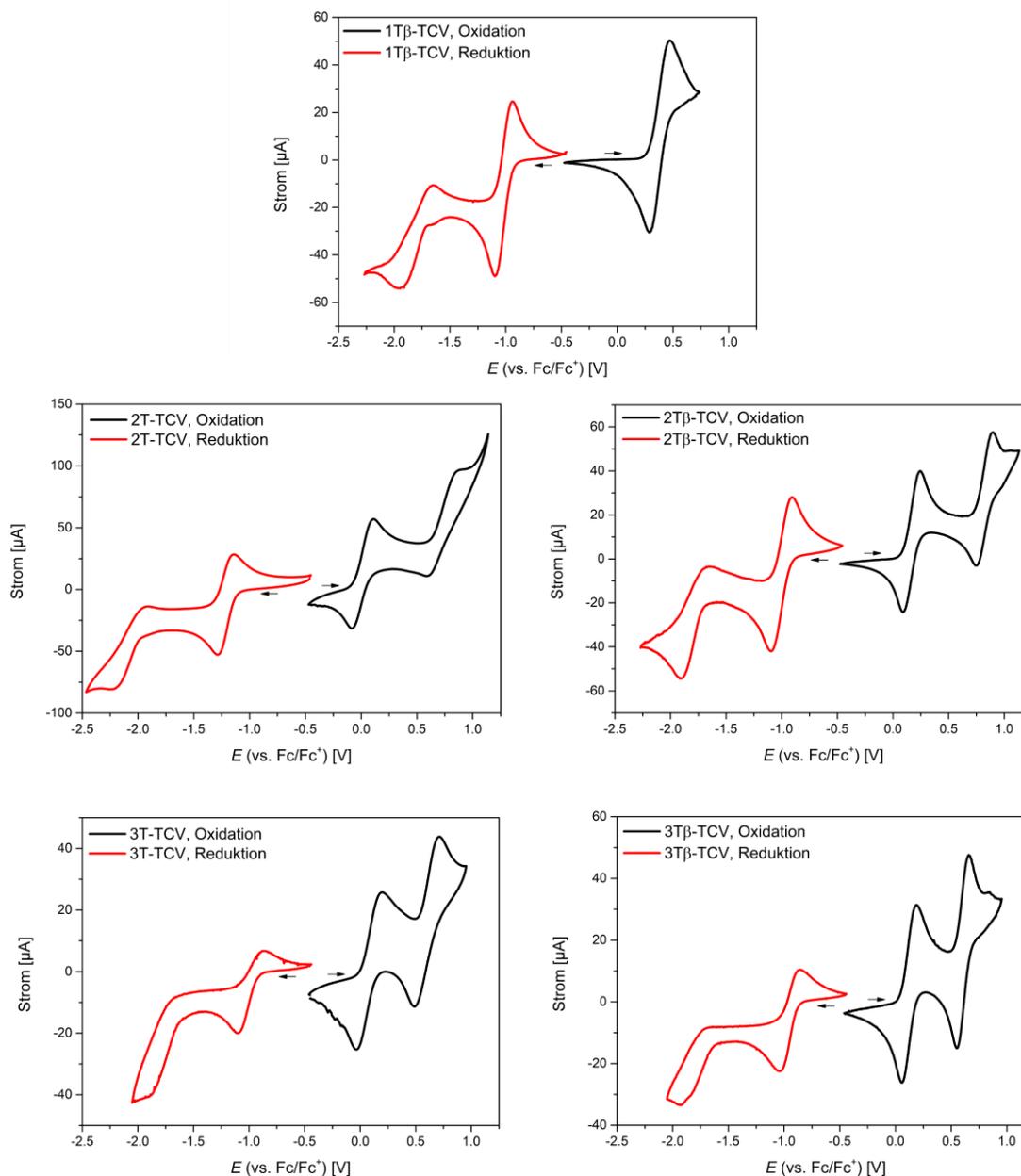


Abbildung 3.42: Cyclovoltammogramme der zweiten Oxidationen (schwarz) und zweiten Reduktionen (rot) aller TCV-Chromophore. **1T β -TCV** zeigte keine zweite Oxidation. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . **1T β -TCV** Reduktion: erster Zyklus, sonst ist immer der zweite Zyklus abgebildet.

Auch die Chromophore mit TCV-Akzeptor zeigen alle eine reversible erste sowie zweite Oxidation. Vom elektrochemischen Oxidationsverhalten her zeigen sie also keinen direkten Unterschied zu ihren DCV-Verwandten. Die zweite Oxidationswelle ist der Verlängerung des

π -Systems um ein weiteres Thiophen zuzuordnen, wobei für die 3T-Chromophore innerhalb des in CH_2Cl_2 zugänglichen Potentialbereichs allerdings kein drittes Oxidationssignal mehr gefunden werden konnte. Die Halbstufenpotentiale der ersten Oxidationswellen liegen mit 0.34 V (1T), 0.38 V (1T β), 0.14 V (2T) und 0.19 V (2T β) in allen Fällen über jenen der DCV-Chromophore. Eine Verlängerung des konjugierten Systems um ein drittes Thiophen im Falle der 3T-Verbindungen führt zu einer weiteren Absenkung der ersten Oxidation auf 0.10 V für das lineare bzw. 0.12 V für das verzweigte System. Bei Betrachtung des negativen Bereichs der Potentialskala zeigt sich allerdings ein deutlicher Unterschied. Für die TCV-Chromophore zeigt sich hier eine Reduktion, die für das 1T β - sowie die 2T-Systeme reversibel ist, für die 3T-Systeme jedoch wieder eher irreversibler Natur zu sein scheint. Dies legt den Schluss nahe, dass die Irreversibilität der Reduktion im Falle der DCV-Moleküle hauptsächlich dem dort verwendeten Akzeptor geschuldet sein muss. In der Literatur zeigen die CVs von Chromophoren mit DCV-Akzeptor ebenfalls dieses Verhalten.^[160–162,198] Auch die in Kapitel 3.3.1. erwähnten Moleküle **132** und **133** zeigen irreversible Reduktionen. Mögliche Gründe hierfür werden meist nicht diskutiert. Es wäre möglich, dass die bessere Ladungsstabilisierung der TCV-Einheit dafür sorgt, dass die Chromophore auch als Anion stabil sind, bzw. aus diesem Zustand wieder reversibel oxidiert werden können. So wurde für ein Chromophor mit Indan-basierten Akzeptor, in dem in direkter Nähe zu den beiden CN-Gruppen des Akzeptors ebenfalls ein Phenylring vorhanden ist, von *Leliège et al* eine reversible Reduktion festgestellt. Diese Beobachtung könnte gleichfalls mit einer so besser möglichen Ladungsstabilisierung verknüpft sein.^[17]

Die aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten $E_{1/2}$ der Reduktionswellen liegen mit -1.11 V (1T), -1.04 V (1T β), -1.12 V (2T) und -1.03 V (2T β) bei deutlich höheren Potentialen als noch für die DCV-funktionalisierten Moleküle. Dies zeigt, dass die Chromophore, die mit dem stärkeren Akzeptor versehen sind, sich wie zu erwarten war, auch besser reduzieren lassen. Derselbe Zusammenhang kann auch bei Betrachtung der DPVs der TCV-Chromophore beobachtet werden. Diese sind in Abbildung 3.43 zu sehen. Die DPVs der TCV-Verbindungen zeigen alle scharfe Banden für die jeweils ersten Oxidationen und Reduktionen sowie für die zweiten Oxidationen, was für deren Reversibilität spricht. Die Signale der zweiten Reduktionen, vor allem der 3T-Moleküle fielen allerdings gering an Intensität und veranlasst aus, das Signal von **3T β -TCV** zeigte sogar eine Aufspaltung. Nach mehrfachem Abfahren des Reduktionsbereichs in der Cyclovoltammetrie waren außerdem ebenso vermehrt weitere Signale im Oxidationsbereich feststellbar, was für die Entstehung

3 Ergebnisse und Diskussion

von Verunreinigungen bei der Reduktion durch chemische Nachfolgereaktionen, also tendenzieller Irreversibilität spricht (vgl. Abbildung 3.43 unten).

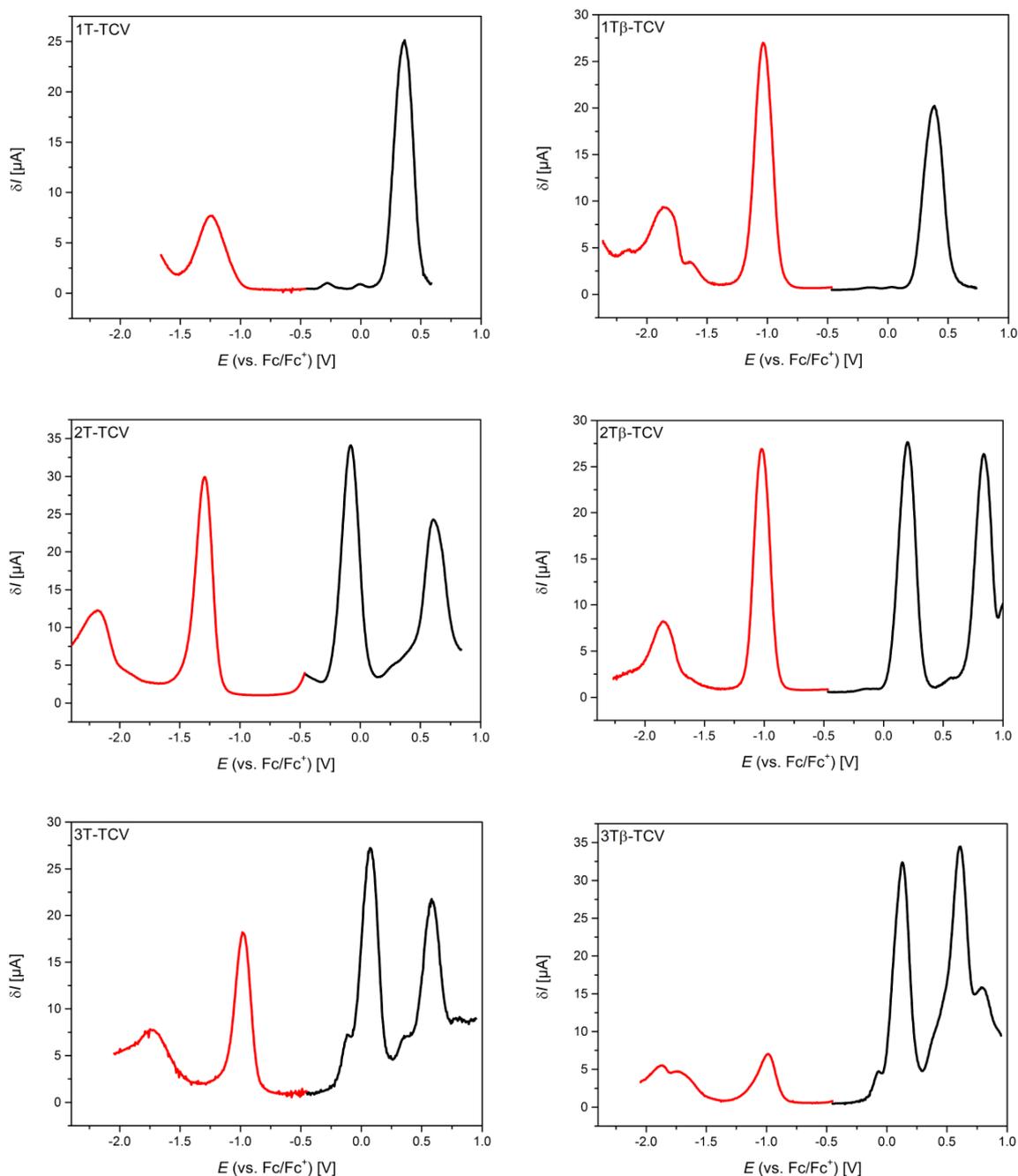


Abbildung 3.43: DPVs aller sechs TCV-Chromophore. Gemessen in CH_2Cl_2 , Leitsalz: NBu_4PF_6 . Schwarz: Erste und zweite Oxidationen, rot: erst und zweite Reduktionen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Aus den bestimmten Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ aller Messungen wurden die Grenzorbitalenergien für alle Chromophore berechnet. Diese sind für alle Moleküle für sowohl die zugehörigen CV- als auch für die DPV-Messungen in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Berechnet wurden die Energien in eV gemäß der Gleichungen 5.2 und 5.3 (s. Kapitel 5.1.). Die zugrundeliegenden aus den Messungen bestimmten Halbstufenpotentiale sind vorhergehend Tabelle 3.4 zusammengefasst.. Tabelle 3.5 zeigt auf den ersten Blick zunächst, dass die erhaltenen Orbitalenergien aus CV und DPV für eine Verbindung eigentlich immer sehr gut übereinstimmen. Die einzige größere Abweichung zeigt sich hier für die HOMO-Energie von **1T-DCV**. Da die HOMOs der 1T-TCV-Varianten ebenfalls tiefer liegen, ist anzunehmen, dass der über DPV bestimmte Wert für **1T-DCV** etwas zu hoch liegt.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der aus den CV- und DPV-Messungen bestimmten Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ in V (vs Fc/Fc⁺).

	$E_{1/2, \text{ox, CV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{red, CV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{ox, DPV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{red, DPV}}$ [V]
1T-DCV	0.26	-	0.11	-
1Tβ-DCV	0.30	-	0.33	-1.81
2T-DCV	0.10	-	0.14	-1.62
2Tβ-DCV	0.16	-	0.19	-1.67
1T-TCV	0.35	-1.11	0.39	-1.27
1Tβ-TCV	0.38	-1.04	0.41	-1.10
2T-TCV	0.14	-1.12	0.06	-1.26
2Tβ-TCV	0.19	-1.03	0.20	-1.06
3T-TCV	0.10	-0.95	0.13	-1.01
3Tβ-TCV	0.12	-0.99	0.15	-0.99

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.5: Aus den elektrochemischen Daten berechnete Grenzorbitalenergien von HOMO und LUMO sowie deren elektrochemische Bandlücke E_g . - : keine Daten verfügbar. Die Berechnung der Grenzorbitalenergien erfolgte im Fall der CV-Daten aus den bestimmten $E_{1/2}$ -Werten.

	$E_{\text{HOMO, CV}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO, CV}}$ [eV]	$E_{g, CV}$ [eV]	$E_{\text{HOMO, DPV}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO, DPV}}$ [eV]	$E_{g, DPV}$ [eV]
1T-DCV	-5.36	-	-	-5.21	-	-
1Tβ-DCV	-5.40	-	-	-5.43	-3.30	2.13
2T-DCV	-5.20	-	-	-5.22	-3.48	1.77
2Tβ-DCV	-5.26	-	-	-5.24	-3.43	1.86
1T-TCV	-5.45	-3.99	1.46	-5.48	-3.83	1.66
1Tβ-TCV	-5.48	-4.06	1.42	-5.51	-4.01	1.51
2T-TCV	-5.23	-3.98	1.26	-5.16	-3.84	1.31
2Tβ-TCV	-5.29	-4.07	1.22	-5.30	-4.04	1.26
3T-TCV	-5.20	-4.15	1.05	-5.23	-4.09	1.14
3Tβ-TCV	-5.22	-4.11	1.11	-5.25	-4.11	1.14

Für die HOMO-Energien sind durchgängig für alle Messungen beider Methoden dieselben Trends zu sehen. Die Chromophore mit der kleinsten Kettenlänge zeigen für eine Serie mit demselben Akzeptor immer die am tiefsten liegenden HOMOs. Die Verlängerung des Systems auf 2T führt sowohl für DCV als auch für TCV jeweils zu einer energetischen Destabilisierung um etwa 0.2 eV. Die weitere Verlängerung zu den 3T-TCV-Farbstoffen hat hingegen nur noch einen kleineren Effekt von einer Erhöhung von E_{HOMO} um unter 0.1 eV. Prinzipiell lässt sich das beobachtete Verhalten dadurch nachvollziehen, dass durch das Hinzufügen von Thiophenen zum Moleküllückgrat ebenfalls als Elektronendonoren wirksame Molekülbausteine eingebaut werden, was letztendlich eine energetische Erhöhung des HOMOs zur Folge hat. Einen weiteren Trend stellt die durchgängig erkennbare energetische Ähnlichkeit von jeweils linearer und verzweigter Spezies dar. So sind die Sprünge der HOMO-Energien bei Verlängerung des π -Systems für die linearen und verzweigten Moleküle immer in etwa dieselben. Allerdings ist festzustellen, dass in allen „Paarungen“ die Energie der linearen Spezies in der zweiten Nachkommstelle höher liegt als für das verzweigte Homologe. Dieser Trend konnte für alle Moleküle unabhängig von der Messmethode beobachtet werden. Er könnte da herrühren, dass trotz der nur schlechten Konjugation über

die β -Verzweigungen ein geringer Donor-Einfluss der β -Thiophene in den Molekülen zu verzeichnen ist.

Auch für die LUMO-Energien ist dieser Trend festzustellen. Das LUMO der linearen Spezies in Tabelle 3.5 liegt auch hier in der Regel höher, wobei es mit den 3T-TCV- (CV) und den 2T-DCV-Chromophoren (DPV) aber auch zwei Ausnahmen von diesem Verhalten auftreten. Die DPV-Daten zeigen den deutlichen Unterschied zwischen dem DCV- und dem TCV-Akzeptor. So liegt das LUMO der Chromophore mit dem stärkeren Akzeptor um bis zu über 0.5 eV tiefer als die korrespondierende DCV-Variante. Innerhalb der TCV-Serie zeigen sich vernachlässigbar kleine Unterschiede. Die jeweils linearen und verzweigten 1T- und 2T-Verbindungen zeigen innerhalb einer Messmethode quasi dieselbe Orbitalenergie. Die Verlängerung zum 3T-System bewirkt für **3T-TCV** eine höhere Absenkung der LUMO-Energie als für das verzweigte **3T β -TCV**.

Dieser Effekt ist sowohl in CV als auch in DPV zu sehen und resultiert in der insgesamt kleinsten Bandlücke für alle synthetisierten Chromophore von $E_g = 1.05$ eV (CV). Ebenso wie die Bandlücken aller anderen Chromophore stimmt diese sehr gut mit den in Kapitel 3.2.1. aus den Absorptionsspektren bestimmten optischen Bandlücken überein. Insgesamt ist zu sagen, dass mit den hergestellten Chromophoren ein Molekülsatz mit einer breiten Diversität an elektronischen Bandlücken vorliegt.

DFT-Simulationen wurden verwendet um ebenfalls Simulationen der elektrochemischen Eigenschaften der Moleküle inklusive der Topologien ihrer Grenzorbitale zu erstellen. Mit Hilfe der folgenden Abbildung 3.44 soll zunächst auf die berechneten Orbitalenergien eingegangen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

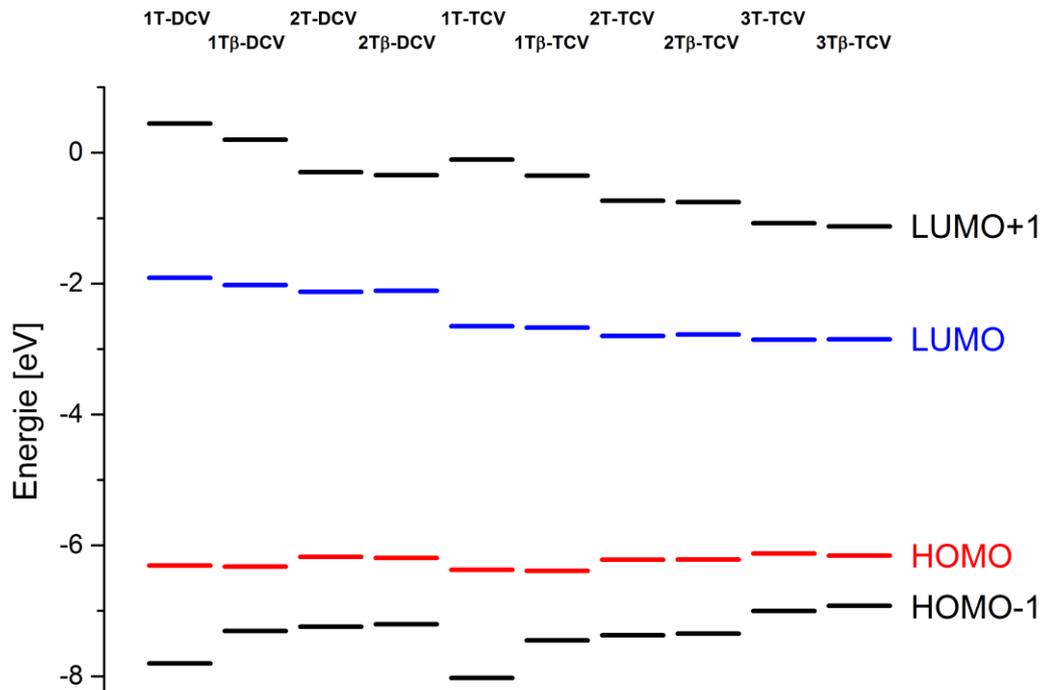


Abbildung 3.44: Über DFT simulierte Grenzorbitalenergien der DCV- und TCV-Chromophore.

Die Energieskala der simulierten Orbitale zeigt deutliche Unterschiede zu den zuvor gezeigten experimentellen Daten. Die Energien der HOMOs liegen hier zwischen -6.4 eV und -6.1 eV, die der LUMOs zwischen -2.9 und -1.9 eV. Dies führt zu deutlich größeren Bandlücken von 4.4 eV für **1T-DCV** im größten und 3.3 eV für **3T-TCV** im kleinsten Fall. Ebenso wie für die in Kapitel 3.2.1. gezeigten Absorptionsspektren liegt der Grund für die starke Abweichung im für die Berechnungen verwendeten Funktional *M06-2X* begründet, welches dazu neigt in Simulationen dieser Art die Energien zu überschätzen. Nichts desto trotz zeigen die erhaltenen theoretischen Daten unabhängig von der absoluten Energie dieselben Trends, die auch im Experiment beobachtet werden konnten. Die Simulation sagt ebenfalls die energetische Anhebung des HOMOs und die Absenkung des LUMOs bei Verlängerung des π -Systems voraus, was letztendlich zur kleinsten Bandlücke für **3T-TCV** führt. Weiterhin ist beim Wechsel vom schwächeren zum stärkeren Akzeptor auch in der Simulation ein deutlicher Sprung in der LUMO-Energie zu verzeichnen. Schließlich wird auch die experimentelle Beobachtung der energetisch höher liegenden HOMOs von den DFT-

3 Ergebnisse und Diskussion

Berechnungen korrekt vorausgesagt, wobei dies besser bei Betrachtung der berechneten Werte an sich erkennbar ist, da die Unterschiede wie im Experiment nur sehr gering sind.

In den nachfolgenden Abbildungen folgt eine Darstellung der simulierten Topologien der Grenzorbitale. Dabei zeigt Abbildung 3.45 die Moleküle mit DCV-Akzeptor, die Abbildungen 3.46 und 3.47 die Homologen mit TCV-Akzeptor. Auf der linken Seite der Abbildungen sind jeweils die HOMO-Topologien, auf der rechten Seite die Topologien der LUMOs abgebildet. Die vorhergesagte Wahrscheinlichkeit der Elektronendichteverteilung eines Grenzorbitals in einem bestimmten Bereich eines Moleküls ist dabei durch rote und grüne Volumina gekennzeichnet. In den durchgeführten Berechnungen zeigt sich zunächst für alle Moleküle eine hauptsächliche Lokalisierung des HOMOs auf dem Donor und des LUMOs auf dem Akzeptor. Für die 1T-Chromophore reichen diese jeweils sogar bis zum jeweils entgegengesetzten Molekülende. Bei Verlängerung des π -Systems findet die Überlappung der Grenzorbitale hauptsächlich auf den Thiophenen der konjugierten Brücke statt, das Ausmaß der Orbitalüberlappung nimmt tendenziell also eher ab. Die Thiophene der β -Verzweigung zeigen sich an der Delokalisierung der Elektronendichte der Grenzorbitale kaum beteiligt. Wie bereits in Kapitel 3.1.3. vermutet, resultiert aus der starken Verdrehung der Seitenkettenerweiterung in Bezug auf die Ebene des Haupt- π -Systems der Chromophore ein weitgehender Ausschluss dieser aus der Konjugation, womit sich deren nur sehr geringer Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen erklären lässt. Einen geringen Beitrag zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des LUMOs der jeweiligen β -Thiophene ist allerdings für die beiden 1T β -Chromophore **1T β -DCV** und **1T β -TCV** erkennbar. Die zunehmende räumliche Entfernung zum Akzeptor lässt diesen Effekt für die längeren Systeme verschwinden.

HOMO

LUMO

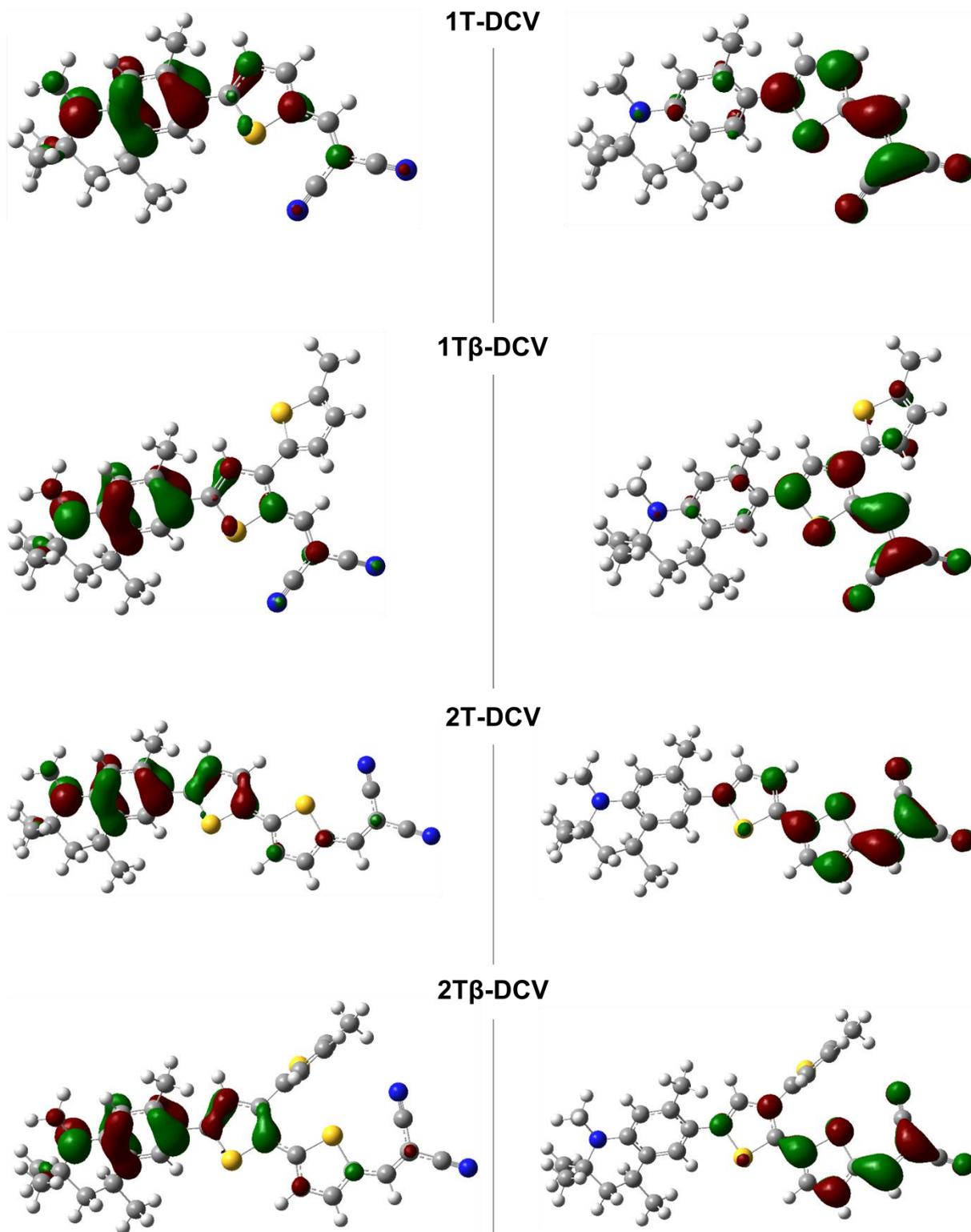
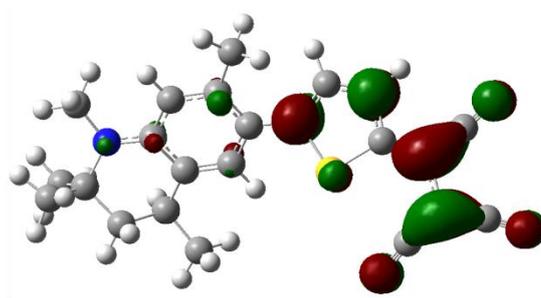
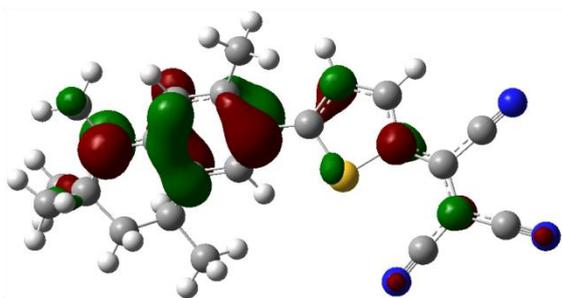
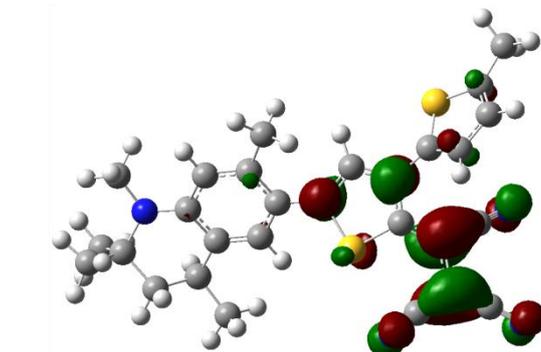
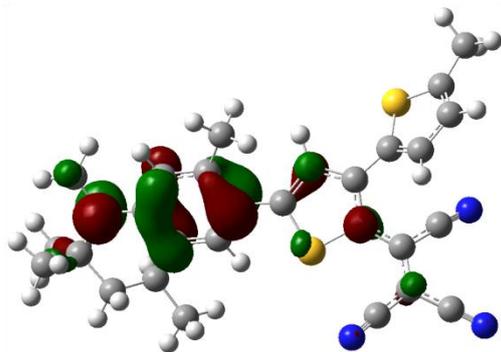


Abbildung 3.45: Über DFT simulierte Topologien der Grenzorbitale aller synthetisierten DCV-Chromophore. HOMO linke Spalte, LUMO rechte Spalte.

HOMO

LUMO

1T-TCV

1T β -TCV

2T-TCV

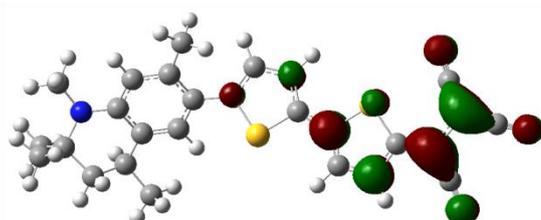
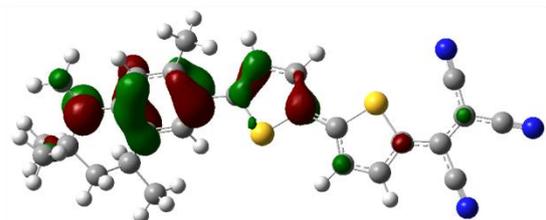
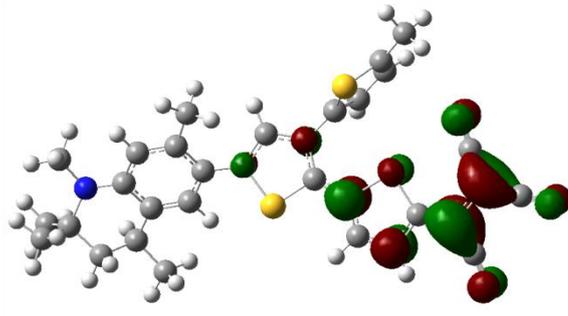
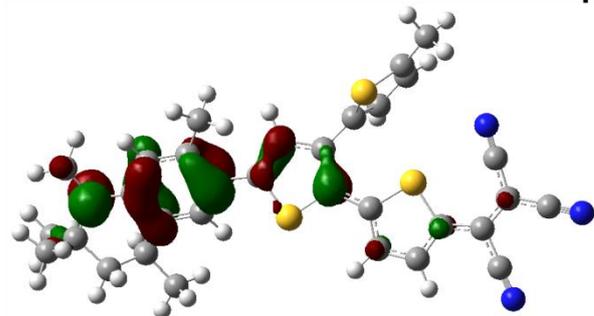
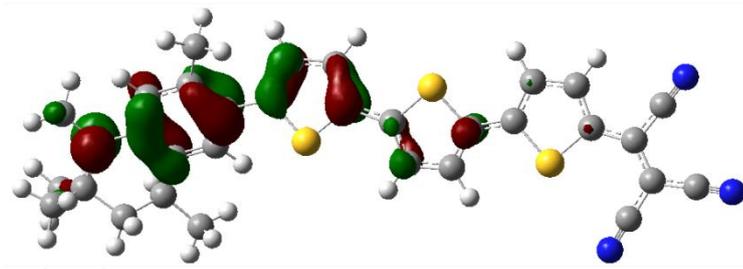
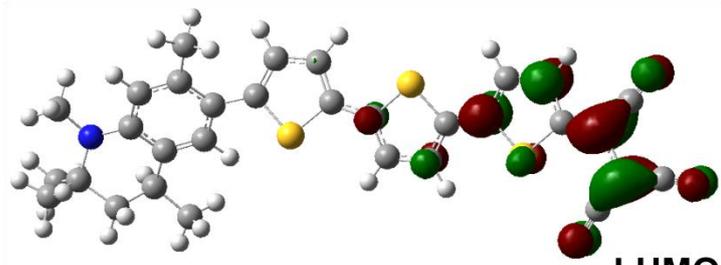
2T β -TCV

Abbildung 3.46: Über DFT simulierte Topologien der Grenzorbitale der synthetisierten 1T- und 2T-TCV-Chromophore. HOMO linke Spalte, LUMO rechte Spalte.

3T-TCV

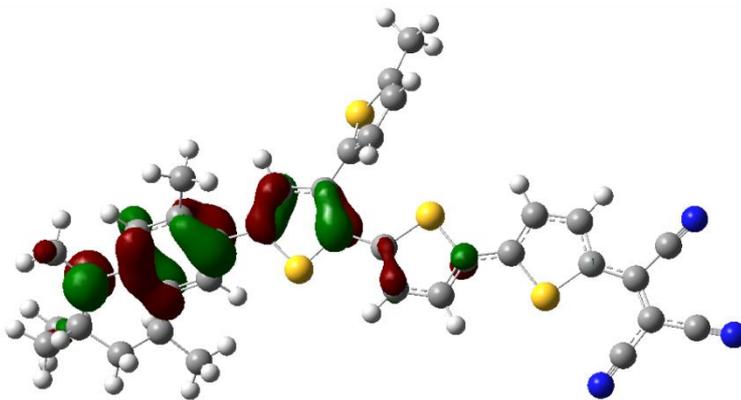


HOMO

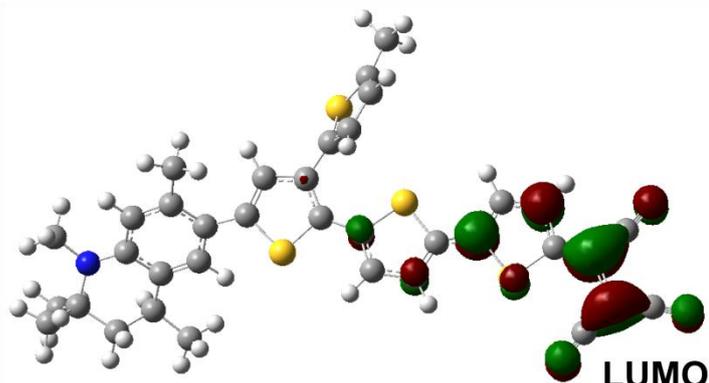


LUMO

3T β -TCV



HOMO



LUMO

Abbildung 3.47: Über DFT simulierte Topologien der Grenzorbitale der synthetisierten 3T-TCV-Chromophore. HOMO linke Spalte, LUMO rechte Spalte.

3.2.3 Nichtlinear-optische Eigenschaften

Zur Bestimmung der NLO-Aktivität der Verbindungen auf molekularer Ebene, das heißt der Bestimmung der $\mu\beta$ -Werte, wurden von allen Chromophoren Messungen durch feldinduzierte Frequenzverdopplung (*electric-field-induced second-harmonic generation*, EFISH) in Dichlormethan-Lösung aufgenommen. Die jeweiligen $\mu\beta_0$ -Werte wurden über das Zwei-Level-Modell berechnet. Alle EFISH-Messungen wurden von *Prof. Dr. Bélen Villacampa* an der *Universität Zaragoza* durchgeführt und ausgewertet. Der Messaufbau für die EFISH-Messungen wird in Kapitel 5.1 beschrieben. Die Wellenlänge des verwendeten Lasers lag bei 1.9 μm . Einige der Chromophore zeigen schwache Absorption bei der Wellenlänge des SHG-Signals. Dies wurde unter Einbezug der Absorptionskoeffizienten ε der Verbindungen bei dieser Wellenlänge in der Auswertung berücksichtigt. Der relative Fehler der bestimmten $\mu\beta$ -Werte liegt bei $\pm 10\%$. In der folgenden Tabelle 3.6 werden die experimentellen Ergebnisse für die NLO Eigenschaften der Chromophore zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Übersicht über die Ergebnisse der EFISH-Messungen von allen synthetisierten linearen und verzweigten Chromophore. Alle Ergebnisse wurden in Lösung in CH_2Cl_2 erhalten. Konzentrationsbereich: 10^{-3} bis 10^{-4} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Experimentelle Ungenauigkeit: $\pm 10\%$.

	λ_{max} [nm]	$\mu\beta$ [10^{-48} esu]	$\mu\beta_0$ [10^{-48} esu]
1T-DCV	530	1150	730
1T-TCV	675	5400	2350
1Tβ-DCV	543	1000	620
1Tβ-TCV	679	4100	1760
2T-DCV	537	1490	940
2T-TCV	691	9100	3750
2Tβ-DCV	537	1350	850
2Tβ-TCV	689	7600	3160
3T-TCV	655	10400	4840
3Tβ-TCV	660	7700	3530

3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst sollen die Ergebnisse für die NLOphore mit DCV-Akzeptor diskutiert werden. Diese zeigen bei Verlängerung des π -Systems einen Anstieg von $\mu\beta$ und $\mu\beta_0$ bei einer gleichzeitigen bathochromen Verschiebung der Absorption. Dieser Effekt ist zu erwarten, da eine Verlängerung der Moleküle in diesem Fall gleichzeitig einer Vergrößerung des Dipolmoments gleichkommt. Eine Steigerung von $\mu\beta$ von $1100 \cdot 10^{-48}$ esu für **1T-DCV** zu $1490 \cdot 10^{-48}$ esu für **2T-DCV** um etwa 33 % ist zu beobachten. Eine Steigerung derselben Größenordnung ist mit 35 % auch für die verzweigten Spezies feststellbar. Die erreichten $\mu\beta$ -Werte liegen aber für die 1T- sowie für die 2T-Variante in beiden Fällen etwa 10% unter den Werten der jeweils linearen Spezies. Dies legt den Schluss nahe, dass sich die Einführung der β -Thiophene in einem gewissen Rahmen negativ auf die NLO-Eigenschaften der Chromophore auswirkt wobei allerdings auch ein zugrundeliegender relativer Fehler in derselben Größenordnung für die diskutierten Messwerte vorliegt. Nichtsdestotrotz soll diese Beobachtung im Zusammenhang mit den simulierten NLO-Eigenschaften der Moleküle (s. Tabelle 3.7) weiter diskutiert werden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die NLOphore mit TCV-Akzeptor können dieselben Trends wie zuvor für die DCV-Analogen festgestellt werden. Prinzipiell ist allerdings zunächst hervorzuheben, dass für die 1T- und 2T-Systeme der Austausch zum stärkeren TCV-Akzeptor, der auch allgemein zu höheren ersten Hyperpolarisierbarkeiten β führt, eine drastische Erhöhung der $\mu\beta$ - und $\mu\beta_0$ -Werte auf das 5-6 fache bewirkt. Anwendungstechnisch stellen somit die TCV-Moleküle die weit interessantere Molekülserie dar. Den größten Wert erzielte hierbei das lineare **3T-TCV** mit einem $\mu\beta$ von $10400 \cdot 10^{-48}$ esu. Der erreichte $\mu\beta$ -Wert des 3T-Systems ist damit um $1300 \cdot 10^{-48}$ esu höher als für das 2T-System bzw. $5000 \cdot 10^{-48}$ esu höher als für das 1T-TCV-System. Beim Übergang von 2T zu 3T ist im Vergleich mit dem Übergang von 1T zu 2T eine gewisse Stagnation der NLO-Aktivität erkennbar. Der Einfluss der Verzweigungen tritt für die Tricyanovinyl-Chromophore im Vergleich zu den Molekülen mit schwächerem Akzeptor noch stärker in den Vordergrund. So schwächt sich $\mu\beta$ für die 1T β -Variante um 24 % ($1300 \cdot 10^{-48}$ esu), für die 2T β -Variante um 16 % ($1500 \cdot 10^{-48}$ esu) und für die 3T β -Variante um sogar 26 % ($2700 \cdot 10^{-48}$ esu) im Vergleich zum jeweils linearen System ab. Die Verluste liegen in diesem Fall auch deutlich über dem Fehler der Messmethode und stellen bereits eine deutliche Einbuße des NLO-Potentials der Verbindungen dar, welche allerdings bei einem positiven Einfluss der Seitenketten auf die Langzeitstabilität der Ausrichtung innerhalb einer Polymermatrix in Kombination mit der erhöhten Temperaturstabilität der Verbindungen im Allgemeinen

trotzdem in Kauf genommen werden könnte. Eine Verlängerung des **2T β -TCV**-Systems hin zum **3T β** -System ergibt hier eine fast schon nicht mehr erwähnenswerte Erhöhung der $\mu\beta$ - und $\mu\beta_0$ -Werte um lediglich $100 \cdot 10^{-48}$ esu bzw. $370 \cdot 10^{-48}$ esu. In Kombination mit dem beobachteten Auftreten von negativer Solvatochromie legt dies den Schluss nahe, dass mit dem verwendeten Akzeptor für diesen Molekülaufbau bereits ein Bereich erreicht wird, in dem der Anteil der dipolaren Struktur im Grundzustand zu groß und damit ein Maximum von β erreicht wird.

Im Großen und Ganzen liegen die erreichten NLO-Aktivitäten in einem bereits guten Bereich um die Moleküle wie geplant in ihrer Anwendung direkt zu testen. So wurden bereits mit Chromophoren mit TCV-Akzeptor und $\mu\beta$ -Werten von $6200 \cdot 10^{-48}$ esu bzw. $9800 \cdot 10^{-48}$ esu auch elektrooptische Koeffizienten von 30 pm/V bzw. 45 pm/V erreicht.^[91] Weiterhin liegen die Aktivitäten der Chromophore in vergleichbaren Bereichen von Verbindungen mit ähnlichem Aufbau. So erreichten *Cai et al* mit π -Brückensystemen aus Bithiophenen und einfachen Doppelbindungseinheiten in Kombination mit TCV-Akzeptoren $\mu\beta$ -Werte bis hin zu $14300 \cdot 10^{-48}$ esu.^[180]

Die beobachteten Trends für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden auch in den erstellten DFT-Simulationen vorhergesagt. Eine Zusammenfassung der simulierten Daten ist in Tabelle 3.7 gezeigt, diese umfassen auch die **3T-DCV**- und die **3T-TCF-NLOphore**. Für die Berechnung der NLO-Eigenschaften wurde die *polar*-Methode in Kombination mit dem Funktional *M06-2X* und dem Basissatz *6-31G*** verwendet. Die zugrundeliegende optimierte Struktur wurde in Dichlormethan im *PCM*-Ansatz berechnet. Wie zuvor in den experimentellen Daten gelten auch hier die Trends steigender Nichtlinearitäten innerhalb einer Serie von Molekülen mit demselben Akzeptor, steigender Nichtlinearitäten bei Wechsel vom schwächeren DCV- zum TCV-Akzeptor sowie von abfallenden Nichtlinearitäten durch die Einführung der β -Verzweigung.

Die berechneten $\mu\beta_0$ -Werte liegen dabei für die kleineren Chromophore sehr nah an den tatsächlich experimentell gemessenen (s. auch Tabelle 3.8, Gegenüberstellung der experimentellen und simulierten $\mu\beta_0$ -Werte). Im Fall von **1T β -TCV** beträgt die Abweichung sogar nur $\sim 3\%$. Je größer die Systeme werden, desto größer werden allerdings auch die Differenzen zwischen Theorie und Praxis, die erhaltenen Ergebnisse liegen aber dennoch immer noch innerhalb eines vertretbaren Bereichs. Dies liegt an dem verwendeten Funktional *M06-2X*. Vergleichssimulationen mit dem Funktional *B3LYP* haben deutlich größere Abweichungen ergeben. Da die Berechnungen zuverlässig dieselben Trends vorhersagen, wie

3 Ergebnisse und Diskussion

sie auch die Experimente zeigen, ist zu erwarten, dass zumindest auch die Richtung der zu erwartenden NLO-Eigenschaften für die Chromophore mit TCF-Akzeptor verlässlich ist. Geht man davon aus, dass diese auch in etwa die Hälfte der vorhergesagten $\mu\beta_0$ -Werte in Praxis erreichen können, wie es für die **2T**- und **3T-TCV**-Moleküle in etwa der Fall ist, so kann beim Einsatz dieses Akzeptors noch von einer deutlichen Steigerung von $\mu\beta$ der Moleküle ausgegangen werden. Sowohl für die lineare, als auch für die verzweigte 3T-TCF-Variante wurden in den Simulationen $\mu\beta$ -Werte von über $17000 \cdot 10^{-48}$ esu vorhergesagt. Damit sind diese beiden Chromophore mit weitem Abstand die Verbindungen mit den höchsten nichtlinear-optischen Aktivitäten aller in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle. Eine tatsächliche Synthese dieser Analogen wäre in der Zukunft also durchaus erstrebenswert.

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der simulierten NLO-Aktivitäten aller synthetisierten Chromophore sowie den nicht synthetisierten 3T-TCF-Varianten. $\beta_{0,\text{tot}}$ und $\mu\beta_0$ in [esu]. μ_g : Dipolmoment im Grundzustand, μ_e : Dipolmoment des ersten angeregten Zustands, μ_{ge} : Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu_{ge}$: Differenz von μ_g und μ_e , E_{max} : Energie des Übergangs, f_{osc} : Oszillatorstärke des Übergangs. In der letzten Spalte wird die Wahrscheinlichkeit beschrieben, mit der es sich um einen HOMO-LUMO-Übergang handelt.

	<i>Polar M062X/6-31G**</i>			<i>TD-DFT/M06-2X/6-31G**</i>						
	μ [D]	$\beta_{0,\text{tot}}$ [10^{-30} esu]	$\mu\beta_0$ [10^{-48} esu]	μ_g [D]	μ_e [D]	μ_{ge} [D]	$\Delta\mu_{ge}$ [D]	E_{max} [eV]	f_{osc}	Beschreibung
<i>1T-DCV</i>	10.4	121	1156	12.8	27.3	9.5	15.3	2.82	0.96	H→L (93 %)
<i>1T-TCV</i>	12.9	211	2691	16.1	32.2	10.4	16.3	2.33	0.95	H→L (95 %)
<i>1Tβ-DCV</i>	10.3	114	1012	12.8	26.3	8.8	15.1	2.76	0.81	H→L (92 %)
<i>1Tβ-TCV</i>	11.2	168	1816	14.0	31.7	8.6	18.4	2.33	0.65	H→L (93 %)
<i>2T-DCV</i>	12.0	244	2758	14.2	32.2	11.5	18.6	2.67	1.33	H→L (81 %)
<i>2T-TCV</i>	14.0	419	5828	16.8	39.6	11.8	23.0	2.24	1.19	H→L (86 %)
<i>2Tβ-DCV</i>	10.9	212	2227	13.3	30.4	11.0	17.6	2.68	1.23	H→L (80 %)
<i>2Tβ-TCV</i>	16.1	375	4858	16.1	32.0	9.7	22.2	2.24	1.07	H→L (85 %)

3 Ergebnisse und Diskussion

3T-DCV	11.4	352	3809	13.2	32.1	12.7	19.3	2.61	1.60	H→L (67 %)
3T-TCV	13.9	608	8449	16.2	42.0	12.7	25.8	2.22	1.36	H→L (73 %)
3T-TCF	20.1	918	17703	24.1	47.4	16.0	23.8	2.18	2.12	H→L (61 %)
3Tβ-DCV	11.0	261	2687	12.6	29.4	11.6	17.3	2.66	1.36	H→L (58 %)
3Tβ-TCV	13.6	510	6909	15.7	39.6	13.2	24.0	2.24	1.25	H→L (68 %)
3Tβ-TCF	19.9	892	17133	23.6	46.4	15.9	23.2	2.18	2.09	H→L (61 %)

Fortsetzung Tabelle 3.7

Abgesehen von einer eventuellen weiteren Bestätigung der beobachteten strukturverknüpften Änderungen der NLO-Eigenschaften der Chromophore ist davon auszugehen, dass eine Synthese der 3T-DCV-Verbindungen keinen weiteren Mehrwert an Erkenntnissen bringen würde. Diese zeigen in den vorhergesagten Daten $\mu\beta_0$ -Werte, die unter denen der **2T-TCV**-Spezies liegen und sind daher anwendungstechnisch nicht wirklich in einem Ausmaß relevant, dass es den Syntheseaufwand rechtfertigen würde.

Die simulierten β_0 -Werte werden über das Zwei-Level-Modell (s. Kapitel 1.2.1.) bestimmt. In dieses fließen die Differenz $\Delta\mu_{ge}$ zwischen dem Grundzustandsdipolmoment μ_g und dem Dipolmoment des ersten angeregten Zustand μ_e , das Übergangsdipolmoment μ_{ge} sowie die Energie des Übergangs ein. Die zugrunde-liegende Formel wird in Gleichung 3.2 gezeigt.

$$\beta_0 \propto \frac{\Delta\mu_{ge} \cdot \mu_{ge}^2}{E_{\max}^2} \quad (3.2)$$

Anhand der in Tabelle 3.7 aufgelisteten Werte für die Dipolmomente lässt sich feststellen, dass die Abschwächung von β_0 in den verzweigten Molekülen vor allem durch $\Delta\mu_{ge}$ und dem quadratisch eingehenden μ_{ge} hervorgerufen wird. $\Delta\mu_{ge}$ wird selbst hauptsächlich durch Änderungen von μ_e beeinflusst. Der Einfluss von E_{\max} ist als gering einzustufen. Dieses geht zwar ebenfalls quadratisch in die Berechnung ein, der maximal feststellbare Unterschied zwischen linearer und verzweigter Spezies kommt jedoch mit 0.06 eV für die **1T-DCV**-Chromophore vor und dabei ist diese Differenz sogar dem Trend entgegen gerichtet, da **1β**-

3 Ergebnisse und Diskussion

DCV das geringere energetische Maximum sowie gleichzeitig die geringere, daraus berechnete NLO-Aktivität besitzt.

Weitere Vorhersagen der in Tabelle 3.7 gezeigten simulierten Daten beinhalten eine Zunahme der Oszillatorstärke des CT-Übergangs sowie eine Abnahme des CT-Charakters des HOMO-LUMO-Übergangs bei Verlängerung der π -Systeme innerhalb einer Serie mit demselben Akzeptor. Der vorhergesagte Trend der zunehmenden Absorption der Chromophore (zunehmende Oszillatorstärke) stimmt mit den bereits in Kapitel 3.2.1. gezeigten Absorptionsdaten der Moleküle nicht überein, es ist jedoch ein in der Literatur durchaus bekanntes Phänomen, dass längere π -konjugierte Systeme eine höhere Absorption von Licht zeigen als ihre kürzeren Homologen.^[199,200] Die vorhergesagte Abschwächung des CT-Charakters des Elektronenübergangs zwischen HOMO und LUMO der Farbstoffe von z.B. von 95 % für **1T-TCV** auf 86 % für **2T-TCV** auf 73 % für **3T-TCV** lässt sich mit der in Kapitel 3.2.2. beobachteten geringeren Überlappung der Grenzorbitale der Chromophore bei Verlängerung des π -Systems verknüpfen. Diese geringere Überlappung könnte zu einer Verschlechterung des Elektronenübergangs und somit zu einem erhöhten Einfluss anderer Übergänge innerhalb der Moleküle führen.

Tabelle 3.8: Direkte Gegenüberstellung der experimentell gemessenen und simulierten $\mu\beta_0$ -Werte aller synthetisierter Chromophore.

	$\mu\beta_0$ [10^{-48} esu] experimentell	$\mu\beta_0$ [10^{-48} esu] simuliert
1T-DCV	730	1156
1T-TCV	2350	2691
1Tβ-DCV	620	1012
1Tβ-TCV	1760	1816
2T-DCV	940	2758
2T-TCV	3750	5828
2Tβ-DCV	850	2227
2Tβ-TCV	3160	4858
3T-TCV	4840	8449
3Tβ-TCV	3530	6909

3.3 Anwendung der synthetisierten Chromophore

3.3.1 Organische Photovoltaik – *bilayer*-Solarzellen

Der Einsatz von Donor- π -Akzeptor-Chromophoren in organischen Farbstoffsolarzellen ist ein Ansatz, der in der Literatur schon lange als Alternative zu anorganischen und polymerbasierten Materialien verfolgt wird. Die Vorteile gegenüber den anorganischen, siliziumbasierten Solarzellen sind hierbei dieselben wie für die auf Polymer basierenden. So sprechen gute Prozessierbarkeit und die Möglichkeit die Zellen flexibel zu gestalten für die organischen Solarzellen wobei deren erreichbare Effizienzen, vor allem in großflächiger Anwendung, weiterhin deutlich geringer ausfallen als die ihrer anorganischen Verwandten. Neben dem Vergleich anorganisch gegen organisch gibt es aber auch durchaus innerhalb der organischen Vertreter Argumente, die für die sogenannten *small molecules* sprechen. So ist es beispielsweise möglich kleine organische Moleküle im Vakuum aufzudampfen, was im Vergleich zur klassischen Prozessierung in Lösung bessere erreichbare Kenngrößen nach sich ziehen kann.^[162,201] Weiterhin treten für kleinere definierte Moleküle keine oder weniger Löslichkeitsprobleme auf als für Polymere. Auch die Synthesen von organischen Farbstoffen gestalten sich oft als besser reproduzierbar, da die Problematiken der Polydispersität oder verschiedener Endgruppen hier nicht existieren.^[163] So wurden durch die Verwendung von *small molecules* mittlerweile ebenfalls bereits Effizienzen von bis zu annähernd 10 % erreicht.^[202] Moleküle, die Leistungen in dieser Größenordnung möglich machen, sind allerdings bereits auch synthetisch sehr aufwändig zu realisieren. Das macht eine industrielle Anwendung, die neben der Effizienz einer Verbindung auch von Kostenfaktoren abhängt, sehr schwierig. Daher gibt es in der Literatur Ansätze, die auch den Anspruch verfolgen über möglichst einfache Strukturen möglichst gleichzeitig immer noch gute Effizienzen zu erzielen.

Die Gruppe *Po et al* führte ein System ein, das eine Einordnung der erreichten Effizienz einer bestimmten Verbindung mit Parametern der zugrundeliegenden Syntheseroute erlaubt. In diesem Zusammenhang definierten sie die Größe des *synthetic complexity index*, abgekürzt *SC*. Dieser beinhaltet synthesespezifische Größen wie die Anzahl der Synthesestufen (*NSS*), Ausbeute (*RY*), Aufreinigungs- und Isolationsschritte (*NUO*), Anzahl an erforderlichen Chromatographien (*NCC*) und wie viele Gefahrstoffe für die Synthese notwendig sind (*NHC*).^[163,203] *Roncali et al* haben im Zuge dieses Konzepts einige strukturell einfach aufgebaute D- π -A-Chromophore in simplen *bilayer*-Solarzellen auf ihre Leistungsfähigkeit

3 Ergebnisse und Diskussion

untersucht.^[17,160–162] Die Struktur von zwei dieser Moleküle wird in der nachfolgenden Abbildung 3.48 gezeigt.

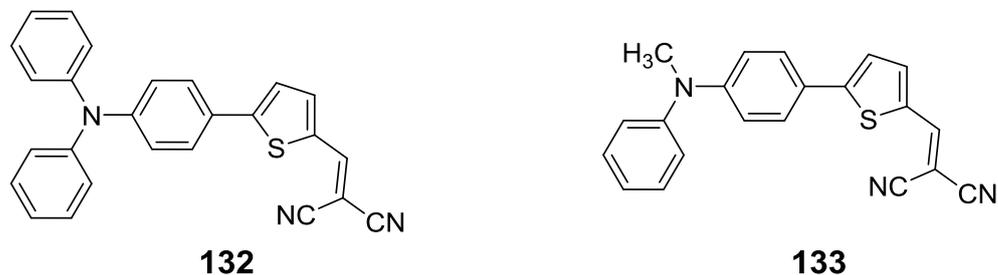


Abbildung 3.48: Struktur zweier von Roncali et al in *bilayer*-Solarzellen getesteter D- π -A-Chromophore.^[17,160,162]

Die beiden Moleküle **132** und **133** ähneln strukturell sehr den beiden einfachsten im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Chromophoren, namentlich **1T-DCV** und **1T-TCV**. Weiterhin zeichnen sich diese beiden Verbindungen ebenfalls durch einen übersichtlichen Syntheseaufwand mit einer nur geringen Anzahl erforderlicher Chromatographien aus. Daher wurde entschieden diese beiden Chromophore (s. Abbildung 3.49) ebenfalls analog zu *Roncali et al* in *bilayer*-Solarzellen zu testen.

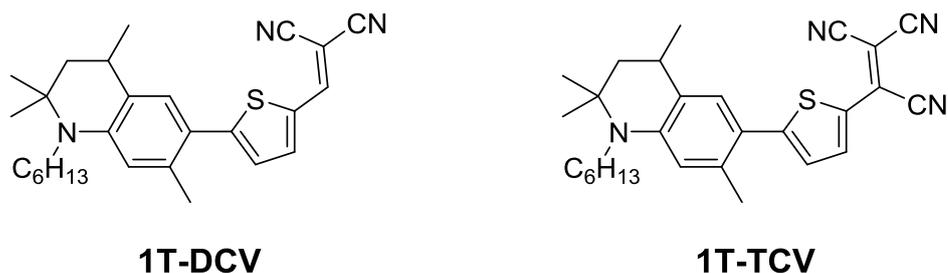


Abbildung 3.49: Struktur der Chromophore **1T-DCV** und **1T-TCV**.

Vergleicht man den molekularen Aufbau von **1T-DCV** mit den Molekülen **132** und **133** so ist der größte Unterschied der verwendete Donor. Im Fall von *Roncali et al* wird ein Triphenylamin für Chromophor **132** und ein modifiziertes Triphenylamin, in dem eine Phenyl- durch eine Methylgruppe ersetzt wurde, für Chromophor **133** verwendet. Eine

3 Ergebnisse und Diskussion

Variation des Donors sollte sich hauptsächlich auf die energetische Lage des HOMOs der Moleküle auswirken, der stärkere Akzeptor im Fall von **1T-TCV** gleichzeitig auf die Lage des LUMOs. In der nachfolgenden Tabelle 3.9 werden die relevanten Daten der Moleküle gegenübergestellt.

Tabelle 3.9: Gegenüberstellung der Absorptionsmaxima λ_{\max} , der Extinktionskoeffizienten ϵ (bestimmt in Lösung in CH_2Cl_2), der Energien E_{HOMO} und E_{LUMO} von HOMO und LUMO sowie der Bandlücke E_g der Moleküle **132**, **133**, **1T-DCV** und **1T-TCV**.^[17,162] Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die HOMO- und LUMO-Energien aus der Literatur auf die selbst verwendete Referenz Fc/Fc^+ (5.1 eV Differenz zum Vakuumlevel) umgerechnet.

	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	E_g [eV]
132	500	27000	-5.64	-3.73	-2.00
133	498	18300	-5.67	-3.73	-1.72
1T-DCV	530	31800	-5.36	-	-
1T-TCV	675	31400	-5.45	-3.99	-1.46

Bei Vergleich der charakteristischen Größen der Moleküle bestehen einige Unterschiede zwischen den betrachteten Verbindungen. Die Moleküle **132** und **133** zeigen ein praktisch identisches Absorptionsmaximum von ~500 nm. Der Austausch eines Phenylrests zu einem Methylrest führt zu einer hypochromen Verschiebung der molaren Extinktion um ~9000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ von 27000 auf 18300 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich zeigt sich das Absorptionsmaximum von **1T-DCV**, welches denselben Akzeptor besitzt, um 30 nm auf 530 nm bathochrom verschoben, die molare Extinktion zeigt eine hyperchrome Verschiebung um annähernd 5000 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf 31800 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ gegenüber **132**. Wie bereits diskutiert führt die Einführung des stärkeren TCV-Akzeptors in **1T-TCV** zu einer starken bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 675 nm, der Extinktionskoeffizient bleibt davon im Vergleich zu **1T-DCV** allerdings unberührt. Leider war es nicht möglich das LUMO von **1T-DCV** elektrochemisch zu bestimmen. Wie erwartet liegt das LUMO von **1T-TCV** aufgrund des stärkeren TCV-Akzeptors tiefer als die LUMOs von **132** und **133**. Das führt zu einer bis zu 0.5 eV kleineren Bandlücke. Das verwendete C_{60} -Fulleren besitzt mit einer HOMO-Energie von -6.1 eV bis -6.2 eV und einer LUMO-Energie von -4.5 eV^[204] Orbitale,

3 Ergebnisse und Diskussion

die eine Verwirklichung von funktionierenden Solarzellen mit allen vorgestellten Molekülen möglich machen sollten.

Angelehnt an die Prozedur und die Materialien, die *Roncali et al* für ihre Solarzellen verwendet haben wurden nun ebenfalls Solarzellen für **1T-DCV** und **1T-TCV** in Kombination mit dem Fulleren C_{60} als Akzeptor verwirklicht. Die genaue Vorgehensweise bei der Herstellung der Zellen wird in Kapitel 5.1. genau beschrieben und ist dort nachzulesen. Im Folgenden wird in Abbildung 3.50 die J - V -Charakteristik der beiden jeweils besten gefundenen Zellen dargestellt.

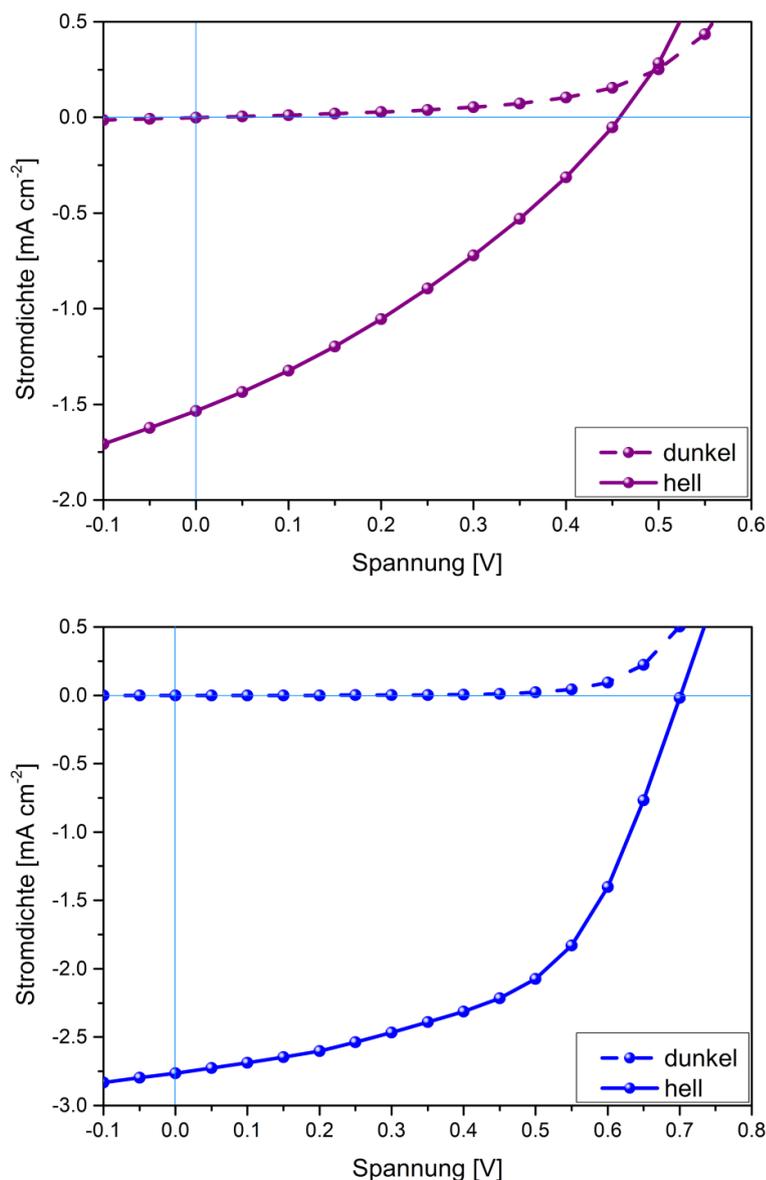


Abbildung 3.50: J - V -Charakteristika für je eine Zelle mit **1T-DCV** (oben, violett) und **1T-TCV** (unten, blau) als Donor. Gemessen unter AM 1.5G Bedingungen (100 mW/cm^2).

3 Ergebnisse und Diskussion

Wie schon die gezeigten J - V -Kurven aufgrund der bauchigeren Form der blauen Kurve vermuten lassen, ergaben sich mit dem TCV-Chromophor deutlich bessere Zellen als mit **1T-DCV**. Für beide Verbindungen wurden mehrere Substrate mit sowohl 9 mm² und 16 mm² Zellen hergestellt. Dabei ergab sich in beiden Fällen eine gewisse Streuung der erhaltenen Effizienzen, die Eigenschaften der TCV-Zellen waren jedoch deutlich reproduzierbarer und **1T-DCV** meist um ein Vielfaches überlegen. Tabelle 3.10 zeigt die erreichten charakteristischen Größen der jeweils besten realisierten Zellen im Vergleich mit den von *Roncali et al* gefundenen Daten.

Tabelle 3.10: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit erreichten charakteristischen Größen (mit J_{sc} : Kurzschlussstromdichte, V_{oc} : Leerlaufspannung, FF: Füllfaktor, PCE: Energieumwandlungseffizienz) der mit **1T-DCV** und **1T-TCV** gebauten Solarzellen mit denen von *Roncali et al.*^[17,162]

	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
132	5.80	0.92	0.42	2.50
133	6.34	0.88	0.46	2.92
1T-DCV	1.53	0.46	0.32	0.22
1T-TCV	2.76	0.70	0.54	1.04

In den erhaltenen Daten zeigt die Zelle, in der **1T-DCV** als Donor verwendet wurde in allen charakteristischen Größen schlechteres Verhalten. Neben einem geringen Füllfaktor bleibt gleichzeitig die Leerlaufspannung weit unter dem theoretisch möglichen Wert von ~0.72 V (für beide Moleküle berechnet mit Hilfe von Gleichung 3.3^[198,205]).

$$V_{oc} \approx [|E_{HOMO}(Donator)| - |E_{LUMO}(Akzeptor)|] \cdot e^{-1} - 0.4 V \quad (3.3)$$

In Kombination mit der ebenfalls niedrigen Kurzschlussstromdichte von 1.53 mA/cm² resultiert daraus eine PCE von lediglich 0.22 %. Damit wurden mit diesem Molekül nicht einmal 10 % der von *Roncali et al* erreichten Leistung realisiert, wobei der Durchschnitt aller produzierten Zellen noch weit tiefer lag. Bessere Ergebnisse lieferte hier die TCV-Variante. Die **1T-TCV** Zellen lieferten PCEs, die über 1 % lagen. Zellen dieser Art stellten dabei auch nicht nur Ausnahmen dar, sondern konnten reproduzierbar realisiert werden. Es konnte mehrfach eine durchschnittliche PCE von 0.8 - 0.9 % pro Substrat erreicht werden. Dies liegt vor

3 Ergebnisse und Diskussion

allen in den deutlich besseren erreichten Kurzschlussspannungen, die mit bis zu 0.7 V deutlich näher am theoretisch möglichen Wert von 0.75 V liegen als noch für **1T-DCV** und einem besseren Füllfaktor von bis zu 54 % begründet. Die realisierten Füllfaktoren waren in diesem Fall sogar mehrmals besser als im Fall von **132** und **133**. Auch im Falle der Kurzschlussstromdichte zeigen sich deutlich bessere Resultate für **1T-TCV**, jedoch liegt hier weiterhin der größte Unterschied im Vergleich zur Literatur. Mit J_{SCS} von um die 6 mA/cm² werden hier PCEs von 2.5 % bis annähernd 3 % erreicht, durch Aufdampfen der Donorschicht im Vakuum konnten für das Chromophor **123** sogar 3.30 % realisiert werden. Temperieren der Zellen vor Auftragung der Donorschicht auf PEDOT:PSS konnten in der Literatur ebenfalls bessere PCEs produzieren, diese Ergebnisse konnten jedoch mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien nicht reproduziert werden. Ein Vor-temperieren zeigte keinen Effekt auf die erreichten Effizienzen.

Gründe für die im Vergleich vor allem niedrigeren J_{SCS} könnten für **1T-DCV** und **1T-TCV** höhere Dipolmomente sein, die eine Diffusion der generierten Ladungen innerhalb des Donormaterials erschweren. Ebenfalls könnten Ladungen im Donor strukturell bedingt durch eine ungünstige Morphologie der Chromophor-Schicht gefangen sein. Für Morphologiebedingte Probleme sprechen im Fall von **1T-DCV** vor allem auch die schlechten erreichten Füllfaktoren. Die erreichten PCEs von über 1 % für **1T-TCV** sind trotz allem für erste Versuche ohne Optimierung der Bedingungen als durchaus positives Ergebnis anzusehen. Weitere Temperierungs-Experimente oder eine eventuell auch mögliche Auftragung der Donorschicht durch Aufdampfen in Vakuum könnte die nötige Erhöhung von J_{SC} möglich machen um ebenfalls eine PCE von über 2 % verwirklichen zu können.

3.3.2 Elektrooptik

Anwendungstechnisch lag das Hauptaugenmerk für alle in dieser Arbeit hergestellten Chromophore vor allem im Bereich der Elektrooptik. Wie bereits in Kapitel 2 angedeutet, war es im Rahmen dieser Arbeit geplant, die Verbindungen in Kooperation mit dem *INT* der *Universität Stuttgart* auf ihre Anwendbarkeit hin zu untersuchen. Dabei sollten sie ebenfalls zum Test einer neuartigen Wellenleiterstruktur verwendet werden.

Für die erwähnten Tests war es nötig ausrichtbare Proben der Chromophore zu realisieren. Die Voraussetzung für diese Art von Proben ist es, die Moleküle in eine Matrix aus Polymeren einzubetten und diese zwischen zwei Elektroden zu bringen. In der Literatur wird für das sogenannte *contact-poling* oft der Ansatz verwendet, das zu untersuchende Polymer-Farbstoff-Gemisch auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufzubringen. Anschließend wird auf die aktive Schicht eine Elektrode aus Gold im Vakuum aufgedampft. Für eine Bestimmung des r_{33} -Koeffizienten nach erfolgter Ausrichtung wird für diese Art Probe klassisch die Teng-Man-Methode genutzt. Dabei handelt es sich um eine ellipsometrische Methode bei der mit Hilfe der durch den Probenaufbau am Substrat vorhandenen beiden Elektroden der Ausrichtungsprozess im NLO-Film auch parallel zur Messung möglich ist, wodurch der EO-Koeffizient so *in situ* optimiert werden kann. Reflektiert wird der verwendete Laser in diesem Fall an der aufgedampften Goldschicht.^[16]

Da der am *INT* konstruierte Aufbau zur Ausrichtung der Chromophore und zum Messen des r_{33} -Koeffizienten der Proben auf dem Prinzip einer transmissiven Methode^[206] beruht, kam diese Substratgeometrie für uns allerdings nicht in Frage. Es wurde entschieden, anstatt eine Goldelektrode aufzudampfen, eine zweite ITO-Elektrode und damit eine transparente Elektrode auf der Oberseite der Probe anzubringen. Diese Idee resultierte in der nachfolgend schematisch dargestellten Substratgeometrie (Abbildung 3.51).

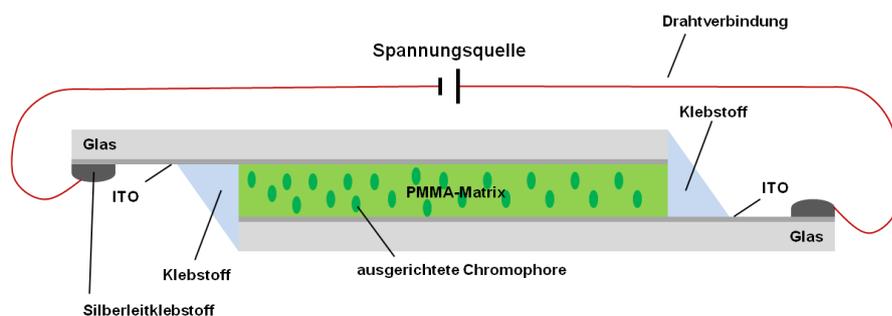


Abbildung 3.51: Schematische Darstellung der angestrebten Geometrie der Testsubstrate.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung der Substrate erfolgte in folgender Reihenfolge: Zunächst wurden Lösungen hergestellt, die als Grundlage zur Auftragung der Polymer-Farbstoff-Schicht dienten. Nach einigen Versuchen wurde die Konzentration dieser Lösungen auf 75 g/L festgelegt. Diese setzt sich dabei gleichzeitig aus Polymer und Farbstoff zusammen wobei der Farbstoff in der Regel 24-26 wt% der Mischung ausmachte. Als Lösungsmittel diente Chloroform. Die ITO-Schicht der Substrate hatte einen Widerstand von $>20 \Omega/\text{cm}^2$. Die gelieferten Plättchen wurden auf 4 cm Länge geschnitten. Vor dem Aufbringen der aktiven Schicht wurden alle vorbereiteten ITO-Substrate im Ultraschallbad (jeweils 2x 10 Minuten in Aceton) und unter Sauerstoff-plasma (10 Minuten, 100 W) gereinigt. Nach einigen Vorversuchen wurde entschieden die Schichten über Rakeln bei einer Temperatur der Substrate von 35 °C aufzutragen. Hierbei war es wichtig darauf zu achten, dass von Rand zu Rand eine geschlossene Schicht bestand. Eine unvollständige Beschichtung würde in möglichen Durchschlägen während des Ausrichtungsvorgangs resultieren. Durch den damit entstehenden Abfall oder Zusammenbruch des elektrischen Feldes wären solche Proben nicht weiter nutzbar.

Vor dem Zusammenfügen mit der zweiten ITO-Glas-Platte wurde die Kante der aufgetragenen aktiven Schicht mit in Chloroform getränkten Wattestäbchen begradigt und sonstige Lösungsrückstände vom Substrat entfernt. Nach Erreichen dieses Stadiums wurde das zweite ITO-Substrat auf die NLO-Schicht aufgelegt. Die Fixierung der Glasplatten erfolgte mit 2K-Kleber. Das Aushärten erfolgte im Trockenofen bei 80 °C. Abbildung 3.52 zeigt ein Foto von auf diese Art und Weise produzierten *sandwich*-Proben.

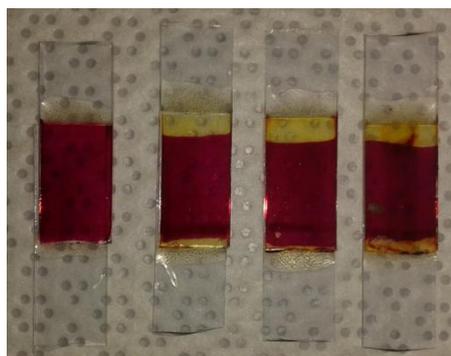


Abbildung 3.52: Foto von vier hergestellten *sandwich*-Proben. Der verwendete Farbstoff war in diesem Fall **1T-DCV**.

3 Ergebnisse und Diskussion

Ein oft auftretendes Phänomen war ein Eindiffundieren des verwendeten Klebstoffs zwischen die ITO-Glas-Plättchen während des Aushärtungsvorgangs bei erhöhter Temperatur. Erkennbar war dies anhand von Verfärbungen der aktiven Schicht an den Kleberändern der Substrate. Auch in drei der in Abbildung 3.52 gezeigten Proben sind gelbe Verfärbungen dieser Art deutlich zu sehen. Da Unregelmäßigkeiten zu Proben mit inhomogener Höhenverteilung sowie zu schlechterer Vergleichbarkeit der Proben untereinander führen können waren sie unerwünscht. Um dieses Phänomen möglichst zu vermeiden wurden die Glasplatten jeder Probe in den nachfolgenden Versuchen während dem Aushärten mit Schraubzwingen fest aneinander gepresst (s. Abbildung 3.53).



Abbildung 3.53: Foto von drei Substraten vor dem Trocknungsvorgang. Zum Anpressen der Glasplatten wurden kleine Schraubzwingen verwendet.

Leider machte auch dieses Vorgehen keinen hundertprozentigen Schutz gegen ein Eindiffundieren des Klebstoffes möglich, da die Kapillarkräfte im Moment in welchem der Klebstoff noch zähflüssig vorlag vermutlich zu groß waren. Eine Verbesserung zeigte sich dennoch, darum wurde dieser Ansatz weiterverfolgt.

Hatten die Proben diesen Fertigungsstatus erreicht, wurden sie an das *INT* weitergegeben, wo nun, wie in Abbildung 3.51 dargestellt, Drähte mit Silberleitkleber oben und unten an die ITO-Schichten angebracht wurden, um ein späteres Anlegen eines elektrischen Feldes sowie eine Kontaktierung während der Messung des elektrooptischen Koeffizienten zu ermöglichen. Die Ausrichtung der Proben im elektrischen Feld bei erhöhter Temperatur sowie die anschließende Messung des erreichten elektrooptischen Koeffizienten erfolgten in einem

3 Ergebnisse und Diskussion

eigens dafür konstruierten Messaufbau. Dieser ist in der nachfolgenden Abbildung 3.54 gezeigt.

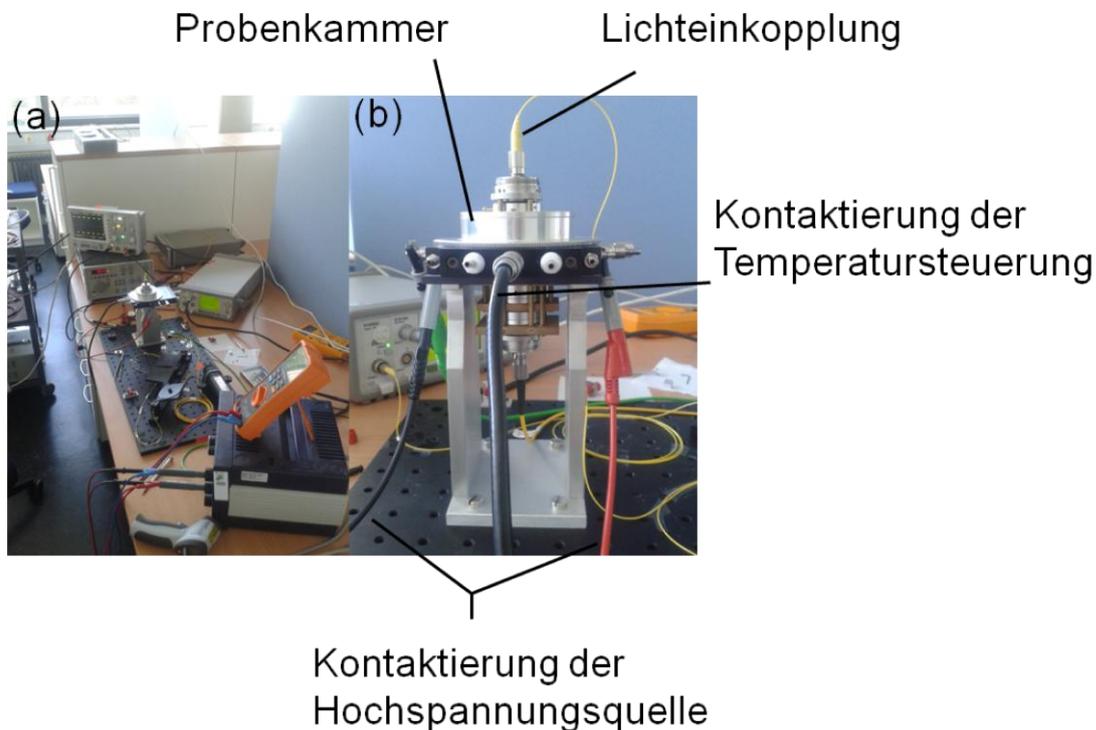


Abbildung 3.54: Am INT konstruierter transmissiver Messaufbau zur Ausrichtung der Proben sowie zur anschließenden Messung des r_{33} -Koeffizienten (a) mit dem Kernstück, einer modifizierten *hotstage* der Firma Linkam (b).

Die Konstruktion des Messaufbaus (Abbildung 3.54, a) wurde zusammen mit *Niklas Hoppe* realisiert. Neben Komponenten wie einer Hochspannungsquelle, einem Laser und einem Oszilloskop enthielt dieser eine modifizierte *THMS600 hotstage* der Firma Linkam (Abbildung 3.54, b). Die Verwendung einer solchen *hotstage* als Probenkammer macht eine transmissive Messung möglich bei der gleichzeitig die Temperatur eingestellt und das zur Ausrichtung der Moleküle und zur Messung des r_{33} -Koeffizienten nötige elektrische Feld angelegt werden kann.

Der Aufbau des konstruierten Messstands ist an die Literatur angelehnt.^[206] Das Messprinzip ist in Abbildung 3.55 schematisch dargestellt. Der verwendete Laser trifft in einem Winkel von $\theta = 45^\circ$ auf die erste ITO-Glasfläche. Dort wird er gebrochen und propagiert im Winkel θ_g durch das Glas. An der Grenzfläche zum NLO-aktiven Film der Schichtdicke d teilt sich der Strahl in s- und p-polarisierte Wellen auf, die beide in den jeweiligen Brechwinkeln α_s

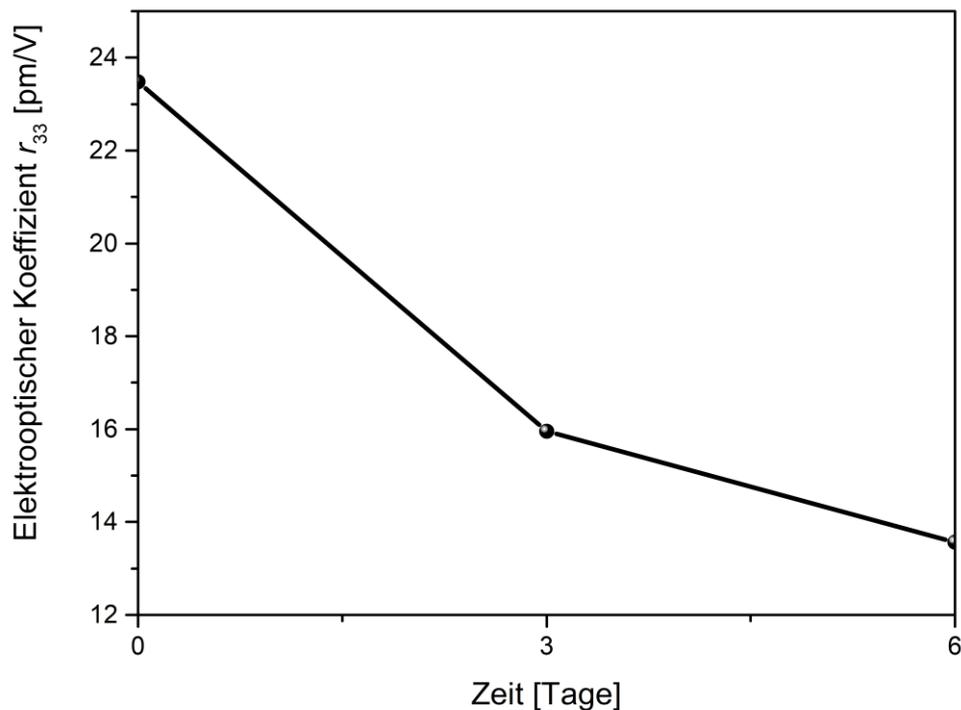


Abbildung 3.56: Zeitlicher Verlauf des elektrooptischen Koeffizienten einer Probe von **1T-TCV** (1T-TCV_F3, hergestellt aus einer Lösung von **1T-TCV** (25 wt%) und PMMA in CHCl_3 , Gesamtkonzentration 100 mg/mL. Die Temperatur beim Rakeln betrug $35\text{ }^\circ\text{C}$. Die Messungen erfolgten drei und sechs Tage nach dem Polungsvorgang (durchgeführt bei 200 V und $130\text{ }^\circ\text{C}$). Alle Datenpunkte entsprechen dem Durchschnitt aus mindestens 23 Messungen.

Mit der hier gezeigten Probe von **1T-TCV** wurde ein maximaler r_{33} -Koeffizient von $\sim 23.5\text{ pm/V}$ erreicht. Um die Langzeitstabilität der Ausrichtung zu untersuchen wurde die Probe jeweils drei und sechs Tage nach der Ausrichtung erneut charakterisiert. Die erneuten Messungen zeigten einen deutlichen Abfall der elektrooptischen Aktivität der Probe um 32 % nach drei Tagen und 42 % nach sechs Tagen. Einen zu Beginn deutlich größeren elektrooptischen Koeffizienten zeigte die in Abbildung 3.57 dargestellte Probe.

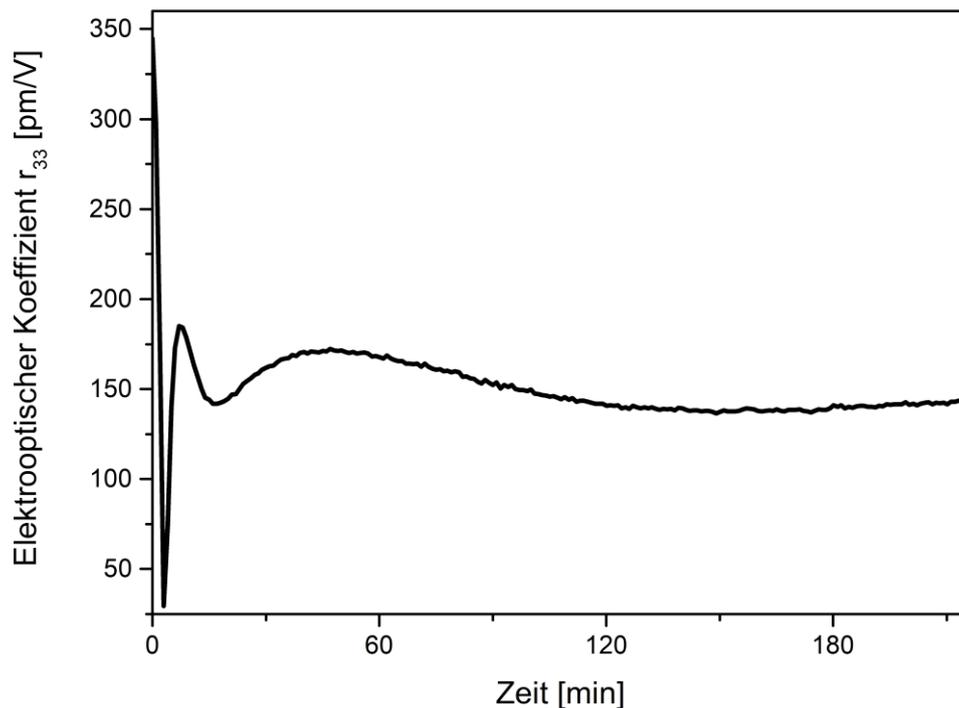


Abbildung 3.57: Zeitlicher Verlauf des elektrooptischen Koeffizienten einer Probe von **1T-TCV** (1T-TCV_F1), hergestellt aus einer Lösung von **1T-TCV** (25 wt%) und PMMA in CHCl_3 , Gesamtkonzentration 100 mg/mL. Die Temperatur beim Rakeln betrug 35 °C.

Direkt nach der Ausrichtung konnte für diese Probe ein elektrooptischer Koeffizient von 354 pm/V gemessen werden. Kontinuierliche weitere Messungen zeigten einen dramatischen Abfall innerhalb weniger Minuten sowie ein Einpendeln des Koeffizienten auf etwa 150 pm/V nach einer Stunde. Eine Erklärung für die Schwankungen der elektrooptischen Aktivität der Probe konnte nicht gefunden werden. Ein erneutes Ansteigen von r_{33} sollte ohne ein Einwirken eines elektrischen Felds eigentlich nicht möglich sein. Eine weitere Beobachtung der Probe über die dargestellten 3.5 Stunden hinaus zeigte einen stetigen Abfall von r_{33} bis auf etwa 10 pm/V. Letztendlich konnten die konstruierten Test-Substrate somit zeigen, dass mit Hilfe der synthetisierten Moleküle eine hohe elektrooptische Aktivität erreicht werden kann. Aufgrund der bereits erwähnten Schwierigkeiten beim Kleben der Substrate stellte sich allerdings die Konstruktion einer großen Anzahl von zuverlässig ausrichtbaren Test-Substraten als schwierig heraus. Für optimale Ergebnisse muss ebenfalls die Langzeitstabilität der Ausrichtung deutlich verbessert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Da die maximal erreichten elektrooptischen Koeffizienten mit bis zu ~ 350 pm/V trotzdem vielversprechend waren, wurden in einem nächsten Schritt Tests der hergestellten Chromophore in einem Prototyp eines neuen Silizium-organischen Hybridmodulators (SOH) durchgeführt. Dadurch sollten zum einen die Funktionalität des Prototyps sowie eine noch anwendungs-nähere Evaluation der Eigenschaften der synthetisierten Substanzen erfolgen. Der Aufbau des Prototyps ist in Abbildung 3.58 schematisch dargestellt.^[207]

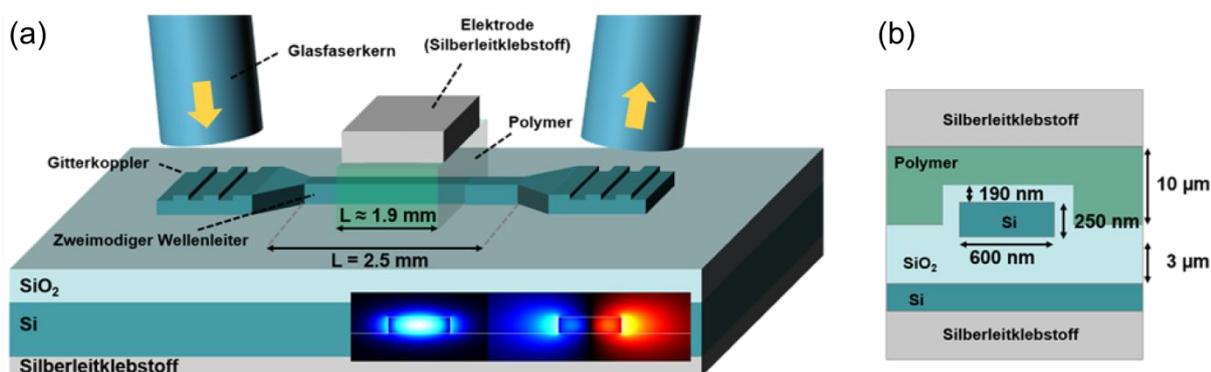


Abbildung 3.58: Schematische Darstellung des realisierten Modulator-Prototyps (a) mit Querschnitt des zentralen Bereichs (b). Grafik übernommen aus Hoppe *et al.*^[207]

Grundsätzlich wurden die Strukturen des Chips auf einem Silizium-Wafer durch reaktives Ionenätzen hergestellt. Der Prototyp besteht aus einem Silizium-Wellenleiter in den über zwei Gitterkoppler Licht aus Glasfasern ein- und nach dem Durchlaufen des Wellenleiters wieder ausgekoppelt werden kann. Der realisierte Prototyp stellt ein sogenanntes Zweimodeninterferometer (DMI) dar und folgt somit nicht dem klassischen Prinzip der Mach-Zehnder-Interferometer (s. Abbildung 3.59) basierten elektrooptischen Modulatoren.

In Mach-Zehnder-Interferometern (MZI) wird einfallendes Licht in zwei Strahlen aufgeteilt. Diese durchlaufen anschließend beide eine eigene, räumlich abgetrennte Wegstrecke. An deren Ende werden die Strahlen wieder zusammengeführt. Sind die Wegstrecken unterschiedlich lang oder manipuliert man beispielsweise den Brechungsindex nur einer der beiden Wegstrecken durch Einsatz von elektrooptischen Materialien, so entsteht ein Phasenunterschied. Dieser Effekt kann beispielsweise gezielt genutzt werden um Lichtstrahlen in elektrooptischen Modulatoren zu modulieren.

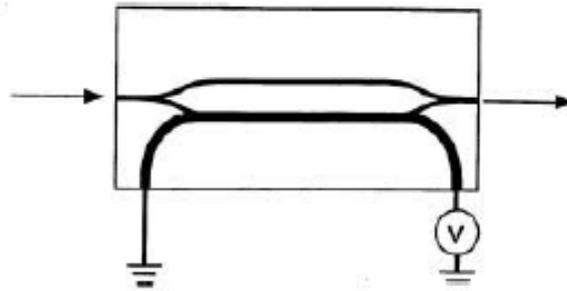


Abbildung 3.59: Schematische Darstellung der Konfiguration eines Mach-Zehnder-Interferometers. Reprinted with permission from ref^[208] - Springer Nature ©2002.

Im vorliegenden DMI liegt lediglich eine Wegstrecke vor. Das Funktionsprinzip beruht hierbei auf der Nutzung von nur einem Wellenleiter, indem zwei Moden, die zunächst aus einer einfallenden Mode generiert werden, unabhängig voneinander geführt werden. Zwei unterschiedliche angeregte Moden werden im selben Wellenleiter auch unterschiedlich geleitet und dringen unterschiedlich tief in die aufgebrauchte, elektrooptisch aktive Schicht auf dem Wellenleiter ein wodurch letztendlich verschiedene Brechungsindices für beide Moden gelten und somit ein Phasenunterschied entsteht. Nach dem Zusammenführen der beiden Moden entsteht somit eine Interferenz des ursprünglich eingekoppelten Lichts. Ein solches Modulator-Design hat beispielsweise den Vorteil, dass es deutlich kleiner gebaut werden kann als ein auf einem Interferometer mit zwei optischen Pfaden beruhendem Modulator. Weiterhin ist ebenso eine bessere Temperaturstabilität im Gerät gegeben.^[207]

Um den Modulator-Prototyp zu testen wurde der Wellenleiter des Chips mit einer *guest-host*-Schicht bestehend aus **3T β -TCV** in PMMA beschichtet. Die Herstellung der Schicht erfolgte durch *dropcasting* von 20 μ L einer Lösung von **3T β -TCV** und PMMA in Chloroform. Die Konzentration des Chromophors betrug 24wt% in Bezug auf das eingesetzte Polymer. Nach dem Auftragen der Schicht wurde der Chip bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet. Die Ausrichtung der Chromophore erfolgte eine Stunde lang bei einer Temperatur von 120 °C und einer angelegten Spannung von 400 V.^[207]

Die Charakterisierung des vom Prototyp erzielten Effekts erfolgt durch die Messung der Transmission in Abhängigkeit der angelegten Spannung. Dabei konnte eine Verschiebung des Transmissionsspektrums in Abhängigkeit der angelegten Spannung festgestellt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 3.60 zeigt diesen Effekt. Die erhaltenen Daten wurden nun genutzt um den erzielten Phasenunterschied $\Delta\varphi$ zu bestimmen, mit dessen Hilfe gemäß Gleichung 3.5^[207,209] der effektive elektrooptische Koeffizient r_{eff} des Modulators berechnet werden konnte.

$$r_{\text{eff}} = \frac{d \cdot \lambda_0 \cdot \Delta\varphi}{V_{\text{app}} \cdot L \cdot n_{\text{EO}}^3 \cdot \pi} \quad (3.5)$$

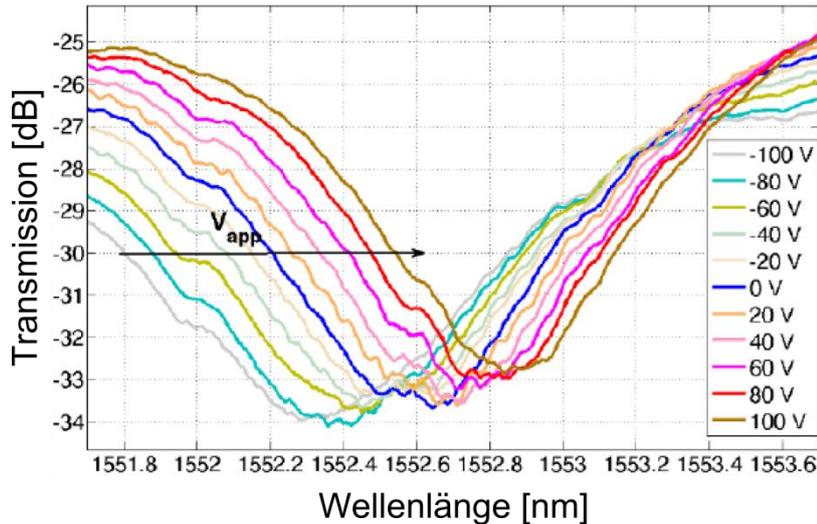


Abbildung 3.60: Gemessene Transmissionsspektren für verschiedene angelegte Spannungen (V_{app}).^[207]

Dabei ist d der Elektrodenabstand, $\Delta\varphi$ der bestimmte Phasenunterschied, L die Länge des Wellenleiters, n_{EO} der Brechungsindex der elektrooptisch aktiven *guest-host*-Polymerschicht, V_{app} die angelegte Spannung und λ_0 die gemessene Wellenlänge. Es konnte ein effektiver elektrooptischer Koeffizient r_{eff} des Modulators von 7.2 pm/V berechnet werden. Damit konnte die Funktionalität des Prototyps nachgewiesen werden sowie gezeigt werden, dass die dargestellten Chromophore grundsätzlich geeignet sind, um sie direkt auf Chips einzusetzen und auszurichten.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Synthese

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von organischen Donor- π -Akzeptor Chromophoren für optische Anwendungen. Aufgrund ihrer asymmetrischen Grundstruktur waren diese Chromophore vor allem für Anwendungen in der nichtlinearen Optik konzipiert. Ziel dieser Arbeit war die Synthese von verschiedenen Chromophoren mit linearen und β -verzweigten, konjugierten Thiophen-Verbrückungen unterschiedlicher Länge. Ein weiterer struktureller Variationspunkt sollte im Akzeptor der Verbindungen liegen. Im Zuge dieser Arbeit wurden insgesamt zehn der ursprünglich geplanten Chromophore erfolgreich synthetisiert. Weiterhin wurde ein strukturähnliches Chromophor, das als Monomer zur Copolymerisation in Polyacrylaten verwendet werden kann, hergestellt. Die synthetisierten Endverbindungen sind in Abbildung 4.1 zusammengefasst dargestellt.

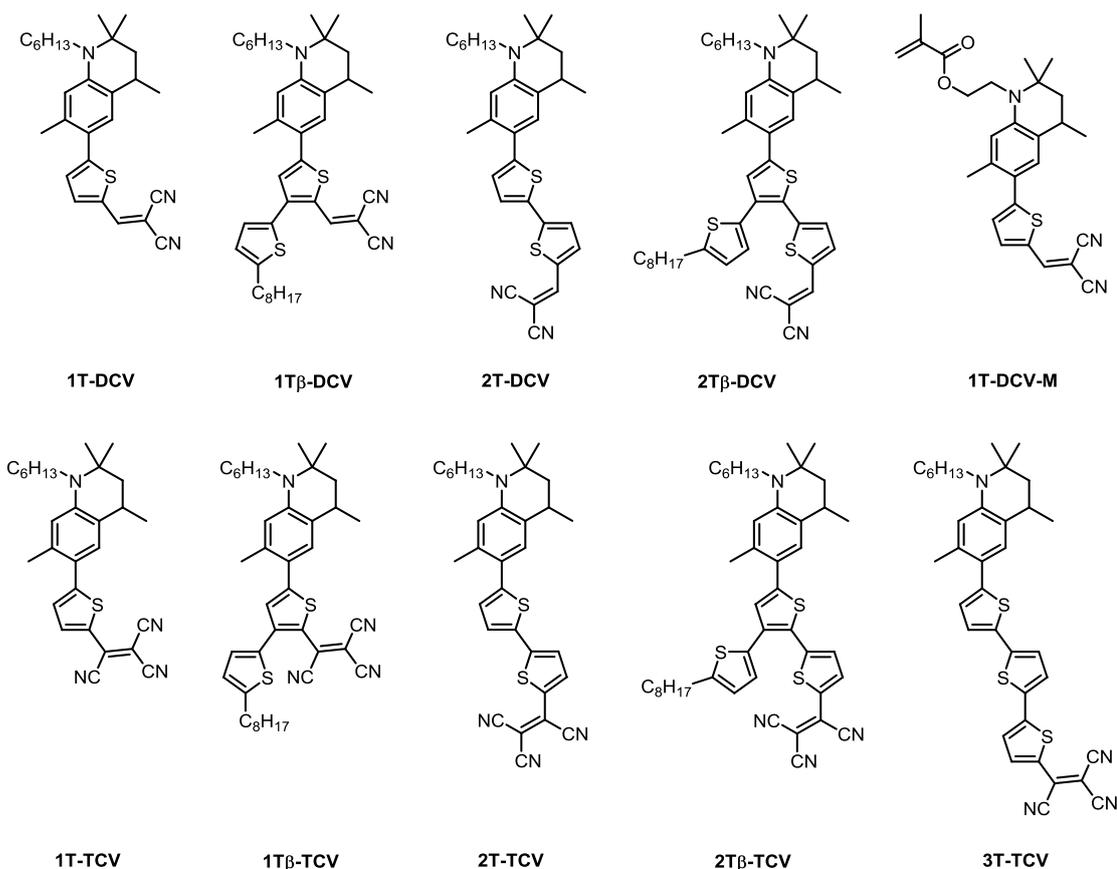
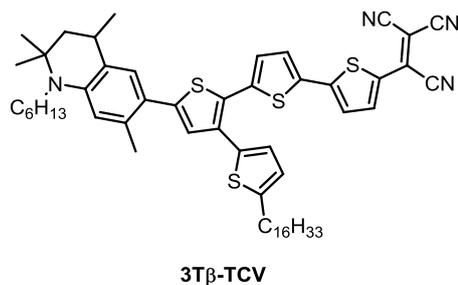


Abbildung 4.1: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Donor- π -Akzeptor-Chromophore.



Fortsetzung Abbildung 4.1: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Donor- π -Akzeptor-Chromophore.

Die Einführung der Verzweigungen sollte verschiedenen Zwecken dienen. Zum einen sollte durch die Synthese der β -verzweigten Chromophore eine Verknüpfung zweier in dieser Arbeitsgruppe bearbeiteter Themengebiete vollzogen werden, namentlich der nichtlinearen Optik sowie der Synthese von verzweigten und seitenkettenerweiterten konjugierten Polythiophenen. Nach erfolgter Darstellung sollten die linearen mit den verzweigten Chromophoren in Bezug auf ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften hin verglichen werden. Es sollte unter anderem untersucht werden, ob die Einführung der Verzweigung die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Moleküle an sich negativ beeinflusst und ob sie zu einer Erhöhung der Temperaturstabilität der Chromophore und einer Erhöhung der Langzeitstabilität der elektrooptischen Eigenschaften von aus diesen Chromophoren generierten elektrooptischen dünnen Filmen beitragen kann.

Die Herstellung der Farbstoffe erfolgte durch die Verfolgung von mehrstufigen Synthesen, beruhend auf grundsätzlich literaturbekannten Vorschriften. Die Synthese der DCV-Chromophore ist in den Abbildungen 4.2 und 4.3 zusammengefasst dargestellt. Grundsätzlich wurde die Synthese aller Chromophore konvergent konzipiert, d. h. es wurden immer Bausteine für Donor und π -System zusammengeführt um anschließend dann das jeweilige Chromophor durch Anknüpfung des Akzeptors zu vervollständigen. Zunächst wurde ausgehend von Quinolin **61** über zwei Stufen der bromierte Donorbaustein **63** hergestellt. Die geringe Ausbeute der Alkylierung konnte gut durch Recycling der Edukte ausgeglichen werden. Die Bausteine für die konjugierten Systeme der linearen DCV-Chromophore wurden noch als Borolane hergestellt (**66** und **70**). Die nur geringen Ausbeuten bei der Suzuki-Kupplung mit **63**, auch im Fall des verzweigten Bausteins **82**, führten allerdings dazu, die Taktik hin zur Verwendung von Zinnorganyle als Kupplungsbausteine zu ändern.

4 Zusammenfassung und Ausblick

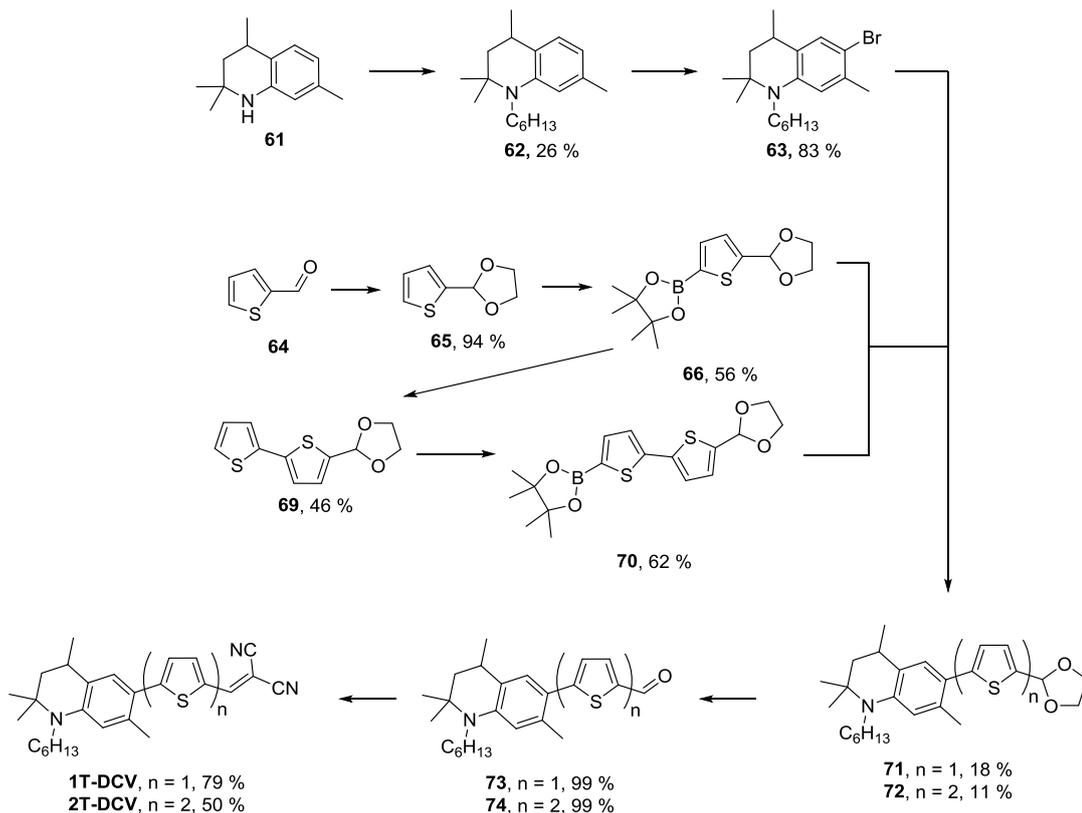


Abbildung 4.2: Übersicht über die Syntheserouten zur Darstellung der linearen Chromophore mit DCV-Akzeptor sowie des Donorbausteins **63**.

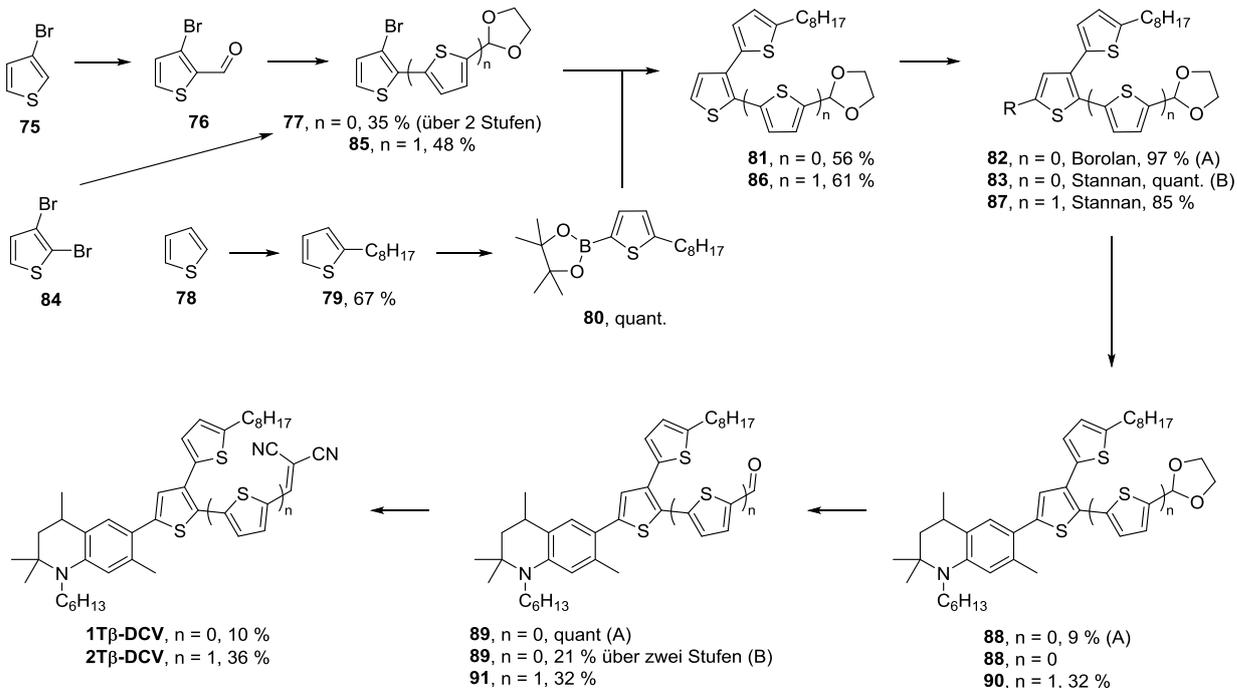


Abbildung 4.3: Übersicht über die Syntheserouten zur Darstellung der verzweigten Chromophore mit DCV-Akzeptor.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ausbeuten konnten dadurch deutlich gesteigert werden. Nach erfolgreicher Kupplung von π -System und Donor konnten die Chromophore durch Entschützung des Aldehyds und nachfolgender Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäuredinitril vervollständigt werden.

In der nachfolgenden Abbildung 4.4 ist die Synthese der linearen TCV-Chromophore zusammengefasst.

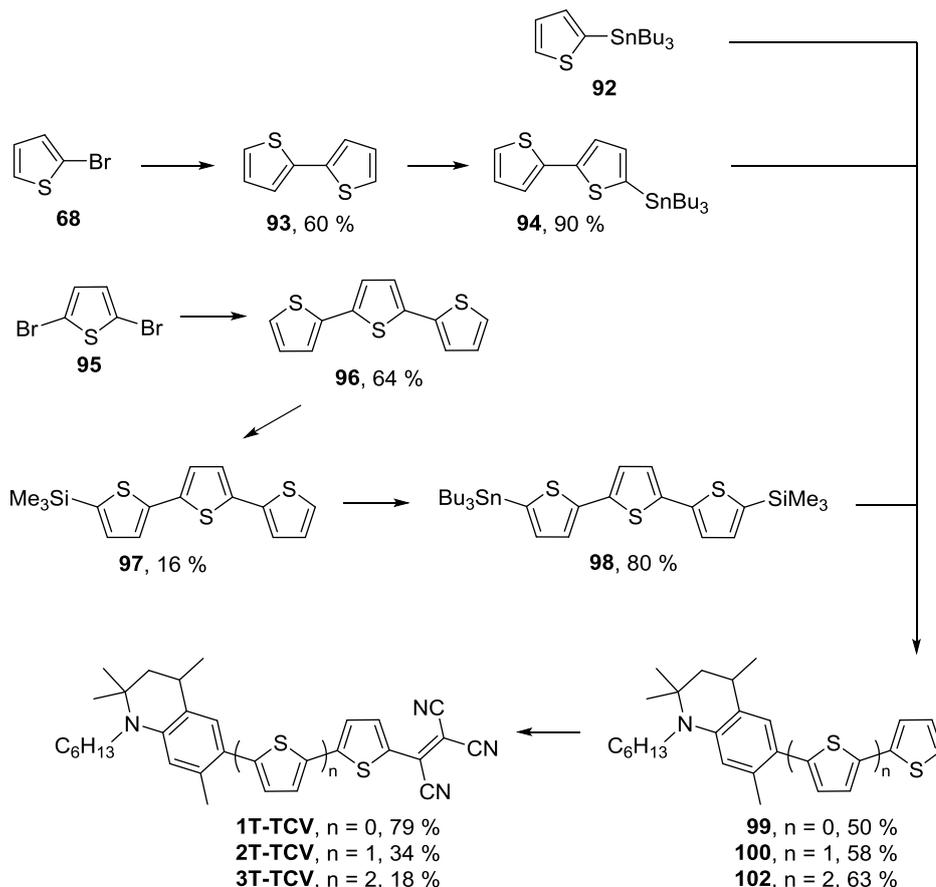


Abbildung 4.4: Übersicht über die Syntheserouten zur Darstellung der linearen TCV-Chromophore.

Die Stannyle **92**, **94** und **98** konnten in null (kommerziell erhältlich), zwei und drei Stufen realisiert werden. Problematisch zeigte sich hierbei nur die Schützung von **96** mit TMSCl aufgrund von Löslichkeitsproblemen während der Deprotonierung des Terthiophens. Die Stille-Kupplungen mit Donor **63** verliefen für alle drei Bausteine mit guten Ausbeuten mit bis zu 63 % für **102** über zwei Stufen (inklusive der nachfolgenden Entschützung). Die folgende Reaktion mit TCNE zu den fertigen Farbstoffen funktionierte am besten mit dem kürzesten

4 Zusammenfassung und Ausblick

der Systeme, konnte jedoch in allen Fällen realisiert werden. Zur Herstellung der Bausteine für die verzweigten TCV-Farbstoffe (s. Abbildung 4.5) wurden zunächst die TMS-geschützten Vorläufer **104**, **111** und **116** dargestellt. Durch die Schützung war es möglich diese selektiv an der verzweigungsnahen α -Position zu stannieren. Die Kupplung mit **63** zusammen mit der nachfolgenden Abspaltung der TMS-Gruppe konnten mit guten Ausbeuten von 45 % bis 97 % über zwei Stufen durchgeführt werden. Die weitere Umsetzung von **118**, **120** und **122** zu den fertigen Farbstoffen zeigten sich ähnlich zu den linearen TCV-Verbindungen als durchgängig machbar, wenn auch nur mit durchschnittlich etwa 30 % Ausbeute.

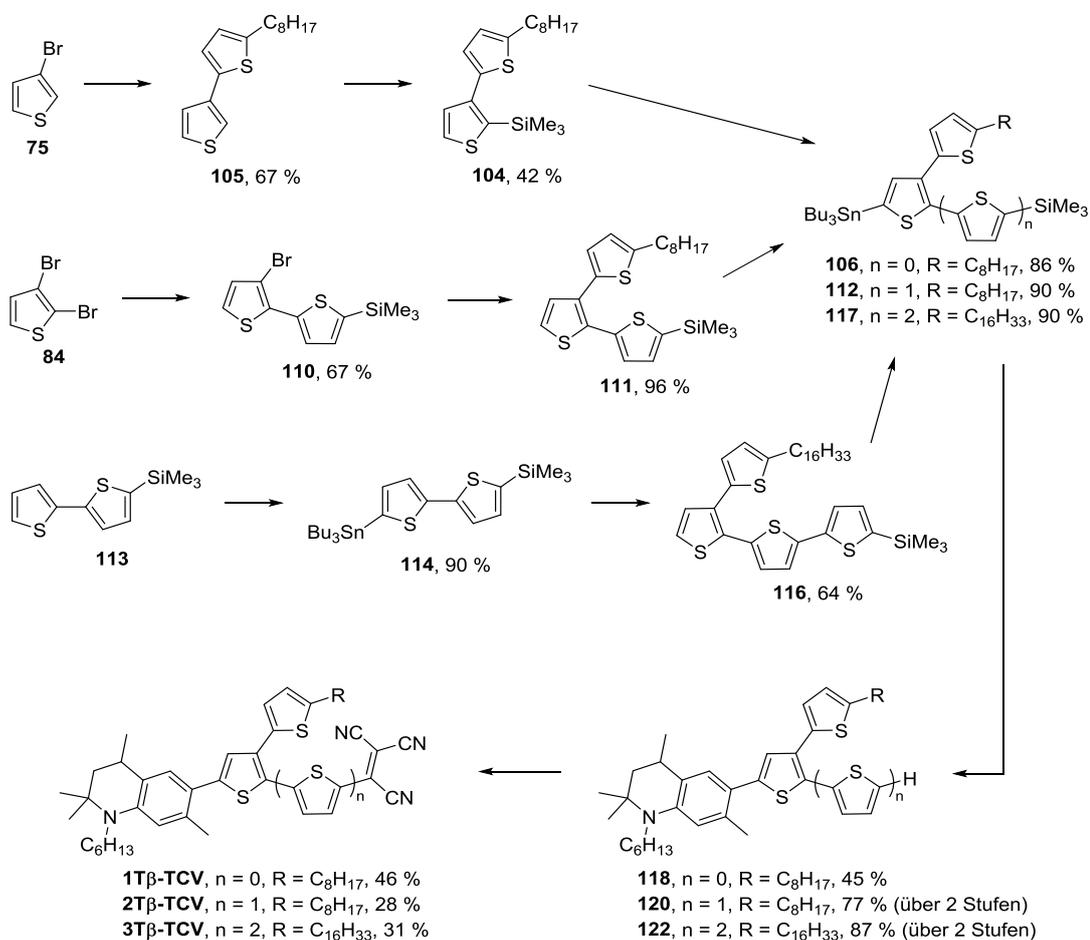


Abbildung 4.5: Übersicht über die Syntheserouten zur Darstellung der verzweigten TCV-Chromophore.

Die erfolgreiche Darstellung aller Endverbindungen wurde über 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen. FTIR- sowie Raman-Spektroskopie

zeigten für die DCV-Chromophore, sowie **1T**- und **2T-TCV** ebenfalls die erfolgreiche Einführung des Akzeptors sowie eine Abhängigkeit der Wellenzahl der CN-Gruppe von der Akzeptorstärke und der Länge des konjugierten Systems. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens der dargestellten Verbindungen zeigte eine Temperaturstabilität der Chromophore von 270 °C bis etwa 420 °C. Stabilitäten in dieser Größenordnung liegen in einem ausgezeichneten Temperaturfenster für eine tatsächliche Anwendung der Moleküle in elektrooptischen Bauteilen. Die Einführung der β -Verzweigung wirkte sich durchgehend positiv auf die Temperaturstabilität der Farbstoffe aus. Die optimierten Strukturen der Verbindungen, generiert mit Hilfe von DFT-Simulationen, basierend auf dem Funktional *M06-2X* mit dem Basissatz *6-31G*** im PCM-Ansatz mit CH_2Cl_2 als Lösungsumgebung, zeigten eine annähernd koplanare Struktur der konjugierten Systeme aller linearen Chromophore. Die Thiophene der Verzweigungen zeigten sich hingegen alle 40-70° zum konjugierten System verdreht. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass ihr Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Moleküle als nur gering anzusehen ist. Durchgängig beobachtbar war ebenfalls ein Drehwinkel von etwa 35° zwischen Donor und dem ersten Thiophen des konjugierten Systems. Dieses Verhalten wird vermutlich durch den sterischen Einfluss der Methylgruppe am Phenylring des Donors verursacht. Die BLA der Moleküle zeigten innerhalb der Thiophenringe der π -Brücke Werte zwischen 0.05 und 0.005. Dabei sank diese ausgehend vom Donor hingehend zum Akzeptor. Die Thiophene der Verzweigung zeigten immer eine deutlich höhere BLA, wie etwa die von isolierten Thiophenen, was als ein Hinweis auf eine weitgehende elektronische Isolierung der Verzweigungen hindeutet.

4.2 Funktionelle Eigenschaften

Absorptionsverhalten

Die Untersuchung des Absorptionsverhaltens der synthetisierten Chromophore in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ergab ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten aller Verbindungen. Dabei konnte ausgehend von unpolaren Lösungsmitteln wie 1,4-Dioxan bis hin zu Dichlormethan eine positive Solvatochromie und bei fortschreitender Polarität über Aceton bis hin zu Acetonitril eine zunächst negative Solvatochromie, die anschließend stagniert, festgestellt werden. Dieses Verhalten ist beispielhaft für das Chromophor **3T-TCV** in Abbildung 4.6 dargestellt. Alle Chromophore zeigten eine ausgeprägte CT-Bande. In Dichlormethan bewegte sich das Maximum dieser Bande zwischen 540 nm und 690 nm. Ein Austausch des DCV- durch den TCV-Akzeptors führte erwartungsgemäß zu einer deutlichen Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, die Verlängerung des konjugierten Systems innerhalb einer Serie mit dem selben Akzeptor zeigte den gleichen Effekt in abgeschwächter Form. Alle linearen Chromophore zeigten einen deutlich höheren molaren Absorptionskoeffizienten als ihre verzweigten Analoga. Die aus den Absorptionsspektren bestimmten optischen Bandlücken der Moleküle deckten sich sehr gut mit den elektrochemisch bestimmten Bandlücken aus den durchgeführten CV- und DPV-Messungen. Diese lagen in Dichlormethan zwischen maximal 2.1 eV und minimal 1.1 eV. Lineare und verzweigte Chromophore mit derselben Kettenlänge und demselben Akzeptor können in jedem Fall zu Paarungen mit annähernd identischen Bandlücken zusammengefasst werden.

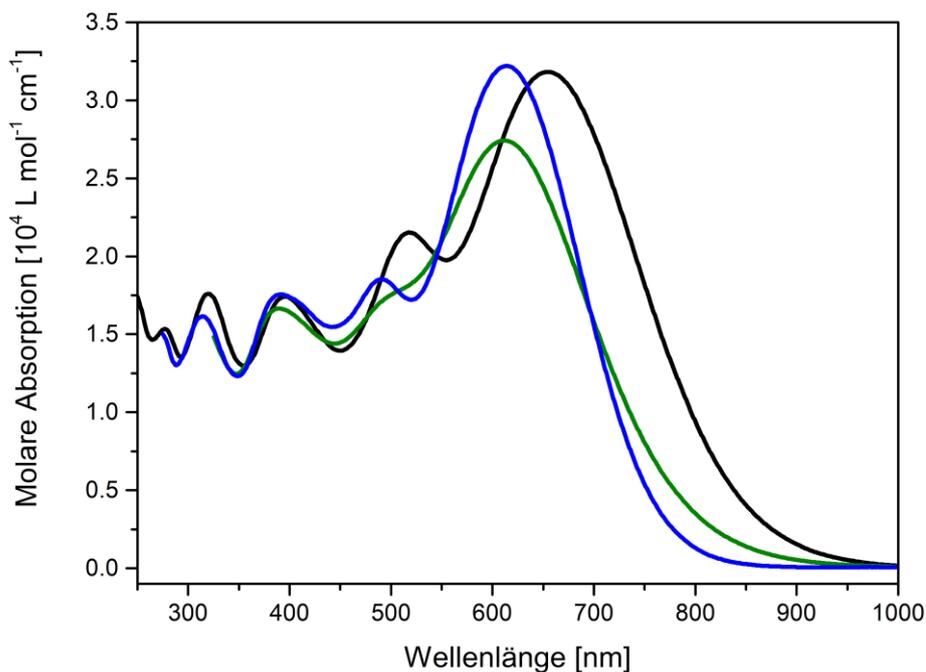


Abbildung 4.6: Molare Absorption des D- π -A-Chromophors **3T-TCV** in verschiedenen Lösungsmitteln. Blau: 1,4-Dioxan, Schwarz: Dichlormethan, Grün: Aceton.

Elektrochemisches Verhalten

Im Allgemeinen elektrochemischen Verhalten zeigten alle Chromophore reversible Oxidationen, bei Verlängerung des konjugierten Systems von einem zu zwei oder drei Thiophenen in Kettenrichtung kommt eine weitere reversible Oxidationswelle hinzu. Die Reduktion aller DCV-Chromophore zeigte sich als nicht reversibel. Ein Wechsel vom DCV- zum TCV-Akzeptor führt zu einer Änderung dieses Verhaltens hin zu ebenfalls reversiblen Reduktionen der Chromophore. Mit Ausnahme von **1T-TCV** zeigen außerdem alle TCV-Verbindungen eine weitere Reduktion mit ebenfalls reversiblen Charakter. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft das Cyclovoltammogramm des Chromophors **2T β -TCV** von Oxidation und Reduktion. Die aus den CVs und DPVs bestimmten Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ aller Chromophore sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

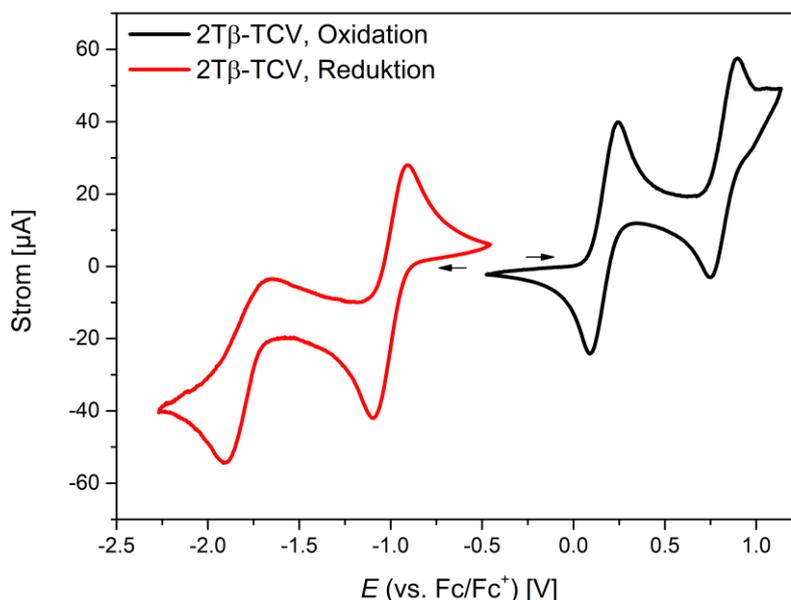


Abbildung 4.7: Cyclovoltammogramm des D- π -A-Chromophors **2T β -TCV**. Schwarz: Erste und zweite Oxidation, rot: erste und zweite Reduktion.

Alle in den elektrochemischen Daten erkennbaren Trends konnten durch DFT-Simulationen korrekt vorhergesagt werden. Diese zeigten ebenfalls eine Lokalisierung des HOMO auf dem Donor sowie des LUMO auf dem Akzeptor aller Moleküle. Eine Verlängerung des konjugierten Systems führt zu einer geringeren Überlappung der Grenzorbitale und damit einer Reduzierung des CT-Charakters des HOMO-LUMO-Übergangs. Durchgängig erkennbar ist eine vernachlässigbar geringe Lokalisierung von Elektronendichte auf den Thiophenen der β -Verzweigungen, was die Erwartungen aus der vorausgesagten, starken Verdrehung der Thiophene in Bezug zum Chromophorrückgrat bestätigt.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der aus den **CV**- und **DPV**-Messungen bestimmten Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ in V (vs Fc/Fc⁺).

	$E_{1/2, \text{ox, CV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{red, CV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{ox, DPV}}$ [V]	$E_{1/2, \text{red, DPV}}$ [V]
1T-DCV	0.26	-	0.11	-
1Tβ-DCV	0.30	-	0.33	-1.81

2T-DCV	0.10	-	0.14	-1.62
2Tβ-DCV	0.16	-	0.19	-1.67
1T-TCV	0.35	-1.11	0.39	-1.27
1Tβ-TCV	0.38	-1.04	0.41	-1.10
2T-TCV	0.14	-1.12	0.06	-1.26
2Tβ-TCV	0.19	-1.03	0.20	-1.06
3T-TCV	0.10	-0.95	0.13	-1.01
3Tβ-TCV	0.12	-0.99	0.15	-0.99

Fortsetzung Tabelle 4.1

NLO-Eigenschaften

Die über EFISH-Messungen bestimmten NLO-Eigenschaften der Moleküle zeigten sich in einem für die verwendeten Akzeptoren im Vergleich zur Literatur guten Rahmen. Den höchsten $\mu\beta$ -Wert zeigte das Chromophor **3T-TCV** mit $10400 \cdot 10^{-48}$ esu. Ebenso wie auch die 2T- und das verzweigte 3T-Chromophor stellt dies ein nichtlinear-optisches Potential der Moleküle dar, welches sich bereits sehr gut für Tests in potentiellen elektrooptischen Anwendungen eignet. Wie zu erwarten war, zeigten die DCV-funktionalisierten Moleküle im direkten Vergleich zu ihren TCV-Analoga stets deutlich geringere $\mu\beta$ -Werte. Die Verlängerung des konjugierten Systems erhöhte stets die NLO-Aktivität der Farbstoffe, alle β -verzweigten Moleküle zeigten hingegen eine leicht bis deutlich reduzierte NLO-Aktivität (für die **3T-TCV**-Moleküle) im Vergleich zu ihren linearen Analogen. Die durchgeführten DFT-Simulationen konnten die beobachteten experimentellen Daten ebenfalls bestätigen. Alle experimentell beobachteten Trends konnten auch in der Theorie vorhergesagt werden. Der Abfall der NLO-Aktivität für die verzweigten Spezies scheint den theoretischen Daten nach zu Folge vor allem durch einen Abfall des Dipolmoments des ersten angeregten Zustands μ_e verursacht zu werden. Für die simulierten 3T-Chromophore mit TCV-Akzeptor wurden in den Simulationen $\mu\beta_0$ -Werte von über $17000 \cdot 10^{-48}$ esu vorausgesagt, was eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber den TCV-funktionalisierten Molekülen bedeuten würde.

4.3 Anwendung der Chromophore

bilayer-Solarzellen

Die Chromophore **1T-DCV** und **1T-TCV** wurden als Donorschicht in *bilayer*-Solarzellen getestet. In Kombination mit dem Fulleren C₆₀ als Akzeptor konnten folgende in Tabelle 4.2 zusammengefassten Zellen realisiert werden:

Tabelle 4.2: Im Rahmen dieser Arbeit erreichte charakteristische Größen (mit J_{sc} : Kurzschlussstromdichte, V_{oc} : Leerlaufspannung, FF: Füllfaktor, PCE: Energieumwandlungseffizienz) der mit **1T-DCV** und **1T-TCV** gebauten Solarzellen.

	J_{sc} [mA cm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
1T-DCV	1.53	0.46	0.32	0.22
1T-TCV	2.76	0.70	0.54	1.04

Grundsätzlich waren die mit **1T-TCV** gebauten Zellen den **1T-DCV**-Zellen immer deutlich überlegen. Diese zeigten gute Füllfaktoren von bis zu 54 % und Leerlaufspannungen, die annähernd den theoretisch möglichen Wert von 0.75 V erreichten. Durch die in beiden Fällen aber nicht ausreichende Kurzschlussstromdichte konnte die PCE allerdings in keinem Fall auf deutlich über 1 % gesteigert werden und blieb damit hinter den Vergleichssystemen von *Roncali et al* zurück.

Elektrooptik

Neben der Anwendung in organischen Solarzellen wurden die Chromophore ebenfalls in ihrer Anwendung als elektrooptisch aktive Komponente in *guest-host*-Systemen getestet. Erste Tests verschiedener Farbstoffe auf Testsubstraten zeigten, dass Potential für die Anwendung der Verbindungen gegeben war. Es konnten elektrooptische Koeffizienten bis zu 350 pm/V erreicht werden. Weiterer Optimierungsbedarf besteht allerdings bei der Langzeitstabilität des erzielten Effekts. So konnte teilweise ein starker Abfall des erzielten Effekts innerhalb von wenigen Stunden festgestellt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Nachdem die hergestellten Verbindungen in Test-Substraten eingesetzt worden waren wurde ebenfalls eine erste Anwendung in einem tatsächlichen Modulator durchgeführt. Der Aufbau des verwendeten Prototyps ist in Abbildung 4.8 schematisch dargestellt. Dabei handelte es sich um einen auf einem Dual-Moden-Interferometer (DMI) basierenden Modulator. Eine *guest-host*-Schicht aus PMMA und 24 wt% **3T β -TCV** wurde als elektrooptisch aktive Schicht eingesetzt. Die Auftragung erfolgte mittels *dropcasting* einer Lösung beider Komponenten in Chloroform. Nach erfolgter Ausrichtung der Chromophore auf dem Chip konnte ein effektiver elektrooptischer Koeffizient r_{eff} des Modulators von 7.2 pm/V gemessen werden. Das zeigt die Funktionalität des Prototyps sowie die Anwendbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten D- π -A-Chromophore. Durch weitere Optimierung der Chromophorkonzentration sowie der Ausrichtungsbedingungen (Temperatur, Zeit, Spannung) besteht darüber hinaus noch Raum für eine deutliche Verbesserung der erreichten elektrooptischen Aktivität des realisierten Modulator-Chromophor-Systems.

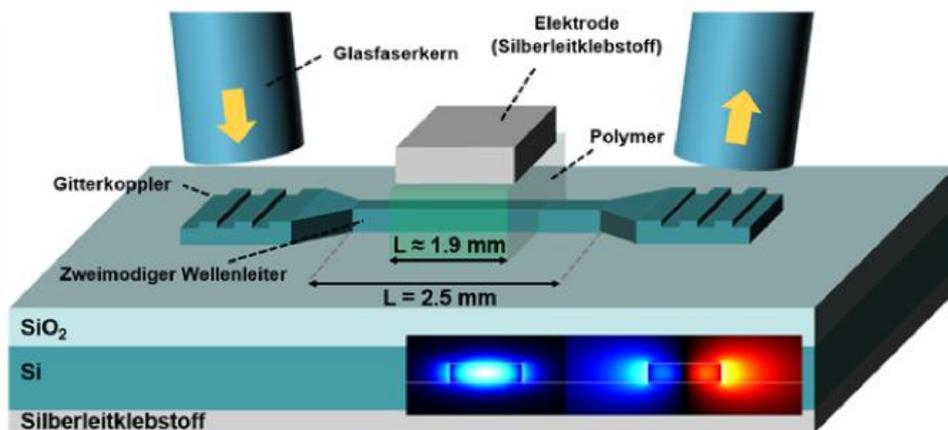


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des verwendeten DMI-Modulator-Prototyps. Grafik übernommen aus *Hoppe et al.*^[207]

4.4 Ausblick

Die in Kapitel 3.2.1 gezeigten Ergebnisse der DFT-Simulationen für die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Chromophore lassen auf eine klare Überlegenheit der Chromophore mit TCF-Akzeptor gegenüber den TCV-Verbindungen schließen. In diesem Zusammenhang wäre eine tatsächliche Synthese dieser Moleküle, auch vor dem Hintergrund weiterer Experimente mit Modulatoren, also durchaus erstrebenswert. Die Syntheseroute des **CF₃-TCF**-Akzeptors ist nachfolgend beispielhaft für diese Klasse von Akzeptoren in Abbildung 4.9 dargestellt.

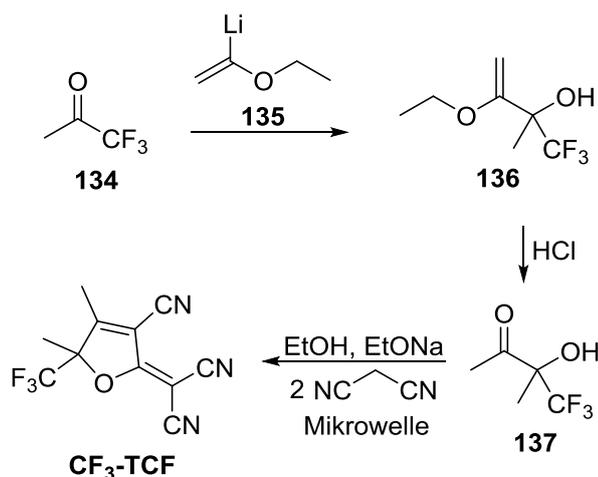


Abbildung 4.9: Syntheseroute zur Darstellung des Akzeptors **CF₃-TCF**.^[59]

Nach *Liu et al*^[59] kann ausgehend von 1,1,1-Trifluoroacetone (**134**) und lithiiertem Ethylvinylether (**135**) nach Hydrolyse des Reaktionsprodukts **136** über eine Mikrowellenreaktion mit zwei Einheiten Malonsäuredinitril der Ringschluss zum fertigen **CF₃-TCF**-Akzeptor in nur wenigen Stufen erreicht werden. Eine weitere Umsetzung zum jeweils fertigen Chromophor wäre mit dieser Art von Akzeptor dann mit den bereits für die DCV-Chromophore hergestellten Aldehyd-funktionalisierten Vorläufer-Verbindungen möglich (Beispiel **138** s. Abbildung 4.10).

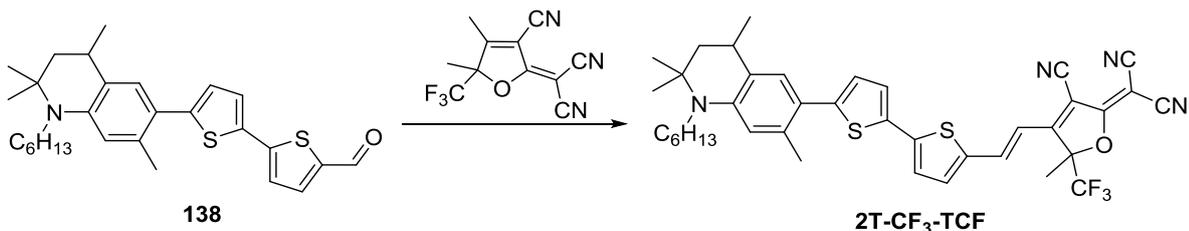


Abbildung 4.10: Kondensation des Aldehyds **138** mit **CF₃-TCF** zum Chromophor **2T-CF₃-TCF**.

Weiterhin wäre, im Hinblick auf die unbefriedigende erreichte Langzeitstabilität des elektrooptischen Effekts in den Testsubstraten, es ebenfalls lohnenswert Polymerisationsversuche mit dem synthetisierten Chromophor **1T-DCV-M** durchzuführen und so Chromophor-funktionalisierte Polymere zu erhalten. Eine Möglichkeit hierfür wäre es beispielsweise **1T-DCV-M** mit MMA als Comonomer frei radikalisch zu polymerisieren. Dieser Ansatz ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

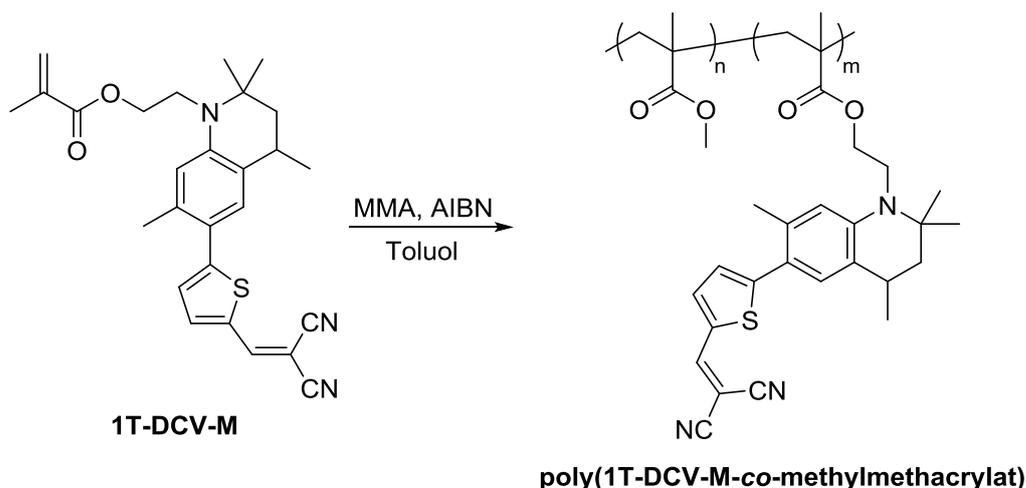


Abbildung 4.11: Mögliche freie radikalische Polymerisation von **1T-DCV-M** mit MMA.

Auf diese Art und Weise könnten Copolymere unterschiedlicher Monomer-Zusammensetzung realisiert werden. Die Eigenschaften dieser Polymere könnten anschließend untereinander verglichen werden. Ebenfalls vielversprechend wäre es, basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen, die Darstellung weiterer Monomere zur Darstellung von polymeren Materialien mit potentiell höheren elektrooptischen Aktivitäten wie beispielsweise **poly(3T-TCV-M-co-methylmethacrylat)** anzustreben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Neben den bereits genannten synthetischen Fragestellungen wäre es darüber hinaus weiterhin wichtig, weitere Modulator-Experimente durchzuführen und die dort erreichten r_{33} -Werte weiter zu erhöhen. Um dies zu erreichen könnten beispielsweise die Ausrichtungsparameter wie die Stärke und Dauer des angelegten E -Felds, die Temperatur oder die Chromophorkonzentration weiter angepasst werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytik und Apparate

NMR-Spektroskopie: ^1H -NMR-Spektren wurden bei 250 MHz mit dem Spektrometer *Avance 250* der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Messungen der ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 62.5 MHz durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen CDCl_3 verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und auf Chloroform ($\delta = 7.26 \text{ ppm}$) referenziert. Die skalaren Kopplungskonstanten J sind als Frequenzen in Hertz (Hz) angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett) und br für breite Signale abgekürzt. Alle aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe der Software *Topspin 3.0* der Firma *Bruker* ausgewertet.

Massenspektrometrie: Die Hochauflösungen wurden unter ESI Bedingungen mit Stickstoff als Reaktandgas an einem *micrOTOF-Q*-Gerät der Firma *Bruker Daltonics* aufgenommen.

UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie: Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens aller synthetisierten Chromophore wurde Absorptionsspektroskopie verwendet. Absorbiert ein Molekül Photonen im Wellenlängenbereich ultravioletten Lichts, sichtbaren Lichts oder auch von Licht aus dem nahinfraroten Bereich so führt dies durch die Übertragung der Energie des Photons auf das Molekül zu einer Anregung vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Die resultierenden Absorptionsbanden ermöglichen es Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Verbindung zu ziehen. Das Lambert Beer'sche Gesetz ist ein empirisches Gesetz, das den Zusammenhang zwischen der Absorption von Licht A eines Moleküls und der Konzentration c beim Durchgang durch eine Probe der Schichtdicke d herstellt:

$$A = -\log \frac{I_0}{I} = -\epsilon \cdot c \cdot d \quad (5.1)$$

Dabei ist I_0 die eingestrahelte Intensität des Lichts und I die detektierte Intensität nach dem Passieren der Probe. ϵ ist der sogenannte molare dekadische Absorptionskoeffizient. Dieser stellt eine Stoffeigenschaft dar. Absorptionsspektren werden in aller Regel als Abhängigkeit der Absorption A von Wellenlänge λ in nm oder Energie E in eV dargestellt.

Die Absorptionsspektren der synthetisierten Chromophore wurden mit einem *Lambda 35* Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Spektren wurden sowohl in Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln als auch von dünnen Filmen aufgenommen. Für die

5 Experimenteller Teil

Messungen in Lösung wurden *Präzisions-Küvetten* (2 mm und 5 mm) aus *Quarzglas SUPRASIL*[®] der Firma *Hellma*[®] *Analytics* verwendet. Zur Bestimmung des molaren Absorptionskoeffizienten wurden Verdünnungsreihen (jeweils vier Konzentrationen) im Bereich von $5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$ g/L hergestellt und gemessen. Der molare Absorptionskoeffizient wurde anschließend durch Extrapolation gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt.

Infrarot-Spektroskopie: Absorption von Infrarot-Strahlung führt bei Molekülen zur Anregung von Rotationen und Schwingungen. Eine Vielzahl von funktionellen Gruppen in organischen Molekülen zeichnet sich durch für sie charakteristische Absorptionsbanden im IR-Bereich aus. Das macht es möglich per IR-Spektroskopie bestimmte funktionelle Gruppen in Molekülen zu identifizieren und nachzuweisen. Dies macht IR-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Neben der einfachen Identifikation von funktionellen Gruppen können die Lage oder Intensität der Banden ebenfalls Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung der betrachteten Molekülbereiche ermöglichen. IR-aktiv sind alle Schwingungen bei denen sich das Dipolmoment μ des Moleküls ändert, bei symmetrischen Molekülen schließt dies demnach alle Schwingungen aus, die symmetrisch zum Symmetriezentrum stattfinden.

Die gemessenen Infrarotspektren wurden mittels ATR-Technik auf einem FT-IR-Spektrometer *IFS 66/S* und *Vertex 70* der Firma *Bruker* mit *Golden Gate ATR-System* aufgenommen. Die Positionen der Absorptionsbanden sind auf ganze Wellenzahlen (cm^{-1}) gerundet angegeben.

Raman-Spektroskopie: Ähnlich wie die Infrarot-Spektroskopie liefert Raman-Spektroskopie Informationen über Rotations- und Schwingungsmoden von Molekülen. Im Fall der Raman-Spektroskopie beruht das Messprinzip allerdings nicht auf der Absorption sondern auf der inelastischen Streuung von Licht. Elastisch gestreutes Licht, welches nach der Streuung dieselbe Frequenz besitzt wie das eingestrahlte Licht, wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Inelastisch gestreutes Licht führt zu Banden mit niedrigerer Frequenz (Stokes-Verschiebung) oder auch höherer Frequenz (Anti-Stokes-Verschiebung). Die Stokes-Verschiebung kommt durch Energieübertragung von Photonen auf das Molekül zustande, Anti-Stokes-Verschiebung durch Energieübertragung von Molekül auf Photonen. Das Auftreten dieser inelastischen Streuung von Licht an Materie wird als Raman-Effekt bezeichnet. Raman-aktiv sind alle Schwingungen und Rotationen, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert.

5 Experimenteller Teil

Die gemessenen Ramanspektren wurden auf einem FT-Ramanspektrometer *RAM II* der Firma *Bruker* am Institut für Physikalische Chemie der Universität Málaga aufgenommen. Der verwendete Laser besitzt eine Wellenlänge von 1064 nm.

Cyclovoltammetrie und Differential-Puls-Voltammetrie: Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chromophore wurden alle elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie und Differential-Puls-Voltammetrie (auch Differential-Puls-Polarographie) charakterisiert. Die Messungen erfolgten alle in Lösung unter Verwendung eines drei-Elektroden-Messaufbaus. Eine schematische Skizze eines solchen Aufbaus ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

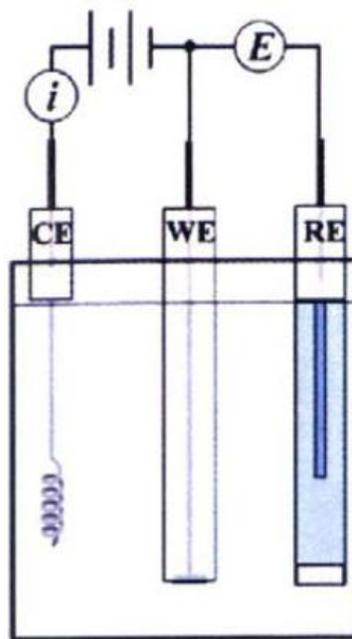


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des für alle elektrochemischen Messungen verwendeten drei-Elektroden Messaufbaus in der Lösungsmesszelle mit Elektrolyt und Analyt. CE: Gegenelektrode, Pt; WE: Arbeitslektrode, ITO auf Glas; RE: Referenzelektrode: Ag/AgCl. Reprinted with permission from ref^[210] – Elsevier ©2007.

Die verwendete Referenzelektrode bestand aus einem mit Silberchlorid beschichteten Silberdraht. Als Arbeitslektrode wurden ITO-Glas-Plättchen verwendet. Diese wurden von der Firma *pgo (Präzisions Glas & Optik GmbH)* bezogen. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet. Zur Messung wurden Lösungen der Chromophore in Dichlormethan hergestellt. Es wurden Konzentrationen um 0.5 g/L verwendet. Als Elektrolyt diente in allen Fällen 0.1 M NBu_4PF_6 . Die hergestellten Lösungen wurden vor der Messung durch Spülung

5 Experimenteller Teil

mit Argon entgast um Sauerstoff zu entfernen. Gemessen wurde mit einem *Autolab PGSTAT 101* Potentiostat der Firma *Metrohm* in Kombination mit der Software *NOVA*. Die Messungen wurden mit Scanraten von 80 mV/s, 40 mV/s oder 20 mV/s durchgeführt. Für alle erhaltenen Daten wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium⁺ (Fc/Fc⁺) als externer Standard verwendet. Die Bestimmung der Grenzorbitalenergien erfolgte mit Hilfe der aus den Cyclovoltammogrammen erhaltenen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ von Oxidation und Reduktion. Im Falle von im CV irreversiblen Signalen wurde das jeweilige Differential-Puls-Polarogramm zur Bestimmung von $E_{1/2}$ herangezogen. In diesem Fall wurde das Potential mit maximalem ΔI unter Abzug oder Addition (Reduktion/Oxidation) der Amplitude (25 mV) als $E_{1/2}$ bestimmt. Als Differenz von Fc/Fc⁺ zum Vakuum-Level wurden -5.1 eV verwendet.^[211] Die Berechnung von HOMO und LUMO erfolgte nach den Gleichungen 5.2 und 5.3.

$$E(\text{HOMO}) = -(E_{1/2}^{\text{ox}} + 5.1) [\text{eV}] \quad (5.2)$$

$$E(\text{LUMO}) = -(E_{1/2}^{\text{red}} + 5.1) [\text{eV}] \quad (5.3)$$

Die angegebenen elektrochemischen Bandlücken sind die Differenz aus berechneten HOMO- und LUMO-Energien:

$$E_g^{\text{EC}} = |E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})| \quad (5.4)$$

Thermogravimetrische Analyse und DSC: Die in dieser Arbeit vorgestellten Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der Chromophore wurden von *Christian Funk* am *Institut für Anorganische Chemie* der *Universität Stuttgart* gemessen. Die Messungen wurden auf einer *STA 449 C Jupiter* Thermo-Mikrowaage der Firma *NETZSCH* durchgeführt.

Alle Messungen wurden unter Argonatmosphäre und in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 850 °C durchgeführt.

Solarzellen: Die Solarzellen, in denen die synthetisierten Chromophore als Donor verwendet wurden, wurden in der *bilayer*-Geometrie gebaut. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die gebauten Zellen mit den zugehörigen Schichtdicken.

5 Experimenteller Teil

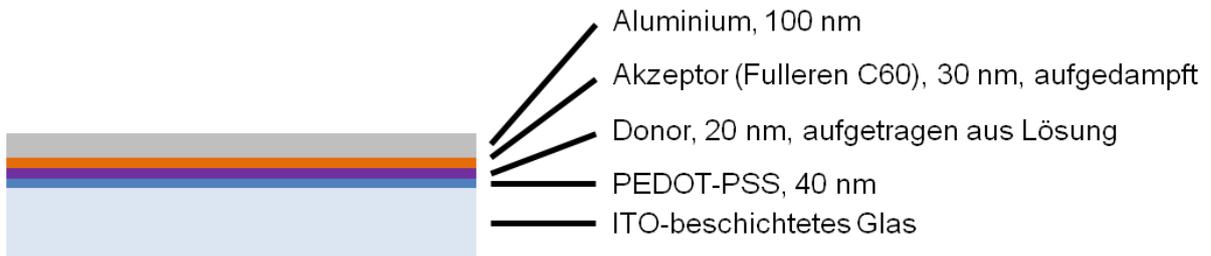


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau der realisierten *bilayer*-Solarzellen.

Der verwendete Solarzellenaufbau und die zugehörigen Parameter sind angelehnt an die Experimente von *Roncali et al.*^[162]

Als Grundlage für die Solarzellen dienten ITO-strukturierte Glassubstrate (15Ω) der Firma *Luminescence Technology Corp.* Jedes Substrat enthielt vorgefertigte Strukturen für je zwei Zellen mit $3 \text{ mm} \cdot 3 \text{ mm}$ (9 mm^2) und je zwei Zellen mit $4 \text{ mm} \cdot 4 \text{ mm}$ (16 mm^2) aktiver Fläche. Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Aufbau der Substrate mit den vorgefertigten ITO-Strukturen.

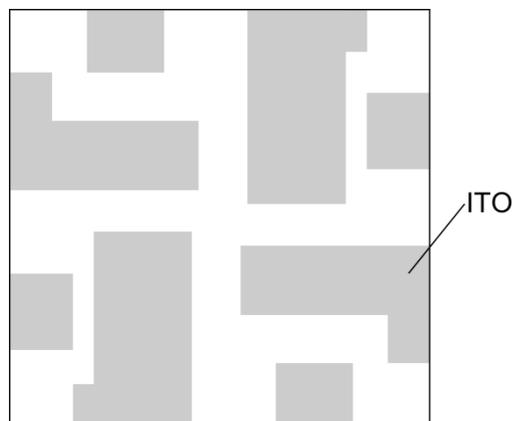


Abbildung 5.3: Schematische Skizze der verwendeten Glassubstrate mit vorstrukturierten ITO-Flächen (grau).

Im Folgenden wird das angewandte Protokoll zur Reinigung der Glassubstrate beschrieben:

1. Ultraschallbad mit Aceton, 15 Minuten

5 Experimenteller Teil

2. Polieren mit *Hellmanex*[®] III Konzentrat (wässrige Verdünnung) der Firma *Hellma*[®] *Analytix*. Jedes Substrat wurde mit dem Daumen unter Verwendung von Latex-Handschuhen der Firma VWR jeweils 60 Sekunden poliert.
3. Ultraschallbad mit einer wässrigen Verdünnung von *Hellmanex*[®] III Konzentrat
4. Ultraschallbad mit Wasser, 3x 10 Minuten
5. Ultraschallbad mit Isopropanol, 15 Minuten
6. Trocknung im Argon-Strom
7. Sauerstoffplasma, 10 Minuten, 100 W

Anschließend wurde auf jedes Substrat eine Schicht von PEDOT:PSS (wässrige Suspension) aufgetragen. Fünf Tropfen der Lösung (gefiltert mit einem 0.45 μm PTFE Spritzenaufsatzfilter) wurden dazu auf jedes Substrat per Lackschleudern aufgetragen (3000 rpm, 60 s, Beschleunigung maximal). Die Donorschicht wurde anschließend unter *Glove-Box*-Atmosphäre aufgetragen. Dazu wurden für jedes getestete Chromophor Lösungen mit einer Konzentration von $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in Chloroform verwendet (Lackschleudern: 2000, 4000 oder 6000 rpm, 120 s, Beschleunigung maximal). Auf die Donorschicht wurden nacheinander die Akzeptor-Schicht (C_{60} , Reinheit 95%, bezogen von der Firma *Sigma-Aldrich*) sowie Aluminium mit Hilfe einer Aufdampfanlage *UNIVEX 350 G* der Firma *oerlikon leybold vacuum* aufgebracht.

Zur Erstellung der *J-V*-Charakteristika der Solarzellen wurde von jeder Zelle jeweils eine Dunkelstrommessung und eine Messung unter Illumination durchgeführt. Für die Messung unter Licht wurden die Zellen mit AM 1.5G Sonnenlicht mit einer Intensität von 100 mW/cm^2 bestrahlt. Als Lichtquelle diente ein Solarsimulator *SolarCellTest 575* der Firma *Atlas*. Spannung und Strom wurden mit einem *Keithley 2636* Multifunktionsgerät gemessen.

Electric Field Induced Second-Harmonic-Generation (EFISH): Durch das EFISH-Experiment kann eine Projektion des β -Vektors einer Verbindung auf die Richtung deren Dipolmoments μ erhalten werden. Für die Messung wird die notwendige Ausrichtung der Moleküle der Probe durch ein starkes Gleichspannungsfeld erzeugt. Die Untersuchung von Feststoffen wird in Lösung in einem jeweils geeigneten Lösungsmittel durchgeführt.^[212] Abbildung 5.4 zeigt eine schematische Skizze eines Messaufbaus für EFISH-Messungen.

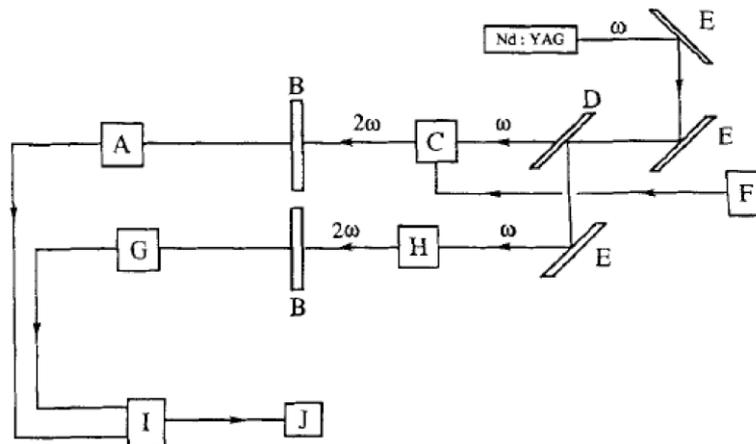


Abbildung 5.4: Schematische Skizze des generellen Aufbaus einer EFISH-Messung. A: Photoelektronenvervielfacher/Monochromator, B: Filter, C: Messzelle, D: Strahlteiler, E: Spiegel, F: Hochfrequenzimpuls-Generator, G: Photoelektronenvervielfacher/Monochromator, H: Referenzsubstanz, I: Integrator, J: Aufzeichneinheit. Reprinted (adapted) from ref^[212] with permission from John Wiley and Sons ©1995.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten EFISH-Daten wurden von *Prof. Dr. Bélen Villacampa* an der *Universität Zaragoza* gemessen.

Für die Messungen wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von $1.9 \mu\text{m}$ verwendet. Die Quelle des Lasers ist ein *H₂-Raman-shifter* der von einem Q-geschalteten Nd:YAG Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\nu = 10 \text{ Hz}$, Pulsbreite = 8 ns) betrieben wird. Der Laser wird in zwei Teilstrahlen gespalten. Der schwächere der beiden Teilstrahlen wird auf eine pulverisierte Probe von *N-(4-Nitrophenyl)-(L)-prolinol* geleitet. Das SHG-Signal dieser Probe wird als Referenz verwendet um die Auswirkungen von Laserfluktuationen zu vermindern. Der zweite Teilstrahl wird durch einen linearen Polarisator (vertikal) in die keilförmige EFISH-Lösungszelle geleitet. An diese Zelle werden synchron zu den Laserpulsen Spannungspulse angelegt ($U = 5 \text{ kV}$, Pulsbreite = 3 ms , Elektrodenabstand = 2 mm). Die SHG-Signale sowohl der Referenz als auch der EFISH-Zelle werden mit zwei Photoelektronenvervielfachern in Kombination mit einem NLO-Spektrometer gemessen. Um den Rest des eingestrahnten Anregungslichts hinter Probe und Referenz zu entfernen werden Interferenzfilter verwendet.

Die molekularen $\mu\beta$ -Werte wurden alle in Lösung in Dichlormethan bestimmt. Für die Messungen wurden pro Verbindung jeweils mehrere Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verwendet. Die identischen Versuchsbedingungen lieferten

für *Disperse Red 1* ein $\mu\beta$ von $740 \cdot 10^{-48}$ esu, was mit der Literatur übereinstimmt. $\mu\beta(0)$ -Werte wurden über das Zwei-Level-Modell bestimmt. Für alle Chromophore, die im SHG-Wellenlängenbereich Absorption aufweisen (**2T-TCV**, **2T β -TCV**, **3T-TCV** und **3T β -TCV**) wurde ihr Extinktionskoeffizient in Dichlormethan während der Datenverarbeitung mit berücksichtigt.

Dichtefunktionaltheorie (DFT): Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DFT-Simulationen wurden am Supercomputer *Picasso* der *Universidad de Málaga* in Kooperation mit *Dr. M. Carmen Ruiz Delgado* durchgeführt. Die Berechnungen wurden auf Grundlage der Software *Gaussian 09* durchgeführt. Die Erstellung der *input-files* sowie die auf die Berechnung folgende Bearbeitung und Extraktion der Daten erfolgte mit der Software *Gaussview*. Alle Simulationen wurden mit dem Funktional *M06-2X* und dem Basissatz *6-31G*** durchgeführt. Im ersten Schritt wurde für alle Endverbindungen eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Um zu garantieren, dass die gefundenen Molekülstrukturen des Grundzustands das globale Energieminimum darstellen, wurden im Anschluss die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet. Die Energien der vertikalen Elektronenübergänge wurden über den Ansatz zeitabhängiger DFT-Simulation (TDDFT) berechnet. Geometrieoptimierung, Frequenzberechnung (IR, Raman), vertikale Elektronenübergänge (UV/Vis) sowie die Berechnung von Dipolmomenten des ersten angeregten Zustands wurden jeweils im *polarizable continuum model* (PCM) unter Annahme einer Umgebung bestehend aus Dichlormethan simuliert. Die Berechnung der nichtlinear-optischen Eigenschaften zweiter Ordnung erfolgten mit Hilfe des *coupled perturbed Hartree-Fock* (CPHF) Ansatzes, basierend auf der im PCM-Ansatz durchgeführten Geometrieoptimierung.

5.2 Lösungsmittel und Arbeitstechniken

Die für die Chromatographie verwendeten Lösungsmittel Cyclohexan, Essigsäureethylester, Petrolether (tiefsiedend) und Chloroform wurden vor der Verwendung destilliert. Unter Argon wurden DMF durch Destillation über Phosphorpentoxid und Diethylether durch Filtration über Aluminiumoxid mit anschließender Destillation über Natriumhydrid getrocknet. Ethanol und Dichlormethan wurden durch 4 tägige Lagerung über Molsieb (3 Å) getrocknet. Die Trocknung von THF und Toluol erfolgte unter Verwendung einer Trocknungsanlage *SPS-800* der Firma *M. Braun*. Alle anderen Chemikalien wurden wie vom Hersteller erhalten verwendet.

Alle feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen und Reaktionen wurden unter Vakuum und Argonatmosphäre gehandhabt. Die verwendeten Glasgeräte wurden sorgfältig ausgeheizt.

Zur Kühlung von Reaktionsgemischen wurden folgende Kältemischungen verwendet:

0 °C :	Eisbad
-15 °C :	Eisbad/NaCl
-78 °C :	Aceton/Trockeneis

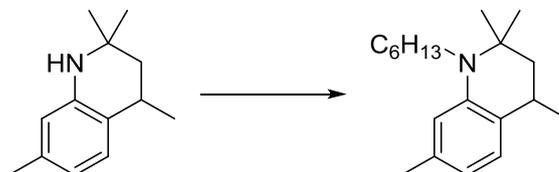
Chromatographie

Für Säulenchromatographie an Kieselgel wurde Kieselgel (0.040-0.063 mm) der Firma *Macherey Nagel* verwendet. Die verwendeten Eluenten werden für die jeweiligen Synthesen mit angegeben. Präparative Größenausschlusschromatographie wurde mit *Bio-BeadsTM S-XI Support*-Gel der Firma *Bio-Rad Laboratories* durchgeführt. Für die Größenausschlusschromatographie wurde ausschließlich Chloroform verwendet. Reverse-Phase Chromatographie wurde mit Hilfe von mit *reverse Phase* Kieselgel (C₁₈) befüllten Spritzen – *Sep-Pak[®] Vac* – der Firma *Waters* durchgeführt.

5.3 Synthesen

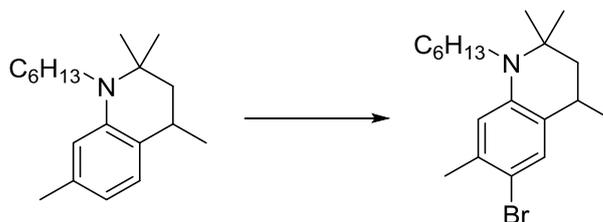
5.3.1 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.1

Synthese von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (62)



Zu einer Lösung von 2,2,4,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (8.83 g, 46.7 mmol) in THF (trocken, 60 mL) wurde eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (2.5 M, 20.5 mL, 51.4 mmol) langsam bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt, dann wurde 1-Bromhexan (8.48 g, 51.4 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden refluxiert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (2x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Fraktionierte Vakuumdestillation des Rohprodukts lieferte das Produkt als farblose Flüssigkeit (3.27 g, 12 mmol, 26%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.33 (s, 1H), 3.36-3.23 (m, 1H), 3.07-2.95 (m, 1H), 2.93-2.79 (m, 1H), 2.29 (s, 3H), 1.74-1.47 (m, 4H), 1.39-1.28 (m, 12H), 1.16 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.0, 136.4, 125.9, 124.8, 115.9, 112.0, 54.3, 47.3, 45.3, 31.8, 29.9, 29.4, 27.1, 27.0, 25.0, 22.9, 21.9, 20.3, 14.2.

Synthese von 6-Bromo-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (63)



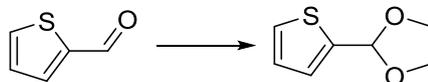
Zu einer Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (1.56 g, 5.56 mmol) in DMF (trocken, 10 mL) wurde eine Lösung von NBS (1.18 g, 6.63 mmol) in DMF (trocken, 10 mL) tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 21 Stunden

5 Experimenteller Teil

bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser (50 mL) verdünnt und mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan) lieferte das bromierte Produkt in Form eines farblosen Öls (1.61 g, 4.57 mmol, 83%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.20 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 3.34-3.19 (m, 1H), 3.04-2.89 (m, 1H), 2.89-2.76 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.75-1.64 (m, 1H), 1.64-1.42 (m, 3H), 1.38-1.25 (m, 12H), 1.14 (s, 3H), 0.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.3, 135.6, 129.4, 127.7, 113.6, 109.8, 54.4, 46.9, 45.3, 31.7, 29.6, 29.1, 27.1, 27.0, 25.1, 23.2, 22.8, 20.1, 14.2.

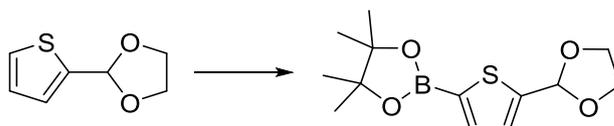
5.3.2 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.2

Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)-1,3-dioxolan (65)



2-Thiophencarboxaldehyd (15.0 g, 133.8 mmol), Ethylenglykol (12.45 g, 200.6 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (35.5 mg, 0.20 mmol) wurden in Toluol (60 mL) gelöst und auf 160 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur für drei Stunden unter Wasserabscheidung refluxiert. Nach zwei Stunden wurde erneut Ethylenglykol (2.22 g, 35.8 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Durch nachfolgende Aufreinigung des Rohprodukts über fraktionierte Vakuumdestillation konnte das geschützte Aldehyd in Form einer farblosen Flüssigkeit (19.7 g, 126.1 mmol, 94%) isoliert werden. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.33 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 5.0$ Hz, 3.5 Hz, 1H), 6.13 (s, 1H), 4.20-3.97 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 141.8, 126.8, 126.5, 126.4, 100.4, 65.4.

Synthese von 2-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (66)

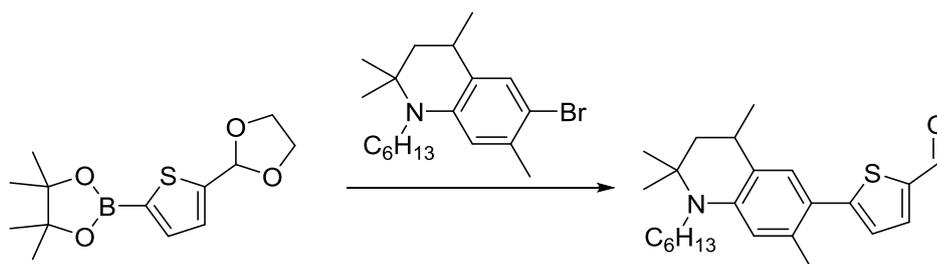


2-(Thiophen-2-yl)-1,3-dioxolan (5.73 g, 36.7 mmol) wurde in THF (trocken, 50 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 14.7 mL, 37.5 mmol) wurde langsam zugegetropft. Das Lösung wurde 15 Minuten bei -78 °C gerührt, dann wurde das Kühlbad entfernt und für eine weitere Stunde gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (7.51 g, 40.35 mmol) langsam hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (4x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines

5 Experimenteller Teil

wachsartigen gelben Feststoffes erhalten (5.82 g, 20.6 mmol, 56%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.51 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 4.16-3.96 (m, 4H), 1.33 (s, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.3, 137.0, 127.3, 100.2, 84.3, 65.3, 24.9.

Synthese von 5-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thio-phen-2-carbaldehyd (73)



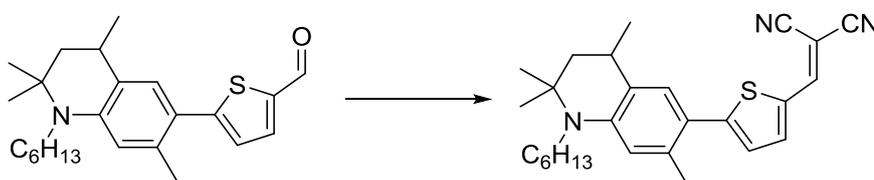
Eine Lösung von 6-Bromo-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (500 mg, 1.42 mmol), Aliquat 336 (1 mL), Na_2CO_3 (2 M, 3.8 mL, 3.80 mmol) und 2-(5-(1,3-dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (400 mg, 1.42 mmol) in THF/Toluol (50:50, 30 mL) wurde 90 Minuten entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (67.0 mg, 58.0 μmol) in entgastem THF (2 mL) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 19 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl -Lösung (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form eines orangen Öls (165.0 mg, 0.39 mmol, 27%).

Zur Entschützung des Aldehyds wurde ein Gemisch aus 6-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (106.0 mg, 0.25 mmol) und *p*-TsOH (40.3 mg, 0.23 mmol) in Aceton/Wasser (10 : 1, 11 mL) 2 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (30 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (4x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das entschützte Produkt in Form eines orangen Öls (94 mg, 0.25, 99%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.85 (s, 1H), 7.70

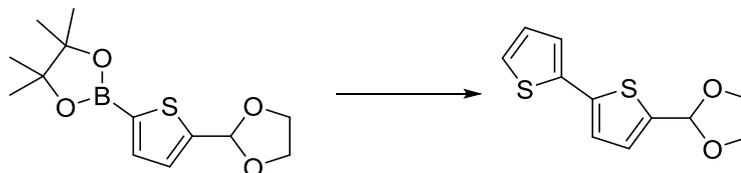
5 Experimenteller Teil

(d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.10 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 3.41-3.26 (m, 1H), 3.15-3.00 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.97-1.50 (m, 4H), 1.40-1.31 (m, 12H), 1.20 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 182.8, 156.3, 145.8, 141.2, 137.2, 134.7, 128.1, 126.0, 125.7, 119.5, 113.4, 54.7, 46.7, 45.3, 31.7, 29.8, 29.1, 27.0, 25.4, 22.8, 22.0, 20.1, 14.2.

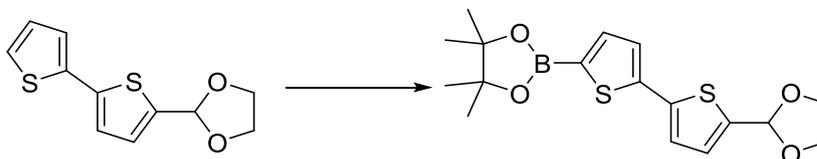
Synthese von 2-((5-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-thiophen-2-yl)methylene)malononitril (1T-DCV)



5-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-carbaldehyd (93.0 mg, 0.24 mmol), $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (19.4 mg, 0.29 mmol) und vier Tropfen einer Lösung von NaOH (0.1 M in Wasser) wurden in EtOH gelöst und 2.5 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (5x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt als dunkelvioletten Feststoff (79 mg, 0.18 mmol, 76%). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (s, 1H), 7.69 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.18 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.43-3.29 (m, 1H), 3.18-3.04 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.48 (s, 3H), 1.80-1.55 (m, 4H), 1.38-1.33 (m, 12H), 1.21 (s, 3H), 0.94 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 159.3, 150.4, 146.5, 139.6, 135.2, 132.9, 128.2, 126.3, 126.0, 118.7, 115.2, 114.2, 113.8, 73.7, 54.9, 46.6, 45.3, 31.7, 29.7, 29.0, 27.0, 26.9, 25.5, 22.8, 22.4, 20.1, 14.2. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 432.2468, gefunden: 432.2453.

Synthese von 2-([2,2'-Bithiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (69)

Eine Lösung von 2-Bromthiophen (867 mg, 5.32 mmol), Aliquat 336 (1.10 mL), Na_2CO_3 (2 M, 14.1 mL, 28.2 mmol) und 2-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.50 g, 5.32 mmol) in THF/Toluol (50:50, 60 mL) wurde 60 Minuten entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (67.0 mg, 58.0 μmol) in entgastem THF (20 mL) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 24 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form einer gelblichen Flüssigkeit (582 mg, 2.44 mmol, 46%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22 (dd, $J = 1.2$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.6 Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.01 (dd, $J = 3.6$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 4.18-4.09 (m, 2H), 4.09-4.00 (m, 2H).

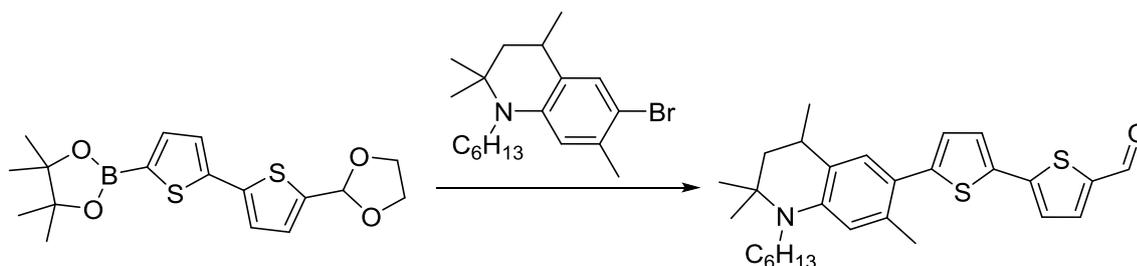
Synthese von 2-(5'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (70)

2-([2,2'-Bithiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (170 mg, 0.71 mmol) wurde in THF (trocken, 10 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.30 mL, 0.74 mmol) wurde langsam hinzugegeben. Das Gemisch wurde 15 Minuten bei -78 °C gerührt, anschließend wurde das Kühlbad entfernt und weitere 75 Minuten gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (145 mg, 0.91 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 62

5 Experimenteller Teil

Stunden gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines dunkelgrünen Feststoffs isoliert (257 mg, 0.70 mmol, 99%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.51 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 4.18-4.09 (m, 2H), 4.09-4.00 (m, 2H), 1.35 (s, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.0, 141.3, 138.4, 138.1, 127.2, 125.3, 124.0, 100.3, 84.4, 65.4, 24.9.

Synthese von 5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (74)

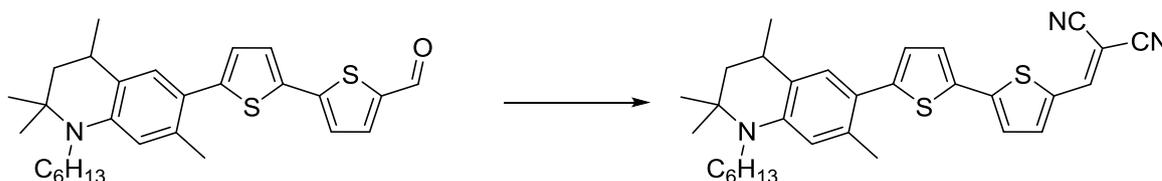


Eine Lösung von 6-Bromo-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (242 mg, 0.69 mmol), Aliquat 336 (0.70 mL), Na_2CO_3 (2 M, 1.80 mL, 3.60 mmol) und 2-(5'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (250 mg, 0.69 mmol) in THF/Toluol (50:50, 20 mL) wurde 60 Minuten entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (33.0 mg, 28.6 μmol) in entgastem THF (10 mL) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 16 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl -Lösung (150 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (38.0 mg, 74.5 μmol , 11%).

Zur Entschützung des Aldehyds wurde ein Gemisch aus 6-(5'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (70 mg, 0.14 mmol) und *p*-TsOH (24 mg, 0.14 mmol) in Aceton/Wasser (10 : 1, 6.6 mL) 2 Stunden refluxiert. Das

Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (2x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das entschützte Produkt in Form eines orangen Feststoffs (63.0 mg, 140 μmol, 99%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.85 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 6.93 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.40-3.27 (m, 1H), 3.13-3.01 (m, 1H), 2.95-2.82 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.78-1.51 (m, 4H), 1.39-1.31 (m, 12H), 1.19 (s, 3H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 182.6, 148.2, 147.5, 145.2, 141.0, 137.7, 134.5, 133.8, 128.0, 126.6, 126.4, 125.5, 123.5, 119.8, 113.3, 54.6, 46.9, 45.3, 31.7, 29.8, 29.2, 27.0, 26.9, 25.3, 22.9, 21.8, 20.2, 14.2.

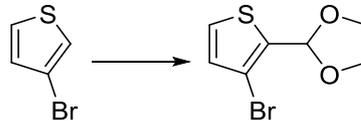
Synthese von 2-((5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)methylen)malononitril (2T-DCV)



5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-carbaldehyd (199.5 mg, 42.8 mmol), CH₂(CN)₂ (81.0 mg, 1.23 mmol) und β-Alanin (5 mg, 0.06 mmol) wurden in einem Gemisch aus EtOH/CH₂Cl₂ (20 mL/20 mL) gelöst und 19 Stunden auf 50 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 10 : 1) lieferte das Produkt als dunkelvioletten Feststoff (81 mg, 0.16 mmol, 37%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 (s, 1H), 7.61 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.99 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.40-3.28 (m, 1H), 3.15-3.00 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 1.79-1.50 (m, 4H), 1.42-1.31 (m, 12H), 1.20 (s, 3H), 0.93 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H). ¹³C-NMR (62.5 MHz,

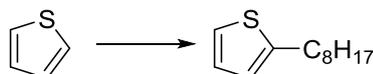
5 Experimenteller Teil

CDCl_3): δ (ppm) = 150.7, 150.2, 149.4, 145.4, 140.6, 134.5, 132.83, 132.81, 127.97, 127.93, 126.6, 125.6, 123.8, 119.5, 114.8, 113.9, 113.4, 74.9, 54.7, 46.8, 45.3, 31.7, 29.8, 29.2, 26.99, 26.95, 25.3, 22.8, 22.0, 20.2, 14.2. MS(ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 514.2345, gefunden: 514.2334.

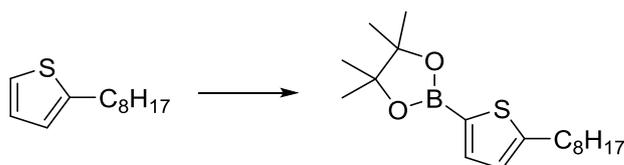
5.3.3 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.3**Synthese von 2-(3-Bromothiophen-2-yl)-1,3-dioxolan (77)**

Zu einer Lösung von LDA (2 M in THF, 12.3 mL, 24.5 mmol) in THF (trocken, 40 mL) wurde 3-Bromthiophen (4.00 g, 2.30 mL, 24.5 mmol) über 15 Minuten bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von DMF (1.79 g, 1.9 mL, 24.5 mmol) wurde das Eisbad entfernt und die Lösung 3.5 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Gießen auf Wasser (25 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (50 mL). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt (4.7 g, 24.5 mmol, 100%) wurde direkt für die Schützung weiterverwendet.

3-Bromthiophen-2-carbaldehyd (4.44 g, 23.24 mmol), Ethylenglykol (2.22 g, 2.00 mL, 35.77 mmol) und *p*-TsOH (16 mg, 93 μmol) wurden in Toluol (50 mL) gelöst und auf 160 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde bei dieser Temperatur für drei Stunden unter Wasserabscheidung refluxiert. Es wurde nach 50 und weiteren 40 Minuten jeweils zusätzlich Ethylenglykol nachgegeben (1.11 g, 1 mL, 17.90 mmol). Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (40 mL) und Wasser (40 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nicht umgesetztes Edukt wurde durch Vakuumdestillation (*p* = 0.14 mbar, *T* = 90 °C) abgetrennt. Das Produkt wurde in Form einer bräunlichen Flüssigkeit isoliert (2.01 g, 8.55 mmol, 35%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.31 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 6.14 (s, 1H), 4.22-3.98 (m, 4H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 136.1, 130.5, 126.6, 110.4, 99.7, 65.6.

Synthese von 2-Octylthiophen (79)

Zu einer Lösung von Thiophen (6.00 g, 5.70 mL, 71.32 mmol) in THF (trocken, 60 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 34.30 mL, 54.86 mmol) über 15 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung eine Stunde gerührt. 1-Bromooctan (10.59 g, 9.50 mL, 54.86 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 90 Stunden refluxiert. Das Gemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (60 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde über fraktionierte Vakuumdestillation ($p = 0.14\text{ mbar}$) in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten (8.15 g, 41.5 mmol, 76%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.12 (dd, $J = 5.1\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 6.93 (dd, $J = 5.1\text{ Hz}, 3.4\text{ Hz}$, 1H), 6.80 (ddd, $J = 5.1\text{ Hz}, 3.4\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 2.84 (t, $J = 7.7\text{ Hz}$, 2H), 1.78-1.64 (m, 2H), 1.43-1.26 (m, 10H), 0.91 (t, $J = 6.6\text{ Hz}$, 3H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.0, 126.7, 124.0, 122.8, 32.01, 31.97, 30.1, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3.

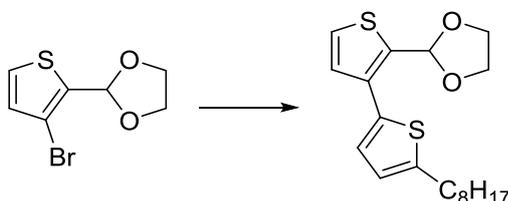
Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (80)

Zu einer Lösung von 2-Octylthiophen (4.00 g, 20.37 mmol) in THF (trocken, 40 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 8.6 mL, 21.39 mmol) über 10 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wurde 25 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 1.75 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4.17 g, 4.6 mL, 22.41 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 62 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Et₂O (100 mL) verdünnt und mit einer gesättigten Lösung von Na₂CO₃ gewaschen (2x 50 mL). Die organische Phase wurde über Na₂SO₄

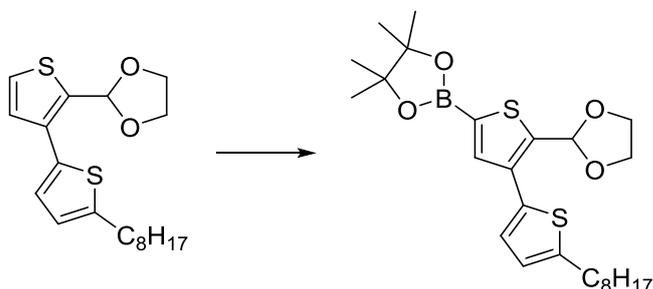
5 Experimenteller Teil

getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer braunen Flüssigkeit isoliert (6.51 g, 20.20 mmol, 99%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.46 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 2.85 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74-1.61 (m, 2H), 1.36-1.24 (m, 10H), 1.33 (s, 12H), 0.87 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.8, 137.4, 125.8, 83.9, 31.9, 31.7, 30.2, 29.3, 29.2, 29.1, 24.8, 22.7, 14.1.

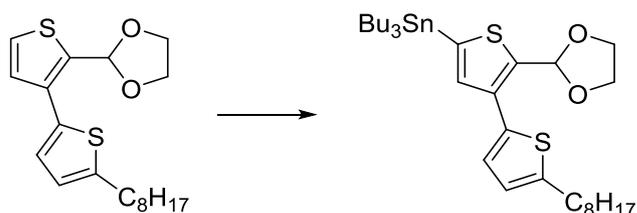
Synthese von 2-(5-Octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)-1,3-dioxolan (81)



Eine Lösung von 2-(3-Bromothiophen-2-yl)-1,3-dioxolan (1.00 g, 4.25 mmol), Aliquat 336 (0.8 mL), Na_2CO_3 (1 M, 11.0 mL, 11.0 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (1.37 g, 4.25 mmol) in THF/Toluol (50:50, 60 mL) wurde 60 Minuten entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenyl-phosphin)palladium (392.0 mg, 340 μmol) in entgastem THF (15 mL) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 23 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl -Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form eines gelben Öls (837 mg, 2.39 mmol, 56%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.29 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 4.27-3.98 (m, 4H), 2.80 (t, 7.6 Hz, 2H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.42-1.22 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.4, 135.1, 134.59, 134.56, 129.0, 126.3, 125.4, 124.7, 99.5, 65.6, 32.0, 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3.

Synthese von 2-(2'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (82)

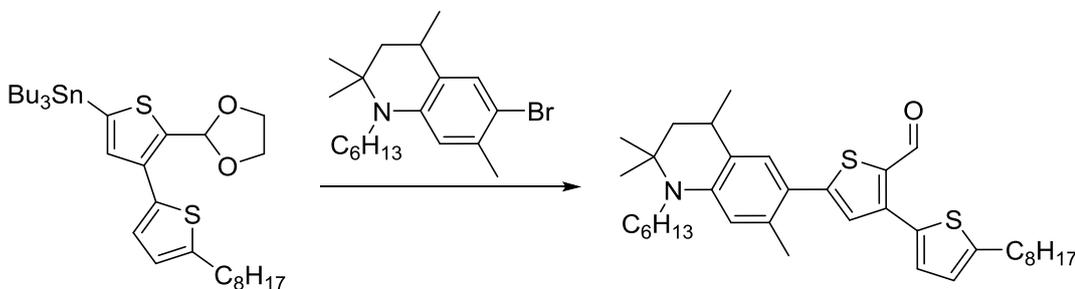
Zu einer Lösung von 2-(5-Octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)-1,3-dioxolan (820 mg, 2.34 mmol) in THF (trocken, 20 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.98 mL, 2.46 mmol) über 7 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wurde 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (479 mg, 0.53 mL, 0.91 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 63 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 gewaschen (40 mL). Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines braunen Öls isoliert (1.08 g, 2.27 mmol, 97%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.64 (s, 1H), 7.08 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 4.24-3.98 (m, 4H), 2.80 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.74-1.62 (m, 2H), 1.38-1.23 (m, 10H), 1.34 (s, 12H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.4, 142.5, 138.7, 135.5, 134.5, 126.3, 124.7, 99.5, 84.4, 68.1, 65.6, 32.0, 31.8, 30.2, 29.49, 29.38, 29.28, 25.8, 25.0, 24.9, 22.9, 14.3.

Synthese von 2-(2'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)tributylstannan (83)

5 Experimenteller Teil

Zu einer Lösung von 2-(5-Octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)-1,3-dioxolan (830 mg, 2.37 mmol) in THF (trocken, 25 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.55 mL, 2.48 mmol) über 5 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wurde 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Tributylzinnchlorid (848 mg, 0.71 mL, 2.61 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 20 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 gewaschen (40 mL). Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines braunen Öls isoliert (1.64 g, 2.27 mmol, 97%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.11 (s, 1H), 7.05 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.16 (s, 1H), 4.25-4.01 (m, 4H), 2.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.74-1.52 (m, 8H), 1.40-1.25 (m, 16H), 1.13-1.07 (m, 6H), 0.94-0.87 (m, 12H).

Synthese von 5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-carbaldehyd (89)



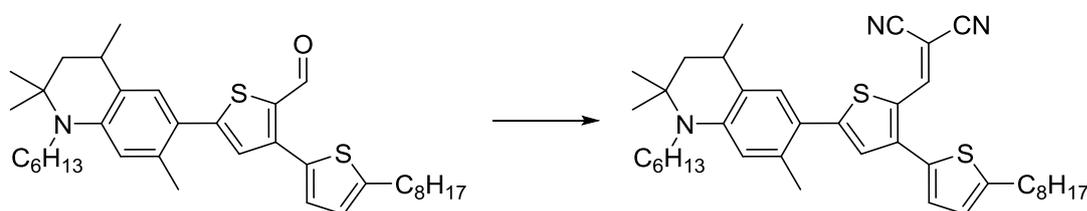
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (80 mg, 69 μmol) wurde zu einer Lösung von 2'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yltributylstannan (800 mg, 1.25 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (292 mg, 0.83 mmol) in entgastem Toluol (40 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl -Lösung (80 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (1x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 20 : 1) lieferte ein Produktgemisch in Form einer gelben Flüssigkeit (470 mg). Das Gemisch enthielt das

5 Experimenteller Teil

acetalgeschützte Kupplungsprodukt sowie 2-(5-Octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)-1,3-dioxolan im Verhältnis 50 : 50 (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$). Das Produktgemisch wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Zur Entschützung des Aldehyds wurde das isolierte Produktgemisch (470 mg) zusammen mit *p*-TsOH (130 mg, 760 μmol) und Wasser (1 mL) in Aceton (20 mL) gelöst und 100 Minuten refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (20 mL) und gesättigter NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde bis zur Farblosigkeit mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 20 : 1) und *reverse phase* Kieselgel (C_{18} , Laufmittel THF/Wasser 3 : 1) lieferte das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (92 mg, 159 μmol , 21%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.09 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.11 (s, 1H), 6.81 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 3.42-3.26 (m, 1H), 3.16-3.00 (m, 1H), 2.96-2.83 (m, 1H), 2.85 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.79-1.52 (m, 6H), 1.39-1.26 (m, 22H), 1.20 (s, 3H), 0.95-0.86 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 183.5, 154.7, 148.8, 145.9, 143.8, 135.0, 134.8, 133.4, 128.4, 127.7, 125.7, 125.1, 119.2, 113.5, 54.7, 46.7, 45.3, 32.0, 31.8, 31.7, 30.4, 29.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.99, 26.94, 25.4, 22.84, 22.81, 22.1, 20.1, 14.3, 14.2.

Synthese von 2-((5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)methylen)malononitril (1T β -DCV)

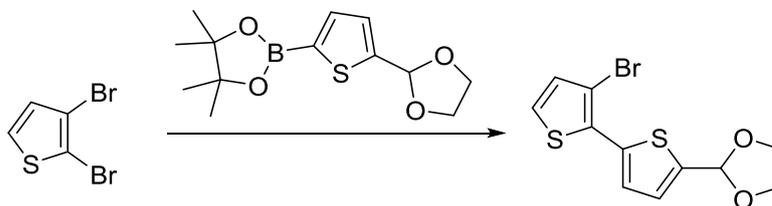


5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-carbaldehyd (150 mg, 260 μmol), $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (21 mg, 324 μmol) und sechs Tropfen einer Lösung von NaOH (0.1 M in Wasser) wurden in EtOH (trocken, 30 mL) gelöst und 2.5 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl -Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (30 mL) extrahiert. Die organische Phase

5 Experimenteller Teil

wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 30 : 1), *reverse phase* Säulenchromatographie (C_{18} , Laufmittel THF/Wasser 3 : 1) und mehrmalige Größenausschlusschromatographie (Laufmittel CHCl_3) lieferte das Produkt als dunkelvioletten Feststoff (16 mg, 25.6 μmol , 10%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.99 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.97 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 3.42-3.28 (m, 1H), 3.18-3.03 (m, 1H), 2.96-2.84 (m, 1H), 2.86 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.80-1.52 (m, 6H), 1.41-1.26 (m, 22H), 1.20 (s, 3H), 0.97-0.86 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.9, 150.1, 149.7, 147.1, 146.6, 135.3, 133.0, 129.4, 128.2, 127.6, 127.2, 126.0, 125.6, 118.5, 115.8, 114.4, 113.8, 73.1, 55.0, 46.6, 45.3, 32.0, 31.8, 31.7, 30.4, 29.7, 29.44, 29.36, 29.31, 29.1, 26.98, 26.89, 25.5, 22.84, 22.81, 22.5, 10.2, 14.3, 14.2. MS(ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 648.3417, gefunden: 648.3397.

Synthese von 2-(3'-Brom-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (85)

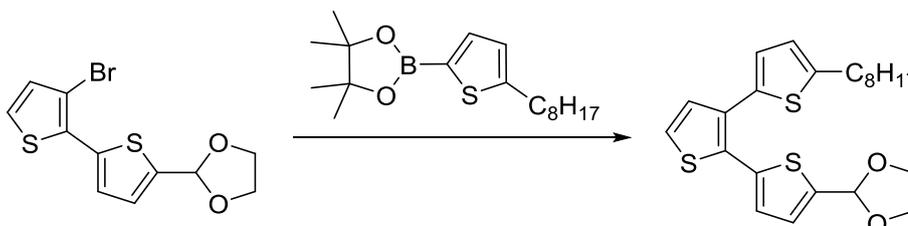


Eine Lösung von 2,3-Dibromthiophen (2.0 g, 8.27 mmol), 2-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.57 g, 9.09 mmol) und Na_2CO_3 (2 M, 16.5 mL, 33 mmol) in 1,4-Dioxan (100 mL) wurde 90 Minuten entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (763 mg, 0.66 mmol) wurde in entgastem 1,4-Dioxan (35 mL) suspendiert und zur Reaktionslösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit einer gesättigten Lösung von NaCl (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (5x 80 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan bis Cyclohexan/EE 30 : 1) und Filtration lieferte das Produkt in Form einer orangebraunen Flüssigkeit (1.27 g, 4.0 mmol, 48%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3):

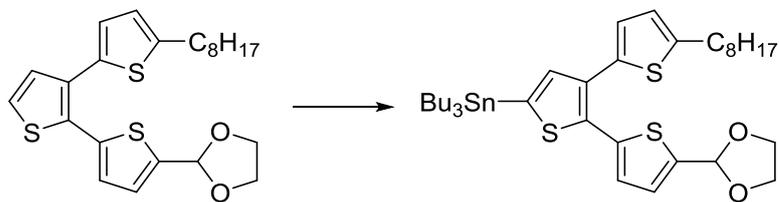
5 Experimenteller Teil

δ (ppm) = 7.30 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H), 4.20-4.00 (m, 4H).

Synthese von 2-(5'-Octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (86)



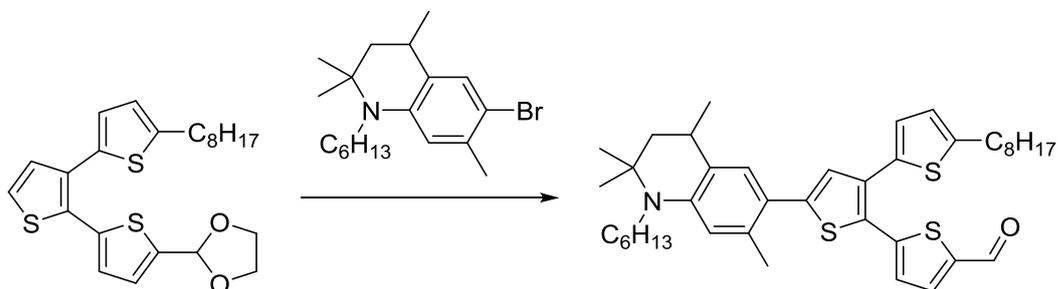
Eine Lösung von 2-(3'-Brom-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (599 mg, 1.89 mmol), Aliquat 336 (0.5 mL), Na_2CO_3 (2 M, 4.2 mL, 8.40 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (600 mg, 1.86 mmol) in THF/Toluol (50 : 50, 60 mL) wurde 60 Minuten entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (135 mg, 117 μmol) in entgastem THF (10 mL) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 18 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (80 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (491 mg, 1.13 mmol, 61%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.25 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 6.08 (s, 1H), 4.16-3.98 (m, 4H), 2.76 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.72-1.58 (m, 2H), 1.41-1.23 (m, 10H), 0.93-0.84 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 182.9, 147.6, 145.9, 143.3, 136.5, 134.3, 133.6, 131.2, 130.5, 127.9, 127.2, 126.0, 124.6, 63.9, 32.0, 31.7, 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3.

Synthese von (5-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)tributylstannan (87)

Zu einer Lösung von 2-(5''-Octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)-1,3-dioxolan (480 mg, 1.11 mmol) in THF (trocken, 20 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ LDA (1 M in THF, 1.11 mL, 1.11 mmol) hinzugegeben. Nach 60 Minuten Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Tributylzinnchlorid (379 mg, 0.32 mL, 1.17 mmol) zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (40 mL) und anschließend CH_2Cl_2 (40 mL) verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (1x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 (40 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer gelborangen Flüssigkeit isoliert (861 mg, 85% Produkt (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt Edukt und nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.12 (s, 1H), 7.04 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.07 (s, 1H), 4.16-3.97 (m, 4H), 2.77 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.75-1.53 (m, 8H), 1.43-1.26 (m, 16H), 1.17-1.07 (m, 6H), 0.95-0.86 (m, 12H).

5 Experimenteller Teil

Synthese von 5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-carbaldehyd (91)



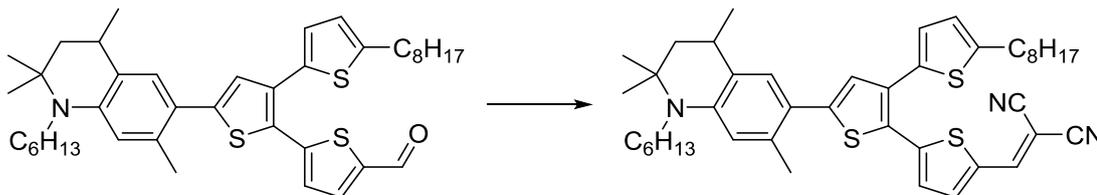
Pd(PPh₃)₄ (71.5 mg, 61 μmol) wurde zu einer Lösung von (5-(1,3-Dioxolan-2-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)tri-butylstannan (715 mg, 0.99 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (275 mg, 0.78 mmol) in entgastem Toluol (25 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 42 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (5x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das Produkt in Form eines gelben Öls (172 mg, 0.24 mmol, 32%).

Zur Entschützung des Aldehyds wurde das isolierte Produkt (166 mg, 236 μmol) zusammen mit *p*-TsOH (41.5 mg, 236 μmol) und Wasser (0.5 mL) in Aceton (10 mL) gelöst und 3.5 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde bis zur Farblosigkeit mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 20 : 1) lieferte das Produkt in Form eines orangen Öls (138 mg, 209 μmol, 89%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.82 (s, 1H), 7.61 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.19 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.92 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 3.40-3.26 (m, 1H), 3.14-3.00 (m, 1H), 2.96-2.80 (m, 1H), 2.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.79-1.50 (m, 6H), 1.42-1.24 (m, 22), 1.19 (s, 3H), 0.97-0.85 (m, 6H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 182.8, 147.5, 146.7, 145.6, 145.3, 142.4, 136.7, 134.5, 134.2, 134.1, 129.6, 128.0,

5 Experimenteller Teil

127.3, 126.9, 125.5, 124.6, 119.4, 113.3, 54.6, 45.9, 32.0, 31.8, 31.8, 31.1, 30.4, 29.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 27.0, 25.3, 22.87, 22.83, 21.9, 20.2, 14.28, 14.20.

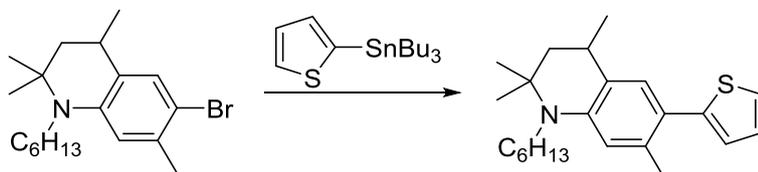
Synthese von 2-((5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)methylen)malononitril (2T β -DCV)



5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-carbaldehyd (131 mg, 198 μ mol), $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (18 mg, 272 μ mol) und fünf Tropfen einer Lösung von NaOH (0.1 M in Wasser) wurden in EtOH (trocken, 25 mL) gelöst und 2.5 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 20 : 1) lieferte das Produkt als dunkelvioletten Feststoff (50 mg, 70.6 μ mol, 36%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.63 (s, 1H), 7.62 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.20 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.95 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.77 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.42-3.26 (m, 1H), 3.16-3.00 (m, 1H), 2.96-2.82 (m, 1H), 2.84 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.46 (s, 3H), 1.79-1.50 (m, 6H), 1.42-1.24 (m, 22H), 1.20 (s, 3H), 0.96-0.85 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.9, 149.3, 148.3, 147.0, 145.4, 138.6, 135.5, 134.5, 133.9, 133.4, 129.6, 128.7, 127.89, 127.87, 126.9, 125.7, 124.7, 119.1, 114.8, 113.8, 113.4, 75.3, 54.7, 46.8, 45.3, 32.0, 31.76, 31.72, 30.4, 29.8, 29.47, 29.39, 29.33, 29.18, 26.99, 26.96, 25.3, 22.84, 22.81, 22.0, 20.2, 14.27, 14.19. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 708.3474, gefunden: 708.3452.

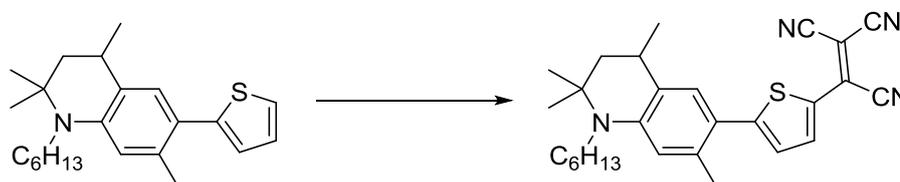
5.3.4 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.4

Synthese von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(thiophen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (99)



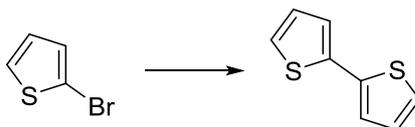
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (170 mg, 147 μmol) wurde zu einer Lösung von Trimethyl(5''-octyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)silan (1.59 g, 1.35 mL, 4.26 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (1.0 g, 2.84 mmol) in entgastem Toluol (50 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (3x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 20 : 1 und Cyclohexan) lieferte das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit als ein Gemisch, das noch etwa 50% Verunreinigung (bestimmt per $^1\text{H-NMR}$) in Form von Zinnorganyl enthielt (Produkt: ~500 mg, 1.40 mmol, 50%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23 (dd, $J = 1.2$ Hz, 5.2 Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.05 (dd, $J = 3.5$ Hz, 5.2 Hz, 1H), 6.96 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.5 Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 3.40-3.25 (m, 1H), 3.13-2.98 (m, 1H), 2.97-2.81 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.77-1.52 (m, 4H), 1.41-1.29 (m, 12H), 1.18 (s, 3H), 0.93 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.8, 144.7, 134.5, 128.4, 127.0, 125.3, 125.2, 123.8, 120.8, 113.0, 54.4, 47.0, 45.3, 31.7, 29.9, 29.3, 27.0, 25.1, 22.9, 21.6, 20.2, 14.2.

Synthese von 2-(5-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (1T-TCV)



Zu einer Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(thiophen-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (100 mg, 0.28 mmol) in DMF (trocken, 5 mL) wurde Tetracyanoethylen (149 mg, 1.16 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Gießen auf eine gesättigte Lösung von NaCl (40 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte das Produkt in Form eines moosgrünen Feststoffs (101 mg, 0.22 mmol, 79%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.00 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.32 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.45-3.30 (m, 1H), 3.23-3.07 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 1.83-1.74 (m, 1H), 1.64-1.50 (m, 3H) 1.43-1.32 (m, 12H), 1.23 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.8, 147.7, 140.9, 136.6, 131.6, 130.7, 128.4, 126.7, 126.6, 118.3, 114.4, 113.6, 113.4, 113.3, 55.5, 46.3, 45.4, 31.6, 29.7, 29.0, 27.0, 26.8, 25.7, 23.2, 22.8, 20.0, 14.2. MS(ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 479.2240, gefunden: 479.2231.

Synthese von 2,2'-Bithiophen (93)

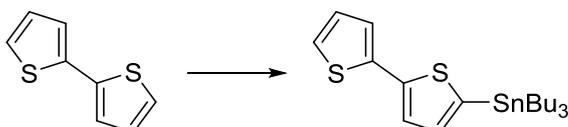


Magnesium (2.40 g, 98.7 mmol) und 2-Bromthiophen (14.6 g, 8.7 mL, 89.5 mmol) wurden in Et_2O (trocken, 30 mL) zum korrespondierenden Grignard Reagenz umgesetzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde die Mischung dazu 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Grignard-Lösung wurde über 30 Minuten zu einer Suspension von $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (950 mg, 1.8 mmol) und 2-Bromthiophen (14.6 g, 8.7 mL, 89.5 mmol) in Et_2O (trocken, 30 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden refluxiert und anschließend durch Gießen auf Wasser (200 mL) beendet. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von NaCl (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (4x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das

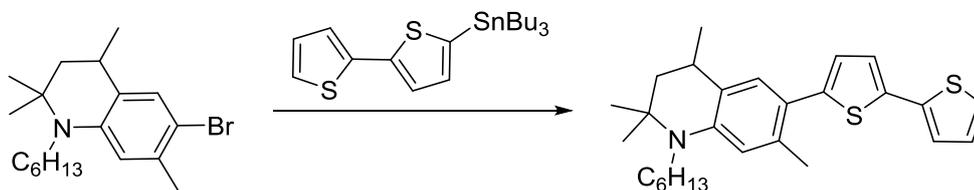
5 Experimenteller Teil

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde über Vakuumdestillation ($p = 0.18$ mbar) aufgereinigt und in Form einer grünlichen Flüssigkeit erhalten (8.88 g, 53.4 mmol, 60%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22 (dd, $J = 1.2$ Hz, 5.1 Hz, 2H), 7.18 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.7 Hz, 2H), 7.02 (dd, $J = 3.7$ Hz, 5.1 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.5, 127.9, 124.5, 123.9.

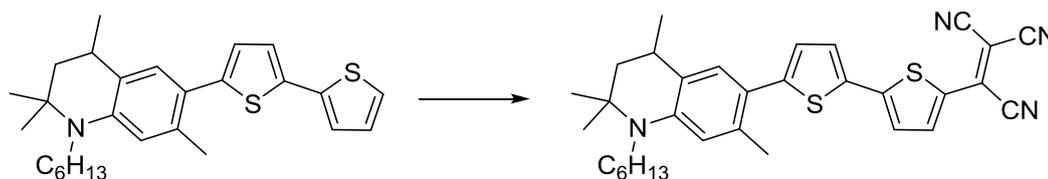
Synthese von [2,2'-Bithiophen]-5-yltributylstannan (94)



Zu einer Lösung von 2,2'-Bithiophen (2.00 g, 12.03 mmol) in THF (trocken, 50 mL) wurde bei -78 °C $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 5.30 mL, 13.23 mmol) über 10 Minuten hinzugegeben. Die Lösung wurde 40 Minuten bei -78 °C gerührt, anschließend wurde Tributylzinnchlorid (4.31 g, 3.60 mL, 13.23 mmol) langsam zugegeben. Nach 40 Minuten Rühren bei -78 °C wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von NH_4Cl verdünnt (30 mL). Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer orangen Flüssigkeit isoliert (6.06 g, 80% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt ~10% Nebenprodukt ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.29 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.21-7.16 (m, 2H), 7.06 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.00 (dd, $J = 3.8$ Hz, 5.0 Hz, 1H), 1.68-1.51 (m, 6H), 1.42-1.29 (m, 6H), 1.16-1.07 (m, 6H), 0.95-0.87 (m, 9H).

Synthese von 6-([2,2'-Bithiophen]-5-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (100)


Pd(PPh₃)₄ (175 mg, 151 μmol) wurde zu einer Lösung von [2,2'-Bithiophen]-5-yltributylstannan (1.90 g, 4.17 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (0.98 g, 2.78 mmol) in entgastem Toluol (50 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert (5x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan und Cyclohexan/EE 20 : 1) lieferte das Produkt in Form eines zitronengelben Öls (705 mg, 1.61 mmol, 58%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22-7.14 (m, 3H), 7.12 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 3.7 Hz, 5.0 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.41-3.25 (m, 1H), 3.14-2.99 (m, 1H), 2.98-2.82 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 1.79-1.52 (m, 4H), 1.40-1.30 (m, 12H), 1.19 (s, 3H), 0.93 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H).

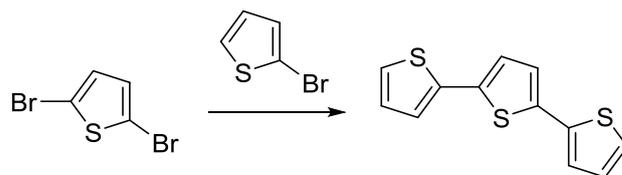
Synthese von 2-(5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (2T-TCV)


Zu einer Lösung von 6-([2,2'-Bithiophen]-5-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (140 mg, 320 μmol) in THF (trocken, 15 mL) wurde bei -15 °C *n*-BuLi

5 Experimenteller Teil

(2.5 M in Hexan, 130 μL , 336 μmol) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Tetracyanoethylen (120 mg, 937 μmol) wurde in zwei Portionen zugegeben (erste Portion: 50 mg direkt, zweite Portion: 70 mg nach 40 Minuten) und das Reaktionsgemisch weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Verdünnung mit gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 20 : 1) lieferte das Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs (59 mg, 110 μmol , 34%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.97 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.07 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.43-3.27 (m, 1H), 3.17-3.02 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 1.82-1.51 (m, 4H), 1.44-1.31 (m, 12H), 1.21 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.7, 152.3, 145.8, 141.9, 134.7, 131.9, 131.6, 131.1, 129.9, 127.9, 127.0, 125.9, 124.7, 119.2, 113.6, 113.11, 113.07, 112.8, 79.1, 54.8, 46.7, 45.3, 31.7, 29.8, 29.1, 26.99, 26.94, 25.4, 22.8, 22.3, 20.1, 14.2. MS(ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 561.2117, gefunden: 561.2101.

Synthese von 2,2':5',2''-Terthiophen (96)

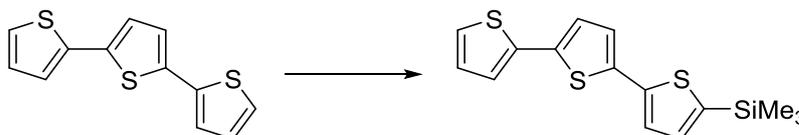


Magnesium (3.62 g, 148.91 mmol) und 2-Bromthiophen (13.04 g, 7.75 mL, 89.5 mmol) wurden in Et_2O (trocken, 45 mL) zum korrespondierenden Grignard Reagenz umgesetzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde die Mischung dazu zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Grignard-Lösung wurde über 35 Minuten zu einer Suspension von $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (850 mg, 1.61 mmol) und 2,5-Dibromthiophen (9.68 g, 4.50 mL, 40.0 mmol) in Et_2O (trocken, 45 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden refluxiert und anschließend durch Gießen auf ein Gemisch aus Eis und 4N HCl beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (insgesamt 800 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

5 Experimenteller Teil

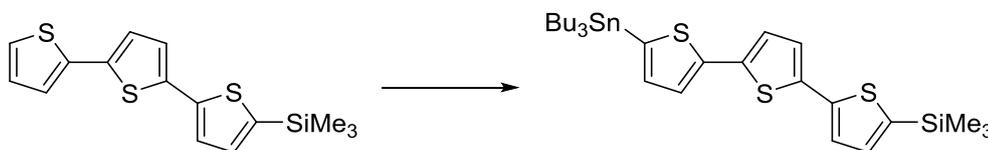
Aufreinigung mittels Umkristallisation aus MeOH lieferte das Produkt in Form eines kupferroten Feststoffs (6.40 g, 25.77 mmol, 64 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23 (dd, $J = 1.2$ Hz, 5.1 Hz, 2H), 7.18 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.7 Hz, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.03 (dd, $J = 3.7$ Hz, 5.1 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.2, 136.3, 128.0, 124.6, 124.4, 123.8.

Synthese von [2,2':5',2''-Terthiophen]-5-yltrimethylsilan (97)



Zu einer Lösung von 2,2':5',2''-Terthiophen (6.00 g, 12.03 mmol) in THF (trocken, 140 mL) wurde bei -78 °C $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 10.20 mL, 25.50 mmol) über 20 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 75 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde Trimethylchlorsilan (2.89 g, 3.38 mL, 26.57 mmol) über 20 Minuten zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (40 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten Lösung von NaCl (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (1x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Umkristallisation aus MeOH lieferte das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (1.20 g, 3.74 mmol, 16%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.24-7.20 (m, 2H), 7.17 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.10-7.07 (m, 2H), 7.02 (dd, $J = 3.7$ Hz, 5.2 Hz, 1H), 0.34 (s, 9H).

Synthese von Trimethyl(5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)silan (98)

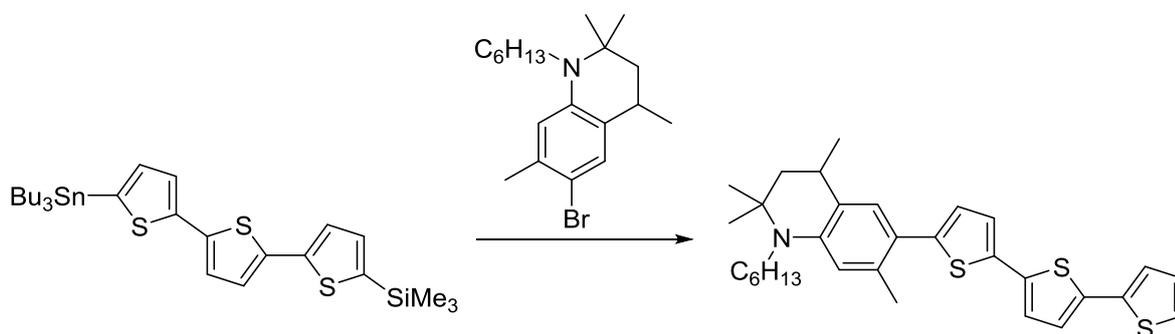


5 Experimenteller Teil

Die folgende Reaktion wurde von *Patrick Walther* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

Zu einer Lösung von [2,2':5',2''-Terthiophen]-5-yltrimethylsilan (0.90 g, 2.81 mmol) in THF (trocken, 30 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.95 mL, 3.12 mmol) langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Tributylzinnchlorid (1.01 g, 0.84 mL, 3.09 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten Lösung von NH_4Cl (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls isoliert (1.40 g, 80% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)) isoliert. Das Produkt enthielt ~20% Edukt ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.30 (d, $J = 3.4\text{ Hz}$, 1H), 7.23 (d, $J = 3.5\text{ Hz}$, 1H), 7.15 (d, $J = 3.5\text{ Hz}$, 1H), 7.11-7.07 (m, 3H), 1.70-1.53 (m 6H), 1.44-1.28 (m, 6H), 1.19-1.08 (m, 6H), 0.96-0.88 (m, 9H), 0.34 (s, 9H).

Synthese von 6-([2,2':5',2''-Terthiophen]-5-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (102)

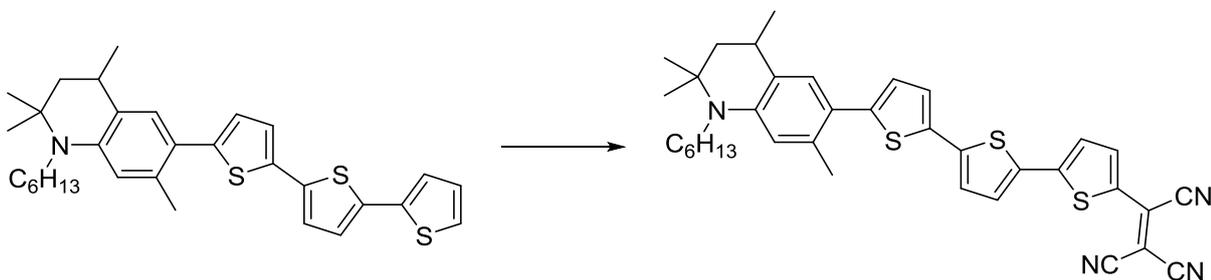


Die folgenden Reaktionen wurden von *Patrick Walther* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (108 mg, 941 μmol) wurde zu einer Lösung von Trimethyl(5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)silan (1.71 g, 2.81 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (659 mg, 1.87 mmol) in entgastem Toluol (50 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (3x 15 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 15 : 1) und Größenausschlusschromatographie (Laufmittel CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines gelben Feststoffs (0.84 g, 1.47 mmol, 76%). Das erhaltene Produkt enthielt immer noch die TMS-Schutzgruppe und wurde zur Entschützung direkt weiter umgesetzt.

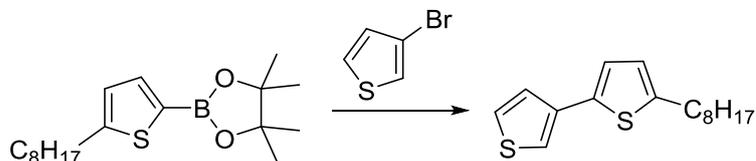
Eine Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5''-(trimethylsilyl)-[2,2':5',2''-terthio-phen]-5-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (333 mg, 560 μmol) und TBAF (1 M in THF, 840 μL , 840 μmol) in THF (trocken, 40 mL) wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser (50 mL) gegossen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen Lösung von NaOH (0.1 M, 20 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines orangen Feststoffs erhalten (241 mg, 464 μmol , 83%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23-7.15 (m, 3H), 7.12 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.09-7.00 (m, 3H), 6.88 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.41-3.25 (m, 1H), 3.14-2.99 (m, 1H), 2.96-2.83 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.78-1.51 (m, 4H), 1.40-1.30 (m, 12H), 1.19 (s, 3H), 0.96-0.89 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.8, 144.4, 137.0, 135.6, 135.1, 134.5, 128.1, 128.0, 127.8, 126.0, 125.4, 124.5, 124.4, 123.9, 123.7, 123.6, 120.4, 113.2, 54.5, 47.0, 45.3, 31.8, 29.9, 29.3, 27.0, 25.2, 22.9, 21.8, 20.2, 14.2.

Synthese von 2-(5''-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (3T-TCV)

Zu einer Lösung von 6-([2,2':5',2''-Terthiophen]-5-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (100 mg, 180 μmol) in THF (trocken, 15 mL) wurde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 130 μL , 202 μmol) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Tetracyanoethylen (100 mg, 781 μmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NaHCO_3 -Lösung (25 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (2x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 10 : 1, 5 : 1 und CHCl_3) und Größenausschlusschromatographie (Laufmittel: CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines schwarzgrünen, schimmernden Feststoffs (21 mg, 34 μmol , 18%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.98 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.19 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.41-3.27 (m, 1H), 3.15-3.00 (m, 1H), 2.96-2.82 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.79-1.51 (m, 4H), 1.40-1.31 (m, 12H), 1.20 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.6, 147.4, 145.2, 144.1, 141.7, 134.5, 133.5, 132.0, 131.3, 130.3, 128.0, 126.3, 126.1, 125.6, 125.0, 124.7, 119.7, 113.4, 113.0, 112.9, 112.5, 80.2, 54.6, 45.9, 45.3, 31.7, 29.8, 29.2, 27.00, 26.97, 25.3, 22.9, 22.0, 20.2, 14.2. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 621.2175, gefunden: 621.2163.

5.3.5 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.5

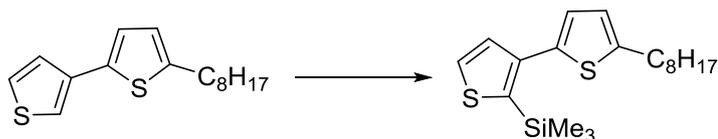
Synthese von 5-Octyl-2,3'-bithiophen (105)



Die folgende Reaktion wurde von *Christopher Schilling* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

Eine Lösung von 3-Bromthiophen (2.22 g, 13.62 mmol), Aliquat 336 (2.30 mL), Na_2CO_3 (2 M, 36 mL, 72 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (4.39 g, 13.62 mmol) in THF/Toluol (50 : 50, 200 mL) wurde 3 Stunden entgast. Eine Lösung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (945 mg, 817 μmol) in entgastem THF wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 24 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen (2x 75 mL), über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE) lieferte das Produkt in Form eines farblosen Öls (2.53 g, 9.09 mmol, 67%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.34-7.23 (m, 3H), 6.99 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.79 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.75-1.62 (m, 2H), 1.40-1.24 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.9, 137.7, 136.6, 126.2, 126.1, 124.7, 122.8, 118.8, 32.0, 31.8, 30.3, 29.5, 29.4, 29.2, 22.8, 14.3.

Synthese von Trimethyl(5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)silan (104)

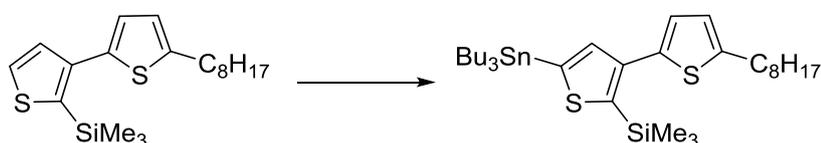


Die folgende Reaktion wurde von *Christopher Schilling* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

5 Experimenteller Teil

Zu einer Lösung von LDA (2 M in THF, 4.5 mL, 8.98 mmol) in THF (trocken, 40 mL) wurde 5-Octyl-2,3'-bithiophen (2.5 g, 8.98 mmol) über 30 Minuten bei 0 °C hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von TMSCl (975 mg, 1.14 mL, 8.98 mmol) wurde das Eisbad entfernt und die Lösung 66 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x 75 mL). Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/TEA 99 : 1) lieferte das Produkt in Form eines farblosen Öls (1.32 g, 3.76 mmol, 42%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H), 6.82 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 2.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.75-1.62 (m, 2H), 1.41-1.24 (m, 10H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.9, 136.7, 136.2, 126.2, 126.1, 124.7, 122.9, 118.8, 32.0, 31.8, 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.3, 2.1.

Synthese von Trimethyl(5-octyl-5'-(tributylstannyl)-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)silan (106)



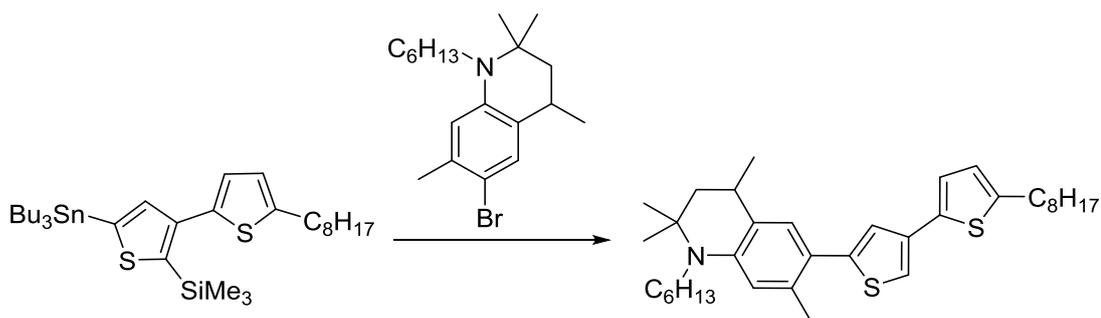
Die folgende Reaktion wurde von *Christopher Schilling* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

Zu einer Lösung von Trimethyl(5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)silan (1.28 g, 3.65 mmol) in THF (trocken, 20 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.55 mL, 3.83 mmol) über 30 Minuten hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Mischung 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde Tributylzinnchlorid (1.31 g, 1.09 mL, 4.02 mmol) über 20 Minuten zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 66 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Na₂CO₃ (2x 75 mL) und Wasser (2x 75 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3x 75 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

5 Experimenteller Teil

Das Produkt wurde in Form einer gelben Flüssigkeit isoliert (2.02 g, ~80% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt ~20% Verunreinigung im Aromatenbereich ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl im Alkylbereich. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23 (s, 1H), 6.83 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 2.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.75-1.51 (m, 8H), 1.40-1.26 (m, 16H), 1.15-1.06 (m, 6H), 0.94-0.86 (m, 12H), 0.25 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.6, 143.5, 142.3, 141.7, 139.8, 137.8, 125.9, 123.9, 32.0, 31.9, 30.3, 29.5, 29.43, 29.42, 29.2, 29.1, 28.0, 27.6, 27.4, 27.0, 22.8, 17.7, 14.3, 13.9, 13.82, 13.78, 11.0, 8.9, 0.8.

Synthese von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (118)



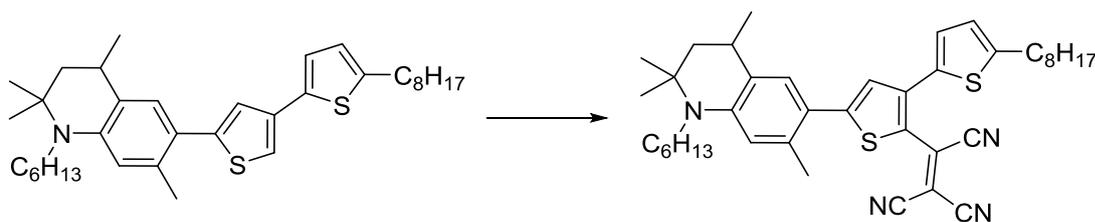
Die folgende Reaktion wurde von *Christopher Schilling* im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

Eine Lösung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (195 mg, 167 μmol) in entgastem THF wurde zu einer Lösung von Trimethyl(5-octyl-5'-(tributylstannyl)-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)silan (2.0 g, 3.13 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (740 mg, 2.09 mmol) in entgastem Toluol (100 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 19 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl -Lösung (2x 75 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 10 : 1) und Größenausschlusschromatographie (Laufmittel CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines gelblichen Öls (523 mg, 948 μmol , 45%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.19 (m,

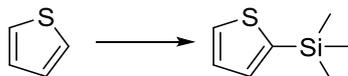
5 Experimenteller Teil

2H), 7.11 (s, 1H), 6.99 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.41-3.24 (m, 1H), 3.13-2.98 (m, 1H), 2.96-2.84 (m, 1H), 2.79 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.78-1.50 (m, 6H), 1.41-1.24 (m, 22H), 1.19 (s, 3H), 0.96-0.84 (m, 6H).

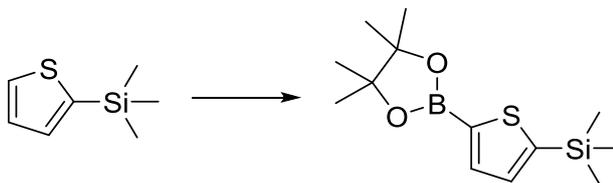
Synthese von 2-(5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5-octyl-[2,3'-bithiophen]-2'-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (1T β -TCV)



Zu einer Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5-octyl-[2,3'-bithiophen]-5'-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (165 mg, 300 μ mol) in THF (trocken, 15 mL) wurde bei -15 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 130 μ L, 315 μ mol) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf -15 °C gekühlt. Tetracyanoethylen (122 mg, 952 μ mol) wurde in zwei Portionen zugegeben (erste Portion: 47 mg, zweite Portion: 75 mg als Feststoff nach 40 Minuten) und das Reaktionsgemisch weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 20 : 1, 15 : 1 und CHCl_3) und Größenausschlusschromatographie (Laufmittel: CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines kupferfarbenen, glänzenden Feststoffs (89 mg, 137 μ mol, 46%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.33 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.02 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.45-3.30 (m, 1H), 3.22-3.06 (m, 1H), 2.96-2.82 (m, 3H), 2.53 (s, 3H), 1.18-1.51 (m, 6H), 1.44-1.25 (m, 22H), 1.23 (s, 3H), 0.97-0.85 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 157.5, 151.9, 147.3, 136.1, 132.2, 131.8, 128.5, 128.3, 126.3, 125.8, 124.7, 117.9, 114.1, 113.2, 113.1, 112.2, 83.1, 55.2, 46.3, 45.3, 32.0, 31.7, 31.6, 30.5, 29.7, 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 27.0, 26.8, 25.6, 22.82, 22.80, 22.76, 20.1, 14.3, 14.2. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 673.3369, gefunden: 673.3365.

Synthese von Trimethyl(thiophen-2-yl)silan (107)

Zu einer Lösung von Thiophen (4.00 g, 3.80 mL, 47.55 mmol) in THF (trocken, 70 mL) wurde bei 0 °C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 31.20 mL, 49.92 mmol) über 20 Minuten hinzugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Lösung 3.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0 °C wurde Trimethylchlorsilan (5.70 g, 6.70 mL, 52.47 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (50 mL) beendet. Die organische Phase wurde mit NaOH (0.2 M, 20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Fraktionierte Destillation lieferte das Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit (5.16 g, 33.03 mmol, 69%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.60 (dd, *J* = 0.8 Hz, 4.6 Hz, 1H), 7.27 (dd, *J* = 0.8 Hz, 3.3 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J* = 3.3 Hz, 4.6 Hz, 1H), 0.33 (s, 9H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.2, 134.1, 130.5, 128.2, 0.2.

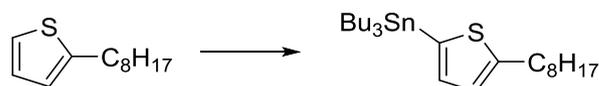
Synthese von Trimethyl(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)silan (108)

Zu einer Lösung von Trimethyl(thiophen-2-yl)silan (4.60 g, 29.43 mmol) in THF (trocken, 60 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 19.3 mL, 30.90 mmol) über 15 Minuten hinzugegeben. Die Lösung wurde 10 Minuten bei -78 °C gerührt und anschließend eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (6.02 g, 6.60 mL, 32.37 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 90 Stunden bei

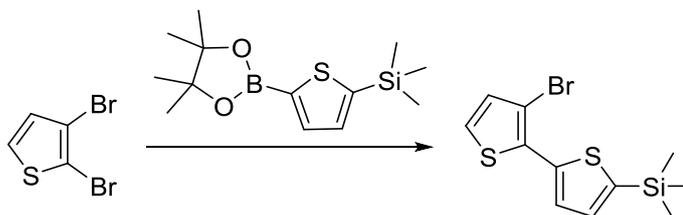
5 Experimenteller Teil

Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Na_2CO_3 gewaschen (40 mL). Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (50 mL). Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs isoliert (8.30 g, 29.14 mmol, 99%). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.69 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 1.34 (s, 12H), 0.32 (s, 9H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 148.6, 138.0, 135.2, 84.2, 24.9, 0.1.

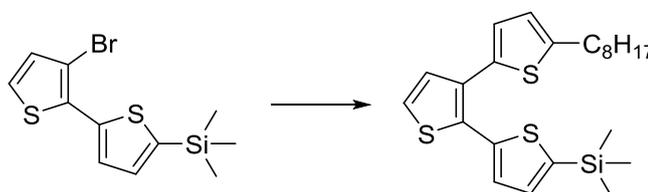
Synthese von Tributyl(5-octylthiophen-2-yl)stannan (109)



Zu einer Lösung von 2-Octylthiophen (7.00 g, 35.65 mmol) in THF (trocken, 70 mL) wurde bei -78 °C n -BuLi (1.6 M in Hexan, 23.4 mL, 37.43 mmol) über 20 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 80 Minuten gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde Tributylzinnchlorid (12.18 g, 10.20 mL, 37.43 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt (80 mL). Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer gelben Flüssigkeit isoliert (15.75 g, 32.44 mmol, 91% (bestimmt aus ^1H -NMR)). Das Produkt enthielt 9% Edukt (^1H -NMR) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.98 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 2.85 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.74-1.63 (m, 2H), 1.62-1.49 (m, 6H), 1.41-1.24 (m, 16H), 1.10-1.04 (m, 6H), 0.92-0.85 (m, 12H).

Synthese von (3'-Bromo-[2,2'-bithiophen]-5-yl)trimethylsilan (110)

Eine Lösung von 2,3-Dibromthiophen (4.00 g, 16.53 mmol), Trimethyl(5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)silan (5.13 g, 18.19 mmol) und Na_2CO_3 (2 M, 33 mL, 66 mmol) in 1,4-Dioxan (200 mL) wurde 70 Minuten entgast. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.54 g, 1.33 mmol) wurde in entgastem 1,4-Dioxan (75 mL) suspendiert und zur Reaktionslösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser (80 mL) verdünnt und mit einer gesättigten Lösung von NaCl (80 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/TEA 100 : 1) lieferte das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit (3.51 g, 11.06 mmol, 67%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.49 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 0.35 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 141.7, 139.5, 134.3, 132.6, 132.0, 128.0, 124.5, 107.9, 0.1.

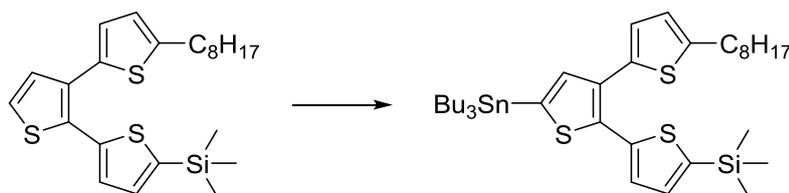
Synthese von Trimethyl(5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)silan (111)

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (570 mg, 49.3 mmol) wurde zu einer Lösung von Tributyl(5-octylthiophen-2-yl)stannan (7.1 g, 14.65 mmol) und (3'-Brom-[2,2'-bithiophen]-5-yl)trimethylsilan (3.1 g, 9.77 mmol) in entgastem Toluol (100 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (80 mL)

5 Experimenteller Teil

gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (3x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/TEA 100 : 1) lieferte das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit (4.06 g, 9.38 mmol, 96%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.24 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.77 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.72-1.53 (m, 2H), 1.38-1.24 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.2, 142.0, 140.5, 135.0, 134.3, 132.3, 131.1, 130.0, 128.9, 126.1, 124.4, 124.2, 31.8, 30.2, 29.4, 29.2, 22.8, 14.3, 0.1.

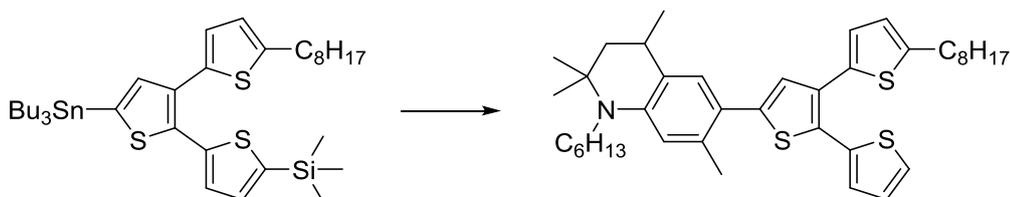
Synthese von Trimethyl(5''-octyl-5'-(tributylstannyl)-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)silan (112)



Zu einer Lösung von Trimethyl(5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)silan (3.80 g, 8.78 mmol) in THF (trocken, 75 mL) wurde bei -78 °C $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 5.80 mL, 9.28 mmol) über 10 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung eine Stunde gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde Tributylzinnchlorid (3.00 g, 2.50 mL, 37.43 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 89 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser verdünnt (75 mL) Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer gelben Flüssigkeit isoliert (5.70 g, 7.90 mmol, 90% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt 10% Edukt ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.14 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.10 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.78 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.72-1.53 (m, 8H), 1.40-1.24 (m, 16H), 1.16-1.09 (m, 6H), 0.95-0.86 (m, 12H), 0.30 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.0, 141.3, 141.1, 138.4,

137.1, 136.6, 135.4, 134.3, 133.3, 128.1, 126.0, 124.2, 32.0, 31.9, 30.3, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 27.4, 22.8, 14.3, 13.8, 11.0, 0.1.

Synthese von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (120)



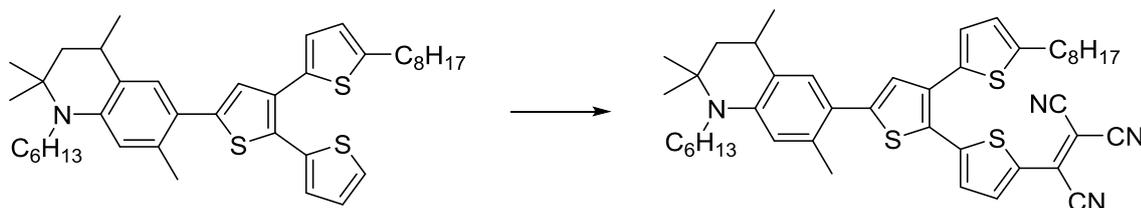
Pd(PPh₃)₄ (60 mg, 51.9 μmol) wurde zu einer Lösung von Trimethyl(5''-octyl-5'-(tributylstannyl)-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)silan (1.07 g, 1.45 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (3.46 g, 0.98 mmol) in entgastem Toluol (50 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 19 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert (6x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulen-chromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 40 : 1) lieferte das Produkt in Form eines orangen Öls (791 mg). Das erhaltene Produkt enthielt immer noch die TMS-Schutzgruppe und wurde zur Entschützung direkt weiter umgesetzt.

Eine Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5''-octyl-5'-(trimethylsilyl)-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin und TBAF (1 M in THF, 1.5 mL, 1.5 mmol) in THF (trocken, 40 mL) wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine gesättigte Lösung von Na₂CO₃ (30 mL) gegossen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert (3x 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2x 30 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Größenausschlusschromatographie (Laufmittel CHCl₃) lieferte das entschützte Produkt in Form eines orangen Öls (467 mg, 0.75 mmol, 78%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.27 (dd, *J* = 1.2 Hz, 5.2 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.14 (dd, *J* = 1.2 Hz, 3.6 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 3.6 Hz, 5.2 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.87 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.41-3.25 (m, 1H), 3.14-2.99 (m, 1H), 2.96-2.83 (m, 1H), 2.77 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.78-1.50 (m, 6H), 1.41-

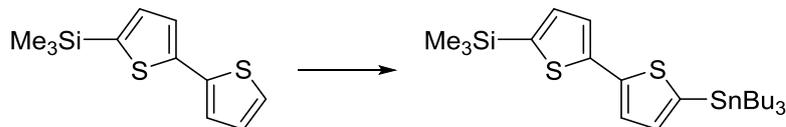
5 Experimenteller Teil

1.25 (m, 22H), 1.19 (s, 3H), 0.96-0.85 (m, 6H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.2, 144.9, 143.6, 135.8, 135.4, 134.5, 132.4, 129.1, 128.1, 127.9, 127.4, 127.2, 126.21, 126.19, 125.4, 124.1, 120.0, 113.2, 54.5, 47.0, 45.3, 32.0, 31.8, 31.7, 30.3, 29.9, 29.5, 29.4, 29.3, 27.0, 25.2, 22.9, 22.8, 21.8, 20.2, 14.3, 14.2.

Synthese von 2-(5'-(1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (2T β -TCV)



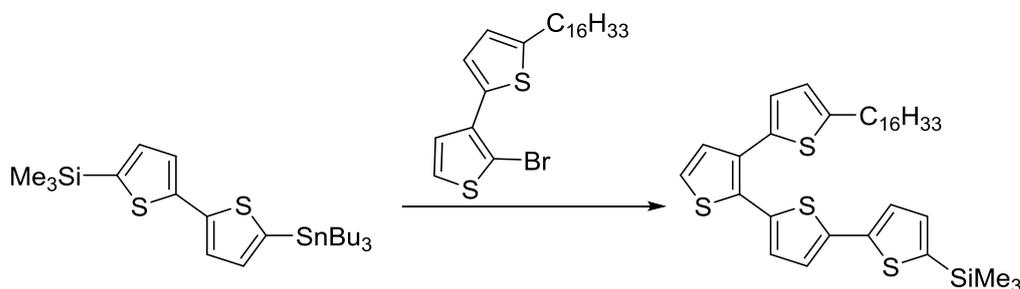
Zu einer Lösung von 1-Hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-6-(5''-octyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (79 mg, 125 μmol) in THF (trocken, 15 mL) wurde bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 90 μL , 144 μmol) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Tetracyanoethylen (66 mg, 515 μmol) wurde auf einmal zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Gießen der Lösung auf gesättigte NaCl-Lösung (25 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs (25 mg, 23 μmol , 28%). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.86 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.98 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.42-3.28 (m, 1H), 3.16-3.02 (m, 1H), 2.96-2.82 (m, 1H), 2.85 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.80-1.51 (m, 6H), 1.42-1.26 (m, 22H), 1.21 (s, 3H), 0.96-0.85 (m, 6H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.6, 149.5, 149.3, 145.9, 140.4, 137.9, 134.7, 132.5, 132.5, 131.1, 130.2, 128.8, 128.6, 127.9, 126.9, 125.9, 125.1, 118.7, 113.6, 113.1, 112.94, 112.89, 54.8, 46.7, 45.3, 32.0, 31.73, 31.71, 30.4, 29.8, 29.5, 29.4, 29.1, 26.99, 26.94, 25.4, 22.8, 22.2, 20.2, 14.3, 14.2. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{S}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 755.3246, gefunden: 755.3255.

Synthese von Trimethyl(5'-(tributylstannyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)silan (114)

Das für diesen Ansatz verwendete [2,2'-Bithiophen]-5-yltrimethylsilan wurde von Dr. Martin Scheuble im Verlauf seiner Dissertation hergestellt.

Zu einer Lösung von [2,2'-Bithiophen]-5-yltrimethylsilan (5.00 g, 20.97 mmol) in THF (trocken, 75 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 9.25 mL, 23.07 mmol) über 20 Minuten hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend wurde Tributylzinnchlorid (4.31 g, 3.60 mL, 13.23 mmol) langsam zugegeben. Nach 45 Minuten Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von NH_4Cl verdünnt (50 mL). Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer orangen Flüssigkeit isoliert (11.49 g, 90% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt 10% Edukt ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.30 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 1.63-1.50 (m, 6H), 1.40-1.29 (m, 6H), 1.16-1.07 (m, 6H), 0.94-0.86 (m, 9H), 0.32 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.87, 142.85, 139.4, 136.8, 136.2, 134.8, 125.1, 124.9, 29.1, 27.4, 13.8, 11.0, 0.1.

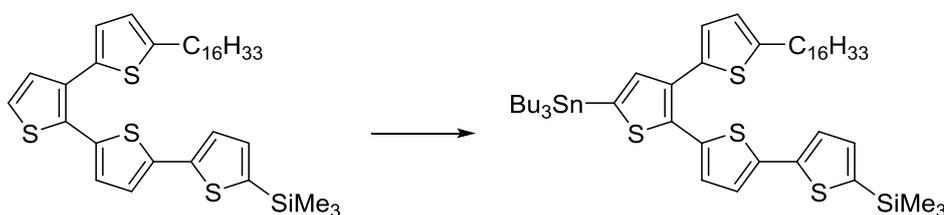
Synthese von (5'''-Hexadecyl-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5-yl)trimethylsilan (116)



Das für diesen Ansatz verwendete 2'-Brom-5-hexadecyl-2,3'-bithiophen wurde von Dr. Thomas Richter im Verlauf seiner Dissertation hergestellt.

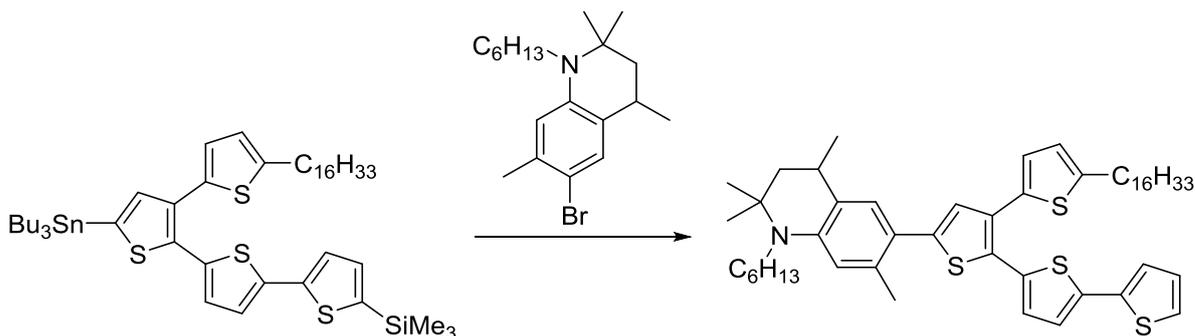
Pd(PPh₃)₄ (494 mg, 0.43 mmol) wurde zu einer Lösung von Trimethyl(5'-(tributylstannyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)silan (6.67 g, 12.78 mmol) und 2'-Brom-5-hexadecyl-2,3'-bithiophen (4.00 g, 8.52 mmol) in entgastem Toluol (200 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 64 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (4x 80 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Umkristallisation (Lösungsmittel: MeOH/CHCl₃/THF 200 : 50 : 50 mL) lieferte das Produkt in Form eines hellgrünen Feststoffs (3.44 g, 5.49 mmol, 64 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.24 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 2.77 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.73-1.56 (m, 2H), 1.40-1.21 (m, 26H), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.32 (s, 9H).

Synthese von (5'''-Hexadecyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5-yl)trimethylsilan (117)



Zu einer Lösung von (5'''-Hexadecyl-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5-yl)trimethylsilan (2.61 g, 4.15 mmol) in THF (trocken, 50 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.85 mL, 4.57 mmol) über 10 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 75 Minuten gerührt. Nach erneuter Kühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Tributylzinnchlorid (1.49 g, 1.25 mL, 4.57 mmol) langsam zugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer gesättigten Lösung von NH_4Cl verdünnt (50 mL). Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (5x 80 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form einer orangen Flüssigkeit isoliert (11.49 g, 7.90 mmol, 90% (bestimmt aus $^1\text{H-NMR}$)). Das Produkt enthielt 10% Edukt ($^1\text{H-NMR}$) sowie nicht umgesetztes Zinnorganyl, darum wurde auch eine Masse über 100% Ausbeute isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.17 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 7.10 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.78 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.72-1.52 (m, 8H), 1.42-1.22 (m, 34H), 1.18-1.09 (m, 6H), 0.95-0.87 (m, 12H), 0.32 (s, 9H).

Synthese von 6-(5'''-Hexadecyl-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5''-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (122)



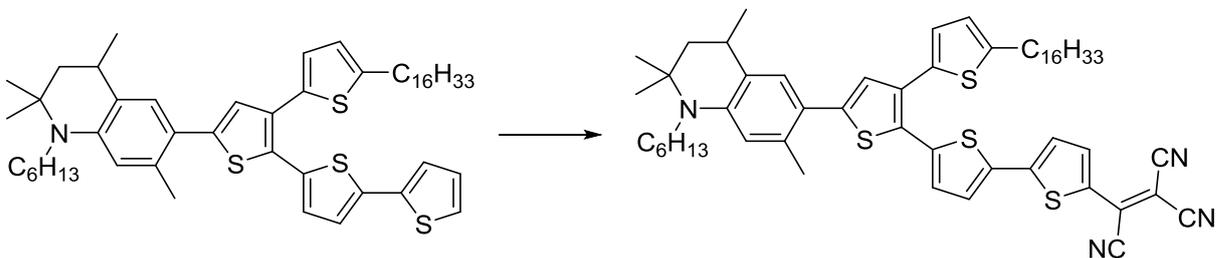
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (130 mg, 0.11 mmol) wurde zu einer Lösung von (5'''-Hexadecyl-5''-(tributylstannyl)-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthio-phen]-5-yl)trimethylsilan (3.00 g, 3.27 mmol) und 6-Brom-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (770 mg, 2.18 mmol) in entgastem Toluol (60 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde 64 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl -Lösung (60 mL) gewaschen. Die

5 Experimenteller Teil

wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (5x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 40 : 1) lieferte das Produkt in Form eines roten Öls (2.0 g). Das erhaltene Produkt enthielt immer noch die TMS-Schutzgruppe und wurde zur Entschützung direkt weiter umgesetzt.

Eine Lösung von 6-(5''-Hexadecyl-5-(trimethylsilyl)-[2,2':5',2'':3'',2''-quaterthiophen]-5''-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (2.0 g, 2.2 mmol) und TBAF (1 M in THF, 3.3 mL, 3.3 mmol) in THF (trocken, 50 mL) wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf H_2O (50 mL) gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mehrmalige Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE und PE/EE 100:1) sowie Größenausschlusschromatographie (Laufmittel CHCl_3) lieferte das entschützte Produkt in Form eines orangeroten Öls (1.56 g, 1.89 mmol, 87%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22 (s, 1H), 7.20 (dd, $J = 1.2$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 7.13 (dd, $J = 1.2$ Hz, 3.6 Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.00 (dd, $J = 3.6$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.94 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.42-3.25 (m, 1H), 3.15-2.99 (m, 1H), 2.97-2.82 (m, 1H), 2.80 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.46 (s, 3H), 1.78-1.52 (m, 6H), 1.42-1.23 (m, 38H), 1.20 (s, 3H), 0.97-0.85 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.4, 144.9, 143.6, 137.7, 137.5, 135.2, 134.9, 134.5, 132.3, 129.1, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 126.5, 125.4, 124.4, 123.9, 123.7, 119.9, 113.2, 54.5, 46.9, 45.3, 34.4, 32.1, 31.8, 31.7, 30.5, 30.3, 29.85, 29.82, 29.81, 29.7, 29.54, 29.52, 29.3, 27.0, 25.2, 22.87, 22.84, 21.8, 20.2, 14.28, 14.21.

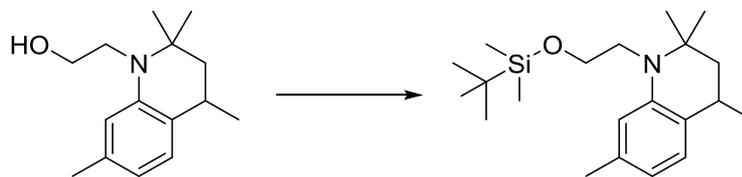
Synthese von 2-(5'''-Hexadecyl-5''-(1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5-yl)ethen-1,1,2-tricarbonitril (3T β -TCV)



Zu einer Lösung von 6-(5'''-Hexadecyl-[2,2':5',2'':3'',2'''-quaterthiophen]-5''-yl)-1-hexyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (150 mg, 180 μ mol) in THF (trocken, 20 mL) wurde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 120 μ L, 191 μ mol) hinzugegeben. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Tetracyanoethylen (67.5 mg, 527 μ mol) wurde in zwei Portionen zugegeben (erste Portion: 37.5 mg gelöst in 2 mL THF, zweite Portion: 30 mg als Feststoff) und das Reaktionsgemisch weitere 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Gießen der Lösung auf gesättigte NaHCO_3 -Lösung (50 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (3x 70 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel PE/EE 50 : 1) und Größenausschlusschromatographie (Laufmittel: CHCl_3) lieferte das Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs (52 mg, 56 μ mol, 31%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.95 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.15 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.95 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.42-3.26 (m, 1H), 3.15-3.00 (m, 1H), 2.98-2.82 (m, 1H), 2.84 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.79-1.51 (m, 6H), 1.41-1.22 (m, 38H), 1.20 (s, 3H), 0.97-0.84 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.7, 145.5, 145.3, 142.6, 141.6, 134.5, 134.1, 133.9, 133.6, 132.0, 131.4, 129.4, 129.1, 128.7, 127.94, 127.90, 127.4, 125.6, 125.2, 124.6, 113.4, 113.3, 112.94, 112.85, 112.5, 80.3, 54.6, 46.8, 45.3, 32.1, 31.9, 31.7, 30.3, 29.9, 29.82, 29.81, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 26.99, 26.97, 25.3, 22.8, 21.9, 20.2, 14.3, 14.2. MS (ESI-TOF): Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 927.4556, gefunden: 927.4538.

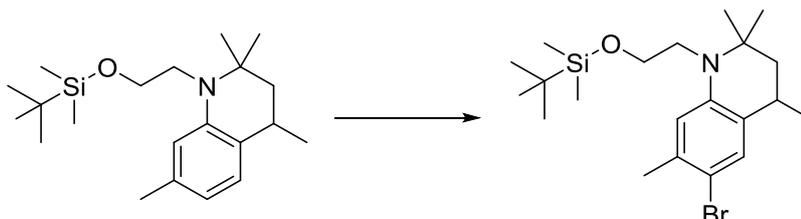
5.3.6 Synthesen zu Kapitel 3.1.1.6

Synthese von 1-(2-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (124)



tert-Butyldimethylsilylchlorid (3.35 g, 22.2 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung von Imidazol (1.54 g, 22.5 mmol) und 2-(2,2,4,7-Tetramethyl-3,4-dihydro-quinolin-1(2H)-yl)ethan-1-ol (2.19 g, 9.4 mmol) in DMF (trocken, 20 mL) hinzugegeben. Das Gemisch wurde 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser (100 mL) geschüttet. Die wässrige Phase wurde mit Cyclohexan extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (50 mL), über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Filtration über Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan) lieferte das Produkt in Form einer gelblichen Flüssigkeit (3.24 g, 9.32 mmol, 99%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 3.80-3.61 (m, 2H), 3.57-3.43 (m, 1H), 3.27-3.14 (m, 1H), 2.95-2.78 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.75-1.66 (m, 1H), 1.57-1.48 (m, 1H), 1.29 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 0.93 (s, 9H), 0.10 (s, 6H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.0, 136.6, 126.2, 124.8, 116.5, 112.1, 61.6, 54.1, 47.3, 47.0, 30.0, 27.1, 26.2, 24.6, 21.7, 20.4, 18.6, -5.0.

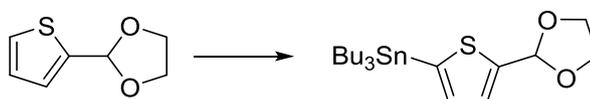
Synthese von 6-Bromo-1-(2-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (125)



5 Experimenteller Teil

Zu einer Lösung von 1-(2-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (3.20 g, 9.21 mmol) in DMF (trocken, 15 mL) wurde eine Lösung von NBS (2.13 g, 12.0 mmol) in DMF (trocken, 10 mL) tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 30 : 1 (v/v)) lieferte das bromierte Produkt in Form eines grünen Öls (3.09 g, 7.24 mmol, 79%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21 (s, 1H), 6.49 (s, 1H), 3.75-3.62 (m, 2H), 3.52-3.42 (m, 1H), 3.22-3.13 (m, 1H), 2.89-2.78 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.73-1.67 (m, 1H), 1.52-1.45 (m, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.27 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.09 (s, 6H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.4, 135.7, 129.6, 127.6, 113.8, 110.5, 61.4, 54.2, 47.3, 46.7, 31.1, 29.8, 27.0, 26.1, 25.8, 24.6, 23.0, 20.2, 18.5, 18.1, -5.1.

Synthese von (5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)tributylstannan (126)

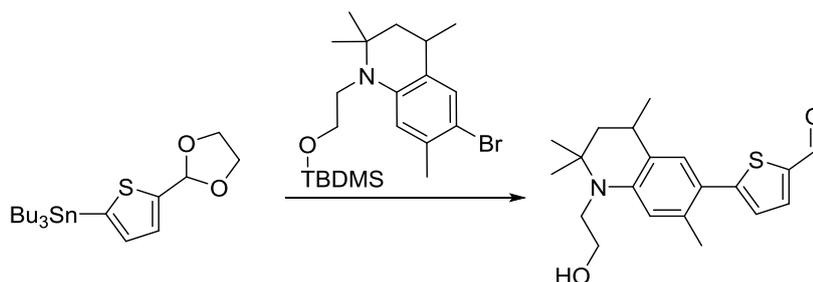


Zu einer Lösung von 2-(Thiophen-2-yl)-1,3-dioxolan (6.03 g, 38.41 mmol) in THF (trocken, 60 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 16.0 mL, 40.00 mmol) über 15 Minuten hinzugegeben. Nach 15 Minuten rühren bei -78 °C wurde das Kühlbad entfernt und die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung auf -78 °C wurde Tributylzinnchlorid (13.75 g, 11.50 mL, 42.26 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde auf Wasser (150 mL) gegossen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/EE 20 : 1) lieferte das Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit (6.83 g, 15.34 mmol, 40%). Das Produkt enthielt überschüssiges Zinnorganyl als Verunreinigung und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt. ¹H-NMR (250 MHz,

5 Experimenteller Teil

CDCl_3): δ (ppm) = 7.28 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 4.20-3.99 (m, 4H), 1.60-1.49 (m, 6H), 1.40-1.25 (m, 6H), 1.13-1.04 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).
 ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.8, 138.5, 135.1, 127.6, 100.5, 65.4, 29.0, 27.4, 13.8, 10.9.

Synthese von 5-(1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-carbaldehyd (128)

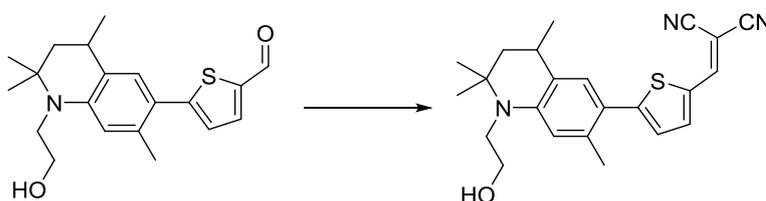


Eine Lösung von 6-Bromo-1-(2-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (1.10 g, 2.58 mmol) und 5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yltributylstannan (1.72 g, 3.87 mmol) in Toluol (50 mL) wurde 2 Stunden entgast. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (67.0 mg, 58.0 μmol) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 19 Stunden refluxiert. Die Mischung wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (2x 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan/EE 10 : 1) lieferte das noch geschützte Produkt in Form einer gelben Flüssigkeit (1.0 g, 2.06 mmol, 80%).

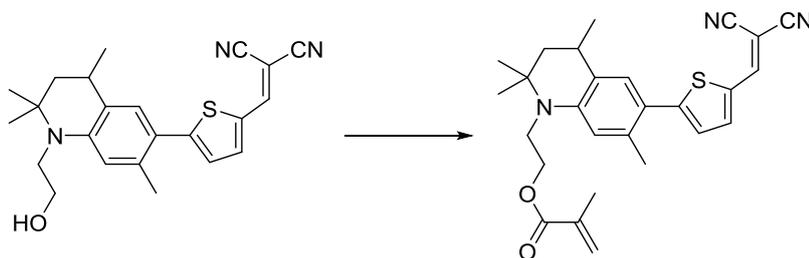
Zur Entschützung des Aldehyds und des Alkohols wurde ein Gemisch aus 6-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)thiophen-2-yl)-1-(2-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)ethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin (0.96 g, 1.91 mmol) und *p*-TsOH (0.66 g, 3.83 mmol) in Aceton/Wasser (10 : 1, 55 mL) 2 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (20 mL), 0.1 M NaOH (20 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das entschützte Produkt in Form eines orangen Feststoffs (624 mg, 1.82 mmol, 95%). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.86

(s, 1H), 7.71 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.10 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 3.88-3.74 (m, 2H), 3.66-3.54 (m, 1H), 3.43-3.31 (m, 1H), 2.95-2.85 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.83-1.76 (m, 1H), 1.61-1.50 (m, 1H), 1.35-1.22 (m, 9H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 183.0, 155.9, 145.9, 141.2, 137.4, 134.7, 128.2, 126.39, 126.29, 120.6, 114.0, 60.7, 54.8, 46.8, 46.6, 29.7, 26.9, 24.9, 21.7, 20.0.

Synthese von 2-((5-(1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-yl)methylene)malononitril (129)



5-(1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-carbaldehyd (477 mg, 1.39 mmol), $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (111 mg, 1.67 mmol) und zehn Tropfen einer Lösung von NaOH (0.1 M in Wasser) wurden in EtOH (40 mL) gelöst und 3 Stunden refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl_3 extrahiert (2x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel EE) lieferte das Produkt als violetten, metallisch glänzenden Feststoff (463 mg, 1.18 mmol, 85%). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (s, 1H), 7.69 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.17 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 3.86-3.74 (m, 2H), 3.67-3.55 (m, 1H), 3.44-3.33 (m, 1H), 2.95-2.83 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.84-1.77 (m, 1H), 1.61-1.50 (m, 1H), 1.36-1.22 (m, 9H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.8, 150.5, 146.6, 139.7, 135.2, 133.1, 128.3, 126.69, 126.65, 119.8, 115.0, 114.3, 114.0, 74.1, 60.7, 55.0, 46.7, 46.5, 29.7, 26.9, 25.0, 22.1, 20.1.

Synthese von 2-(6-(5-(2,2-Dicyanovinyl)thiophen-2-yl)-2,2,4,7-tetramethyl-3,4-dihydroquinolin-1(2H)-yl)ethylmethacrylate (1T-DCV-M)

Eine Lösung von 2-((5-(1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-yl)methylene)malononitril (350 mg, 0.89 mmol) und Triethylamin (0.15 mL, 1.07 mmol) in THF (20 ml) wurde auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von Methacryloylchlorid (0.1 mL, 1.07 mmol) in THF (6 mL) wurde bei dieser Temperatur über 10 Minuten hinzuge tropft. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CHCl₃ bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel EE/DCM 10 : 1 und EE/PE 1 : 1) lieferte das Produkt als violetten Feststoff (290 mg, 0.63 mmol, 71%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.72 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.17 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 3.86-3.74 (m, 2H), 3.67-3.55 (m, 1H), 3.44-3.33 (m, 1H), 2.95-2.83 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.84-1.77 (m, 1H), 1.61-1.50 (m, 1H), 1.36-1.22 (m, 9H). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 167.3, 158.8, 150.4, 146.1, 139.6, 136.0, 135.2, 133.0, 128.2, 126.5, 126.2, 126.0, 119.7, 114.9, 114.1, 113.9, 73.9, 62.3, 54.9, 46.2, 43.2, 29.6, 26.7, 24.8, 22.1, 20.0, 18.4. MS (ESI-TOF): Berechnet für C₂₇H₂₉N₃O₂S₁ [M+H]⁺: 482.1873, gefunden: 482.1879.

6 Abkürzungsverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BLA	Bindungslängenalternanz
Bu	Butyl
CPHF	<i>coupled perturbed Hartree-Fock</i>
CT	<i>charge transfer</i>
CV	Cyclovoltammetrie bzw. Cyclovoltammogramm
DANS	4- <i>N,N</i> -Dimethylamino-4-nitrostilben
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DCV	dicyanovinyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMI	Dual-Moden-Interferometer
DMF	Dimethylformamid
dppe	1,2-Bisdiphenylphosphinoethan
DPV	<i>differential pulse voltammetry</i>
D- π -A-	Donor- π -Akzeptor-
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSSC	<i>dye sensitized solar cell</i>
EE	Essigsäureethylester
EFISH	<i>electric field induced second harmonic generation</i>
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
IR	Infrarot
LDA	Lithiumdiisopropylamid

6 Abkürzungsverzeichnis

LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Molarität
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minute
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
MZI	Mach-Zehnder-Interferometer
N	Normalität
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NLO	nichtlinear-optisch
NLOphore	nichtlinear-optische Chromophore
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>p</i>	<i>para</i>
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
PE	Petrolether
PEDOT:PSS	poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Polystyrolsulfonat
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	<i>parts per million</i>
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
RT	Raumtemperatur
sat.	gesättigt
<i>t</i>	<i>tert</i>
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
TBDPS	<i>tert</i> -butyldiphenylsilyl
TCF	Tricyanovinylidihydrofuran
TCNE	Tetracyanoethylen
TCV	tricyanovinyl
TCVT	Tricyanovinylthiophen

6 Abkürzungsverzeichnis

TDDFT	<i>time-dependent density functional theory</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TOF	<i>time of flight</i>
TPA	Triphenylamin
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich des Lichts

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Claus, *Vom Dampfradio Bis Multimedia - Erlebtes, Erfahrenes Und Gesammeltes Aus Über 50 Jahren Elektronik*, Institut Für Medienentwicklung Und Kommunikation GmbH In Der Verlagsgruppe Frankfurter Allgemeine Zeitung GmbH, **1998**.
- [2] L. R. Dalton, W. H. Steier, B. H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, A. Jen, S. California, L. Angeles, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1905.
- [3] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- [4] U. Abraham, C. S. Willand, W. Köhler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7083.
- [5] P. Kitipichai, R. LA Peruta, G. M. Korenowski, G. E. Wnek, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, 31, 1365.
- [6] H. C. Song, M. C. Oh, S. W. Ahn, W. H. Steier, H. R. Fetterman, C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 4432.
- [7] J. Nolting, *DOZ* **2004**, 9, 36.
- [8] J. Jahns, *Photonik: Grundlagen, Komponenten Und Systeme*, Ouldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, Wien, **2001**.
- [9] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493.
- [10] J. Kerr, *Philos. Mag. Ser. 4* **1875**, 50, 337.
- [11] J. Kerr, *Philos. Mag. Ser. 4* **1875**, 50, 446.
- [12] F. Pockels, *Ann Phys* **1889**, 273, 144.
- [13] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- [14] R. Menzel, *Photonics: Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*, Springer Berlin Heidelberg, **2001**.

- [15] J. W. Quilty, *Opt. Mater.* **2016**, *52*, 173.
- [16] C. C. Teng, H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1734.
- [17] A. Leliège, C.-H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8907.
- [18] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 45.
- [19] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25.
- [20] X. Wang, C.-Y. Lin, S. Chakravarty, J. Luo, A. K.-Y. Jen, R. T. Chen, *Opt. Lett.* **2011**, *36*, 882.
- [21] E. H. Turner, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, *8*, 303.
- [22] S. Huang, T. D. Kim, J. Luo, S. K. Hau, Z. Shi, X. H. Zhou, H. L. Yip, A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 243311.
- [23] J. Luo, A. K.-Y. Jen, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2013**, *19*, 3401012.
- [24] R. Gerhard-Multhaupt, S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, W. Wirges, S. Yilmaz, *Proc. 8th Int. Symp. Electrets - IEEE* **1994**, 775.
- [25] Y. V Pereverzev, O. V Prezhdo, L. R. Dalton, *Chemphyschem* **2004**, *5*, 1821.
- [26] A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 329.
- [27] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167.
- [28] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
- [29] S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103.
- [30] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. L. Bredas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632.
- [31] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9714.
- [32] J. Lipiński, W. Bartkowiak, *Chem Phys* **1999**, *245*, 263.

- [33] M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, L. R. Dalton, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1013.
- [34] S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006.
- [35] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik Und Quantenchemie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [36] G. Bourhill, J.-L. Bredas, L. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619.
- [37] S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj, *Science* **1994**, *263*, 511.
- [38] X.-H. Zhou, J. Luo, J. A. Davies, S. Huang, A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16390.
- [39] C. Hu, F. Liu, H. Zhang, F. Huo, Y. Yang, H. Wang, H. Xiao, Z. Chen, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu, S. Bo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11595.
- [40] Y. Yang, J. Liu, M. Zhang, F. Liu, H. Wang, S. Bo, Z. Zhen, L. Qiu, X. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3913.
- [41] Y. H. Yang, H. R. Wang, F. G. Liu, D. Yang, S. H. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, X. H. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5776.
- [42] K. Staub, G. a. Levina, S. Barlow, T. C. Kowalczyk, H. S. Lackritz, M. Barzoukas, A. Fort, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 825.
- [43] J. Luo, S. Huang, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, Z. Shi, X.-H. Zhou, A. K.-Y. Jen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4471.
- [44] X.-H. Zhou, J. Davies, S. Huang, J. Luo, Z. Shi, B. Polishak, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, L. Johnson, A. Jen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4437.
- [45] P. Blanchard, J.-M. Raimundo, J. Roncali, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 527.

- [46] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1507.
- [47] J.-M. Raimundo, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 205.
- [48] M. M. M. Raposo, A. M. R. C. Sousa, G. Kirsch, P. Cardoso, M. Belsley, E. D. M. Gomes, a. M. C. Fonseca, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3681.
- [49] M. C. R. Castro, A. M. C. Fonseca, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Proc. SPIE* **2011**, 8001, 80012M.
- [50] R. M. F. Batista, S. P. G. Costa, M. Belsley, M. M. M. Raposo, *Proc. SPIE* **2011**, 8001, 80012V.
- [51] Y. Ji, Y. Qian, W. Lu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12375.
- [52] M. G. Hutchings, I. Ferguson, D. J. McGeein, J. O. Morley, J. Zyss, I. Ledoux, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 18, 171.
- [53] M. Rutkis, A. Vembris, V. Zauls, A. Tokmakovs, E. Fonavs, A. Jurgis, V. Kampars, *Org. Optoelectron. Photonics II* **2006**, 6192, 61922Q.
- [54] M. Rutkis, A. Jurgis, V. Kampars, A. Vembris, A. Tokmakovs, V. Kokars, *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, 93, 12028.
- [55] A. Capobianco, A. Esposito, T. Caruso, F. Borbone, A. Carella, R. Centore, A. Peluso, *European J. Org. Chem.* **2012**, 2980.
- [56] A. Capobianco, A. Velardo, A. Peluso, *Comput. Theor. Chem.* **2015**, 1070, 68.
- [57] H. Ma, S. Liu, J. Luo, S. Suresh, L. Liu, S. H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 565.
- [58] M. González, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, V. Villacampa, V. Hernández, J. T. López Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8872.
- [59] S. Liu, M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 603.

- [60] M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4662.
- [61] M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, S. M. Garner, L. D. Reed, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4669.
- [62] R. Andreu, M. Angel, S. Franco, J. Gari, A. Bele, J. Orduna, D. Palomas, B. Villacampa, R. Alicante, M. Allain, M. A. Cerda, J. Gari, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 8.
- [63] G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045.
- [64] K. Schmidt, S. Barlow, A. Leclercq, E. Zojer, S.-H. Jang, S. R. Marder, A. K.-Y. Jen, J.-L. Brédas, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2944.
- [65] A. Chen, E. J. Murphy, *Broadband Optical Modulators, Science, Technology and Applications*, CRC Press, **2012**.
- [66] S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, *Science* **1989**, *245*, 626.
- [67] S. R. Marder, J. W. Perry, C. P. Yakymyshyn, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1137.
- [68] H. Umezawa, K. Tsuji, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Opt. Mater.* **2003**, *21*, 75.
- [69] S. Sohma, H. Takahashi, T. Taniuchi, H. Ito, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 359.
- [70] H. Adachi, Y. Takahashi, J. Yabuzaki, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **1999**, *198–199*, 568.
- [71] F. Tsunesada, T. Iwai, T. Watanabe, H. Adachi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **2002**, *237–239*, 2104.
- [72] S. Vanishri, S. Brahadeeswaran, H. L. Bhat, *J. Cryst. Growth* **2005**, *275*, 141.
- [73] R. M. Kumar, D. R. Babu, G. Ravi, R. Jayavel, *J. Cryst. Growth* **2003**, *250*, 113.
- [74] E. D. Dsilva, G. Krishna Podagatlapalli, S. Venugopal Rao, S. M. Dharmaprakash, *Opt. Laser Technol.* **2012**, *44*, 1689.
- [75] G. Shanmugam, K. Ravi Kumar, B. Sridhar, S. Brahadeeswaran, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 2315.

- [76] G. Shanmugam, S. Brahadeeswaran, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 95, 177.
- [77] H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda, T. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 3975.
- [78] Y. Cheng, J. Luo, S. Huang, X. Zhou, Z. Shi, T. Kim, D. H. Bale, S. Takahashi, A. Yick, B. M. Polishak, S. Jang, L. R. Dalton, P. J. Reid, W. H. Steier, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5047.
- [79] J. Luo, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, S. Hau, S.-H. Jang, Z. Shi, X.-H. Zhou, A. K.-Y. Jen, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1387.
- [80] T.-D. Kim, J.-W. Kang, J. Luo, S.-H. Jang, J.-W. Ka, N. Tucker, J. B. Benedict, L. R. Dalton, T. Gray, R. M. Overney, D. H. Park, W. N. Herman, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 488.
- [81] Z. Li, Q. Li, J. Qin, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2723.
- [82] C. Zhang, L. Zhang, S. J. Benight, B. C. Olbricht, L. E. Johnson, B. H. Robinson, R. A. Norwood, L. R. Dalton, *Proc. SPIE* **2013**, 8827, 882705.
- [83] B. M. Polishak, S. Huang, J. Luo, Z. Shi, X.-H. Zhou, A. Hsu, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2011**, 44, 1261.
- [84] W. Wu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 7033.
- [85] H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 986.
- [86] R. Tang, S. Zhou, W. Xiang, Y. Xie, *J. Mater.* **2015**, 3, 4545.
- [87] A.-M. Caminade, R. Laurent, B. Delavaux-Nicot, J.-P. Majoral, *New J. Chem.* **2012**, 36, 217.
- [88] J. Mikkilä, H. Rosilo, S. Nummelin, J. Seitsonen, J. Ruokolainen, M. A. Kostiainen, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 720.
- [89] V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca, P. Leowanawat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4408.

- [90] R. Tang, S. Zhou, Z. Cheng, G. Yu, Q. Peng, H. Zeng, G. Guo, Q. Li, Z. Li, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 340.
- [91] S. I. Stupp, U. W. Suter, R. J. Young, *Advances in Polymer Science - Polymers for Photonics Applications II*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2003**.
- [92] J. Luo, M. Haller, H. Li, H.-Z. Tang, A. K.-Y. Jen, K. Jakka, C.-H. Chou, C.-F. Shu, *Macromolecules* **2004**, 37, 248.
- [93] J. D. Stenger-Smith, J. W. Fischer, R. A. Henry, J. M. Hoover, G. A. Lindsay, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, 144, 141.
- [94] M. A. Mitchell, J. E. Mulvaney, H. K. Hall Jr., C. S. Willand, H. Hampsch, D. J. Williams, *Polym. Bull.* **1992**, 28, 381.
- [95] Y. Zhang, T. Wada, L. Wang, H. Sasabe, *Polym. J.* **1997**, 29, 685.
- [96] M. Döbler, C. Weder, O. Ahumada, P. Neuenschwander, U. W. Suter, S. Follonier, C. Bosshard, P. Günter, *Macromolecules* **1998**, 31, 7676.
- [97] K. Y. Sandhya, C. K. S. Pillai, M. Sato, N. Tsutsumi, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, 41, 1527.
- [98] X. Chen, J. Zhang, H. Zhang, Z. Jiang, G. Shi, Y. Li, Y. Song, *Dye. Pigment.* **2008**, 77, 223.
- [99] X. Piao, X. Zhang, S. Yokoyama, H. Miki, I. Aoki, A. Otomo, *Proc. SPIE* **2010**, 7846, 784609.
- [100] R. Alicante, R. Cases, P. Forcén, L. Oriol, B. Villacampa, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48, 232.
- [101] E. Ortyl, R. Janik, S. Kucharski, *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1871.
- [102] G. Deng, H. Huang, C. Peng, A. Zhang, M. Zhang, S. Bo, X. Liu, Z. Zhen, L. Qiu, *RSC Adv.* **2014**, 4, 4395.
- [103] Z. Chen, S. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu, *Polym. Int.* **2012**, 61, 1376.

- [104] T. A. Vakhonina, M. Y. Balakina, G. N. Nazmieva, N. V. Ivanova, S. V. Kurmaz, I. S. Kochneva, M. L. Bubnova, E. O. Perepelitsina, N. N. Smirnov, A. V. Yakimansky, O. G. Sinyashin, *Eur. Polym. J.* **2014**, *50*, 158.
- [105] P. Rondou, M. Van Beylen, C. Samyn, G. S'heeren, A. Persoons, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 3045.
- [106] T. Verbiest, D. M. Burland, M. C. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, W. Volksen, *Science* **1995**, *268*, 1604.
- [107] W. Sotoyama, S. Tatsuura, T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2197.
- [108] H. K. Ju, J. S. Lim, C. Lee, D. H. Choi, D. W. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *491*, 152.
- [109] D. Yu, A. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11680.
- [110] U. Caruso, M. Casalbani, A. Fort, M. Fusco, B. Panunzi, A. Quatela, A. Roviello, F. Sarcinelli, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1800.
- [111] Z. Li, Z. Li, C. Di, Z. Zhu, Q. Li, Q. Zeng, K. Zhang, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6951.
- [112] H. Q. Xie, Z. H. Liu, X. D. Huang, J. S. Guo, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 497.
- [113] C. Zhang, C. Wang, J. Yang, L. R. Dalton, G. Sun, H. Zhang, W. H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 235.
- [114] Y. M. Cai, A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 299.
- [115] T. Chen, A. K. Jen, Y. Cai, *Communications* **2000**, 607.
- [116] G. Deng, H. Huang, P. Si, H. Xu, J. Liu, S. Bo, X. Liu, Z. Zhen, L. Qiu, *Polymer* **2013**, *54*, 6349.
- [117] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845.
- [118] J. W. Kang, T. D. Kim, J. Luo, M. Haller, A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1.

- [119] Z. Shi, J. Luo, S. Huang, X. H. Zhou, T. D. Kim, Y. J. Cheng, B. M. Polishak, T. R. Younkin, B. A. Block, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6372.
- [120] Z. Shi, W. Liang, J. Luo, S. Huang, B. M. Polishak, X. Li, T. R. Younkin, B. A. Block, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5601.
- [121] Z. Shi, J. Luo, S. Huang, B. M. Polishak, X.-H. Zhou, S. Liff, T. R. Younkin, B. A. Block, A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 951.
- [122] Z. Shi, Y. Cui, S. Huang, J. Luo, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 793.
- [123] J. J. Intemann, W. Huang, Z. Jin, Z. Shi, X. Yang, J. Yang, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 256.
- [124] W. Huang, Z. Jin, Z. Shi, J. J. Intemann, M. Li, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5760.
- [125] J. Luo, S. Huang, Z. Shi, B. M. Polishak, X. H. Zhou, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 544.
- [126] M. Haller, J. Luo, H. Li, T.-D. Kim, Y. Liao, B. H. Robinson, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 688.
- [127] J. Luo, M. Haller, H. Li, T. D. Kim, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1635.
- [128] Z. Shi, J. Luo, S. Huang, Y. J. Cheng, T. D. Kim, B. M. Polishak, X. H. Zhou, Y. Tian, S. H. Jang, D. B. Knorr, R. M. Overney, T. R. Younkin, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2438.
- [129] T. D. Kim, J. Luo, J. W. Ka, S. Hau, Y. Tian, Z. Shi, N. M. Tucker, S. H. Jang, J. W. Kang, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3038.
- [130] T. Kim, J. Luo, Y. Tian, J. Ka, N. M. Tucker, M. Haller, J. Kang, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1676.
- [131] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- [132] A. Khalil, Z. Ahmed, F. Touati, M. Masmoudi, *IEEE*, Leipzig, **2016**, pp. 342–353.

- [133] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12666.
- [134] Z. Yin, J. Wei, Q. Zheng, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1.
- [135] O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, *Part. Sci. Technol.* **2013**, *31*, 427.
- [136] H. Zhou, Y. Zhang, C. K. Mai, S. D. Collins, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1767.
- [137] NREL **2012**, "Opportunities and Challenges for Development of a Mature Concentrating Photovoltaic Power Industry" kann gefunden werden unter: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/43208.pdf> (aufgerufen am 14.10.2017).
- [138] Y.-C. Hsiao, T. Wu, M. Li, Q. Liu, W. Qin, B. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15372.
- [139] S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Curr. Sci.* **2016**, *111*, 1173.
- [140] M. Konstantakou, T. Stergiopoulos, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *0*, 1.
- [141] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chemie* **2012**, *124*, 2060.
- [142] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2003**, 252.
- [143] H. Choi, C. Baik, S. O. Kang, J. Ko, M. S. Kang, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 327.
- [144] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 4205.
- [145] D. P. Hagberg, J.-H. Yum, H. J. Lee, F. De Angelis, T. Marinado, K. M. Karlsson, R. Humphry-Baker, L. Sun, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Others, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259.
- [146] K. R. J. Thomas, Y. Hsu, J. T. Lin, K. Lee, K. Ho, C. Lai, Y. Cheng, P. Chou, *Chem. Mater.* **2008**, 1830.

- [147] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [148] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791.
- [149] G. Li, K. Jiang, Y. Li, S. Li, L. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *15*, 11591.
- [150] W.-H. Liu, I.-C. Wu, C.-H. Lai, C.-H. Lai, P.-T. Chou, Y.-T. Li, C.-L. Chen, Y.-Y. Hsu, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2008**, 5152.
- [151] P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, S. W. Tsang, R. Movileanu, Y. Tao, M. S. Wong, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.
- [152] P. F. Xia, X. J. Feng, J. Lu, R. Movileanu, Y. Tao, J. M. Baribeau, M. S. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16714.
- [153] N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Würthner, H. W. A. Lademann, K. Deing, K. Meerholz, N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Wu, K. Deing, K. Meerholz, *Chem. Commun.* **2008**, 6489.
- [154] T. V Richter, C. Bühler, S. Ludwigs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 43.
- [155] T. V. Richter, C. H. Braun, S. Link, M. Scheuble, E. J. W. Crossland, F. Stelzl, U. Würfel, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5782.
- [156] M. Scheuble, T. V. Richter, M. Goll, S. Link, J. T. López Navarrete, A. Ruff, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6824.
- [157] M. Scheuble, M. Goll, S. Ludwigs, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 115.
- [158] M. Scheuble, Y. M. Gross, D. Trefz, M. Brinkmann, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7049.
- [159] J. E. Mark, Ed. , *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, **1999**.
- [160] V. Jeux, D. Demeter, P. Leriche, J. Roncali, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5811.
- [161] D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1046.
- [162] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5145.

- [163] R. Po, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *4*, 3677.
- [164] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
- [165] G. Wu, F. Kong, J. Li, W. Chen, X. Fang, C. Zhang, Q. Chen, X. Zhang, S. Dai, *Dye. Pigment.* **2013**, *99*, 653.
- [166] S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, H. Müller, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2701.
- [167] P. Anant, H. Mangold, N. T. Lucas, F. Laquai, J. Jacob, *Polymer* **2011**, *52*, 4442.
- [168] R. Sterzycki, *Synthesis* **1979**, *9*, 724.
- [169] M. Scheuble, On the Influence of Branches in Conjugated Polymers: From Linear to Branched Polythiophenes, Universität Stuttgart, **2015**.
- [170] K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078.
- [171] F. He, W. Wang, W. Chen, T. Xu, S. B. Darling, J. Strzalka, Y. Liu, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3284.
- [172] R. Pereira, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7871.
- [173] T. V. Richter, Synthetic Design of Solution Processable Semiconductors and Their Application in Optoelectronics – 3D Polythiophenes and ZnO Nanoparticles, Universität Freiburg, **2011**.
- [174] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alvque, P. Frre, J. Roncali, O. Ale, P. Fre, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 3459.
- [175] Y. Li, Z. Li, C. Wang, H. Li, H. Lu, B. Xu, W. Tian, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2765.
- [176] T. Kitagawa, H. Matsubara, T. Okazaki, K. Komatsu, *Molecules* **2014**, *19*, 15298.
- [177] L. Albertin, C. Bertarelli, M. C. Gallazzi, S. V Meille, S. C. Capelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1752.

- [178] P. Walther, *Forschungspraktikum*, **2016**.
- [179] K. Ogura, K. Ooshima, M. Akazome, S. Matsumoto, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2484.
- [180] C. Cai, I. Liakatas, M.-S. Wong, M. Bösch, C. Bosshard, P. Günter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1998.
- [181] E. J. Corey, A. Venkateswrlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [182] C. Schilling, *Forschungspraktikum*, **2015**.
- [183] Z. Shi, Y.-Z. Cui, S. Huang, Z. Li, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 783.
- [184] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, **2005**.
- [185] M. C. Ruiz Delgado, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Roncali, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3109.
- [186] F. Liu, M. Zhang, H. Xiao, Y. Yang, H. Wang, J. Liu, S. Bo, Z. Zhen, X. Liu, L. Qiu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9283.
- [187] H. Xu, D. Yang, F. Liu, M. Fu, S. Bo, X. Liu, Y. Cao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29679.
- [188] B. K. Spraul, S. Suresh, T. Sassa, M. Ángeles Herranz, L. Echegoyen, T. Wada, D. Perahia, D. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3253.
- [189] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524.
- [190] M. Del Zoppo, C. Castiglioni, V. Gerola, P. Zuliani, G. Zerbi, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 308.
- [191] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

- [192] R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
- [193] Y. Yang, F. Liu, H. Wang, M. Zhang, H. Xu, S. Bo, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20209.
- [194] A. Labrunie, Y. Jiang, F. Baert, A. Leliège, J. Roncali, C. Cabanetos, P. Blanchard, *RSC Adv.* **2015**, 102550.
- [195] F. Liu, H. Wang, Y. Yang, H. Xu, M. Zhang, A. Zhang, S. Bo, Z. Zhen, X. Liu, L. Qiu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7785.
- [196] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, Eds. , *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Group, **2015**.
- [197] J. A. Davies, A. Elangovan, P. A. Sullivan, B. C. Olbricht, D. H. Bale, T. R. Ewy, C. M. Isborn, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid, X. Li, L. R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10565.
- [198] R. Fitzner, *Functionalized Oligothiophenes for Application in Organic Solar Cells*, Universität Ulm, **2015**.
- [199] R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897.
- [200] R. Yeh-Yung Lin, F.-L. Wu, C.-H. Chang, H.-H. Chou, T.-M. Chuang, T.-C. Chu, C.-Y. Hsu, P.-W. Chen, K.-C. Ho, Y.-H. Lo, J. T. Lin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3092.
- [201] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888.
- [202] B. Kan, Q. Zhang, M. Li, X. Wan, W. Ni, G. Long, Y. Wang, X. Yang, H. Feng, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15529.
- [203] R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules* **2015**, *48*, 453.

- [204] Sigma-Aldrich, Fulleren C₆₀, kann gefunden werden unter:
"<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/379646?lang=de®ion=DE>"
(aufgerufen am 04.09.2017)
- [205] B. J. C. Bijleveld, M. Shahid, J. Gilot, M. M. Wienk, A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 3262.
- [206] C. B. Ma, D. Xu, Q. Ren, Z. H. LV, H. L. Yang, F. Q. Meng, G. H. Zhang, S. Y. Guo, L. X. Sang, Z. G. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 49.
- [207] N. Hoppe, C. Rothe, A. Celik, M. F. Rosa, W. Vogel, D. Widmann, L. Rathgeber, M. C. Ruiz Delgado, B. Villacampa, S. Ludwigs, M. Berroth, *Adv. Radio Sci.* **2017**, 1.
- [208] C. Bosshard, M. Canva, L. Dalton, U. Gubler, J.-I. Jin, H.-K. Shim, G. I. Stegeman, *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, **2002**.
- [209] C. Koos, J. Leuthold, W. Freude, M. Kohl, L. Dalton, W. Bogaerts, A. L. Giesecke, M. Lauermann, A. Melikyan, S. Koeber, S. Wolf, C. Weimann, S. Muehlbrandt, K. Koehnle, J. Pfeifle, W. Hartmann, Y. Kutuvantavida, S. Ummethala, R. Palmer, D. Korn, L. Alloatti, P. C. Schindler, D. L. Elder, T. Wahlbrink, J. Bolten, *J. Light. Technol.* **2016**, 34, 256.
- [210] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, 15830th Edition, M. Ciobanu, J. P. Wilburn, M. L. Krim, D. E. Cliffel, Chapter 1 *Fundamentals*, p 24, **2007**.
- [211] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.
- [212] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37.

8 Anhang

8.1 Daten zu Kapitel 3.1.3

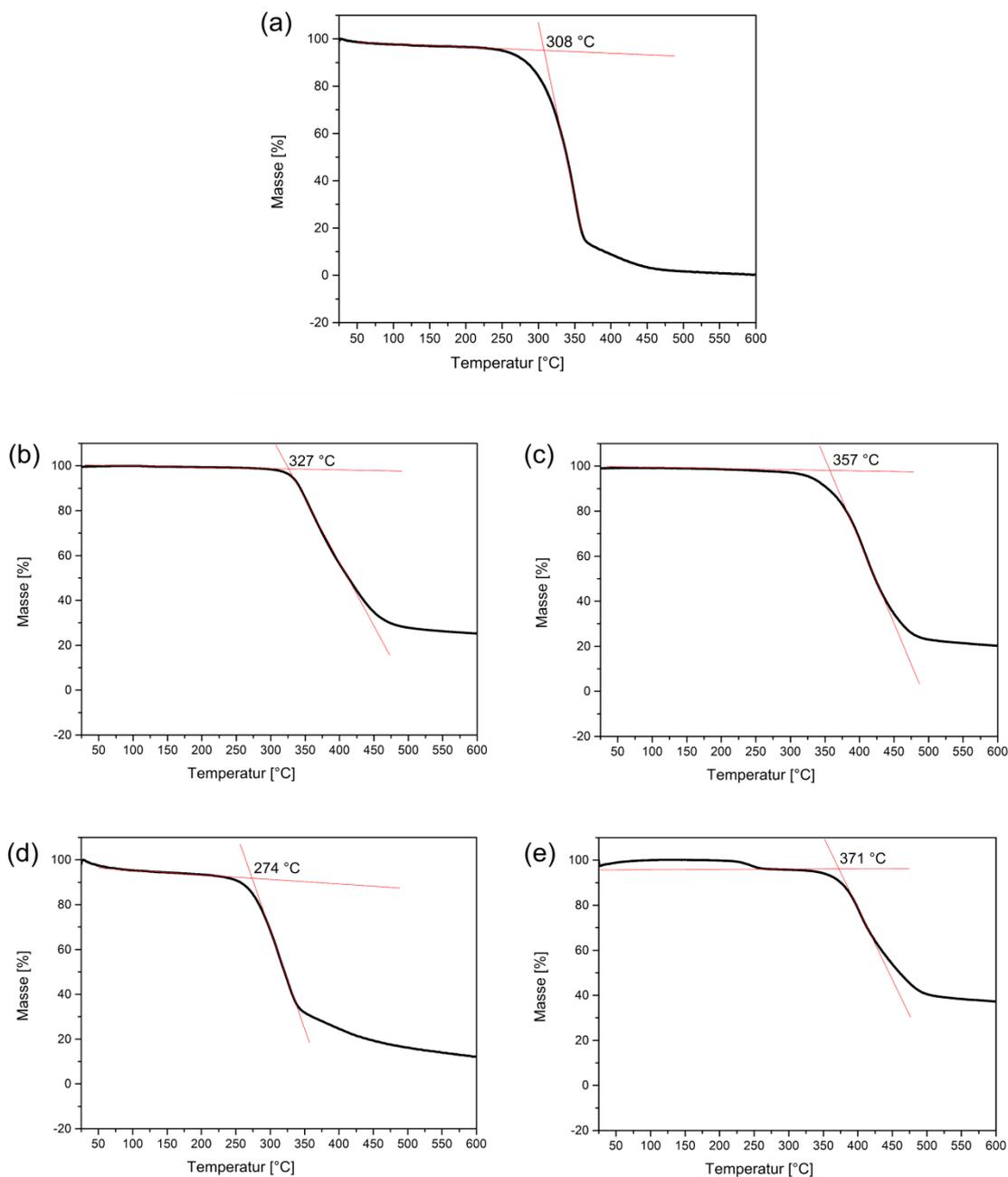
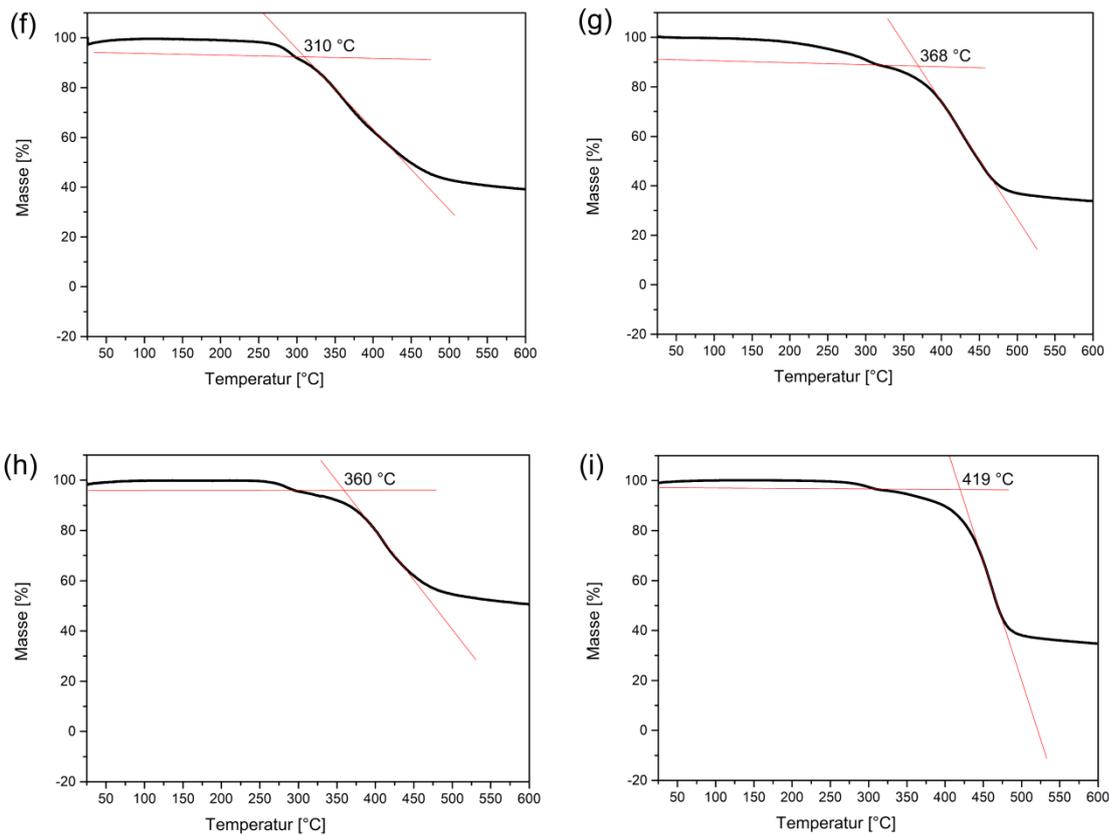


Abbildung 8.1: Aufgenommene TGA-Kurven der Moleküle **1T-DCV** (a), **2T-DCV** (b), **2Tβ-DCV** (c), **1T-TCV** (d) und **1Tβ-TCV** (e). Die roten Geraden sind die Tangenten, die zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur angelegt wurden.



Fortsetzung Abbildung 8.1: Aufgenommene TGA-Kurven der Moleküle **2T-TCV** (f), **2T β -TCV** (g), **3T-TCV** (h) und **3T β -TCV** (i). Die roten Geraden sind die Tangenten, die zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur angelegt wurden.

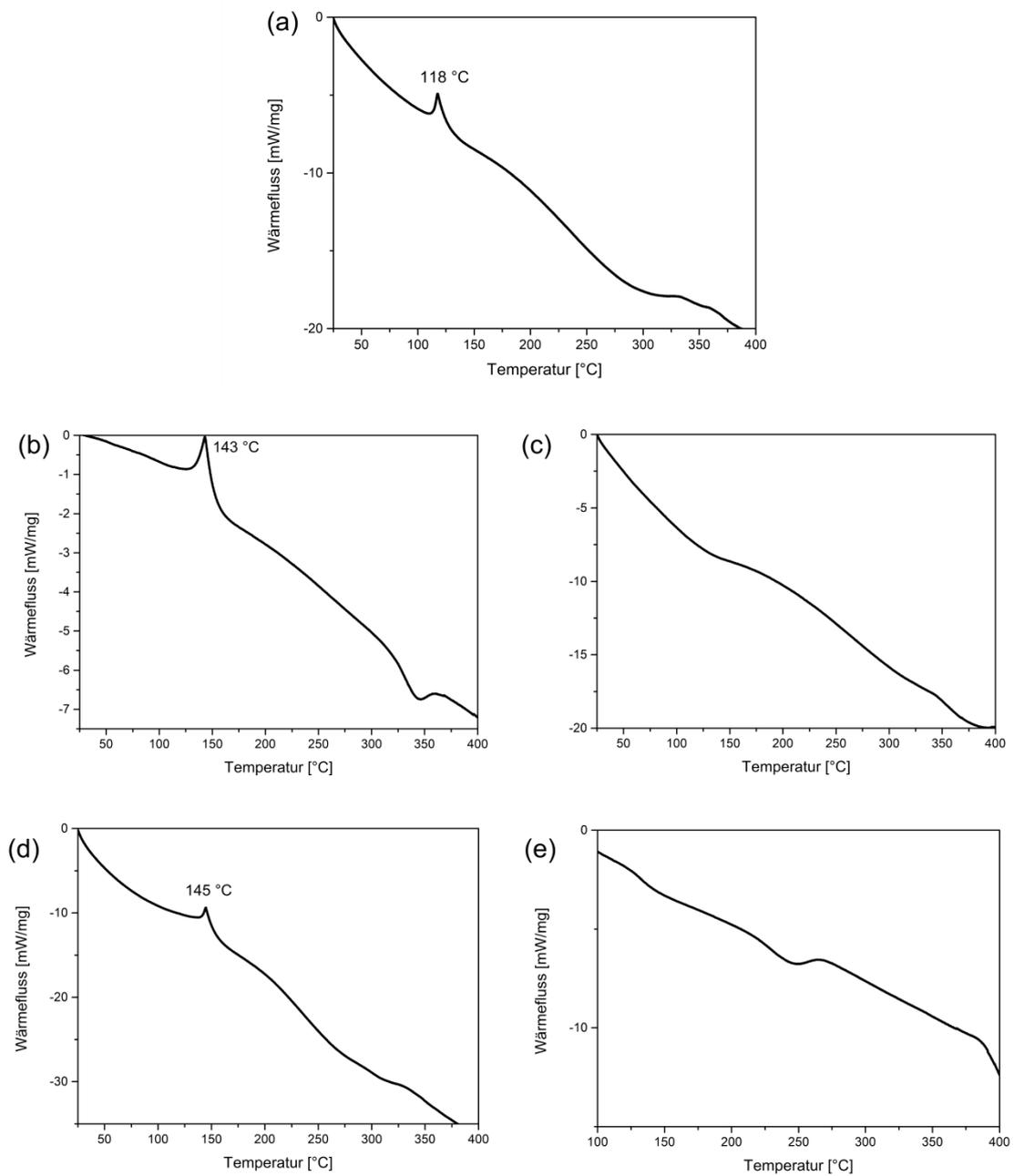
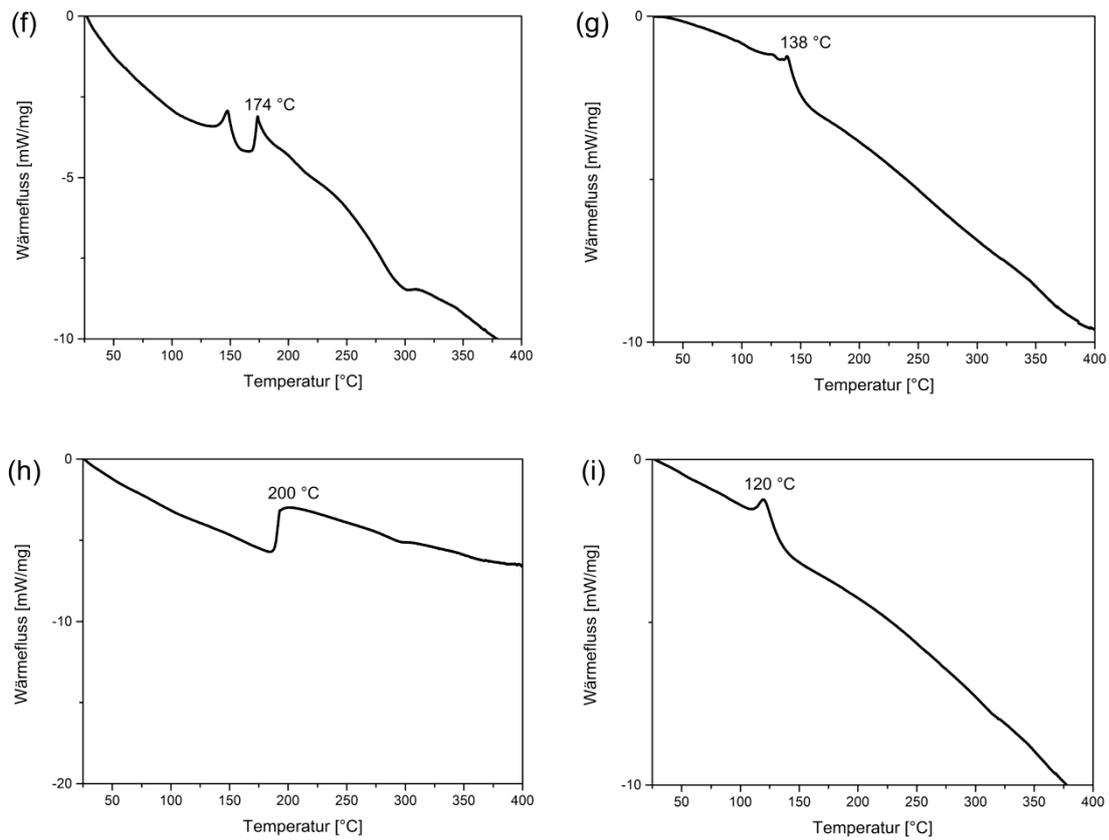


Abbildung 8.2: Aufgenommene Thermogramme der Moleküle **1T-DCV** (a), **2T-DCV** (b), **2T β -DCV** (c), **1T-TCV** (d) und **1T β -TCV** (e).



Fortsetzung Abbildung 8.2: Aufgenommene Thermogramme der Moleküle **2T-TCV** (f), **2T β -TCV** (g), **3T-TCV** (h) und **3T β -TCV** (i).